



Zero-Emission Energy Research

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

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

平成25年度





Zero-Emission Energy Research

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

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

平成25年度



ご挨拶

当エネルギー理工学研究所が平成 23 年度に開始した共同利用・共同研究拠点「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」も今年度(平成 25 年度)末で 3 年が経過し、認定期間終了まであと 2 年を残すところとなりました。本拠点は、物心ともに日本に大きな被害をもたらした東日本大震災の直後に開始となり、日本の復旧・復興とともに歩むこととなりましたが、拠点申請段階から今日まで、多くのご協力とご支援を頂くとともに、拠点活動に積極的にご参加頂きました関連研究者・研究機関の皆様に厚く御礼申し上げます。

震災後、科学・技術やそれらを扱う人間の在り方が根本から問われるとともに、とりわけエネルギーに対しては今までと異なった次元での取り組みが強く求められることになりました。新しいエネルギーの創出や利用に向けて、本拠点の果たす役割と責務が益々高くなってきているとの認識です。

ゼロエミッションエネルギーとは、有害物質を可能な限り排出しないエネルギーであるとともに、自然の巧妙な構造や精緻なメカニズムを規範にエネルギーの損失や負荷を最小限に抑えたエネルギーを意味すると考えています。これを基本理念に、皆様との密接な連携と協力を通して 21 世紀に相応しいエネルギーの基礎を司る原理を追求するとともに、一層、深化・発展させて、それを実現する先端技術へとつなげていくことができれば幸いです。

その試みの一つとして、昨年、研究所の共催で開催した国際シンポジウム(9 月 30 日ー10 月 2 日)では、 **Principle of Zero-Emission Energy** のサブタイトルのもと、国を横断したエネルギーの在り方や異分野間の連携や融合を意図したパネル討論やパラレルセミナーを企画し、エネルギーのパラダイムシフトを目指した活発な議論を行いました。

拠点活動 3 年目にあたる今年度の共同研究の提案件数は 78 件に上り、多様なエネルギー研究が進展するとともに、異なった分野の融合研究や新領域開拓の機運も育ちつつあります。今後、関連コミュニティの皆様との連携と協力を一層深めていくとともに、ゼロエミッションエネルギーの視座に立ったコミュニティ形成に向けて努力する所存ですので、よろしくお願い申し上げます。

平成 26 年 3 月
京都大学エネルギー理工学研究所
所長 岸本泰明

平成 26 年 3 月 5 日（水）
京都大学 宇治キャンパス エネルギー理工学研究所
北 4 号棟 大会議室

京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
平成 25 年度
共同利用・共同研究成果報告会
【プログラム】

（受付開始 9 : 30）
開会の辞

10:00 – 10:05 岸本泰明 エネルギー理工学研究所 所長

セッション 1 座長：岡田浩之

10:05 – 10:30 山本 靖（関西大学：A-12）
「放電型核融合中性子源における D-T 燃焼のための
燃料注入・排気系に関する研究」

10:30 – 10:50 佐藤慎一（京都大学：B-22）
「細胞内エネルギー代謝シグナルの可視化を目指した蛍光プローブ開発」

10:50 – 11:05 休憩

セッション 2 座長：門 信一郎

11:05 – 11:30 加藤太治（核融合科学研究所：A-30）
「高フルエンス水素プラズマターゲステン材料相互作用による
原子空孔での多重水素捕獲・熱放出過程の研究」

11:30 – 11:50 小沢和巳（日本原子力研究開発機構：B-24）
「核融合グレード先進 SiC 繊維の微細組織に及ぼす重イオン照射効果」

11:50 – 12:15 栗下裕明（東北大学：A-32）
「相変態誘起に基づく新しい熱応力緩和技術とその適用による
高強度 W/ODS 鋼接合体の開発」

12:15 – 13:20 昼食

セッション 3 座長：中嶋 隆

- 13:20 – 13:40 稲垣 滋（九州大学：B-28）
「マイクロ波によるプラズマ乱流計測」
- 13:40 – 14:00 山内 健（新潟大学：B-39）
「ナノ・マイクロ界面を制御した有機・無機ハイブリッド材料の
作製とスマート・電子デバイスの開発」
- 14:00 – 14:20 菊池 満（日本原子力研究開発機構：B-20）
「核融合炉の熱粒子制御から見たトカマクとヘリカルと比較研究」
- 14:20 – 14:45 黒田 隆之助（産業技術総合研究所：A-27）
「KU-FEL エネルギー増強のためのマルチパルスレーザー開発」
- 14:45– 15:00 休憩

セッション 4 座長：永田 崇

- 15:00 – 15:20 原田敦史（大阪府立大学：B-8）
「超音波力学療法のための酸化チタンナノ粒子内包高分子ミセルの開発」
- 15:20 – 15:45 田中直毅（京都工芸繊維大学：A-3）
「酵素配合ナノファイバーによるアルコールの生産
～二酸化炭素のエネルギー変換に向けて」
- 15:45– 16:05 板倉隆二（日本原子力研究開発機構：B-34）
「真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御」

閉会の辞

- 16:05 – 16:10 水内 亨 共同利用運営委員会 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	171
平成 25 年度 活動実績	173
第三部 その他	177
平成 26 年度 公募案内	179
平成 25 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果	184

第一部 公募型共同利用・共同研究

第一部 公募型共同利用・共同研究

(A) 企画型共同研究

1. ダイバータを模擬した高温下にて重イオン照射したタングステン中の
水素同位体滞留挙動評価 (ZE25A-1) 12
大矢恭久 静岡大学大学院理学研究科
2. 低放射化フェライト鋼および ODS 鋼の照射下相安定性に関する
機構論的研究 (ZE25A-2) 14
阿部弘亨 東北大学金属材料研究所
3. バイオポリマーゲルマトリックスを用いた二酸化炭素の
メタノールへの酵素変換 (ZE25A-3) 18
田中直毅 京都工芸繊維大学生体分子工学部門
4. 高付加価値バイオマスの開発を目指した自己組織化複合糖質の構造解析 (ZE25A-4) 20
武田 穰 横浜国立大学大学院工学研究院
5. 燃料-被覆管化学的相互作用 (FCCI) による核分裂生成物 (FP) 腐食に強い
高速炉燃料被覆管材料の開発 (ZE25A-5) 22
福元謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所
6. 先進接合法により製作した低放射化フェライト鋼接合部の腐食特性評価 (ZE25A-6) 24
廣瀬貴規 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門
7. DNA を電荷輸送材料として利用した光・エネルギー変換システム (ZE25A-7) 26
山名一成 兵庫県立大学大学院工学研究科
8. 低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究 (ZE25A-8) 28
谷川博康 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門
9. 酸化物分散強化型フェライト鋼における弾き出し損傷
およびヘリウム影響評価 (ZE25A-9) 30
酒瀬川英雄 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

10. バイオマスの高度利用に向けたリグニンおよびリグニン-多糖複合体超分子構造の ^{13}C 標識を利用した NMR 解析 (ZE25A-10)	32
福島和彦 名古屋大学大学院生命農学研究科	
11. 核融合炉複合照射環境下におけるタングステン材料挙動 (ZE25A-11)	34
上田良夫 大阪大学大学院工学研究科	
12. 放電型核融合中性子源における D-T 燃焼のための 燃料注入・排気系に関する研究 (ZE25A-12)	36
山本 靖 関西大学システム理工学部	
13. 核融合炉第一壁材料中の水素同位体滞留・透過挙動に 及ぼす高温照射の影響 (ZE25A-13)	38
波多野雄治 富山大学水素同位体科学研究センター	
14. 低放射化鋼における He の影響 (ZE25A-14)	40
木下博嗣 福島工業高等専門学校機械工学科	
15. イオンビームを用いた高粒子・高熱負荷実験設備の整備と 核融合炉ダイバーター材の試験 (ZE25A-15)	42
山本 靖 関西大学システム理工学部	
16. 先進タングステン合金の耐照射性機構解明に関する研究 (ZE25A-16)	44
長谷川 晃 東北大学大学院工学研究科	
17. Fe-Cr-Ni 合金中の照射損傷組織に及ぼす SFE の影響 (ZE25A-17)	46
藪内聖皓 東北大学大学院工学研究科	
18. 繰り返し高熱負荷環境およびパルス高熱負荷環境下におけるタングステンの 損傷形成機構に関する研究 (ZE25A-18)	48
江里幸一郎 日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門	
19. 核融合炉構造材料とその接合材の微細組織に対する変位損傷と 核変換生成ヘリウムの相乗効果 (ZE25A-19)	50
山本琢也 University of California, Santa Barbara (USA)	

20. イオン照射による圧力容器鋼の照射脆化 (ZE25A-20)	52
渡辺英雄	九州大学応用力学研究所
21. 先進原子力材料としてのニッケル基粒子分散強化合金、および析出強化合金の開発と その組織に及ぼす照射影響評価 (ZE25A-21)	54
鵜飼重治	北海道大学大学院工学研究院
22. 内部電流系トーラスプラズマにおけるヘリカル構造の研究と ヘリカル系プラズマ研究へのインパクト (ZE25A-22)	56
政宗貞男	京都工芸繊維大学工芸科学研究科
23. バイオリファインリーのための超高感度 NMR による リグニンの構造解析 (ZE25A-23)	58
渡辺隆司	京都大学生存圏研究所
24. 赤外自由電子レーザーを用いた光触媒物質成膜および 生物 CO ₂ 固定の研究 (ZE25A-24)	60
寒河江登志朗	日本大学松戸歯学部
25. 核融合炉プラズマ対向材料の高エネルギーイオン照射による特性変化 (ZE25A-25)	62
徳永和俊	九州大学応用力学研究所
26. Hybrid Solar Energy Research suitable for Rural Electrification (ZE25A-26)	64
Hew Wooi Ping	University of Malaya (Malaysia)
27. KU-FEL エネルギー増強のためのマルチパルスレーザー開発 (ZE25A-27)	66
黒田隆之助	産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
28. DuET によるグリーンケミストリー半導体 水分解可視光触媒等の効率改善 (ZE25A-28)	68
鈴木 薫	日本大学理工学部
29. 核融合炉用低放射化バナジウム合金の高 Cr 化、Y 添加による 強度および照射特性の改善 (ZE25A-29)	70
長坂琢也	核融合科学研究所ヘリカル研究部

30. 高フルエンス水素プラズマ－タングステン材料相互作用による原子空孔での
多重水素捕獲・熱放出過程の研究 (ZE25A-30) 72
加藤太治 核融合科学研究所ヘリカル研究部
31. 酸化物/窒化物セラミックスの照射誘起微細構造
～電子励起および選択的はじき出し損傷の効果～ (ZE25A-31) 74
安田和弘 九州大学大学院工学研究院
32. ブランケットシステム開発のためのナノ構造を持つ高靱性W-TiC と
ODS 鋼の接合技術の開発 (ZE25A-32) 76
栗下裕明 東北大学金属材料研究所

(B) 提案型共同利用・共同研究

33. ゼロエミッションエネルギーシステム適合型の低炭素型
ボロントレースドラッグの中性子力学療法(NDT)設計開発 (ZE25B-1) 78
堀 均 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部
34. 転写因子様 DNA 結合タンパク質の DNA 結合様式の解析 (ZE25B-2) 80
今西未来 京都大学化学研究所
35. 遺伝子発現を制御する人工 RNA と転写因子の相互作用解析 (ZE25B-3) 82
坂本泰一 千葉工業大学工学部
36. 蛋白質を素材とする機能性ナノファイバーの設計と細胞培養基板への応用 (ZE25B-4) 84
田中直毅 京都工芸繊維大学生体分子工学部門
37. 爆接による核融合炉ダイバータ素子の開発 (ZE25B-5) 86
外本和幸 熊本大学パルスパワー科学研究所
38. トーラスプラズマにおける電子サイクロトロン波放射の
トロイダル 2 点間相関計測 (ZE25B-6) 88
吉村泰夫 核融合科学研究所ヘリカル研究部

39. 狭帯域検出器を用いたコヒーレント放射光出力測定による 電子パンチ長評価の研究 (ZE25B-7)	90
清 紀弘	産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
40. 超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発 (ZE25B-8)	92
原田敦史	大阪府立大学工学研究科
41. DNA ナノワイヤトランジスタに関する研究 (ZE25B-9)	94
山名一成	兵庫県立大学大学院工学研究科
42. 複数の数値シミュレーションによる三次元プラズマ中の 高エネルギー粒子輸送解析 (ZE25B-10)	96
中嶋洋輔	筑波大学数理物質系
43. 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 (ZE25B-11)	98
大槻幸義	東北大学大学院理学研究科
44. 重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)から発生する 放射線の計測技術の開発 (ZE25B-12)	100
三澤 毅	京都大学原子炉実験所
45. 動的自己組織化現象を伴う半導体電極の電気化学手法による多孔質化 (ZE25B-13)	102
辻 悦司	北海道大学大学院工学研究院
46. SiC/SiC 複合材料の疲労寿命評価手法に関する研究 (ZE25B-14)	104
野上修平	東北大学大学院工学研究科
47. レーザーアブレーションプラズマ内クラスター負イオン生成機構の解明と 新機能性物質合成への応用 (ZE25B-15)	106
小林 徹	理化学研究所基幹研究所
48. 高熱伝導複合材料の開発と組織制御 (ZE25B-16)	108
佐々木 元	広島大学大学院工学研究院
49. 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 (ZE25B-17)	110
沼田宗典	京都府立大学大学院生命環境科学研究科

50. 希少金属結合タンパク質における DNA ナノ構造体への集積化 (ZE25B-18)	112
森 泰生	京都大学大学院地球環境学堂
51. 有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した有機-無機ハイブリッド膜の開発 (ZE25B-19) 114	
秋山 毅	滋賀県立大学工学部材料科学科
52. 核融合炉の熱粒子制御から見たトカマクとヘリカルと比較研究 (ZE25B-20)	116
菊池 満	日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門
53. 高熱伝導性を有する鉄鋼系複合材料の創製 (ZE25B-21)	118
橋本直幸	北海道大学大学院工学研究院
54. 細胞内エネルギー代謝シグナルの可視化を目指した蛍光プローブ開発 (ZE25B-22)	120
佐藤慎一	京都大学物質-細胞統合システム拠点
55. 低放射化フェライト鋼の照射下ミクロ構造変化のモデル化 (ZE25B-23)	122
渡辺淑之	日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門
56. 核融合グレード先進 SiC 繊維の微細組織に及ぼす重イオン照射効果 (ZE25B-24)	124
小沢和巳	日本原子力研究開発機構核融合炉材料開発グループ
57. 細胞機能を制御するための新奇修飾アンチセンス核酸の開発研究 (ZE25B-25)	126
萩原正規	弘前大学大学院理工学研究科
58. 金属ナノ粒子の形態と分散に及ぼすイオン照射効果とその光機能相関 (ZE25B-26)	128
柴山環樹	北海道大学大学院工学研究院
59. 超省エネルギー素子を目指す極細炭素細線のビルドアップ手法の開発 (ZE25B-27)	132
中江隆博	愛媛大学大学院理工学研究科
60. マイクロ波によるプラズマ乱流計測 (ZE25B-28)	134
稲垣 滋	九州大学応用力学研究所
61. 入射方向可変 円筒状 大電力ミリ波ランチャーの開発 (ZE25B-29)	136
設楽弘之	日本原子力研究開発機構核融合研究開発部門

62. 表面近傍に存在する溶質が受けるフォースベクトルと溶質周りの 溶媒和構造の関係 (ZE25B-30)	138
天野健一 東北薬科大学薬学部	
63. ジルコニウム合金における添加元素と水素・酸素元素との 相互作用に関する理論的研究 (ZE25B-31)	140
金田保則 秋田工業高等専門学校自然科学系	
64. SMBI のためのノズルからの流れの解析 (ZE25B-32)	142
西野信博 広島大学大学院工学研究科	
65. キャリアドーピングしたカーボンナノチューブにおける 励起子位相緩和の微視的機構の解明 (ZE25B-33)	144
小鍋 哲 筑波大学数理物質系	
66. 真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御 (ZE25B-34)	146
板倉隆二 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門	
67. 高調波光源によるゼロエミッション分子の 時間分解光電子分光による研究 (ZE25B-35)	148
関川太郎 北海道大学大学院工学研究院	
68. ゼロエミッションエネルギーの社会的受容性を適切に調査するための 討論型世論調査手法の構築と科学教育 (ZE25B-36)	150
岩切宏友 琉球大学教育学部	
69. 異種機能性タンパク質精密集積技術の開発 (ZE25B-37)	152
相澤康則 東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター	
70. 顕微分光による高品質グラフェンおよびカーボンナノチューブの 光・電子物性評価 (ZE25B-38)	154
北浦 良 名古屋大学大学院理学研究科	
71. ナノ・マイクロ界面を制御した有機・無機ハイブリッド材料の作製と スマート・電子デバイスの開発 (ZE25B-39)	156
山内 健 新潟大学工学部	

72. コンピュータ断層撮影法を用いた三次元高温プラズマ中の 振動現象の可視化に関する研究 (ZE25B-40)	158
大館 暁	核融合科学研究所ヘリカル研究部
73. 単一電子ビーム照射技術開発による微視的トラック構造研究 (ZE25B-41)	160
魚住裕介	九州大学大学院工学研究院
74. 重水素チャージされたタングステンの重水素トラップサイトの検出 (ZE25B-42)	162
佐藤紘一	京都大学原子炉実験所
75. 顕微分光による単一カーボンナノチューブの光学特性解明 (ZE25B-43)	164
宮田耕充	首都大学東京大学院理工学研究科
76. 高温プラズマでの乱流計測のための多チャンネル分光計測 システムの開発 (ZE25B-44)	166
藤澤彰英	九州大学応用力学研究所

(C) 共同利用

77. ヘリオトロン J に於ける周辺計測と高周波加熱の研究 III (ZE25C-1)	168
上原和也	宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所

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

大矢恭久¹，奥野健二¹，内村大道¹，戸田健介¹，佐藤美咲¹，

波多野雄治²，原正憲²，近藤創介³，檜木達也³

¹ 静岡大学大学院理学研究科

² 富山大学水素同位体科学研究センター

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

将来の核融合炉において、プラズマ対向壁としてタングステンが利用される。DT 核融合によって中性子および高エネルギーのイオンが直接プラズマ対向壁に入射するため、タングステン中には高密度の照射欠陥が形成・分布することが考えられる。特に中性子照射では、バルク内まで均一に照射欠陥が形成するのに対して、高エネルギーイオンはプラズマ対向面近傍に高密度に照射欠陥を形成することが考えられるとともに、ダイバータ条件に近い高温下では、照射損傷の回復と材料の脆化などが進み、トリチウム滞留・透過挙動に大きく影響を及ぼす可能性が考えられる。そのため、中性子照射試料とイオン照射試料を比較することにより、トリチウム滞留挙動に及ぼす照射欠陥分布や密度の影響を明らかにすることが可能である。現在、日米共同研究において中性子照射試料中のトリチウム滞留量評価研究を計画しており、本研究で得られるイオン照射試料の結果と比較することにより、照射欠陥とトリチウム滞留挙動との相関を明らかにすることができる。

そこで、本研究では、高温で重イオン照射可能な DuET 装置を用いて、タングステン中に照射損傷を種々の温度条件で生成させ、これらの材料中のトリチウム滞留挙動について評価し、核融合炉条件に近い実環境下でのプラズマ対向材中のトリチウム滞留能を評価することを目的とした。

2. 実験

試料はアライドマテリアル社製の歪取りタングステンを用い、まず不純物除去を目的として加熱処理を 1173 K にて 30 分間行った。その後ダメージ導入の目的で、京都大学エネルギー理工学研究所の高度エネルギー機能変換実験装置 (DuET) にて Fe^{2+} イオンを照射した。照射温度は 573 K および 873 K とし、各温度にてダメージ量が 0.03 dpa および 0.3 dpa となるまで照射を行い、計 4 種類の試料を作成した。その後、フラックスを $1.0 \times 10^{18} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、フルエンスを $1.0 \times 10^{22} \text{ D}^+ \text{ m}^{-2}$ 、エネルギーを 1.0 keV とし室温にて重水素照射を行い、昇温脱離法 (TDS) にて各試料からの重水素放出挙動を明らかにした。また、陽電子消滅法 (PAS) により欠陥の形成状態を確認した。

3. 結果と考察

図 1 に、種々の温度条件で Fe^{2+} 照射した試料における重水素放出スペクトルを示す。400 K 付近と 700–900 K の温度領域

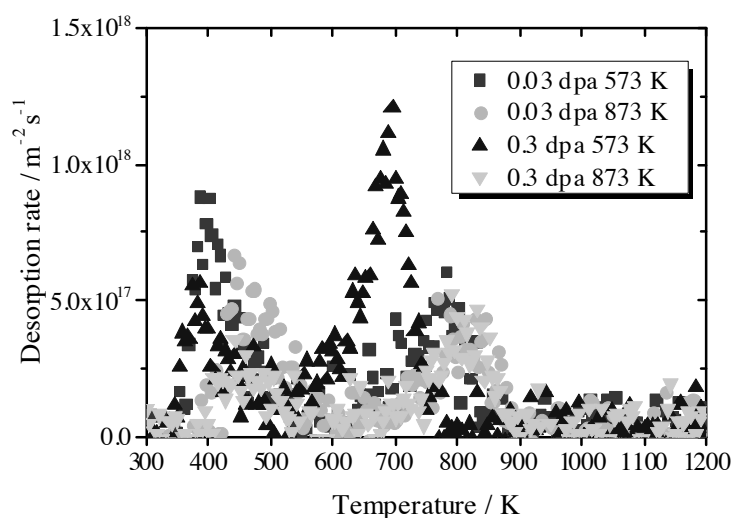


図 1 種々の温度条件で照射損傷を導入した試料における重水素 TDS スペクトル

で重水素の放出が確認された。すべての試料において 600 K 以上の温度領域に大きな重水素脱離ピークがあり、照射欠陥が導入されたことにより重水素放出挙動が変化した。0.03 dpa 照射試料では、照射温度による大きな放出挙動の変化は見られなかった。この損傷量では欠陥形成量が十分でなく、温度変化による欠陥集合の影響が顕著ではなかったと考えられる。一方、0.3 dpa 照射試料においては、573 K での照射時において欠陥からの重水素放出量が他の試料と比べ大きく増加した。また放出温度は 700 K 付近であった。873 K で照射損傷を導入した試料では、放出温度は高温側へシフトし 800 K 付近であったが、脱離量は 573 K 照射試料と比較し減少した。このことから、照射温度変化に伴う欠陥集合状態が変化したと考えられる。

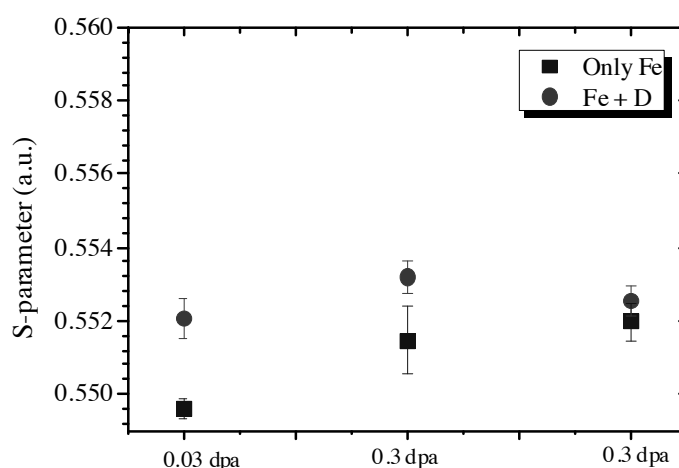


図 2 各試料における S-パラメータの変化

図 2 に、種々の照射損傷量を導入した試料に対して重水素照射前後に行った PAS の結果を示す。Fe²⁺照射のみ行った試料では、0.03 dpa と比較し 0.3 dpa では S-パラメータが増加しており、欠陥量増加に伴い集合が起こっていることが考えられる。また、0.3 dpa の試料でも照射温度が増加することにより S-パラメータが上昇しており、欠陥の拡散・集合が生じたことが示唆された。一方、Fe²⁺照射後に重水素照射した試料では、0.3 dpa 試料での照射温度変化に伴う S-パラメータの増加は見られなかったため、すでに欠陥形成が飽和しており、重水素照射による照射損傷の増加が大きいと考えられる。以上のことから、照射温度増加に伴う重水素脱離温度の上昇は、欠陥が集合し重水素の脱離に要するエネルギーが増加したためと考えられた。また 0.3 dpa での照射温度増加に伴う滞留量の減少は、高温での照射により欠陥の集合が生じたがそれに伴い欠陥の回復も同時に起こったことが起因していると示唆された。

4. 本年度 発表リスト

Kenji Okuno, Misaki Sato, Kensuke Toda, Hiromichi Uchimura, Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Chase Tayler, Masashi Shimada, Yasuhisa Oya, “Hydrogen isotope retention behavior for heavy ion implanted tungsten under higher temperature”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep. 30–Oct. 2, 2013, Kyoto University, (ポスター)

低放射化フェライト鋼および ODS 鋼の照射下相安定性に関する機構論的研究

阿部弘亨¹, 叶野翔², 大場彰², 近藤創介³, 木村晃彦³

¹ 東北大学金属材料研究所, ² 東北大学大学院工学研究科, ³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

核融合炉は二酸化炭素の放出が極端に少なくゼロエミッション社会を達成し得る開発途上のエネルギー源であり、より一層の安全性強化を図るために構造材料等の性能向上が求められている。原型炉ブランケットにおいては、核融合炉中性子によるはじき出し損傷および核変換生成物（He、H）の影響が構造材料特性に顕著に現れることが懸念されているが、核融合中性子環境での照射実験が困難であることから、イオン加速器を使用した環境模擬実験による研究が主に行われている。

本研究では、低放射化フェライト鋼の機械特性について、特に照射硬化挙動や脆化挙動に着目し、He や H の注入効果及びそれらとはじき出し損傷との重畳効果についてイオン加速器を用いて調査し、データベースを構築することを目的とする。今年度は昨年度に引き続き F82H 鋼モデル合金を作製し、これに対してイオン照射実験を行い、微細組織観察を行った。

2. 実験方法

アーク溶解法で作製した Fe-TaC 試料に対して熱処理を施し、F82H 鋼とほぼ同程度の TaC 粒径分布を持つモデル鋼を作製した。また、Fe-Ta-C 試料を同様に作成した。これは母相に固溶する C の影響を見るための比較材料である。これらから 3mm φ のディスク状試料を切り出し、機械研磨、電解研磨を施し照射試料とした。この試料に対し 6.4 MeV Fe³⁺ イオンを損傷速度 5×10^{-4} dpa/s、温度 400℃にて 5dpa まで照射した。損傷分布は SRIM コードにより評価し、損傷ピークは深さ約 1.5μm であった。照射後の試料は、サンプリング機能付集束イオンビーム加工装置（FB-2100）により照射表面に垂直な断面試料を作製し、TEM（JEM2100FX）を用いて微細組織観察した。

3. 結果および考察

非照射材に対する予備観察で得られた組織を図 1 に示す。非照射の Fe-Ta-C 合金と Fe-TaC 合金の TEM 写真である。Fe-Ta-C 合金では均質化処理後、炉冷することによって TaC が相界面に析出し、この時、円板状の TaC 析出物が母相中に高密度に分散した組織を有していた。耐熱鋼の Nb 系析出物が円板ないし針状に析出するという既往研究から、Fe-Ta-C モデル合金で確認された TaC も同様の機構によって形成した析出物であると考えられる。一方で Fe-TaC 合金では球状 TaC が主体の析出物であった。

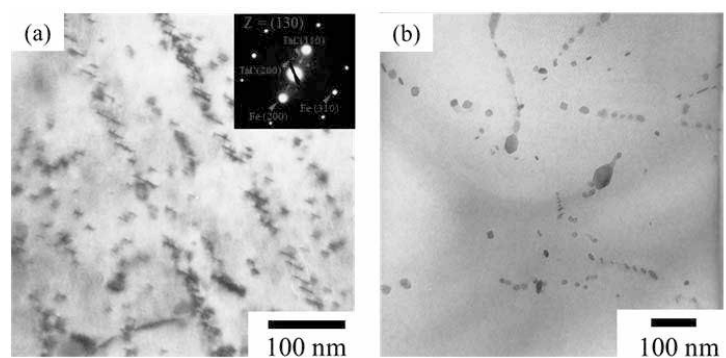


図 1. モデル合金の微細組織
(a) Fe-Ta-C 合金、(b) Fe-TaC 合金

Fe-TaC と Fe-Ta-C 合金の超微小硬さの照射量依存性を図 2 に示す。なお、参照試料として同条件で照射した F82H-IEA 材の硬化量の照射量依存性も示した。照射前の硬度はフェライトマルテンサイト組織を有する F82H 鋼が最も高く、図 1 に示したように比較的単純な組織を有する Fe-TaC 合金が最も低かった。いずれの試料も照射量の増加に伴う硬化傾向が確認された。Fe-TaC の照射硬化は F82H のそれとほぼ同等で単調増加に近い傾向を示し、既往研究とほぼ同等の結果であった。一方で Fe-Ta-C 合金では 0 から 1 dpa 照射の間に硬さが急激に増加しその後緩やかな増加の傾向を示した。

さらに、1dpa 照射試料から FIB を用いて断面試料を作製し、TEM 観察した。その結果を図 3 に示す。照射領域内で TaC が確認された。これより、照射領域と非照射領域での TaC の粒子直径を測定した。Fe-Ta-C 合金中の TaC のサイズは照射前に 32nm であり照射により 21nm に縮小した。一方で Fe-TaC 合金では照射前後で TaC の平均サイズは 23.3 と 22.5 nm であり、Fe-TaC 合金では TaC サイズ変化量が相対的に小さいことが分かった。これらより、Fe-Ta-C 合金（円板状 TaC）は Fe-TaC 合金（球状 TaC）よりも照射下において不安定であることが分かった。

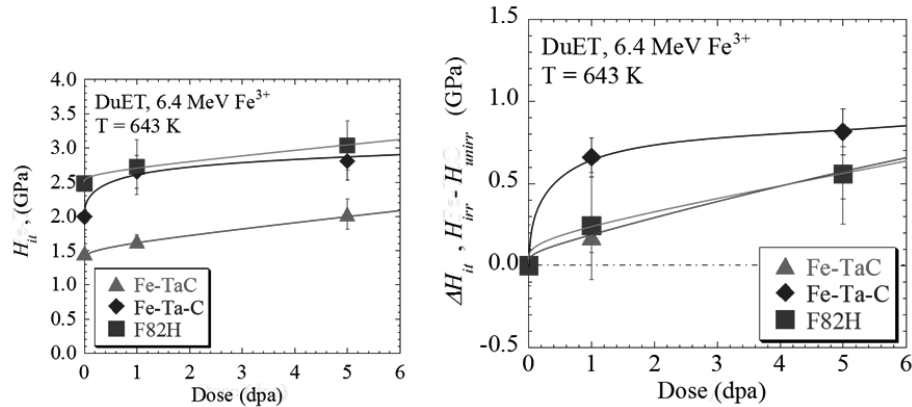


図 2. イオン照射した Fe-Ta-C ならび Fe-TaC 合金における超微小硬さの照射量依存性

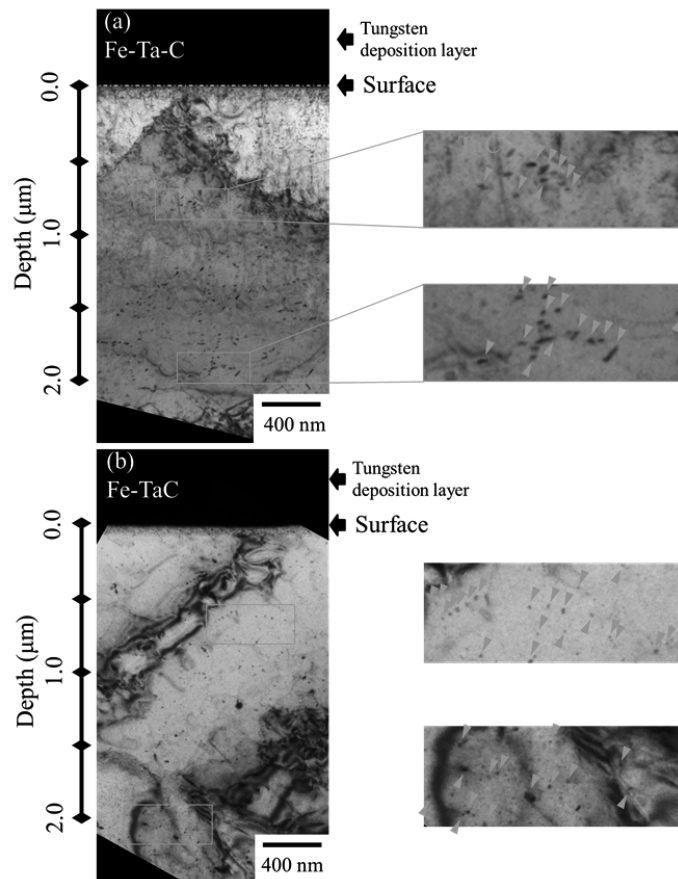


図 3. 1 dpa 照射したモデル合金の TEM 写真
(a) Fe-Ta-C 合金、(b) Fe-TaC 合金

4.成果リスト

- 1) "Mechanism of Instability of carbides in Fe-TaC alloy under high energy electron irradiation", H. Abe, T. Ishizaki, S. Kano, F. Li, Y. Satoh, T. Matsunaga, H. Tanigawa, D. Hamaguchi, T. Nagase, H. Yasuda, Int. Conf. Fusion Reactor Mater. (ICFRM-16) 2013.10.21 招待講演, submitted to Journal of Nuclear Materials
- 2) "New approach to in-situ observation experiments under irradiation in a high voltage electron microscope", H. Abe, T. Ishizaki, F. Li, S. Kano, Y.F. Li, Y. Satoh, T. Nagase, H. Yasuda, Materials Transactions in press (2014).
- 3) "Extracted residue analyses on 9Cr-ODS steel aged at 973 K up to 10000 h", Y.F. Li, H. Abe, F. Li, Y. Satoh, Y. Matsukawa, T. Matsunaga, S. Kano, T. Muroga, Journal of Nuclear Materials (2013) (submitted)
- 4) "Mechanical properties and microstructural evolution of 9Cr-ODS steel aged at 973 K up to 10000 h", Y.F. Li, H. Abe, F. Li, Y. Satoh, Y. Matsukawa, T. Matsunaga, T. Muroga, Journal of Nuclear Materials (2013) (submitted).
- 5) "Microstructural characterization of 9Cr-ODS steel aged at 973 K up to 10000 h by electron backscatter diffraction", Y.F. Li, H. Abe, F. Li, Y. Satoh, Y. Matsukawa, T. Matsunaga, T. Muroga, Journal of Nuclear Materials (2013) (submitted).
- 6) "Stability of oxide particles under irradiation in ODS steels at elevated temperature", F. Li, H. Abe, T. Ishizaki, Y.F. Li, T. Nagasaka, T. Muroga, T. Nagase, H. Yasuda, Journal of Nuclear Materials (2013) (submitted).
- 7) "Fabrication and Characterization of Reference 9Cr and 12Cr-ODS Low Activation Ferritic/Martensitic Steels", T. Muroga, T. Nagasaka, Y. F. Li, H. Abe, S. Ukai, A. Kimura, T. Okuda, Fusion Engineering and Design (2013) (under review).
- 8) "Corrosion behavior of 9Cr-ODS steel in stagnant liquid lithium and lead-lithium at 873 K", Y.F. Li, H. Abe, T. Muroga, T. Nagasaka, M. Kondo, Journal of Nuclear Materials 443 (2013) 200-206.
- 9) "Temperature dependence of tantalum carbide precipitation in the Fe-Ta-C model alloy", S. Kano, H. Abe, Y. Satoh, H. Sakasegawa, K. Nogiwa, D. Hamaguchi and H. Tanigawa, J. Nucl. Mater. (投稿中)
- 10) "Formation and morphology of Fe₇CrC_{0.45} phase and its effects on microstructural evaluation during normalizing and tempering process in RAFM steels", S. Kano, H. Abe, Y. Matsukawa, A. Oba, H. Sakasegawa and H. Tanigawa, J. Nucl. Mater. (投稿中)
- 11) "Formation and morphology of Fe₇CrC_{0.45} phase and its effects on microstructure evolution during normalizing and tempering in RAFM steels", S. Kano, H. Abe, Y. Matsukawa, A. Oba, H. Sakasegawa and H. Tanigawa, J. Nucl. Sci. Tec., (投稿中)

バイオポリマーゲルマトリックスを用いた二酸化炭素のメタノールへの酵素変換

田中直毅¹, 和久友則¹, 森井 孝²

¹京都工芸繊維大学生体分子工学部門, ²京都大学エネルギー理工学研究所

目的

二酸化炭素からアルコールへの変換を省エネルギー的に実現する方法として常温常圧下における酵素反応を利用する方法が提案されている。これはギ酸脱水素酵素、アルコール脱水素酵素(ADH)、ホルムアルデヒド脱水素酵素を(FDH)組み合わせた多段階反応を用いるものである。我々はこれまでにリン脂質ポリマーのフィルム中に物理固定したFDHにより気相中のアルデヒドをアルコールに変換できることを見出し^[1]、二酸化炭素のアルコールへの酵素変換が可能であることを示してきた。ポリマーフィルム中のFDHはジスムテーションによりアルデヒド2分子を1分子の酸、アルコールへと変換するが、このプロセスでは補酵素NAD⁺を消費しないため、実用性に優れている。さらに酵母由来のADHも同様のジスムテーション機構でアルデヒドをアルコールに変換することも明らかにした。

本研究ではこの方法をさらに効率化して二酸化炭素のアルコールへの変換を実現することを目的とし、汎用性の高いポリビニルアルコール (PVA) によって効率的に酵素反応を行う系を開発してきた。これまでにPVAが形成するマトリックスをナノファイバー化することによって比表面積を拡大させることにより迅速なアルデヒド処理が可能となった。さらに反応効率を向上させるために、アルギン酸を配合したPVAナノファイバーを用いたが、これまで十分な活性酵素活性の向上は見られなかった。そこで本年度は新たにPVAのポリアクリル酸(PAA)との混合系について検討した。

結果

PVA/PAAはどのような重量比で混合しても電界紡糸によるナノファイバー化が可能であった。重量比63/37および29/71の混合溶液から捕集したナノファイバー膜のSEM観察像(Figure 1)から混合比が形態に影響を及ぼさないことがわかる。次に作製したナノファイバーに対する気相中のホルムアルデヒド吸着能を調査した。Figure 2に滴下直後と滴下から24時間経過後のホルムアルデヒド濃度の減少量すなわちナノファイバーへのホルムアルデヒド吸着量を示す。この結果から重量比42/58において最大の吸着量(45 ppm)

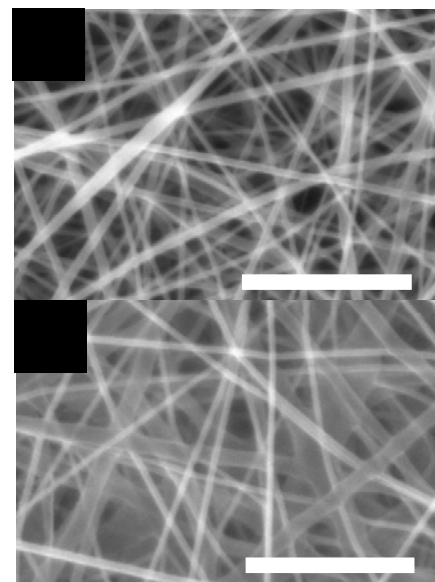


Figure 1. SEM images of (a) PVA/PAA (63/37) and (b) PVA/PAA (29/71) nanofiber membrane (scale bar=5μm).

が得られ、PVA と PAA をほぼ同量の割合で混合することで、吸着能が増大することが判った。水溶性高分子のナノファイバーの形成には水が重要な役割を果たしており、このホルムアルデヒドの吸着量の変化はナノファイバー内に含まれる水の量が関与している可能性がある。水溶性高分子の水和水には相互作用しない自由水と、高分子鎖と強い相互作用する構造水が存在しており、ナノファイバー内に含まれるこれらの水を各々定量すれば、吸着機構の違いを明らかにすることができる。

そこで PVA/PAA ナノファイバーの含水量を熱重量測定装置 (TGA)により調査した。具体的には 120℃まで約 60℃/min で昇温後、100 分間 120℃一定で加熱し続けることによる重量減少を測

定した(Figure 3)。PVA ナノファイバーは昇温開始直後から急激に重量が減少しているのがわかる。一方、重量比 42/58 の PVA/PAA ナノファイバーに昇温開始直後の急激な重量減少に続き、速度が遅い重量の減少が観測された。初期の重量減少は自由水の減少に起因し、それに続く重量減少が構造水の減少に起因するものと考えられる。構造水は自由水とは異なり、高分子鎖と水素結合もしくは相互作用が生じており、容易に失われず時間をかけてナノファイバーから失われていくとみられる。重量比 42/58 の PVA/PAA には構造水が存在しており、ホルムアルデヒドの吸着に構造水が有利に働くと考えられる。PVA/PAA に ADH を配合し、吸着したホルムアルデヒドの酵素分解の反応を分析している。ナノファイバー中で発生したメタノールは気相中に分配されないため、ナノファイバーを溶解した溶液を用いたヘッドスペース法により酵素反応を定量的に解析する方法を開発している。今後はこの成果をふまえホルムアルデヒドの酵素分解を効率化する PVA/PAA ナノファイバーの構築法を確立する。

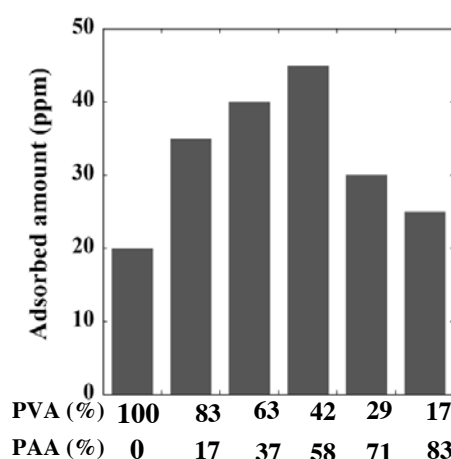


Figure 2. Concentration of formaldehyde adsorbed PVA/PAA nanofiber in 24 hours.

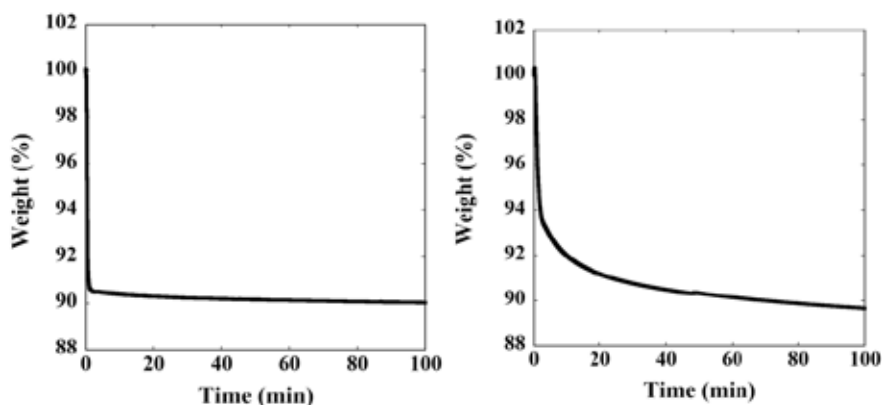


Figure 3. TGA analysis of PVA nanofiber (a) and PVA/PAA nanofiber (b).

文献

- [1] Tanaka, N. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** 228 (2009) 田中直毅
- [2] 「空気中のアルデヒドを分解する酵素フィルムの開発」 *バイオサイエンスとインダストリー*, 67 巻 No.6 p.268-269 (2009)

高付加価値バイオマスの開発を目指した 自己組織化複合糖質の構造解析

武田 穰¹, 近藤敬子², 志村庄一¹, 成塚理絵¹, 片平正人²

¹横浜国立大学 工学研究院

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

廃水処理において重要な役割を担っている活性汚泥中には、マイクロチューブ形成細菌として知られている *Thiothrix* 属細菌が常在している。*Thiothrix* 属の代表的種の一つである *Thiothrix fructosivorans* (図 1) のマイクロチューブは塩基性多糖系の超分子で、デオキシ糖による修飾を受けたグルコサミノグルカン (グルコース・グルコサミン交互共重合体、図 2) の会合体であることがわかっている。ただし、側鎖のデオキシ糖は未同定である。また、鞘形成多糖に含まれるアミノ糖残基は部分的な *N*-アセチル化を受けていると考えられる。グルコサミノグルカンは様々な用途に用いられている単純多糖であるセルロースとキチン・キトサンの中間的な性質を持ち、これらでは適わない新たな用途の開拓が期待される新規な塩基性複合多糖である。さらに、これを修飾している未同定のデオキシ糖は種々の生理活性を発揮する可能性のある希少糖と予想される。本研究の目的は、グルコサミノグルカンに適度な疎水性相互作用を付与することによってマイクロチューブ形成を可能にしていると思われる希少糖の同定およびマイクロチューブ形成多糖全体の超高感度 NMR 測定による構造決定である。

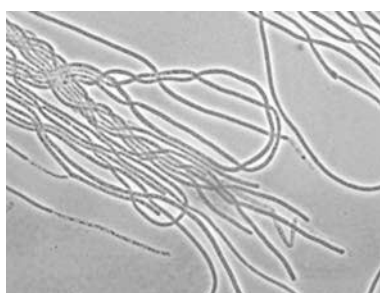


図 1 *T. fructosivorans* の位相差顕微鏡像

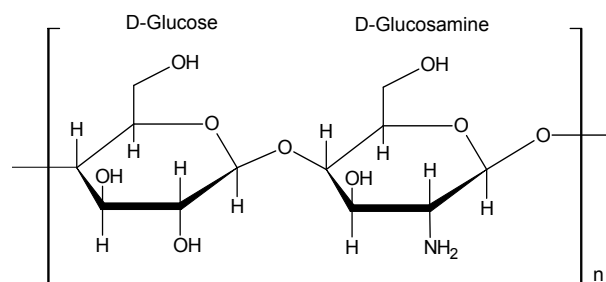


図 2 グルコサミノグルカンの化学構造

2. 方法と結果

ピルビン酸を炭素源とする液体培地で培養した *T. fructosivorans* のフィラメントを溶菌酵素と水酸化ナトリウムで処理することによって、細胞を選択的に除去して残渣としてマイクロチューブ (図 3) を得た。得られたマイクロチューブを希塩酸で部分加水分解したところ、マイクロチューブ構造は速やかに崩壊した。崩壊に伴って遊離した単糖およびオリゴ糖を ABEE (4-アミノ安息香酸 エチルエステル) 存在下での還元アミノ化によって ABEE 誘導体とした。これを HPLC で分析したところ、主鎖 (グルコースおよびグルコサミン) 関連の誘導体に加え、フコース由来の誘導体も検出された。さらに、同定不能な誘導体のピークも検出された (図 4)。

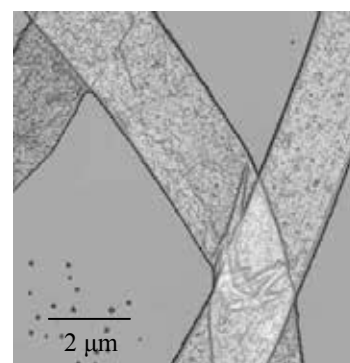


図 3 マイクロチューブの SPM 像

未同定の誘導体を回収し超高感度 NMR 測定に供したところ、4 位にアミノ基を有する希少糖（ペロサミン、Rha4N）とフコースから成る 2 糖由来であると予想された。次にマイクロチューブの部分分解物を *N*-アセチル化後にサイズ排除クロマトグラフィーに供し、オリゴ糖画分に検出された主要ピークを回収してプロトン核およびカーボン核に対する高感度 NMR 測定を行ったところ、 α -Rha4NAc-(1 \rightarrow 3)-L-Fuc の化学構造が示され、この 2 糖がマイクロチューブ形成多糖の側鎖を成していることが予想された。ペロサミンの絶対配座を決定するため、2 糖をさらに塩酸で加水分解してペロサミン遊離させ、*N*-アセチル化後に逆相 HPLC で精製した。得られた *N*-アセチルペロサミンは+旋光性を示したことから同単糖は D 体と同定され、側鎖の構造は α -D-Rha4NAc-(1 \rightarrow 3)-L-Fuc であるとの結論に至った。

側鎖の構造を決定することができたので、主鎖と側鎖の結合様式および部位が明らかになればマイクロチューブ形成多糖分子全体の化学構造決定に至る。そこで、マイクロチューブの可溶化、すなわちマイクロチューブ形成多糖の相互作用を低下させることを試みた。マイクロチューブ形成多糖にはグルコサミンとペロサミンに由来するアミノ基が豊富で、少なくとも一部は *N*-アセチル化されていると予想される。したがって、脱アセチル化したマイクロチューブ形成多糖を酸性溶媒に入れば分子間には陽性荷電に起因する強い反発力が生じるはずであり、可溶化が期待される。脱アセチル化を目指してマイクロチューブに対して強い NaOH 処理を行った。透析で回収した高分子画分はギ酸添加に

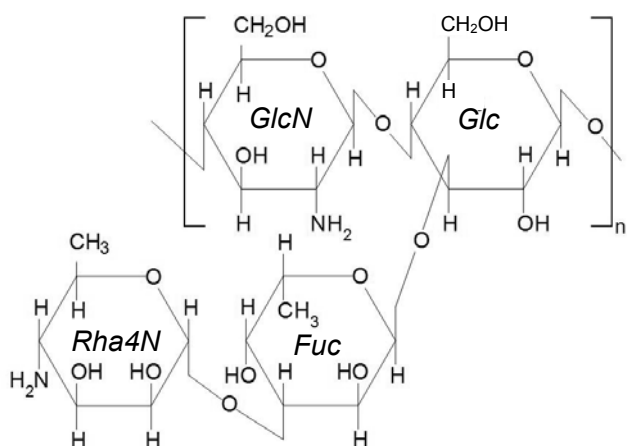


図5 マイクロチューブ形成多糖の化学構造

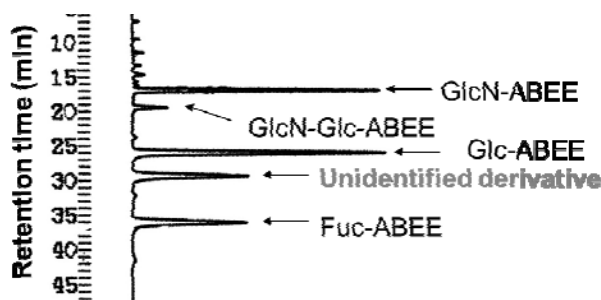


図4 ABEE 誘導体の HPLC パターン

よって溶解し、超高感度 NMR 解析を経て図5に示す構造を決定 (α -L-Fuc(1 \rightarrow 3)-Glc) することができた。側鎖を成す2つのデオキシ糖は分子間に適度な疎水性を付与して相互作用を高め、安定な会合をもたらすという重要な役割を担っていると予想される。これまでペロサミンは、病原性大腸菌 O-157 や病原性ビブリオなどの限られた細菌の細胞壁（リポ多糖）成分としてのみ存在すると考えられていたが、今回の研究によって *Thiothrix* 属の細胞外多糖成分として活性汚泥中に普遍的に存在することが明らかになった。すなわち、廃棄物である活性汚泥が希少糖の供給源として有効利用できる可能性が示された。

3. 成果発表

[学会発表]

成塚, 近藤, 真島, 片平, 武田 “糸状性硫黄酸化細菌由来のマイクロチューブ形成多糖の構造解析”, 日本農芸化学会, 2014 年 3 月, 東京

K. Kondo, S. Shimura, R. Narizuka, T. Mashima, M. Katahira, M. Takeda, “Structural determination of self-organizing glycoconjugates for development of high value-added biomass”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, 2013 年 9 月, 京都 (ポスター)

[論文]

K. Kondo, T. Umezu, S. Shimura, R. Narizuka, J. Koizumi, T. Mashima, M. Katahira, M. Takeda, “Structure of perosamine-containing polysaccharide, a component of the sheath of *Thiothrix fructosivorans*”, International Journal of Biological Macromolecules, 59, 59–66 (2013).

燃料-被覆管化学的相互作用(FCCI)による核分裂生成物(FP)

腐食に強い高速炉燃料被覆管材料の開発

福元謙一¹, 木村晃彦²

¹福井大学 附属国際原子力工学研究所

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ウランの利用効率の向上および高レベル・長寿命放射性廃棄物量の減容の観点から、高速増殖炉の実用化が求められている。実用化に向け他電力システムと競合し得る経済性を達成する為の主な施策の一つとして「高燃焼度化」が提案されている。高燃焼度化によって、燃料集合体取り換え頻度を削減することができるため、より長期にわたる連続運転が可能であることに加え、燃料交換に伴う諸経費削減の波及効果（燃料ピン作製費用、燃料ピン輸送費用、燃料交換装置メンテナンス費用、放射性廃棄物処理システムメンテナンス費用、使用済み燃料貯蔵費用、使用済み燃料処理費用など）が期待できる。しかし、燃料ピンの高燃焼度化が進むと燃料被覆管が腐食性核分裂生成物(腐食性FP)により腐食する事が報告されている。この現象は FCCI : Fuel Clad Chemical Interaction (燃料被覆管化学的相互作用) として知られており、FCCI を抑制・緩和する事が高燃焼度化を進める上で極めて重要であるとされている。現在考えられている腐食性 FP には Rb, Cs, I, Br, Se, Te, Cd が挙げられるが、その収率や照射後燃料ピン FCCI 部の元素分析より、セシウム、セシウム-テルル、ヨウ素腐食機構が主な腐食機構として推測されている。

本研究では FCCI 耐性をもつ材料開発の基礎データを取得するために、Pb-Bi 冷却材に対して良好な耐性を示す Fe-Cr-Al 合金をアーク溶解にて作製し、それらの FCCI 炉外試験(セシウム腐食試験、セシウム-テルル腐食試験、ヨウ素腐食試験)を行い、Fe-Cr-Al 合金の FCCI 耐性を評価することを目的とした。

2. 実験

京都大学エネルギー理工学研究所木村研究室に設置されているアーク溶解で作製した Fe-12Cr-5Al 鋼と比較対象の次世代高速炉燃料被覆管候補材の PNC-FMS 鋼(Fe-12Cr 鋼)を試験変として用いた。試料形状は 4mm×20mm の板材に加工した。Fe-12Cr-5Al 鋼は表面を研磨紙の 2000 番まで仕上げ、Al 酸化条件かつ Cr 還元条件下 ($\Delta G_{O_2} = -880 \text{ kJ/mol} < x < \Delta G_{O_2} = -560 \text{ kJ/mol}$) でアニールすることによって試験片表面に Al 酸化被膜のみを形成させた。セシウム、セシウム-テルル炉外腐食試験の試験装置の概略図を図 1 に示す。アルゴンガスで置換したグローブバック内で、腐食試験体を作製し、バフ材を装荷した石英管に投入した。その後、石英管をグローブバックから取り出し、電気炉にセットし、腐食試験を開始した。試験条件は試験温度 650℃で、試験時間は 10 時間である。

ヨウ素炉外腐食試験はフレーク状ヨウ素と各試験片を石英管に 0.01MPa の減圧で封入し、高温マッフル炉にて 650℃×10h の腐食試験を行った。腐食試験後は試料を樹脂で固定し、SEM による断面観察と EDS による元素分析を行った。

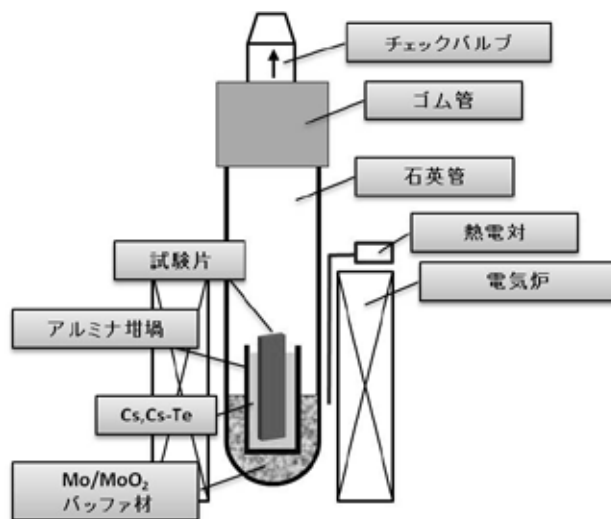


図 1 試験装置の概略図

3. 結果及び考察

図2に被膜処理アニール後の被膜断面 TEM 明視野像と電子回折像を示す。図2より、被膜処理を行った Fe-12Cr-5Al 鋼の表面には α -アルミナ(格子定数: 0.48nm) が形成されていることを確認した。

図3にセシウム腐食試験後の断面 SEM 像と元素マッピング図を示す。セシウム腐食試験後、PNC-FMS 鋼では Fe が試料表面に析出し、試料内部では Cr の選択的酸化が発生し、セシウムが侵入している様子を確認した。一方、被膜処理を行った Fe-12Cr-5Al 鋼では PNC-FMS 鋼と同様な腐食は見られなかった。

図4にセシウム-テルル腐食試験後の断面 SEM 像と元素マッピング図を示す。セシウム-テルル腐食試験後、PNC-FMS 鋼では試料表面の Fe、Cr が欠乏し、Cr が Cs-Te 層に溶出し、粒界に沿った Cs,Te の侵入を確認した。一方、被膜処理を行った Fe-12Cr-5Al 鋼にはセシウム腐食と同様に腐食は見られなかった。

図5にヨウ素腐食試験後の元素マッピング図を示す。ヨウ素腐食試験後、PNC-FMS 鋼では試料表面からの Fe、Cr の欠乏を確認した。一方、被膜処理を行った Fe-12Cr-5Al 鋼にはセシウム腐食、セシウム-テルル腐食と同様に腐食は見られなかった。

以上の結果より、被膜処理を行い、表面に Al 酸化被膜を形成させた Fe-12Cr-5Al 鋼はセシウム腐食、セシウム-テルル腐食、ヨウ素腐食に対して良好な耐食性を示すことを確認した。今後は Al 酸化被膜を形成させた Fe-12Cr-5Al 鋼に対して、複合ビーム・材料実験装置 DuET で Fe イオン等の照射を行い、Al 酸化被膜の照射下安定性を調査し、照射された Al 酸化被膜の防食性を評価していく予定である。

4. まとめ

FCCI 耐性をもつ被覆管材料開発を目指し、Fe-Cr-Al 合金を作製し FCCI 炉外試験を行い、Fe-Cr-Al 合金の FCCI 耐性を評価した。被膜処理を行い、表面に Al 酸化被膜を形成させた Fe-12Cr-5Al 鋼はセシウム腐食、セシウム-テルル腐食、ヨウ素腐食に対して良好な耐食性を示すことを確認した。

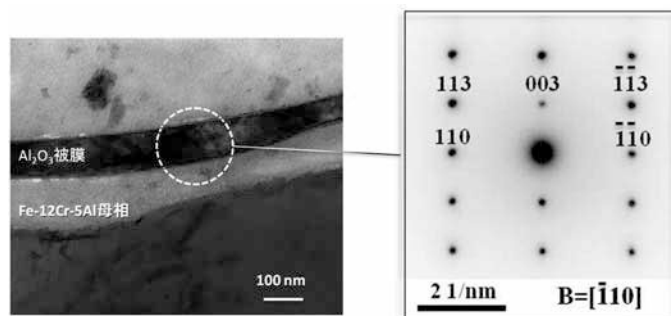


図2 被膜断面の TEM 明視野像と電子回折像

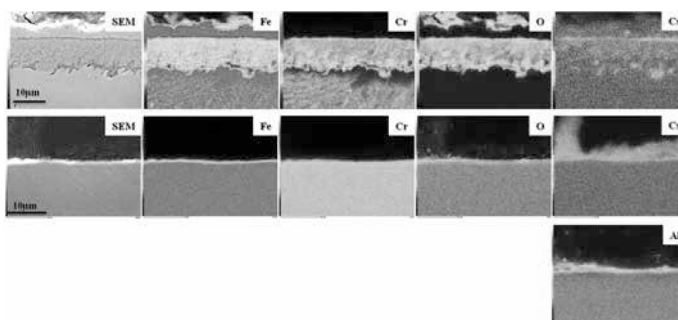


図3 セシウム腐食試験後の断面 SEM 像と
元素マッピング図
(上図:PNC-FMS 鋼、下図: 被膜処理 Fe-12Cr-5Al 鋼)

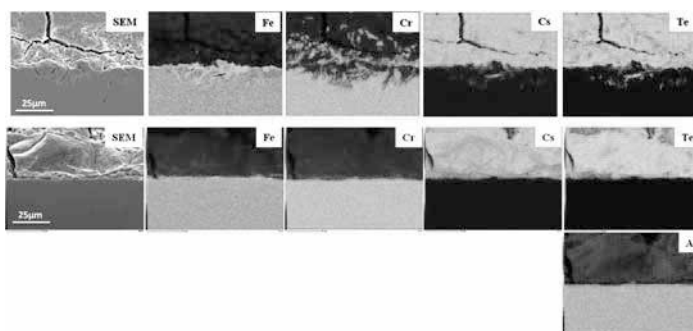


図4 セシウム-テルル腐食試験後の断面 SEM 像と
元素マッピング図
(上図:PNC-FMS 鋼、下図: 被膜処理 Fe-12Cr-5Al 鋼)

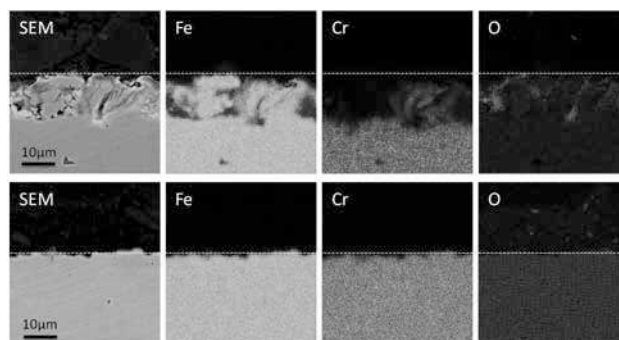


図5 ヨウ素腐食試験後の断面 SEM 像と
元素マッピング図
(上図:PNC-FMS 鋼、下図: 被膜処理 Fe-12Cr-5Al 鋼)

先進接合法により製作した 低放射化フェライト鋼接合部の腐食特性評価

中島基樹¹, 廣瀬貴規¹, 谷川尚¹, 木村晃彦²

¹ 日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合ブランケット構造材料の開発は、CO₂ ゼロエミッション核融合発電の高効率化および早期実現を左右する重要な課題の一つである。核融合ブランケットコンポーネント製作のために不可欠な接合技術として、摩擦攪拌接合法やファイバーレーザー溶接等の先進溶接法を低放射化フェライト鋼の接合に適用し、接合部の腐食挙動を調査し、その健全性を評価することを主目的とする。今年度は接合部の特性評価の比較データ取得を目的として、接合部を含まない低放射化フェライト鋼の腐食挙動、特に流動加速腐食の影響に着目し、流動高温高压冷却水と低放射化フェライト鋼の共存性の評価を実施した。

2. 方法

供試材は低放射化フェライト鋼 F82H を用いた。試験は静水環境では 25×25×1mm の平板状試験片、流動模擬環境では直径 100mm、厚さ 5mm の回転円盤試験片をそれぞれ用いた。腐食試験は温度 300℃、圧力 15MPa、溶存酸素濃度 (DO) 20ppb および 1ppm に制御したオートクレーブ中にて実施した。回転円盤腐食試験では円盤の回転速度を 1000rpm とし、試験片の端部において最大で 5m/s の周速度を与えた。重量変化は精密天秤を用いて試験前後の測定によって求めた。併せて、走査電子顕微鏡および電子線マイクロアナライザ (EPMA) により腐食生成物を分析した。

3. 実験結果および考察

脱気条件 (DO : 20ppb) 下の腐食試験による試験片重量の経時変化を図 1 に示す。静水環境では時間の増加とともに重量は増加し、100 時間以降は重量増加が飽和する傾向を示した。これに対し流動模擬環境においては、静水環境とは逆に試験時間の増加に伴い重量が減少した。

一方、酸素添加条件 (DO : 1ppm) 下では、脱気条件と同様に重量減少を呈したものの、重量減少量は抑制される傾向を確認した (図 2)。

腐食試験片の表面観察結果および EPMA による腐食生成物の元素分布分析結果を図 3 に示す。静水環境および酸素添加条件における流動環境では試験片表面には粒子状の腐食生成物が形成されたのに対し、脱気条件における回転円盤腐食試験片の表面には類似の粒子は認められなかった。脱気静水条件において観察された腐食生成物粒子は試験環境において溶解度の高いマグネタイト (Fe₃O₄) と同定された。一方、酸素添加条件においては、より溶解度の低いヘマタイト (Fe₂O₃) で

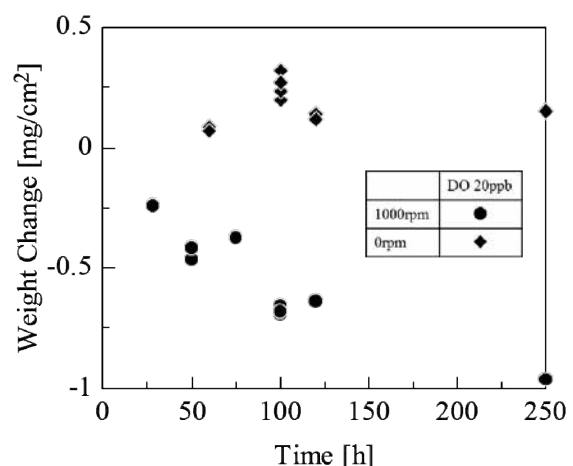


図 1 脱気高温高压水中における F82H の重量変化 (300℃/15MPa/20ppbDO)

ZE25A-6

あった。従って、脱気環境においては、流動により粒子状の腐食生成物が失われ重量減少が進んだのに対して、酸素添加環境では、ヘマタイトの形成により酸化反応が抑制されたため、脱気条件と比較して重量減少が抑制されたと言える。

4. 今後の予定

今年度の結果より、接合部を含まない F82H の高温高压水中における腐食減肉量を得るとともに、流動加速腐食への感受性及び腐食減肉量低減の指針を得た。今後、これらの知見に基づき、先進接合法により製作した接合部の腐食特性評価を進める予定である。

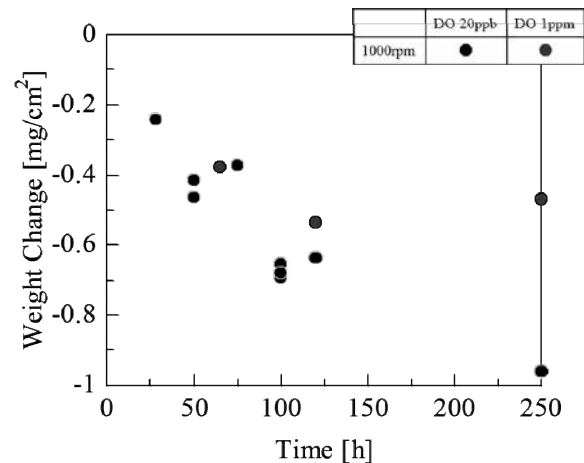


図2 酸素添加高温高压水中における F82H の重量変化 (300°C/15MPa/1ppmDO)

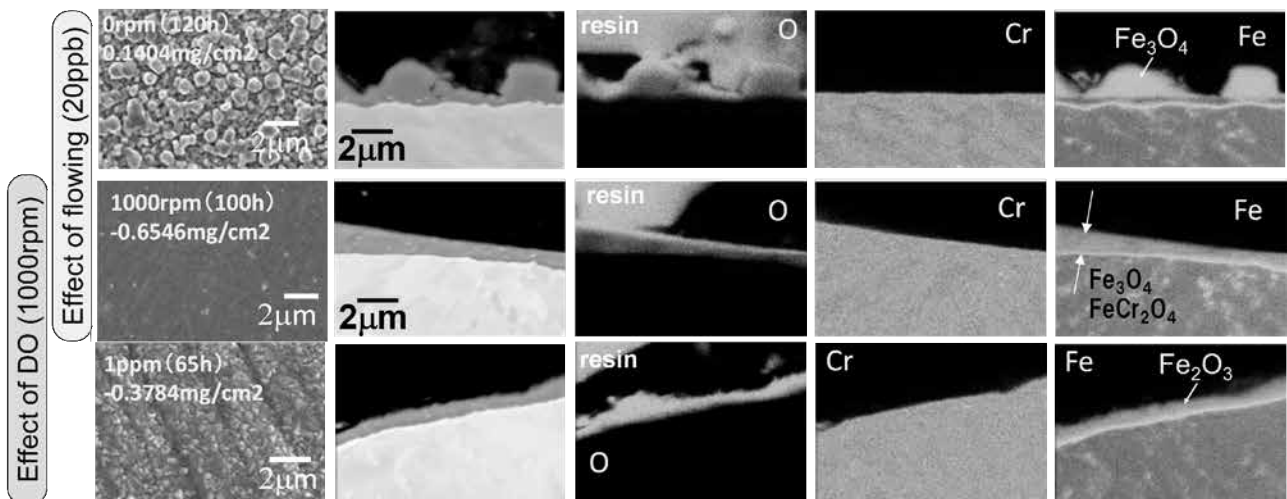


図3 F82H 表面に形成された腐食生成物の EPMA 分析結果 (300°C/15Mpa 高温高压水中試験)

DNA を電荷輸送材料として利用した光・エネルギー変換システム

(兵庫県立大・院工) 高田忠雄, 山名一成 (京大・エネ研) 森井 孝

ナノスケールで機能性色素が組織化された構造体は、効率的かつ方向性を持った電荷輸送を可能にすることから、光応答デバイスや分子エレクトロニクスへの応用が期待されている。その中で、化学修飾や組織化によって機能性色素の集積・配列を可能とする DNA は、優れた分子材料として有望視されている。本研究では、DNA 構造を基に、機能性有機色素として広く用いられているペリレンジイミド(PDI)を組織化させた PDI/DNA 複合体を作製し、高速時間分解過渡吸収法を用いて光誘起電子移動ダイナミクスを調べるとともに、PDI/DNA 複合体を修飾した電極の光電応答特性について検討を行った。

塩基部を持たない dS を用いて DNA 内部に疎水空間を導入し、PDI 分子の組織化を行った。PDI の吸収スペクトル、CD スペクトル変化から、dS/dS が一つの場合、PDI は単量体で結合し、dS/dS を連続して導入するとその数に応じて PDI が空間内で組織化することが分かった[1]。

次に、PDI/DNA 複合体における光誘起電子移動反応について調べた(Fig.1)。PDI 励起によって、数 ps で $\text{PDI}^{\cdot-}$ に帰属される吸収が 720 nm に観測され、隣接 A との間で電荷分離が起こることが分かった($\text{PDI}^{\cdot-}\text{-A}^{\cdot+}$)。その後、再結合が 100 ps 以内に起こり、わずかに残る長寿命成分(> 1 ns)はホールが G まで移動した $\text{PDI}^{\cdot-}\text{-G}^{\cdot+}$ の電荷分離状態と考えられる (Fig.2)。

PDI 同士がスタックした $(\text{PDI}/\text{dS})_2$ では、1 ns 以上の長寿命成分が観測され、600 nm 付近に新たに吸収が観測された(Fig.1b,c)。これは PDI 間の自己酸化還元反応によって生じた $\text{PDI}^{\cdot-}/\text{PDI}^{\cdot+}$ によるものと推測された。 $(\text{PDI}/\text{dS})_3$ においても同様の電子移動プロセスが観測された。

さらに、 $(\text{PDI}/\text{dS})_n$ を修飾した電極の光電応答を調べた。PDI 励起により生じる光電流は、 $(\text{PDI}/\text{dS})_n$ の n の増加に伴い、18, 63, 145 nA/cm² と大きく増加した。光電変換効率の向上は、PDI 数に基づく光吸収効率の増加と PDI 間の電子移動によって生じる長い寿命成分 (長寿命電荷分離) に起因すると考えられる。

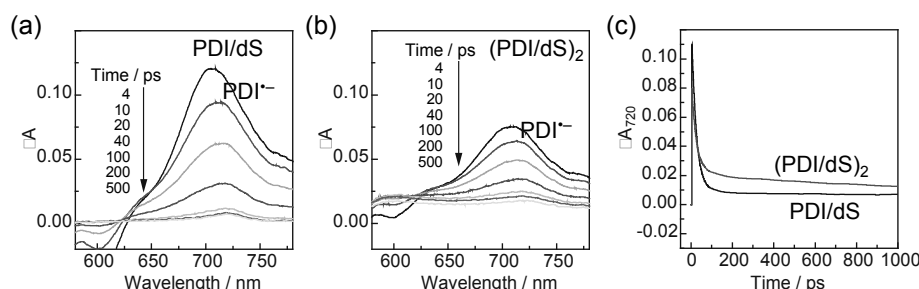
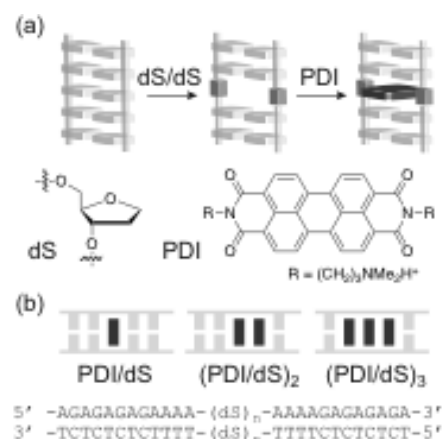


Fig. 1. Transient absorption spectra of (a) PDI/dS and (b) $(\text{PDI}/\text{dS})_2$ after the fs-pulse excitation at 540 nm. (c) Time profile monitored at 720 nm.

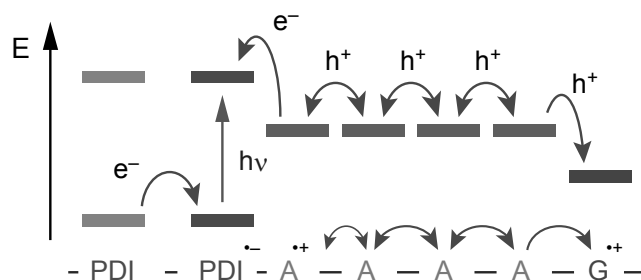


Fig. 2. Charge separation and migration process in PDI/DNA complex.

以上、ペリレンジイミド-DNA 複合体により効率の良い光電変換システムが構築できることを明らかにした。

References

- [1] Takada, T. Otsuka, Y. Nakamura, M. Yamana, K. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9300.

低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究

谷川博康¹, 酒瀬川英雄¹, 安堂正己¹, 木村晃彦², 近藤創介²

¹ 日本原子力研究開発機構

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

低放射化フェライト鋼 (F82H) は、核融合原型炉のブランケット構造材料の第一候補材であり、原子力機構 (JAEA) では幅広いアプローチ (BA) 活動を中心とした開発を進めてきている。現状、核融合中性子照射場の利用が見込めないため、これまで原子炉照射・イオン照射などの模擬照射実験を利用した材料特性変化についての調査が着実に進んでいるところである。これらの模擬照射には一長一短があり、特に加速器を用いたイオン照射実験は、迅速かつ照射条件を制御しやすい面で有利であるが、損傷速度については、原子炉や核融合炉に比べて加速照射であるため、例えば材料特性変化の照射温度依存性に関して影響を及ぼすものと考えられる。さらに計算機シミュレーションでの評価においても、損傷速度はマイクロ組織発達を計算する上で 1 つのパラメータとなりうるため、できるかぎりその影響を明らかにしておくことは重要であると考えられる。しかしながら、これまでに実用材に近い F82H 鋼での損傷速度効果を検討した例は非常に少ない。

そこで本研究では、まず F82H 鋼の異なる損傷速度でのボイドスウェリング挙動について調べることを目的として、多重イオンビーム照射実験及びマイクロ組織観察による評価を行い、さらにこれまで報告されているデータとの比較を行った。

2. 実験方法

供試材として用いたのは、F82H 鋼 IEA ヒート (Fe8Cr2WVTa) である。これらの材料より、1.5 mm×7 mm×0.25 mm¹ の大きさに切出し、機械研磨後、電解研磨にて仕上げた。イオン照射実験は、エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センター設置の複合ビーム・材料実験装置 DuET を利用して行った。デュアル照射は 6.4 MeV Fe³⁺イオン+1.0 MeV He⁺イオンにて行い、ヘリウムビームについてはエネルギーディグレーダーを利用して、試験片の中央部に行った。照射条件は、ボイドスウェリングの顕著な 470 °C 付近で、20 dpa、 1×10^{-4} dpa/s とした。なおヘリウムの注入量は核融合環境を考慮し、15 appmHe/dpa にて調整した。照射後試験は、青森県六ヶ所村にある日本原子力機構国際核融合エネルギー研究センター内原型炉 R&D 棟に設置された集束イオンビーム (FIB) 加工装置 (FB-2100) にて、30 μm×15 μm 四方のマイクロ組織観察用薄膜試験片を作成した後、低エネルギースパッタ装置 (GENTLE MILL) にて観察薄膜表面をクリーニングし、200 kV 透過電子顕微鏡 (JEM-2100F) にてマイクロ組織観察を行った。

3. 結果と考察

図 1a)、b) は、F82H IEA 材における、470 °C、20 dpa デュアル照射材から得られたマイクロ組織写真の一例である。a) は、損傷速度 1×10^{-4} dpa/s での結果、b) は 1×10^{-3} dpa/s での結果である。F82H 鋼ではいずれの条件においても、照射温度 470 °C では、照射表面から約 0.2~1.0 μm の領域で数 nm のヘリウムバブルと 10~20 nm のボイドからなるキャビティ組織の形成が確認された。20 dpa の損傷量を示す深さでのデュアル照射材の F82H IEA 材のスウェリング量は、損傷速度 1×10^{-4} dpa/s にて約 0.3%、 1×10^{-3} dpa/s で約 0.7% であった。一方、 1×10^{-3} dpa/s 条件のシングル照射材においては、ボイドの形成はほとんど確認できなかった。また照射温度 400 °C、20 dpa 照射材についてもマイクロ組織観察を実施したが、キャビティ組織はほとんど確認できなかった。これらの結果を、これまでの F82H 鋼や JLF 鋼で報告されているデータ上にプロットした結果が図 2 である。原子炉での照射データ (損傷速度: $< 1 \times 10^{-6}$ dpa/s)、イオン照射のデータ (損傷速度: 1×10^{-3} dpa/s) を比較すると、ピークスウェリング温度に相違が生じている。イオン照射の報告データは 50 dpa 以上の高い照射量のデータであるが、今回得

られた 20 dpa の結果についても、同様の結果が得られてきているところである。また損傷速度 1×10^{-4} dpa/s の条件については、470 °Cでの結果のみであり、損傷速度がスウェリングへ及ぼす影響についての検討を行うことは現時点では困難であるが、引き続き評価を続けることで、損傷速度 1×10^{-3} dpa/s の条件との比較が明確になってくるものと思われる。勿論 1×10^{-3} dpa/s の条件においても、スウェリングデータの取得が十分でない点はあるが、現時点で、概ね 470 °C付近でスウェリングのピーク温度となることは間違いのないものと考えられる。引き続き観察・解析を進める予定である。

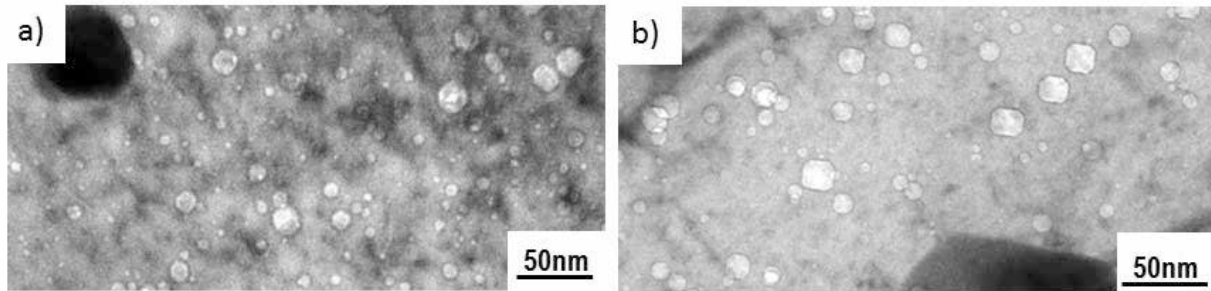


図1 470 °C、20 dpa デュアル照射された F82H 鋼のマイクロ組織写真
a) 損傷速度 $\sim 1 \times 10^{-4}$ dpa/s、b) 損傷速度 $\sim 1 \times 10^{-3}$ dpa/s

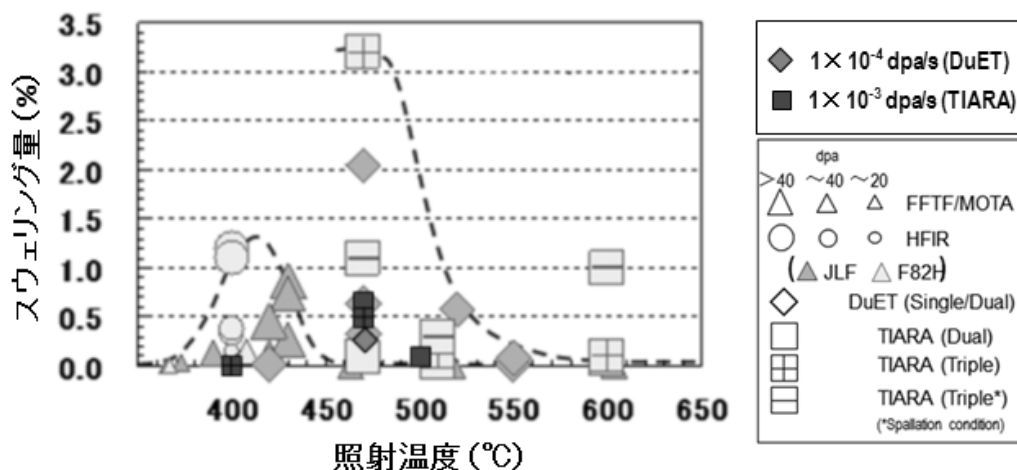


図2 これまでに取得されているスウェリングデータと今回得られたデータとの比較

4. まとめ

異なる損傷速度で 20 dpa 照射した F82H 鋼のボイドスウェリング挙動について、多重イオンビーム照射実験及びマイクロ組織観察による評価を行った結果、損傷速度 1×10^{-3} dpa/s の条件においては、470 °C 付近にてピークスウェリングが確認できた。一方、 1×10^{-4} dpa/s の条件においても、スウェリングが生じることが確認できたが、温度依存性を明らかにするため、今後さらにデータ取得を進める必要がある。

5. 発表リスト

[口頭発表リスト]

安堂正己, 谷川博康, 若井栄一 “F82H 鋼の溶接部におけるボイドスウェリング”, 日本原子力学会秋の大会, 平成 25 年 9 月 5 日, 八戸工業大学

[論文発表リスト]

今年度は該当なし。次年度以降に予定。

酸化物分散強化型フェライト鋼における 弾き出し損傷およびヘリウム影響評価

酒瀬川英雄¹，谷川博康¹，安堂正己¹，木村晃彦²，近藤創介²

¹ 日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

次世代エネルギープラントにおいて発電効率を高めるために高温強度に優れた材料の開発は重要な課題であり、従来鋼に酸化物粒子を分散させた酸化物分散強化型（ODS: Oxide Dispersion Strengthened）鋼の開発が鋭意進められてきている。近年、原子力機構にて開発された核融合炉用構造材料低放射化フェライト鋼（F82H）をベースとした ODS-F82H 鋼も非常に優れた高温強度特性を有することが報告されている。一方で核融合炉の第一壁では非常に高照射量となることが見込まれており、従来の F82H 鋼より耐照射に優れるとされる ODS 鋼の弾き出し損傷およびヘリウム影響を評価することは重要である。本研究では F82H 鋼のスウェリングが著しく生じる温度付近で照射を実施するとともにその照射効果を正しく解釈するための微細組織観察を実施した。

2. 実験方法

供試材として用いたのは核融合炉用構造材料としてその実用化が期待される酸化物分散強化型鋼 ODS-F82H 鋼の J1 ヒート（Fe-8Cr-2W-V, Ta, Ti, Y₂O₃）である。この材料より 1.5 × 1.7 × 0.25 mm の大きさの試験片を切り出し、機械研磨後、電解研磨によって仕上げた。イオン照射実験はエネルギー理工学研究所附属複合機構研究センター設置の複合ビーム・材料実験装置 DuET を利用して行った。照射条件はボイドスウェリングの顕著な 470 °C を中心として 20 dpa 以上、1 × 10⁴ dpa/s とした。

また微細組織観察は青森県六ヶ所村にある日本原子力研究開発機構国際核融合エネルギー研究センター内原型炉 R&D 棟に設置された電子線マイクロアナライザ（JXA-8530F）を用いた。

3. 結果と考察

図に照射実験に供した ODS-F82H 鋼の代表的な微細組織、および、元素マッピング結果を示した。図 1 (a) の反射電子像に見られるように ODS-F82H 鋼はマルテンサイト変態した微細粒からなる母相とプレーンな粗大粒からなるフェライト母相の 2 つの母相から構成されることが確認された。これまでの原子力機構における同種の 9Cr-ODS 鋼に関する報告などから、このフェライト母相の量は ODS 鋼中の過剰酸素量（酸化物分散粒子以外の酸素量）と密接な関連を持ち、マルテンサイト変態した母相と比較すれば、より密な酸化物粒子の分散状態をもつことから高温強度を高める組織因子であると判断されている。同図(c)の Ti のマッピング結果にては酸化物粒子をより密に分散させる目的で添加した Ti がフェライト母相中に濃化していることがわかる。このことはフェライト母相中で酸化物粒子がより密に分散している既述報告と矛盾しない。また同図(e)のように W もフェライト母相中に濃化していることがわかる。これは W がフェライト生成元素であることと矛盾しない結果である。このように 2 相からなる ODS-F82H 鋼ではそれぞれの母相において耐照射特性が異なることが十分に考えられ、DuET で照射した試料についても集束イオンビーム加工装置とマイクロサンプリング装置を用いるなどした選択的な組織観察が不可欠であることが確かめられた。これまでの照射後微細組織の結果から ODS-F82H 鋼は F82H 鋼と異なりほとんどボイドスウェリングしないことがわかりつつあるが、今回に得られた結果を合わせて、より正確な照射効果の理解を目指した組織観察などを引き続いて実施する。

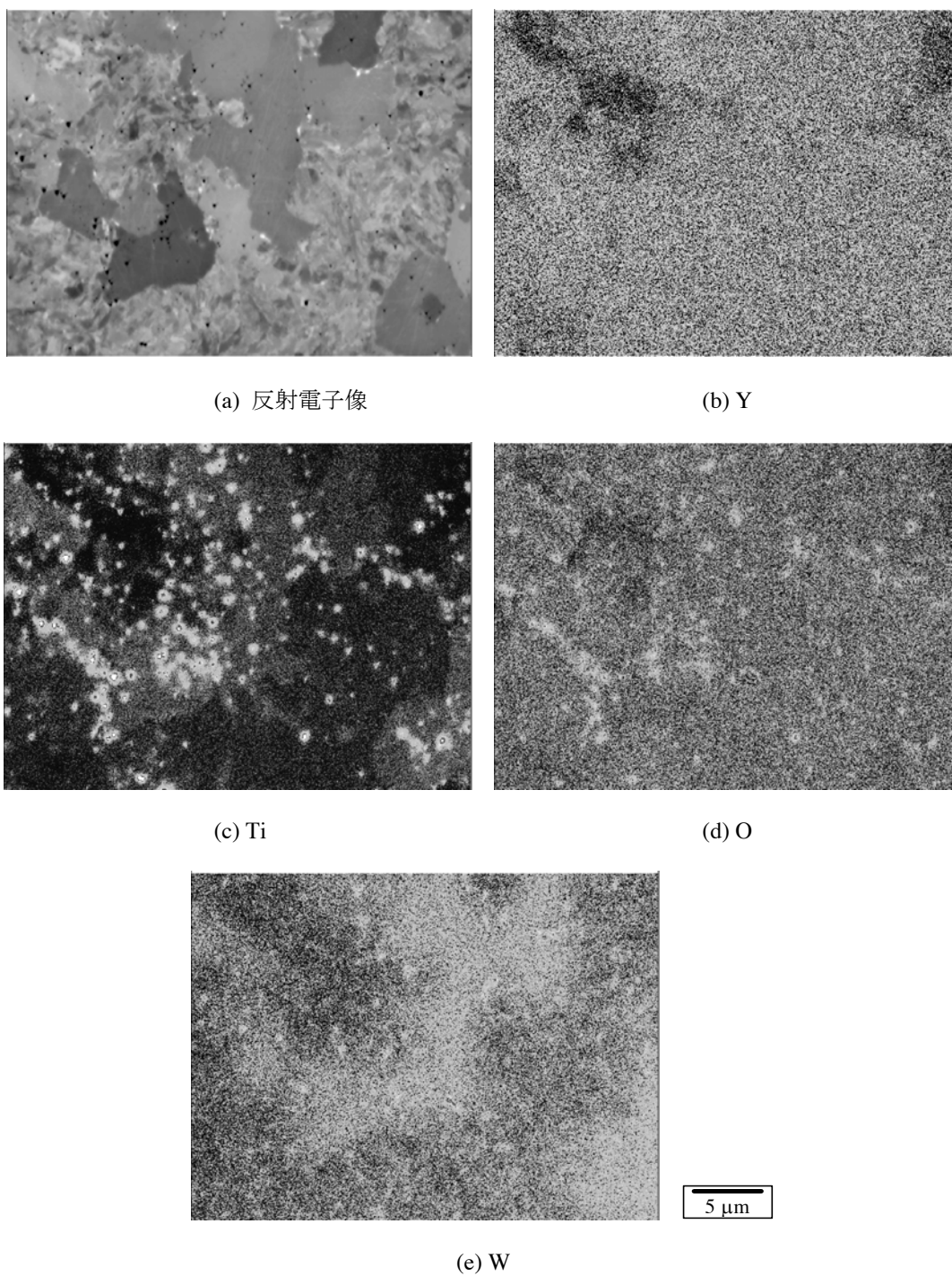


図 1 ODS-F82H 鋼の元素マッピング結果

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

今年度は該当なし。次年度以降に予定。

[論文発表リスト]

今年度は該当なし。次年度以降に予定。

バイオマスの高度利用に向けたリグニンおよびリグニ 多糖複合体超分子構造の ^{13}C 標識を利用した NMR 解析

田村涼馬¹, 今村良教¹, 西村裕志², 寺島典二³, 松下泰幸¹, 北野英己⁴, 青木 弾¹,
渡辺隆司², 片平正人⁵, 福島和彦¹

¹名古屋大学大学院生命農学研究科, ²京都大学生存圏研究所, ³名古屋大学名誉教授,
⁴名古屋大学生物機能開発研究センター, ⁵京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的および背景

本研究では、H-G-S リグニンを有するイネを対象とし、 ^{13}C 標識生合成前駆物質を生育中のイネに投与して細胞壁リグニンにおける特定炭素の ^{13}C 存在比を高め (^{13}C 標識)、その全細胞壁試料を溶解して NMR 分析を行い、細胞壁中のリグニンの構造を非破壊的に調べた。 ^{13}C 標識リグニンを含む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いて得られる示差スペクトルは、標識炭素由来のシグナルが選択的に検出されるので、スペクトルが単純化される。本研究ではグアイアシルプロパン単位およびシリンギルプロパン単位の α 位炭素を ^{13}C 標識した試料と非標識試料の HSQC NMR スペクトルおよびそれらから得られた示差スペクトルから主要な部分構造を調べた。また、試料を茎と葉に分けて ^{13}C 存在比を測定し、投与したリグニン生合成前駆物質の取り込み状況についても調べた。

2. 実験

側鎖 α 位炭素を ^{13}C 標識したコニフェリンおよびシリンギンを合成し、イネ (フジミノリ、T65) の第一または第二節間に ^{13}C 標識したコニフェリンおよびシリンギンと非標識のコニフェリンおよびシリンギンの水溶液 (各 5 mg/ml) を約 0.3 ml 注入した。投与後、4 週間自然条件下で成熟細胞壁を形成させ、節間および葉の ^{13}C 標識コニフェリン投与試料 (α -CF) およびシリンギン投与試料 (α -SY) と非標識コニフェリン投与試料 (UE-CF) およびシリンギン投与試料 (UE-SY) を得た。採取した節間および葉をウィレーミルで粉碎し、その後アセトン、熱水でそれぞれ 2 時間抽出した後、超小型振動式ボールミル (中央加工器 KK) を用いて 24 時間粉碎し、NMR 測定用試料の可溶性と流動性を増加させるためにアセチル化し、600 MHz NMR 装置 (京大) を用いて ^{13}C -NMR を測定した。

また、抽出済ウィレーミル粉碎試料の $\delta^{13}\text{C}$ (式 1) を元素分析計 NC2500 (ThermoQuest) および同位体質量分析計 DELTA^{plus} (ThermoQuest) を用いて測定し α 位における ^{13}C 標識炭素率 (^{13}C ratio) を算出した。

$$\delta^{13}\text{C} = ((R_{\text{sample}}/R_{\text{std}}) - 1) \times 1000 \quad R_{\text{sample}} : \text{試料の } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}, R_{\text{std}} : \text{標準試料の } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \quad (\text{式 1})$$

3. 実験結果

3.1 NMR 測定

フジミノリの節間試料の HSQC -NMR の示差スペクトルとそれぞれのピークに対応する部分構造を Fig. 1 に示す。 α 標識試料のスペクトルから非標識スペクトルを差し引くことで多糖のスペクトルの大部分を取り除き、イネ細胞壁中のリグニンの α 位に関する情報を得た。

スペクトルの面積比から、リグニンの主構造である β -0-4 構造、 β -5 構造、 β - β 構造、ダイベンゾダイオキシシン構造の相対比率を算出したところ、100 : 44 : 37 : 4 であった。残念ながら、今回の検討ではリグニン-多糖複合体に関するデータを得ることができなかった。

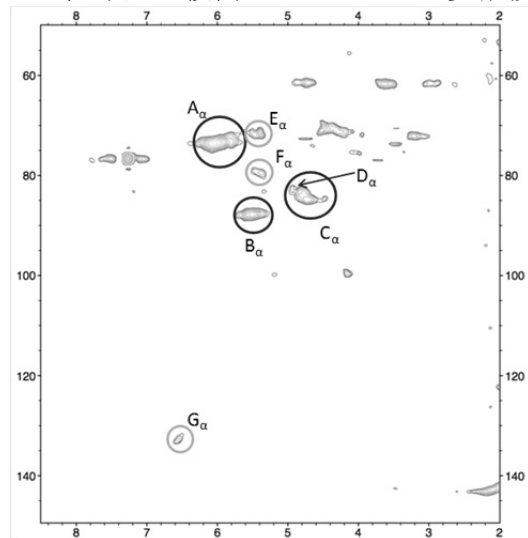


Fig. 1 フジミノリ α -CF 試料の示差スペクトル

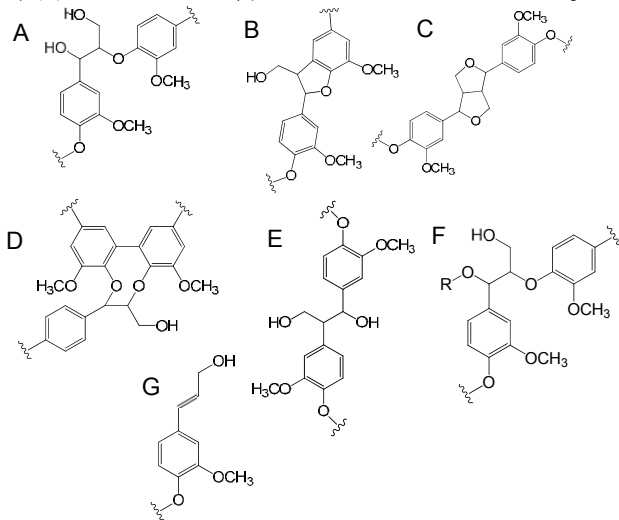


Fig. 2 Fig.1 中のリグニンの部分構造

3.2 $\delta^{13}\text{C}$ 測定

投与した物質が何処に取り込まれるかを調べるため、節間と葉の $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した (Table 1, 2)。天然の ^{13}C 存在比が 1.1% であるのに対し、節間ではフジミノリ、T65 共に ^{13}C 存在比が高まった。一方、葉では ^{13}C 存在比に有意差は見られなかった。節間に投与したモノリグノール配糖体は、リグニン形成中の節間組織には取り込まれるが、木化進行中の組織を含まない葉には取り込まれないことが示された。

表 1 節間試料の安定同位体比

sample		$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	^{13}C ratio (%)
Fujiminori	UE-CF	-30.28	
	α -CF	21.41	4.11
T65	UE-CF	-28.97	
	α -CF	-15.83	1.90
	UE-SY	-29.78	
	α -SY	-14.75	1.97

表 2 葉試料の安定同位体比

sample		$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	^{13}C ratio (%)
Fujiminori	UE-CF	-30.18	
	α -CF	-28.88	1.16
T65	UE-CF	-30.76	
	α -CF	-30.07	1.12
	UE-SY	-30.91	
	α -SY	-29.56	1.16

4. 成果発表 [口頭発表リスト]

- 1) 松下泰幸, 今村良教, 西村裕志, 寺島典二, 青木弾, 片平正人, 福島和彦, “ ^{13}C 標識法と高分解能 NMR を組み合わせたリグニンの構造解析”, 第 80 回紙パルプ研究発表会, 2013 年 6 月 25 日, 東京, 東京大学
- 2) 田村涼馬, 今村良教, 西村裕志, 寺島典二, 松下泰幸, 北野英己, 青木弾, 片平正人, 福島和彦, “ ^{13}C 標識法を用いたイネリグニンの構造解析”, 第 58 回リグニン討論会, 2013 年 11 月 12 日, 愛媛県高松市, サンポートホール高松
- 3) 岡村英保, 西村裕志, 今村良教, 小澤佑, 寺島典二, 松下泰幸, 福島和彦, 渡辺 隆司, 片平正人, “Development and application of the methodology to investigate wood biomass by solution NMR”, 第 52 回 NMR 討論会, 2013 年 11 月 12 日, 石川県金沢市, 石川県音楽堂

核融合炉複合照射環境下における タングステン材料挙動

上田良夫¹, H.T. Lee¹, 余 美昌¹, 木村晃彦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. 研究目的

高融点・高熱伝導率を持つタングステンは、核融合炉壁材料の第一候補材であるが、水素同位体・ヘリウム混合プラズマ、中性子、及び定常・パルス熱負荷が同時に照射される炉内環境での材料変化やトリチウム蓄積特性はまだ十分に解明されていない。そこで本研究では、大阪大学が所有するイオンビーム装置、及びエネルギー理工学研究所のDuET装置を利用して、複合照射環境のうち特に中性子照射損傷によるトリチウムの蓄積、およびその同位体交換反応による除去に焦点をあてて研究を行った。実際の研究では、軽水素と重水素を用いて同位体交換の実験を行った。これらは質量の違いによる拡散挙動の違い（拡散係数は、質量の平方根に反比例する）を除いては、トリチウムとほぼ同じ挙動をすることがわかっており、トリチウムを含む同位体交換反応の基礎過程解明として意味のあるデータが得られると考えた。

これまでの実験では、高エネルギー水素イオン（700 keV）で損傷を与えたタングステンに重水素を473 Kで注入し、その後水素を注入した実験では、473 Kでは脱離しない強いトラップサイトに捕獲された重水素原子も、水素の追注入による同位体交換反応により脱離することがわかっている。ただ、この実験では損傷を与えた水素が内部に蓄積して、明確な結果が出にくい。そこで、本研究では水素同位体以外のイオンで損傷を与えたタングステンについて同位体交換反応を調べた。

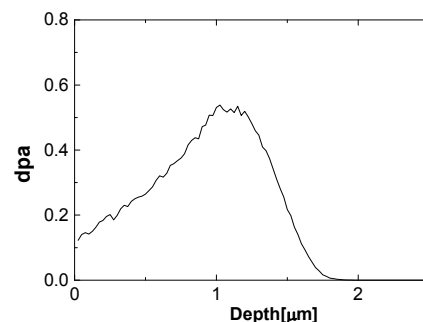


図1 6.4 keV の Fe イオンによる
損傷分布

2. 実験方法

1800℃、1時間熱処理をした再結晶Wに、DuET装置を用いて6.4MeVのFeイオンを473 Kで照射し、約1.8 μmの深さまで損傷を与えた。損傷の深さ分布を図1に示す。ピークでは約0.5dpaの損傷を持つ。これまでの研究で、約0.1dpaを超えると水素同位体吸蔵は飽和傾向にあることがわかっており、この分布からは約1.5μm程度まで、水素同位体吸蔵分布は大きく変わらないことが予想される。照射までのタングステンは再結晶化されているため固有の欠陥は非常に少なく、イオン照射損傷が主な水素同位体のトラップサイトである。この照射損傷を与えたタングステンに対して、473 Kで1keVの重水素イオンを、 $1.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ のフルエンスまで照射し、その後軽水素イオンを同じ温度・エネルギー条件で照射して同位体交換の様子を調べた。一方、同じイオン照射を、軽水素→重水素の順番で照射し、同位体交換反応の同位体効果を調べた。水素同位体吸蔵量の測定には、昇温脱離法を用いた。差動排気型を採用し、昇温脱離を行う加熱室の真空度を 10^{-7} Pa 程度まで下げることで、水素のバックグラウンドレベルを減少させ、水素と重水素の同時計測を可能とした。

3. 研究成果

図2に本研究の結果を示す。図2(a)の結果で、重水素のみを注入したWのTDS結果にHが

みられるのは、試料にもともと吸着している水に起因するものであるため、ここでは議論で取り上げない。水素同位体の脱離は、照射温度（473 K）から約950 Kまでの広い温度範囲で観測されている。基本的な構造は、750 K付近のピークと550 K付近の2つのピークよりなり、これ以外に750 Kより高温での放出、およびこれらの温度間の放出が加わった全体構造となっている。

Dのみを注入した結果(a)とHのみを注入した結果を比べると、ほぼ同じ温度領域から放出されているが、750 Kピークの放出成分について見るとDの方がHよりやや大きい。これは同位体効果である可能性があるがここではそれ以上の議論は控える。

Dのみを注入した結果(a)とHのみを注入した結果を比べると、ほぼ同じ温度領域から放出されているが、750 Kピークの放出成分について見るとDの方がHよりやや大きい。これは同位体効果である可能性があるがここではそれ以上の議論は控える。

D→H ((a)と(b))とH→D ((c)と(d))の結果を比較するとどちらも低温側のピーク（550 K付近）は低いフルエンスから交換が行われている（追照射のフルエンスが低い場合の例は示していない）。その後、高温側のピーク（750 K）について、同位体交換が起こる。750 Kのピークについては、照射温度（473 K）で加熱しただけでは全く脱離しないが、今回の実験のように他の同位体原子を注入することで、交換反応により脱離することが明らかになった。また、同位体交換反応は、D→H、およびH→Dのどちらでもほぼ同様に起こることから、いわゆる同位体効果は明確には認められていない。しかしながら、どちらの実験においても、Hの変化量（蓄積量、および脱離量）はDの変化量より2倍程度小さく、DとHの感度比較正値が正しくない可能性もある。ただ、本結果が正しければ、DとHが異なった振る舞いを示す同位体効果がみられている可能性もあり、今後詳細な検討が必要と思われる。この点を明らかにするため、来年度以降に、DとHの標準リークを用いた感度比の正確な評価を行い、同位体効果の評価も含め、明らかにしていく予定である。

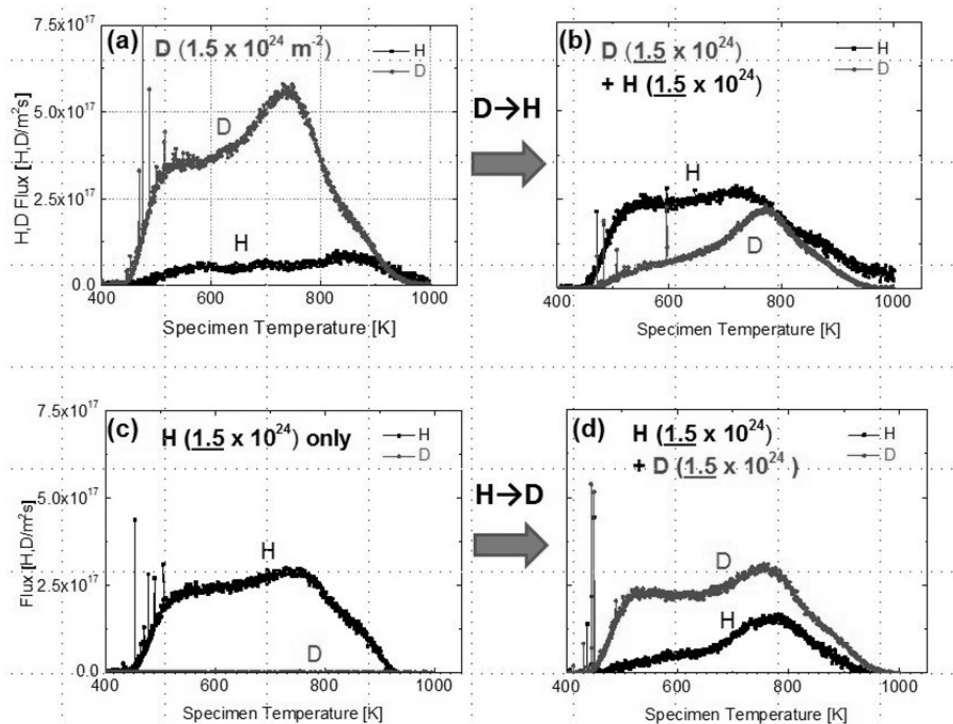


図2 D、H注入後の昇温脱離スペクトル（TDS）結果。(a)Dのみ注入したW、(b)HをDと同じフルエンスまで、追注入したW、(c)Hのみ注入したW、(d)DをHと同じフルエンスまで、追注入したW。

4. 成果発表

1. 余美昌、他、「イオン照射タングステン中における水素同位体交換」、プラズマ・核融合学会 第30回年会、東京工業大学、2013年12月
2. Y. Ueda et al., “Isotope exchange in ion damaged tungsten”, Japan-U.S. Workshop on Heat Removal and Plasma Material Interactions for Fusion”, Sandia National Laboratory, USA, January 2014.

放電型核融合中性子源における D-T 燃焼のための 燃料注入・排気系に関する研究

山本 靖，大西正視，大澤穂高，増田 開，鎌倉慶太，荒井拓樹

関西大学システム理工学部
京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

放電型核融合中性子源（IEC 装置）において、現在重水素で 10^7 個/sec の D-D 核融合中性子の生成に成功している。D-T 反応を用いれば 10^{10} 個/sec の中性子生成が可能であり、中性子源の応用が格段に広がる。すなわち、医療分野では BNCT による癌治療、工学分野では中性子ラジオグラフィ、また核融合炉研究開発では校正用 D-T 中性子源、模擬ブランケットにおける TBR 基礎研究等が挙げられる。トリチウムを用いるためには安全性を考えて、密閉型の装置の開発が不可欠であるが、従来の放電型中性子生成装置はすべて開放型である。本共同研究では D-T 燃焼放電型中性子源を実現すべく、 D_2 および T_2 ガスの注入・分圧制御・排気を密封系で行なえるシステム開発を行い、 T_2 ガスを用いることにより D-D 反応の約 2 桁以上の中性子生成を実証することを目的とする。

2. 研究成果

2.1 D-T 燃焼放電型中性子源

D-T 燃焼を行うために製作した IEC 装置を図 1 に示す。昨年度の実験において、陰極への印加電圧が 20kV に制約されていたことから、装置のエイジング実験を進めた。このために従来とは反対側からカメラによる放電観察を行い、放電箇所の特定制を試みた。また、併せて、京都大学で地雷探査用として制作実績のある直径 25cm の真空容器を、獲得した科学研究費補助金（代表者大西正視教授）により、購入設置した。また、この真空容器では放電状況の観察をより良く行うために、観測窓の水冷ジャケット貫通部にテーパを付けることで視野を広げる工夫を行っている。

放電観察より、異常放電としては、(1)陰極表面、(2)高電圧フィードスルー部 の 2 カ所を起因とするものがあることを確認し、前者については陰極材料として用いていたモリブデン線の端部処理が不十分であったことが原因であり、この部分を改良することで耐電圧を 30kV 程度まで改善することができた。一方、フィードスルー部を起因するものについては、フィードスルー取付フランジ内側の水冷ジャケット周辺が放電洗浄されないことから、イオンが当たった際に予想以上のガスが放出されることが原因と推測している。

9 月に新しい真空容器に交換後も当初は異常放電に悩まれたが、陰極の対策、フィードスルー及び取付フランジ部のベーキングにより、耐電圧は徐々に増加しており、現在では、58kV 程度の放電が可能となっており、当面の IEC 実験に十分な放電が行えている。

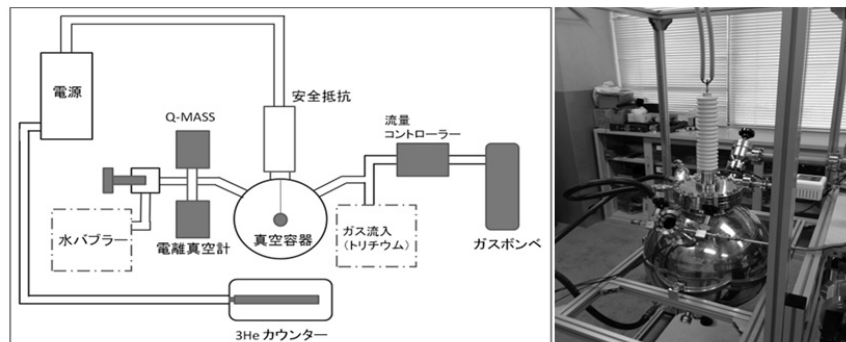


図 1. トリチウム用 IEC 装置概略図および D-T 燃焼装置の写真

2.2 ゲッター材を用いた水素同位体注入/排気系

D-T 燃焼放電型中性子源を実現するためには、密封系で D_2 および T_2 ガスの注入・分圧制御・排気を行うことが必要である。地雷探査用 IEC 中性子源の研究では、ターボ分子ポンプなど可動部の無い排気システムとして、サエスゲッター社の非蒸発型ゲッターポンプ MK5 を用いたガス供給／真空排気系構築していた。このポンプは、ジルコニウムアルミ系のゲッター材を用いたもので、活性化することで希ガス以外のガスに対する排気性能を持つが、水素同位体に対しては温度による平衡ガス圧力があるという特性を持つもので、温度制御により水素ガス圧を制御することが可能である。しかしながら、既製品である MK5 では排気能力が大きすぎるために十分なゲッター材が用いられていることから、地雷探査用のシステムでは、真空容器内への初期導入量が多く、ポンプ内への重水素保有量が多いため、今回の用途には適していなかった。

そこで、同社のストラップ状のゲッター材を購入して、ポンプの作成と特性評価を行った。図 2 に作成したゲッターポンプ部を示す。使用したストラップは、ニッケルメッキした鉄の上に、St707 ゲッター材が 1m あたり 3g 塗布されたもので、これを約 9cm 使用している。ストラップの加熱はストラップに直接電流を流すことにより行い、加熱電力量による圧力制御を行う。

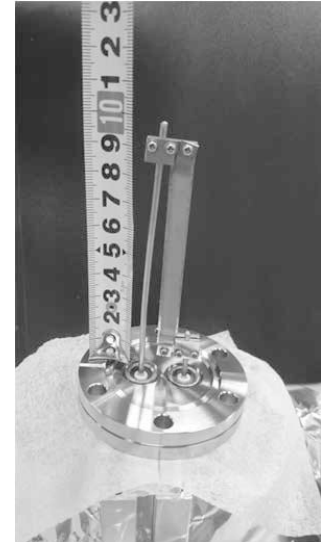


図 2 制作したゲッターポンプ

図 3 に真空容器に水素を 3Pa, 5Pa と充填した後にこのポンプによる排気と圧力制御を行った結果を示す。測定におけるばらつきが多少あるものの、放電圧力である 1 Pa の数倍の初期充填ガスにより、初期圧力に依らない、加熱電力に比例した水素圧力を得ることができることを確認できた。

3. 今後の予定

平成 25 年度中に実験装置を大阪大学の未臨界実験棟に移設し、重水素を用いた調整運転を開始する。また、D-T 放電におけるガス比の制御のために、トリチウム混合ガス用と排気用の 2 つのポンプを制作し、これを用いたガス混合による放電実験を重水素と水素により練習した後に、トリチウムを使用した D-T 実験を行う計画である。

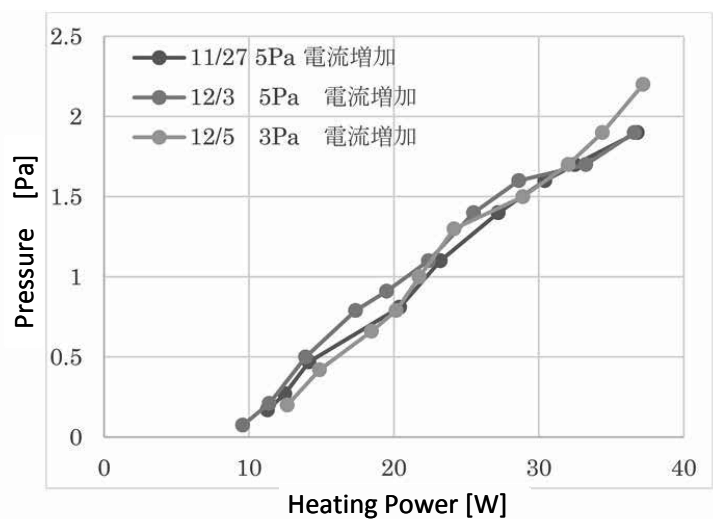


図 3 試作ポンプの加熱電力－圧力特性

[口頭発表リスト]

Masami Ohnishi, "D-T Burning Experiment in IEC", 15th Workshop on Inertial Electrostatic Confinement Fusion, October 6-9, 2013, Uji, Kyoto, Japan.

大西正晃 他, “トリチウムを用いた放電型プラズマ中性子源の作成”, 平成 25 年電気関連学会関西連合大会, 平成 25 年 11 月 16 日～17 日, 大阪電気通信大学, G1-27(ポスター) .

鎌倉慶太 他, “放電型プラズマ中性子源における D-T 燃焼のための予備的考察”, ibid, G1-28(ポスター) .

核融合炉第一壁材料中の水素同位体滞留・透過挙動に及ぼす 高温照射の影響

波多野雄治¹，原 正憲¹，赤丸悟士¹，アリモフ・ウラジミール¹，大矢恭久，奥野健二²，佐藤美咲²，
ザン・ロン²，近藤創介³，檜木達也³

¹ 富山大学水素同位体科学研究センター

² 静岡大学大学院理学研究科

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉ブランケットから効率的に増殖トリチウムを回収すると共に、事故時のトリチウム放出を防ぐには、構造材料およびアーマー材料中のトリチウム滞留量および透過速度を正確に把握し設計に反映すると共に、これらを低減する必要がある。このような観点から、多くの構造材およびアーマー材候補材料について水素同位体の溶解度や透過率が測定されている。しかし、核融合環境下ではアーマー材および構造材は中性子照射を受ける。中性子照射により材料中に空孔や転位等の欠陥が形成されると、これらが水素同位体に対する捕捉サイトとして働き滞留量が増大すると共に実効的な拡散係数が減少するはずである。しかし、ほとんどデータがないのが現状であり、著者らの知る限りでは日米科学技術協力事業 TITAN 計画において 50℃付近で中性子照射されたタングステン (W) 中の重水素 (D) 滞留量が測定されているのみである[1]。中性子照射実験は必要不可欠であるが、大きな予算が必要であり、かつ照射と誘導放射能の冷却に長期間を要するため、事前に重イオン照射による加速試験を実施し、中性子照射を行うべき条件を十分に絞り込む必要がある。

本研究の目的は、アーマー材候補である W および構造材候補である低放射化フェライト鋼について、DuET を用いて重イオン照射を行い、形成される水素同位体捕捉サイトの密度、および水素同位体-捕捉サイト間の結合エネルギー等の照射量および照射温度に対する依存性を明らかにすることである。今年度は、低放射化フェライト鋼 F82H および EUROFER97 について、まず予備実験として室温で 20 MeV の W イオンを 0.54 dpa 照射し、滞留 D 濃度の鋼種および D 曝露温度依存性を調べた。照射により明確な滞留 D 濃度の増大が見られたことから、捕捉サイト密度の照射量依存性を明らかにするため、DuET により 250℃で 6.4 MeV の Fe イオンを 0.02~12.5 dpa 照射した。6.4 MeV の Fe イオンを照射した試料については現在滞留 D 濃度を測定中であり、今回は 20 MeV W イオン照射材について実施した予備実験の結果を報告する。

2. 実験

試料には F82H および EUROFER97 の板材を用いた。まず、これらの試料に室温で 20 MeV の W イオンを 0.54 dpa 照射した。次いで、40~300℃において D₂ ガス (0.1MPa) 曝露 [2]あるいは低フラックス・低エネルギープラズマ曝露 [2]により D を導入し、その深さ方向分布を核反応法により測定した。D の導入にこれらの手法を用いたのは、スパッタリング等による表面近傍の変質を防ぐためである。

上述の実験により明確な照射効果が観察されたので、照射量依存性を調べることで D 捕捉サイト密度の飽和値を明らかにするため、F82H 試料について 6.4 MeV の Fe イオンを 0.02~12.5 dpa 照射した。200℃で D₂ ガス曝露 [2]により D を導入したのち、現在、核反応法による D 分布測定を進めている。

3. 結果および考察

20 MeV W イオンを照射した EUROFER97 中の D の深さ方向分布を、SRIM2008 プログラムで計算した損傷分布と共に図 1 に示す。なお、SRIM2008 での計算では、弾き出しエネルギーを 40 eV に設定した。

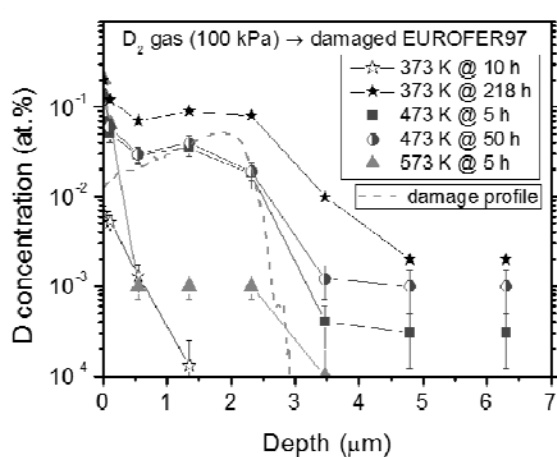


図1 室温で 20 MeV W イオンを 0.54 dpa まで照射し、そののち 100~300℃で 0.1 MPa の D₂ ガスに曝露した EUROFER97 試料中の D の深さ方向分布。

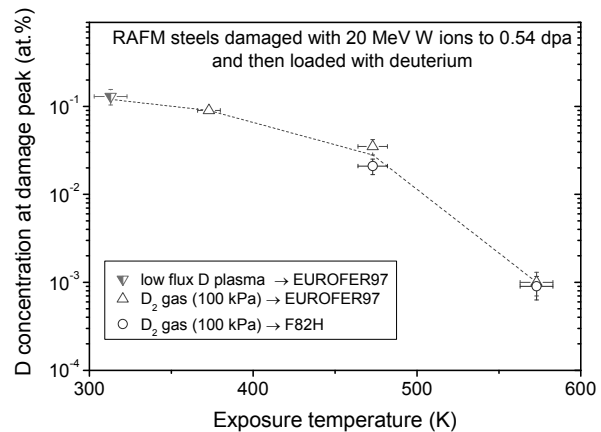


図2 損傷ピーク（深さ 1.8 μm）における D 濃度の曝露温度依存性。

深さ約 3 μm まで損傷が導入されているが、その領域で顕著に D 濃度が增大しており、照射欠陥に D が捕捉されていることを示している。100℃で D₂ ガスに 10 時間曝露した際には 1 μm 程度までしか D が浸入していないが、218 時間後には損傷領域を超えて拡散しており、D の浸入が捕捉効果の下での損傷領域中の拡散過程により律速されていることがわかる。D₂ ガスへの曝露温度が高いほど損傷領域中の D 濃度が減少していることから、照射欠陥による D の捕捉は明らかに発熱反応である。

図2は損傷ピーク（深さ 1.8 μm）における D 濃度の曝露温度依存性を示している。EUROFER97 と F82H の間で差はほとんど見られなかった。100℃以下における D 濃度は 0.1 at.%に達しているが、300℃では 2 桁減少し 1×10^{-3} at.%となっている。核融合炉ブランケットでは 1000 トン以上の構造材料が使用されるが、仮に 1×10^{-3} at.%程度のトリチウム濃度であれば滞留量は 1 kg 程度かそれ以下である。これは、ITER 真空容器中の許容トリチウム滞留量と同程度であり、受容できるレベルと考えられる。一方で、比較的溫度が低い領域でのトリチウム滞留には注意が必要である。今後、先述の 6.4 MeV Fe イオン照射試料により高温（250℃）・高照射量（12.5 dpa）での捕捉サイト密度が明らかとなる。

4. まとめ

低放射化フェライト鋼が照射損傷を受けると水素同位体の滞留量が著しく増大し、室温で 0.54 dpa 照射された場合には捕捉サイト密度が 0.1 at.%に達することがわかった。現在、今年度調製した高温・高線量照射試料について捕捉 D 濃度の測定を進めている。

参考文献

- [1] Y. Hatano et al., Nucl. Fusion, **53** (2013) 073006.
- [2] V.Kh. Alimov et al., J. Nucl. Mater., **438** (2013) S959-S962.

[口頭発表リスト]

Y. Hatano, V. Kh. Alimov, K. Noborio, K. Sugiyama, S. Kondo, T. Hinoki, "Influence of Heavy Ion Irradiation on Hydrogen Isotope Retention in First-Wall Materials for Fusion Reactors", The 4th International Symposium of Advanced Energy Science ~Principle of Zero-Emission Energy~, Sep. 30-Oct. 2, 2013, Uji, Japan. (Poster)

低放射化鋼における He の影響

木下博嗣¹, 實川資朗¹, 鈴木茂和¹ 木村晃彦², 近藤創介², 橋富興宣², 大村高正²

¹ 福島工業高等専門学校 機械工学科

² 京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 目的

経済の発展に伴うエネルギー消費の拡大から、化石燃料による発電によって二酸化炭素の放出量が増加しており、地球規模での二酸化炭素放出削減が求められている。また、二酸化炭素放出を抑制しつつ、資源の乏しい日本がエネルギーを安定供給するためには、核融合や原子力、再生可能エネルギーを中心としたエネルギー構成にする必要がある。特に核融合発電については人類全体のエネルギー構造の転換を可能とする新エネルギー技術であり、実用化に向けた研究開発が行われている。

核融合炉等のエネルギープラントに用いられる構造材料として、低放射化フェライト鋼、ODS 鋼の開発が進められている。これらの材料が炉内で中性子の照射を受けると、機械的特性劣化を生じることから、損傷による微細組織変化を明らかにする事が重要で有る。また、核変換反応による生成ヘリウムの影響についても検討する事も重要で有る。このような研究において、中性子の模擬照射として、超高压電子顕微鏡を用いた電子線照射実験が用いられている。ヘリウムが存在する時の挙動は、電子線照射前にヘリウムイオンを予注入し、電子線照射実験によって検討する事が可能で有る。本研究では低放射化フェライト鋼を供試材として、加速器を用いてヘリウムイオンを予注入し、その後超高压電子顕微鏡内において、電子線を照射しながら組織変化を in-situ で観察することを目的とした。微細組織については、照射後 200keV 透過型電子顕微鏡にて組成分析等詳細な観察を行った。

2. 実験方法

試料は、低放射化を目的に作製された Fe-Cr-Mn(W, V) 合金で、その組成を以下に示す。

Fe-12Cr-17Mn-0.3C-0.1N-1.0Ni-2.3W-1.8V

Ni の代わりとして Mn を添加して低放射化材とした。W, V を添加することで、組織の安定性を可能とした。また、Ni の添加は、引張試験における伸びを確保するために、添加した。0.2mm 厚さまで冷間圧延後、直径 3mm のディスクに打ち抜き、 6×10^{-6} Pa の真空中で 1323K、1 時間容体化处理を行った。組織はフェライト単相で有った。超高压電顕による電子線照射実験は、加速電圧 1300keV、照射温度 6783K と 773K とした。照射量は、10 dpa までとし、損傷速度は 2×10^{-3} dpa とした。ヘリウムの予注入は、室温で行い、注入量は 20 appm/dpa である。電子線照射と同時に組織観察を行う in-situ 実験を行った後は、200keV 透過型電子顕微鏡にて組成分析、組織の詳細な観察等を行った。

3. 実験結果と考察

Fig.1 は、673K で電子線照射した時の組織変化を示す。上段がヘリウムを注入していない場合で、下段がヘリウムを予注入した試料における組織で有る。どちらの場合も、照射初期から格子間原子タイプの転位ループの形成が認められ、照射量の増加に伴い、数密度が増加し、成長も認められる。

ヘリウムを注入した場合と、しない場合を比較すると、照射初期からループの数密度が明らかに異なる。すなわち、図の下段に見られるように、ヘリウム予注入試料においては、かなり高いループの数密度が認められる。それらループの数密度は、照射の増加に伴いわずかな上昇にとどまっている。ヘリウム未注入の試料では、初期のループ数密度は低い、照射に伴い明らかな増加が認められる。また、その成長も早い。

すなわち、ヘリウムの効果として、ループ核の形成を明らかに促進する事が明らかで有る。

Fig. 2 は、ヘリウムを予注入した試料における照射量とボイドの平均径および数密度の関係を示したグラフである。照射量の増加に連れてボイドのサイズはわずかに増加するが、その成長速度は遅いことが明らかである。高温での照射においては、低温照射に比較して、平均径の増加が大きい。また、数密度は、低温の方が、明らかに高くなっている。

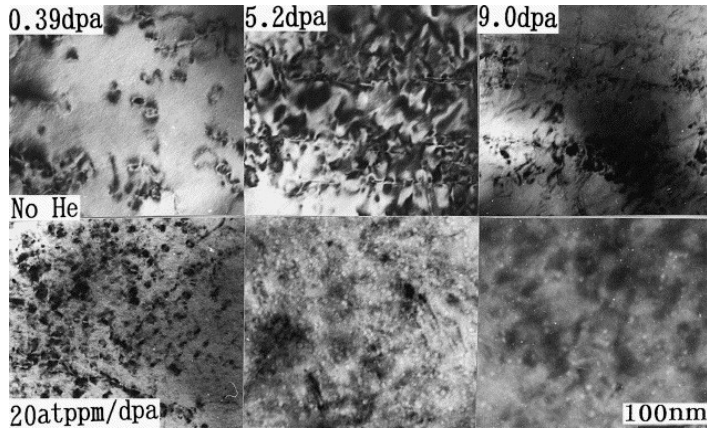


Fig. 1. Development and growth of dislocation loops and voids in alloy by irradiation at 673 K

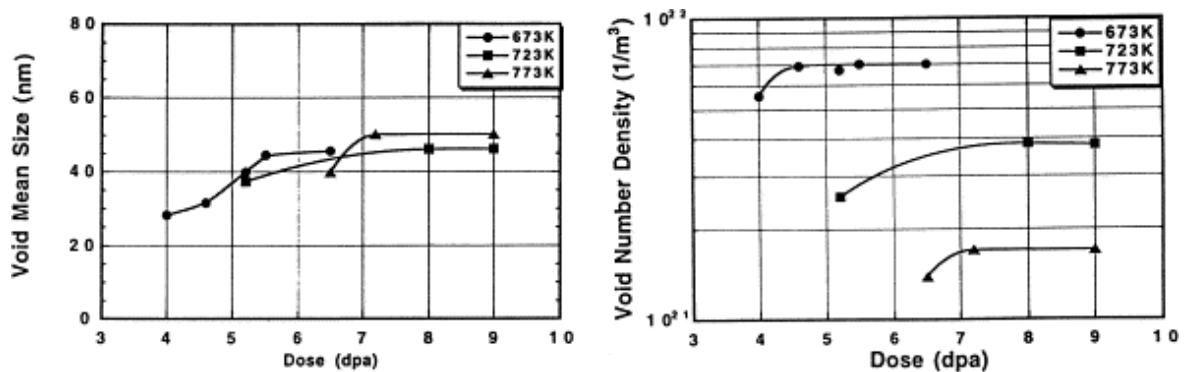


Fig. 2. Dose dependence of void mean size and void number density at

4. まとめ

低放射化 Fe-Cr-Mn(W, V) 合金を電子線照射した結果、

- ・ヘリウムを予注入した試料において、転位およびボイドの形成が促進された。
- ・ヘリウムが試料中に存在すると、ボイドの数密度が増加する。
- ・ヘリウムを予注入した試料においては、粒界での偏析量が減少する。

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

山本 靖¹，興野文人²，米津大吾¹，登尾一幸³，笠田竜太²，小西哲之²

¹ 関西大学システム理工学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 富山大学水素同位体科学研究センター

1. 緒言

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

2. 研究成果

・テストスタンドの整備

本イオンビーム発生装置の電源・制御系は、1974 年度、真空系は 1980~1984 年度に制作されたもので、今回の再稼働に向けて、数年前より、PIG 電源、減速電源、真空排気系の更新を行ってきた。

2012 年 8 月の大雨によるピット内浸水により、ピット内の真空バルブ及び真空制御用配線が冠水したことから、本年度はその復旧工事として、ピット内に設置している中継端子盤の配置の変更、制御用配線の全面更新、冠水した真空バルブの交換を行うと共に、計画していた真空制御盤の更新を行い、差動排気系を稼働させた。この結果、数秒のガス導入を行っても、差動排気チャンバー内圧力を数十 Pa 程度に維持できる構成となった。また、純水の冷却用の熱交換器についても、更新を行った。



熱交換器



真空制御盤

図 1 更新機器

・イオンビームの引き出し

主ピット以外の配線用ピット内へも若干の水の侵入があったことから、水没機器の復旧後、各配線の絶縁抵抗試験を行い、ソースプラズマ部の通電試験、別電源を用いた高圧耐圧試験、加速・減速電源の通電試験を行った。その後、10 月より、LaB6 フィラメントの活性化とアーク放電試験に入り、こ

の段階でパルスシーケンス系の不具合対策、高電位テーブル上での電位差対策としての絶縁トランス・絶縁アンプの追加を行い、若干放電時の圧力が高めではあるが、定格である 100V-100A のアーク放電を達成した。更新後のアーク電源は、定電流制御が行えることから、放電中のアーク電流は安定している。

引き続き、12 月よりはビーム引き出し試験を実施しているが、ここでは、ほぼ 1 年間真空系を停止していたことから、電極面に何らかの汚れがあるのか、減速電極と接地電極間での放電が生じこのエージングに時間を要している。図 2 は 10kV におけるビーム引き出し実験でのアーク電圧・電流特性、及び加速・減速電流を示したものである。この時点では加速電流の測定回路に問題があり、加速電流が非常に少なくなっているが、再評価では、約 200mA のイオンビームが引き出されていた。このときのビームを主真空容器ののぞき窓より撮影したものを図 3 に示す。ビーム直接発電機の実験を行っていたときに用いていた 40φ のモリブデン製ビーム整形板により、60φ で入射したビームがカットされている状況がわかる。引き出し電流に対するアーク放電量が調整されていないことから、発散の大きなビームとなっている。

この後もビーム引き出し実験を続けているが、引き出し電流が少ないにもかかわらず、電極間での放電破壊が多発しており、これに起因する電源の故障が発生したため、現在は修理と対策を行っているところである。

・試験部の検討

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

3. 今後の予定

安定稼働に向けてサージ対策、イオンビームプロファイル測定と運転パラメータの最適化などを進める計画である。また、今回の更新・近代化は、電源系を中心としたため、イオン源ソースプラズマ部の更新、効率改善などは未着手であり、今後はこれらの課題にも取り組んでいきたい。

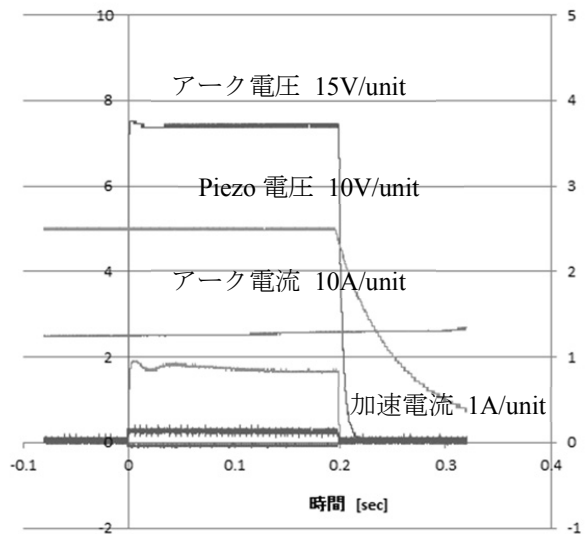


図 2 ビーム引き出し実験における電流・電圧波形

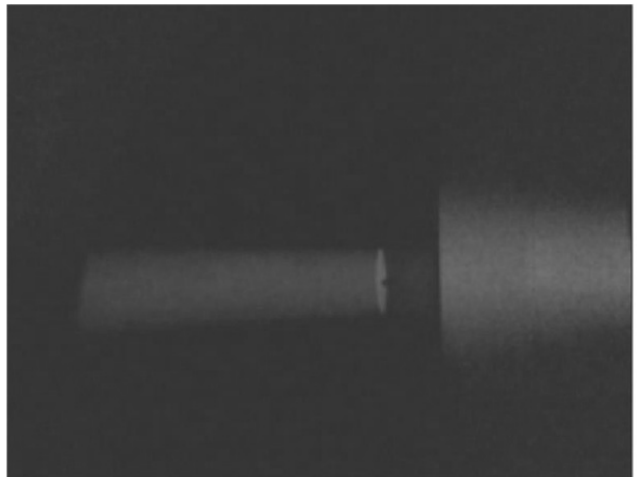


図 3 主真空容器ののぞき窓から撮影したビーム

先進タングステン合金の耐照射性機構解明に関する研究

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

¹ 東北大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

核融合炉プラズマ対向材料であるタングstenは、高温下での中性子照射による欠陥の蓄積や核変換によりボイドや照射誘起析出の形成によるボイドスウェリングや照射硬化などにより、粒内強度が粒界より大きくなることにより粒界割れの発生による粒界脆化が懸念されている。近年、加工と熱処理さらに合金添加などにより照射欠陥のシンクを導入することで照射欠陥集合体の形成を抑制できることが明らかになってきた。さらに微細な結晶粒配位により粒界の脆化を抑制出来る可能性も示唆されている。本研究では、タングstenの照射硬化挙動及び微細組織発達に及ぼす、添加元素、熱処理、初期組織等の影響を明らかにすることで、耐照射性機構の解明とその有効範囲を明らかにすること目的とする。

2. 実験方法

供試材には、pure W、W-3Re、W-5Re、W-10Re、W-26Reの5種類を使用した。いずれも Plansee 社製のものを購入して使用した。試料は、直径 3 mm の試験片に切り出して実験に用いた。

イオン照射は、京都大学エネルギー理工学研究所の有する DuET を用いて実施した。5.1 MeV の Si^{2+} イオンを用い、照射温度 750 °C にて、損傷量 1.5 dpa まで損傷速度 5.3×10^{-4} dpa/s で照射を行った。損傷量の計算は SRIM2008 を用いた。損傷量計算の結果の例を図 1 に示す。本研究において損傷量は、照射深さ 0.5 μm における損傷量と定義している。

照射後試験片は、Agilent 社製 Nanoindenter G200 を用い、CSM 法にて硬さを測定した。

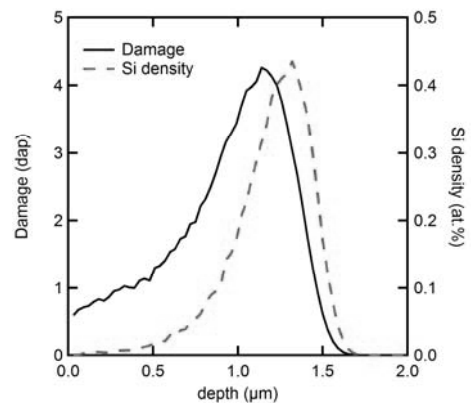


図 1. 損傷量及び Si 濃度分布

3. 結果・考察

ナノインデントを用いて試料表面からの硬さを測定する場合、十分な押し込み深さを有する試験（例えばビッカース硬さ試験）に比べて大きな硬さが測定される Indentation Size Effect (ISE) に注意しなければならない。ISE は、圧子自身が押し込まれること材料中に導入される Geometrically Necessary Dislocation (GND) による加工硬化によって説明できるというモデルが Nix, Gao らによって提案されている(以下、Nix-Gao モデル)。Kasada らは、イオン照射材に対して Nix-Gao モデルを適用することで、ISE の影響を除いたバルク相当硬さを導出する試みを進めている。本研究でも、Nix-Gao モデルを適用することにより、バルク相当硬さを導出することとした。照射前後のナノインデント硬さの結果に対し Nix-Gao モデルを適用した結果を図 2 に示す。すべての試料で照射硬化が確認され、照射領域に対応する硬さの減少が確認された。照射領域からの硬さを外挿することで、照射領域のバルク相当硬さを求め、照射後の硬さ($H_{0,irr}$)とした。照射前の硬さ($H_{0,unirr}$)を照射硬化量(ΔH)と定義し、算出した結果を Re 量についてまとめたものを図 3 に示す。図 3 より、pure-W に Re を添加していくと、5 wt.% 添加材までは照射による硬さは上昇し、それ以上の添加量では逆に照射硬化量は減少する結果が得られた。Tanno, Fukuda らの中性子照射実験による結果から、W-Re 合金中には Re の析出物が形成していることがわかっている。転位ループに加え、Re 析出物の析出挙動が照射硬化を支配していると考えられるため、今後組織観察を通して Re の影響を明らかにしていく予定である。

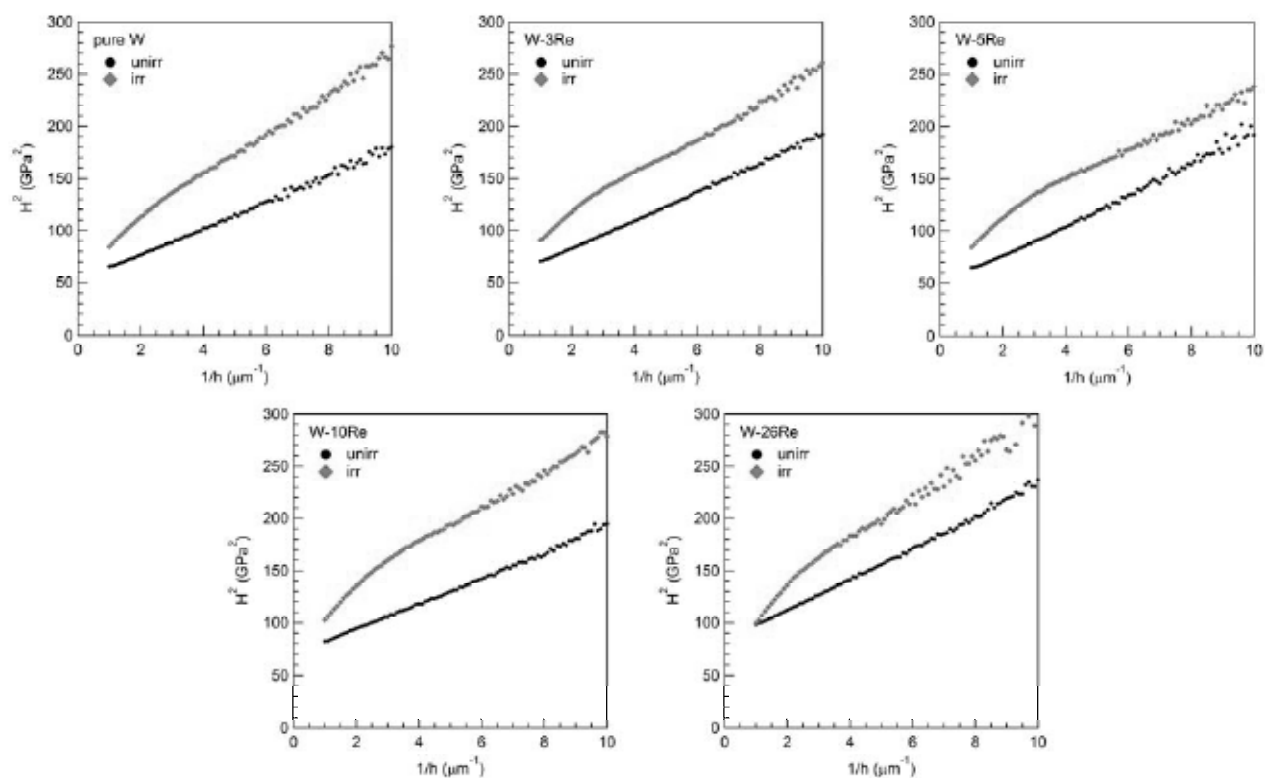


図 2. W-Re 合金のナノインデンテーション硬さへの Nix-Gao モデル適用結果

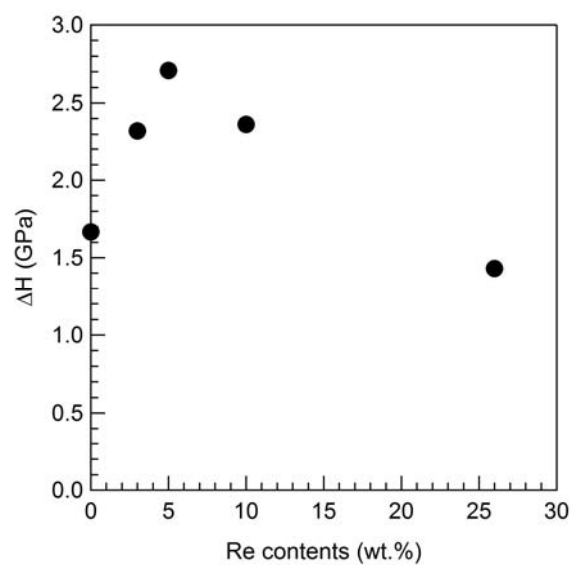


図 3. W-Re 合金における照射硬化量の Re 量依存性

4. 発表リスト

なし

Fe-Cr-Ni 合金中の照射損傷組織に及ぼす SFE の影響

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

¹ 東北大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

原子力発電は、発電時に CO₂ を排出しないゼロエミッション電源であり、地球温暖化防止に極めて有効なエネルギー源である。しかしながら、福島原発の事故を見てわかるとおり、その安全性を極めて高いレベルで担保することが求められる。原子炉で使用されるステンレス鋼は、中性子照射に曝されその機械特性が変化する。炉の健全性を担保するためには、機構論に裏付けされた機械特性変化の高精度な予測が求められている。特に鋼材中の格子欠陥挙動は損傷組織発達に大きな影響を及ぼすため、そのメカニズムの解明は必要不可欠である。

本研究では、損傷組織発達に影響する空孔集合体の形態(積層欠陥四面体とボイド)に着目し、その形態変化(積層欠陥四面体→ボイド)時の欠陥サイズが積層欠陥エネルギーによって説明可能であると考え、その相関を明らかにすることを目的としている。積層欠陥四面体は FCC 金属で観察され、Au の急冷などで観察されている。積層欠陥四面体は熱的に安定であるが、高温に加熱すると成長しその後消滅する。しかしながら、積層欠陥四面体の消滅過程は実験的にも理論的にも、ループの消滅過程に比べて不明の点が多い。粒子線照射下においても、FCC 金属で積層欠陥四面体の形成が確認されている。さらに、小島らは電子線照射下において積層欠陥四面体が空孔集合体であるボイドに形態を変化させることを実験的に示した。これは、積層欠陥四面体と空孔集合体のエネルギーヒラキによるものであると考えられるが、その因子やメカニズムについては明らかになっていない。積層欠陥四面体とボイドは、同じ空孔集合体でありながら、その応力状態から、材料中の微細組織発達に及ぼす影響は大きく異なる。積層欠陥四面体→ボイドの形態変化に及ぼす因子を明らかにすることは、材料中の組織発達過程を明らかにし、予測する上で極めて重要である。

2. 実験方法

本研究では、異なる積層欠陥エネルギーを持つ Fe-Cr-Ni 合金として、Fe-10Cr-16Ni, Fe-13Cr-14Ni, Fe-19Cr-11Ni を京都大学の有するアーク溶解炉を用いて作製した(図 1)。積層欠陥エネルギーの計算値は、それぞれ、98 mJ/m², 76 mJ/m², 29 mJ/m² である。アーク溶解にて作製した試料は、熱処理後 3 mm φ ディスクに加工し、その後の試験片とした。

各試験片は、北海道大学の有する超高压透過型電子顕微鏡を利用して、照射を行い照射欠陥を導入する。照射後試験片は京都大学エネルギー理工学研究所の有する透過型電子顕微鏡を用いて微細組織観察を実施する。小島らによって、ステンレス鋼中に形成した積層欠陥四面体がボイドに形態を変えることが観察されており、同等の条件で照射下その場観察を実施し、照射によって積層欠陥四面体が形成しうることを確認する。

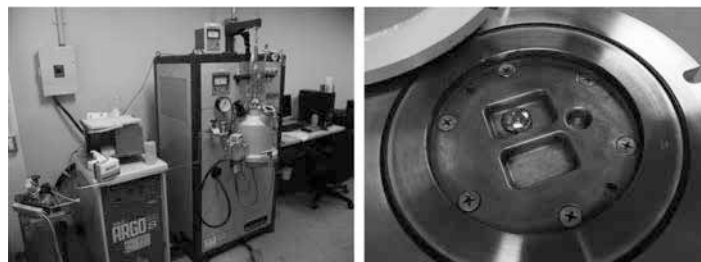


図 1. アーク溶解による試験片の作製

3. 結果・考察

加速電圧 1250 kV、電子線フラックス 4×10^{23} electrons/m² s、照射温度 573 K で電子顕微鏡内にて各試料に対して電子線照射を行った。照射後の試料は加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡を用いて照射後組織の観察を行った。照射後の微細組織を図 2 に示す。図 2(a)は Fe-10Cr-16Ni、(b)は Fe-19Cr-11Ni の透過型電子顕微鏡写真で、観察された積層欠陥四面体を矢印で示している。すべての試料において積層欠陥四面体およびボイドが観察された。小島らは、Fe-13Cr-14Ni 合金を用いて積層欠陥四面体の空孔への形態の変化を報告しているが、本研究では、積層欠陥の異なる Fe-10Cr-16Ni、Fe-19Cr-11Ni についても積層欠陥四面体が形成することを明らかにした。

今後、照射下における積層欠陥四面体の臨界サイズを明らかにし、また、その臨界サイズを支配する因子について明らかにするため、京都大学の有するイオン加速器 DuET を用いて照射温度や照射量を変化させ、積層欠陥四面体→ボイド変態の系統的に調べる計画である。

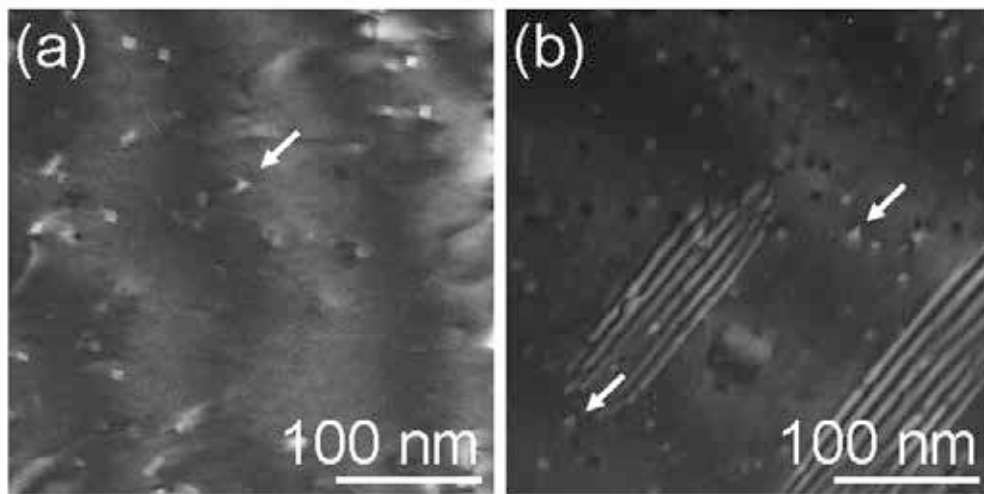


図1 SFT の TEM 像 : (a)Fe-10Cr-16Ni、(b)Fe-19Cr-11Ni

4. 本年度発表リストについて

なし

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

江里幸一郎¹，鈴木 哲¹，関 洋二¹，奥西成良²，木村晃彦²

¹(独)日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門

²京都大学・エネルギー理工学研究所

1. 緒言

核融合システムは二酸化炭素を排出しない（ゼロエミッション）エネルギーシステムである。核融合システムにおける重要な材料科学的課題の一つに、ダイバータシステム材料の開発があげられる。タングステン(W)は他材料と比較して損耗が少なく高温特性に優れていることから、核融合炉内ダイバータといったプラズマ対向機器の表面保護材(アーマ材)として有望な候補材料である。アーマ材表面は 10MW/m^2 程度の繰り返し定常高熱負荷に加え、ディスラプションや ELM 時等にはパルス高熱負荷を受け、これによる材料表面の材料の劣化・損傷は機器の寿命やプラズマ放電に大きな影響を与えることが予想されている。本研究では、原子力機構で実施した高熱負荷試験(繰り返し加熱およびパルス)後のタングステン表面の破壊挙動および強度特性を明らかにし、材料開発ならびにタングステンを用いたダイバータの設計指針を得ることを目的とする。二年目である今年度は原子力機構において実施した W ダイバータ試験体の繰り返し高熱負荷試験を模擬した熱・応力解析の結果、および断面観察結果を報告する。

2. W ダイバータ試験体への繰り返し高熱負荷試験

2.1. 繰り返し高熱負荷試験の状況

図 1 にタングステン(W)ダイバータ試験体の概要を示す。試験体には純 W モノブロック(圧延材、27.8mm 幅、26.5mm 高、12mm 奥行)5 枚が銅合金 CuCrZr 冷却管に冶金接合されているものである。W モノブロックと CuCrZr 冷却管の間には、無酸素銅の緩衝層が挿入されている。W と無酸素銅は日本タングステンによる NDB 法により接合されている。無酸素銅と CuCrZr 冷却管は中性子により蒸気圧の高い元素に核変換される金・銀などを含まない、Cu-Mn-Ni 合金によるロウ付けにより、W タイルの圧延方向を加熱面(プラズマ対向面)と垂直になるよう冶金的に接合している。冷却管には無酸素銅製のねじりテープを挿入し、熱伝達(除熱)性能を高めている。本試験体の繰り返し高熱負荷試験は原子力機構の電子ビーム照射試験装置 JEBIS を使用し、冷却管に純水(流動条件：室温、2MPa、10m/s)を供給し、強制冷却を行った。熱負荷条件は 20MW/m^2 以上の熱流束で 10 秒加熱、10 秒冷却の繰り返しを 1000 サイクル実施した結果、W タイル接合部の除熱性能の劣化は観察されなかったものの、W タイル表面は再結晶を起こし、最も高い熱負荷を受けた中心のタイルでは、熱負荷端部領域で表面変質(粗面化)していると同時に、中心に近い領域で管軸方向とほぼ平行に亀裂が発生した(H24 年度報告)。

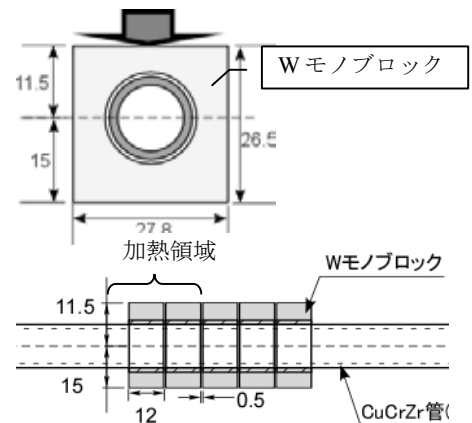


図 1 タングステン(W)ダイバータ試験体

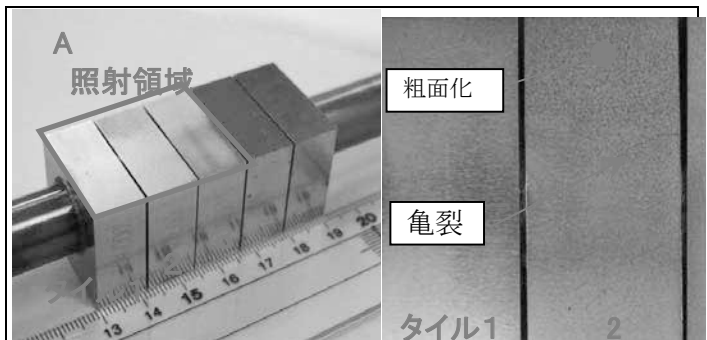


図 1：加熱試験 ($20\text{MW/m}^2 \cdot 1000$ サイクル) 後のタングステンアーマ試験体 (A：試験体全景、B：W タイル表面照射領域)

2.2. 熱・応力解析

図2に実験体系を模擬した解析モデルを用いた加熱終了時点(最高温度に到達)のタイル内温度分布を示す。図中、破線部以上の温度領域がWの再結晶温度を超える温度域で有り、加熱面側Wタイルの広範囲で再結晶温度を超えていることが分かる。冷却3サイクル目の σ_{xx} の分布を図3(A)に、Wタイル端部(Point A)におけるタイル断面内においてタイルを引き裂く方向に生じる応力値(σ_{xx})の加熱・冷却3サイクル分を図3(B)に示す。500MPaを超えるX方向(タイル横断面方向)応力がタイル端部に発生しており、発生箇所は小型試験体の亀裂発生箇所と一致している。このような繰り返し応力集中が原因となって、再結晶化したWタイルの加熱面に亀裂が生じたものと推測される。今後、再結晶化したWの機械強度や伸びの評価が必要である。

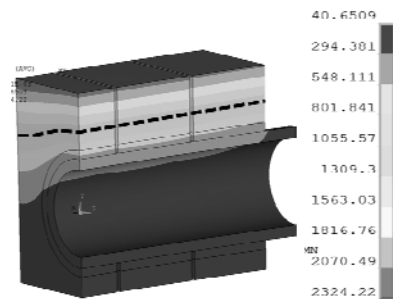


図2: 熱解析結果
(試験体内温度分布)

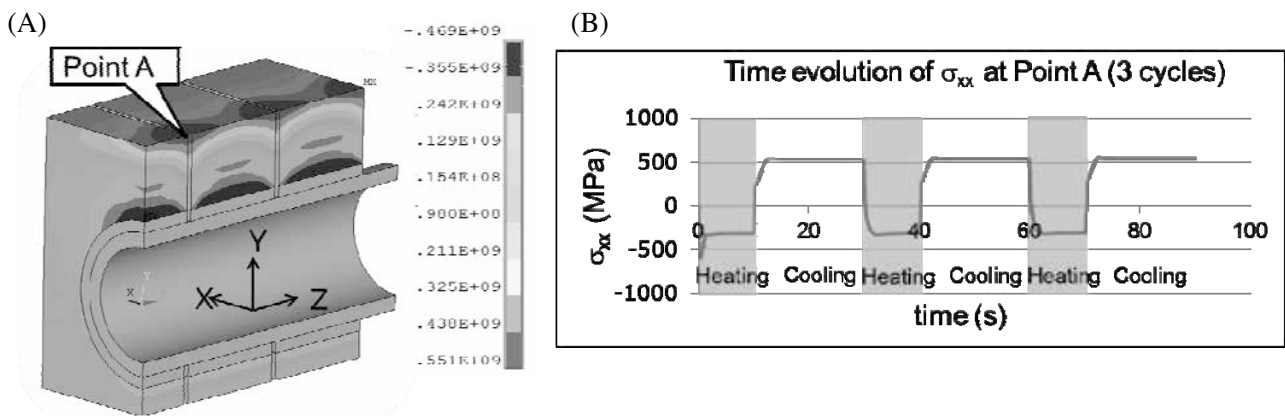


図2: 応力解析結果((A) 冷却3サイクル終了時の応力分布、(B) Point Aにおける加熱・冷却3サイクルにおけるX方向応力の時間変化)

2.3. 断面観察結果

図4に加熱試験後のWタイル断面観察結果を示す。観察は $0.25\ \mu\text{m}$ の砥粒でバフ研磨した後、腐食液を用いてエッチングを行ったものを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、組織変化が硬さに与える影響を調べるため、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて硬さを測定した。SEM観察結果は、粒径がおおよそ2段階に変化しており、加熱面に最も近い部分は粒径 $20\ \mu\text{m}$ 、最も冷却管に近い部分は粒径 $3\ \mu\text{m}$ であった。ただし、深さは冷却管までの距離が最も短いブロック中央部分で測定した値であり、中央部分から離れるほど深さは深くなる。また、それぞれの部分でのビッカース硬さは、389 HV、465 HVであり、この結果は加熱面に近い高温にさらされる部分ほど軟化していることを示す。

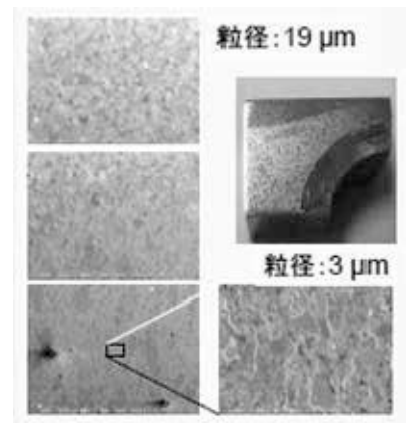


図4 断面観察と粒径

3. 結言

Wダイバータ試験体にたして、高熱負荷繰り返し加熱試験を実施し、Wタイル内の熱・応力分布を評価するとともに、加熱試験後のWタイル内の粒径などを測定した。今後、材料開発ならびにWを用いたダイバータの設計指針を得るため、さらに熱応力解析を進めるとともに、繰り返し加熱試験により再結晶化もしくは表面粗大化、亀裂発生したWの熱機械特性および強度特性の評価を進め、タングステン表面の破壊挙動の解明およびタングステン・ダイバータの設計指針を策定に取り組む。

核融合炉構造材料とその接合材の微細組織に対する 変位損傷と核変換生成ヘリウムの相乗効果

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

¹ University of California Santa Barbara

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

ゼロエミッション社会のエネルギー源の要となる核融合炉の実現に向け、その過酷な使用環境に耐え得る構成材料の開発が急務となっている。特に構造材料中では、高エネルギー中性子による核変換によって大量の He 原子が生成し、結晶粒界へのバブル状析出やボイド形成の促進によって、材料破壊靱性の著しい低下やスウェリングが引き起こされ、材料寿命を左右する一因となっている。材料中の He の挙動は、He 生成量・生成速度、照射損傷量、損傷速度、He 対損傷量比、照射温度などの照射環境条件や材料の微細組織に依存して複雑に変化し、その依存性は、未だ十分に解明されていない。設計条件はもとより、位置、時間によって大きく変化する実際の照射環境における材料中の He 挙動の予測には、系統的に変化させた条件下の He 挙動を実験的に把握し、それらの結果を包括的に記述できる予測モデルを開発することが必要不可欠である。そこで、DuET 装置を利用した Fe-He イオン同時照射実験により、広範な変位損傷及び He 注入条件下でのフェライト系構造材料中の組織変化を明らかにすることが、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 と酸化物分散強化鋼 MA957 と 14YWT 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 及び 650°C (分散強化鋼のみ) にて実施した。各イオンにより、フェライト系材料中に、約 1.5 μm と 1.1 μm のそれぞれにピークを持つ変位損傷分布と He 注入量分布が得られる。そこで、照射後の試料から、FIB 加工により、深さ 0~2 μm 領域に渡るサンプルを切り出して、透過型電子顕微鏡観察を行い、その深さ方向に 100nm 間隔で区切った領域毎に、キャビティ組織の定量評価を行った。各 100nm 領域での損傷と He 量は、SRIM2008 計算に基づいて評価を行った。図 1 に、本実験における観察領域での変位損傷(dpa)と He 濃度条件マップを示す。図には、核融合炉第一壁条件における典型的な条件 (10~20appm/dpa) や原子炉照射 (HFIR, ATR) やスポレーション装置を利用した高エネルギープロトン照射 (STIP) の照射条件も併せて示した。図が示すように、DuET 照射では、イオン照射に特有な損傷量、He 量の深さ分布を積極的に活用することにより、核融合炉相当の He/損傷比条件を含む非常に広範囲の照射条件での材料挙動を調べる事が可能である。その点での DuET 照射の優位性は際立っている。また、観察された領域での損傷速度は、平均 $8 \times 10^{-4} \text{dps/s}$ であり、これは図に示した他の照射方法に比べると、約 3 桁以上の高い損傷速度となっている。短時間で高い損傷量条件が達成されるという利点がある一方で、損傷速度効果にも注意が必要である。

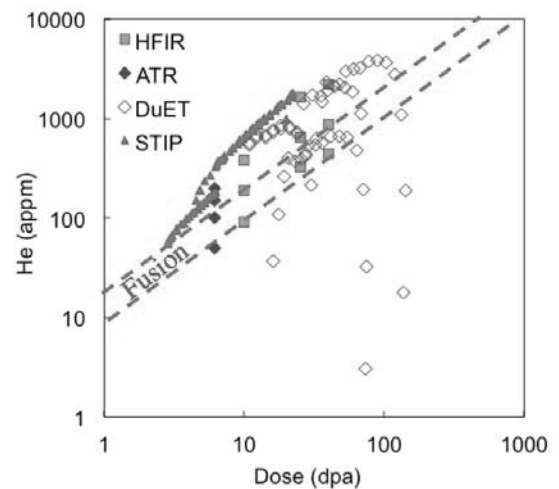


図 1 各種照射実験におけるヘリウム
注入量と損傷量条件の比較

3. 実験結果

図 2 (a) に 500°C 照射後の F82H 中のキャビティ組織の 1 例を示す。上下の写真の観察深さでの損傷/He 条件は、それぞれ 25 dpa/1150 appm、52 dpa/2060 appm であり、また、各深さでのキャビティ平均径、数密度および、スウェリング量を表す体積率 f_v は、それぞれ、2.9nm、 $3.6 \times 10^{22}/\text{m}^3$ 、

0.067%、及び、5.3nm、 $2.6 \times 10^{22}/\text{m}^3$ 、0.44%と評価された。損傷量と He 量の増加に従ってキャビティサイズと体積率の増加がはっきりと観察された。特に高損傷、高 He 条件の組織では、4nm を超えるサイズのキャビティ数の増加が際立って観察された。図 2 (b) に、キャビティサイズ分布の例を、同程度の損傷量 45dpa で、He/損傷比=15 及び 47 の場合の比較として示した。低 He 量のケースに示されるように典型的には、4nm 程度を境に、2~3nm と 5nm 程度のそれぞれにピークを持つ 2 つの分布が観察され、大きなサイズ側の分布は損傷量、He 量が増加するにつれてより高い数密度で観察された。オーステナイト鋼についての過去の研究で明らかにされたように、ヘリウム原子の集積によって発生したキャビティは、表面張力や照射下の過剰な空孔流入との釣り合いを保持しながらヘリウム量の増加に従って安定に成長するバブルから、ある臨界ヘリウム量と臨界サイズを境に、過剰空孔の流入のみで不安定に成長するボイドに遷移する。上記の 2 ピークがそれぞれバブルとボイドの分布に相当するものと考えられる。その境界は、写真観察のみでは決定できないが、4nm と仮定してそれぞれの部分の平均サイズと数密度を調べると、バブルの数密度は照射量とともに一旦増加した後、ボイドの数密度の増加が始まるとともに、減少する。バブルの平均サイズは、2nm 程度で一定に推移するが、ボイドは 4nm 程度から照射量とともにほぼ直線的に増加する傾向が観察された。このボイドへの遷移とその成長は、キャビティ体積率 f_v の急激な立ち上がりと共に続く直線的増加として観察される。観察条件を 7 段階の He/損傷比によって分け、それぞれに f_v の損傷量(dpa)依存性を解析すると、He/損傷比が高いほど、その立ち上がりの損傷量が小さくなることが見いだされた。そこで、He/損傷比効果の補正を入れた新しい照射量パラメータ Φ (dpa, He) を導入した結果、図 2(c) に示すように、 f_v に対する損傷量と He 量の効果が包括的に記述され、ボイドによる f_v のトレンドが単一曲線で表されることを見いだした。

低放射化フェライト鋼では約 0.5%に達するスウェリングが観察された一方で、酸化物分散強化鋼では、1.3nm 程度のバブルによる 0.05%の体積率に留まり、nm サイズの酸化物粒子が He を捕獲し、多数の微小なバブルに留める事で、ボイド発生-スウェリングが抑制される事も明らかになった。

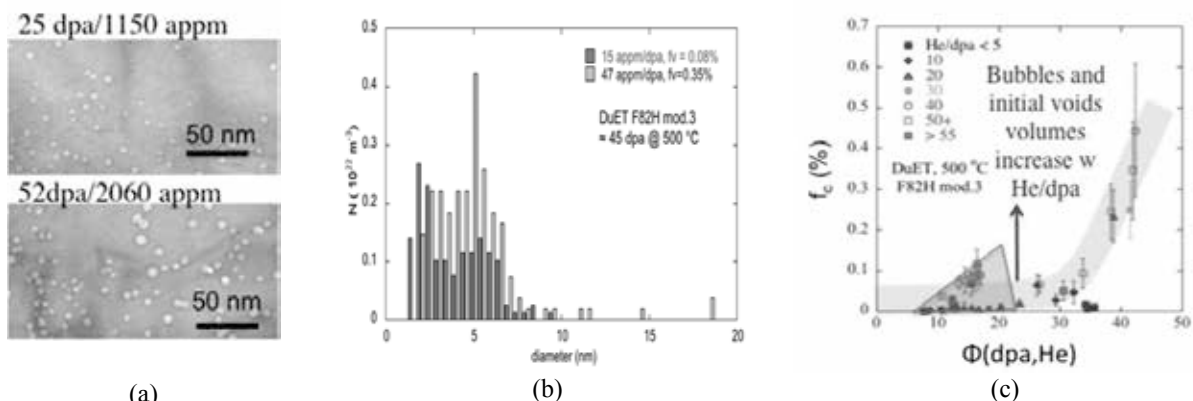


図 2 F82H 中の(a)損傷/He 量が 25dpa/1150appm と 52dpa/2060appm となる深さ位置におけるキャビティ組織の比較、(b)損傷量 45dpa で He/損傷比が 15appm/dpa と 47appm/dpa の場合のキャビティサイズ分布の比較と、(c) スウェリング量 f_v の 包括的照射量パラメータ Φ による統合曲線

4. 発表記録

[投稿論文]

T. Yamamoto, Y. Wu, G.R. Odette, K. Yabuuchi, S. Kondo, A. Kimura, "A Dual Ion Irradiation Study of Helium-DPA Interactions on Cavity Evolution in Tempered Martensitic Steels and Nanostructured Ferritic Alloys" J. Nucl. Mater. (2014) in print

[口頭発表]

(招待講演) T. Yamamoto, G. R. Odette, Y. Wu, D. Edwards, R.J. Kurtz, H.J. Jung, S. Kondo, K. Yabuuchi, A. Kimura, "In-Situ He Injection and Dual Ion Irradiation Studies of Reduced Activation Tempered Martensitic Steels and Nanostructured Ferritic Alloys," 16th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-16), Beijing, China, 10/20-26/2013.

イオン照射による圧力容器鋼の照射脆化

九州大学 渡辺英雄, 大西隆敬 京都大学 木村晃彦

研究目的

原子炉構造材である圧力容器鋼は、原子炉の高経年化に伴い、中性子照射による照射脆化が懸念されている。圧力容器鋼の照射硬化型脆化メカニズムとしては、1)Cu 析出物が原因によるもの。2)マトリクス欠陥によるもの。この2つの脆化メカニズムが提案されている。特にマトリクス欠陥の形成に伴う照射脆化のメカニズムを解明するためには、照射欠陥集合体(格子間原子型(I)、空孔型(V)転位ループ)の形成挙動を明らかにすることが必要である。照射欠陥の形成には、添加されている様々な溶質原子が大きく関与していると考えられており、特に Cu は重要な元素である。そこで、本研究では、IVAR プログラムで使用された Cu 含有量の異なる3種類の圧力容器鋼及びこのモデル合金に鉄イオン照射を行い、それらの硬度変化からマトリクス欠陥の形成メカニズムを検討する。

研究方法

表1に実験に用いた試料の化学組成を示す。Cuの含有量が異なるA533B(LG材、LH材、LI材)を用いて実験した。重イオン照射実験(照射量依存性、温度依存性)には九州大学応用力学研究所設置のHVEE社製タンデム型加速器を使用し、2.4MeVの Fe^{2+} イオンを用いた。照射温度は室温・290℃・320℃・350℃、照射量は0.01、0.1、0.3、0.5、1.0dpaとした。重イオン照射実験(フラックス依存性)には京都大学エネルギー理工学研究所の照射施設DuETを使用し、6.8MeVの Fe^{3+} イオンを用いた。照射温度は290℃、照射強度は $8.6 \times 10^{10} \text{ions/cm}^2 \text{s}$ 、 $2.56 \times 10^{11} \text{ions/cm}^2 \text{s}$ 、 $2.48 \times 10^{12} \text{ions/cm}^2 \text{s}$ 、照射量は1.0dpaとした。硬度測定には、九州大学応用力学研究所設置の超押し込み硬さ試験機(株)ELIONIX社製ENT-1100と京都大学エネルギー理工学研究所設置のNanoIndenter G200 (Agilent Technologies)を用いて、照射済みの同一試料A533B(LG材)でのナノインデンテーション硬さ H_{IT} を算出し比較を行った。

表1 試料の化学組成 (wt.%)

種類	ID	Cu	Ni	Mn	Mo	P	C	Si	S
A533B	LG	0	0.74	1.37	0.55	0.005	0.16	0.22	<0.015
	LH	0.11	0.74	1.39	0.55	0.005	0.16	0.24	<0.015
	LI	0.2	0.74	1.37	0.55	0.005	0.16	0.24	<0.015

実験結果及び考察

図1に1dpa照射後のビッカース硬度の照射温度依存性の変化を示す。290℃照射では顕著なCu濃度依存性を示すが、350℃ではCu含有量の違いによる硬度上昇の差があまりみられなかった。また、290℃と比べ350℃では硬度上昇が抑制された。これらの結果から、照射による硬度の上昇の原因は、銅を主体とする溶質原子クラスター並びに格子間原子型の転位ループであるが、350℃付近では、銅濃度依存性が顕著でない。図2に超高压電子顕微鏡を用いたその場観察の結果を示す。写真中の時間は電子線による照射時間を示している。照射温度の上昇により、格子間原子型転位ループの核形成・成長が照射初期から起こり、飽和転位数密度の低下とループの粗大化が同時に観察された。また、転位ループの成長は転位近傍で特に顕著である。図3に290℃で重イオン照射した試

料での硬さ変化の照射量依存性を対数で表示した図を示す。照射極初期には傾きが 0.9 程度であるが照射が進行するに従い小さな値を示す様になる。図 4 に 1dpa 照射試料の銅元素マッピング像を示す。詳細な観察には、高精度の電子顕微鏡による内部組織の観察が不可欠であり、モデル合金を作製して詳細な検討を平成 26 年度以降に実施予定である。

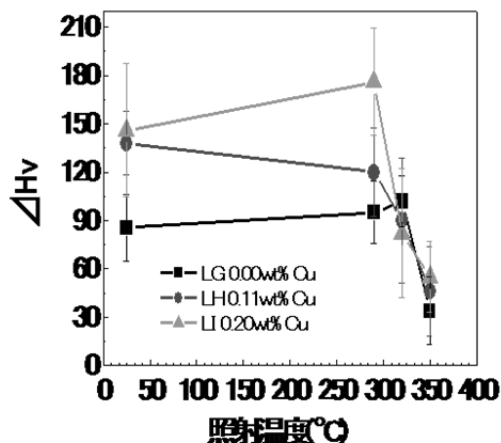


図1 硬さの照射温度依存性(1.0dpa 照射)

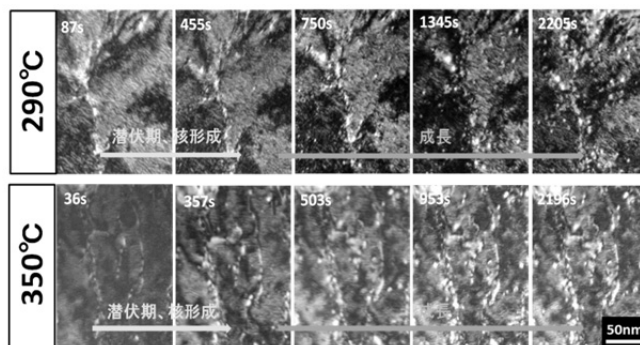


図2 その場観察結果(LI材, 290℃、350℃照射)

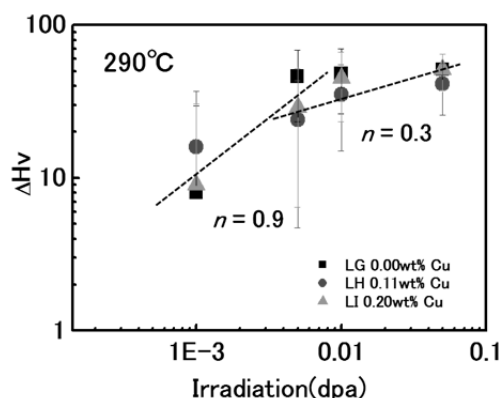


図3 低照射量領域における硬度変化

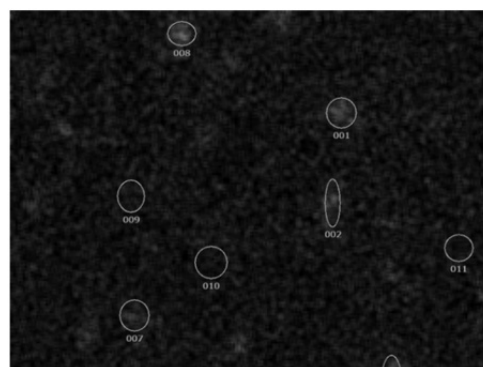


図4 電子顕微鏡による銅クラスターマッピング(LI材)

成果発表(国内及び国際会議)

- 1) 日本金属学会 平成 25 年春季大会 「压力容器鋼における照射欠陥挙動の Cu 濃度依存性(3)」荒瀬史朗他
- 2) ICFRM16 北京、平成 25 年 11 月 “Effects of Cu on radiation induced hardening of A533B under irradiation” H. Watanabe, S. Arase, N. Yoshida, Y. Kamada, T. Yamamoto, G. R. Odette (学術論文；第一著者のみ)
- 3) “Effects of Mn Addition on Dislocation Loop Formation un A533B and Model Alloys” Watanabe, H., Masaki, S., Masubuchi, A., Yoshida, N., Dohi, K., Journal of Nuclear Materials 439(2013) 268.
- 4) “Effects of Stress on Radiation Induced Hardening of Fe-Mn Model Alloys” Watanabe, H., Hiragane, A., Shin, S., Yoshida, N., Kamada, Y., Journal of Nuclear Materials 442(2013) 776

先進原子力材料としてのニッケル基粒子分散強化合金、および析出強化合金の開発とその組織に及ぼす照射影響評価

大野直子¹, 鶴飼重治¹, 近藤創介², 橋富興宜², 木村晃彦

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. 背景・目的

原子力発電は二酸化炭素を排出しない（ゼロエミッション）基盤エネルギーとして重要であり、安全性が高い原子炉の開発は必要不可欠である。高い安全性且つ高効率を目指す第四世代原子炉(Gen. IV)の一つに高温ガス炉があり、炉心部の材料としてNi基合金の適用が検討されている。Ni基合金はFe基合金に比べ優れた高温クリープ強度を有する一方で、原子炉材料として使用するにあたっては核変換Heによる脆化の克服が最大の課題である。そのため我々は耐He脆化を狙ったNi基酸化物分散強化(ODS)合金の開発研究を行っている。本研究は、耐He脆化を狙ったNi基ODS合金についてFe/Heイオン同時照射を行い、Ni基合金に対するODSの耐照射特性を評価した。

2. 実験方法

PM1000相当の組成(Ni-0.3Al-20Cr-3Fe-0.5Ti-0.6Y₂O₃)をもつNi基ODS合金を供試材とし、京都大学エネルギー理工学研究所のDuET施設を利用してFe/Heイオン同時照射を行った。照射条件を表1に示す。照射後の特性変化は深さ方向の断面TEM観察により評価した。

表1 Fe/Heイオン照射条件

温度(°C)	損傷速度(dpa/s)	最大損傷量(@1.45μm)	He注入量(appm)
600	1.91×10^{-3}	101	730
750	2.68×10^{-3}	48.2	1790

3. 結果・考察

非照射・照射後の酸化物粒子のサイズ分布をそれぞれ図1に示す。図1から、損傷量に関わらず、600°C、750°Cいずれの場合も照射された試料の酸化物粒子サイズが微細側へシフトしていることが分

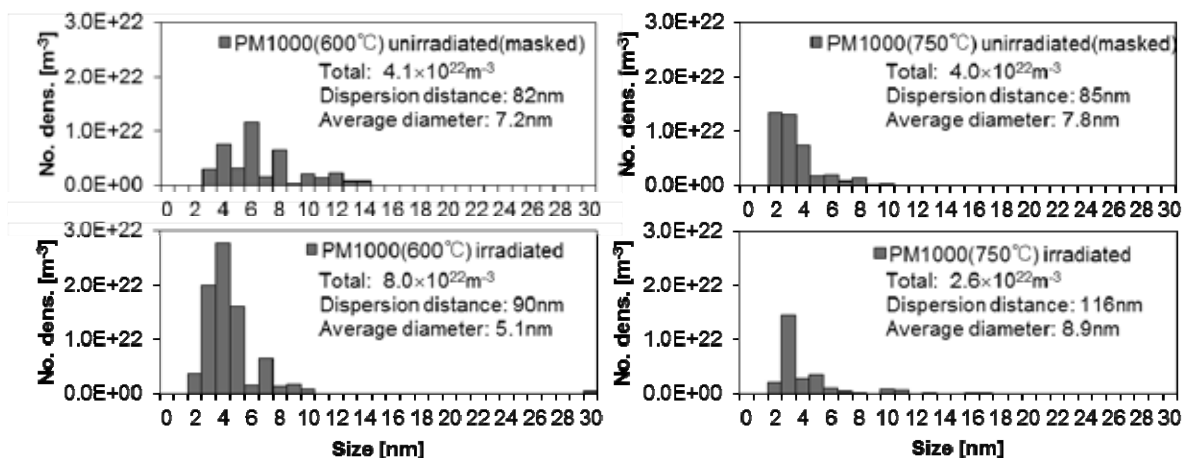


図1 照射後酸化物粒子サイズ分布(600°C照射は照射表面より深さ約1.4μm(99.7dpa), 750°C照射は約1.2μm(38.5dpa)でそれぞれ解析)

かる。照射された試料のほうが粒子分散間隔は大きくなっていることから、照射によって酸化物粒子の分解が生じたと考えられる。損傷量と酸化物粒子の分散間隔は対応していないため、定量的な考察は難しく更なる実験を要する。しかし分解が起きたとしても、約100dpa(600℃)の照射後でも微細な酸化物粒子が緻密に分散していることは明らかである。

図2はアンダーフォーカスで撮影した照射後試験片の断面TEM像で、白く光る部分はキャビティである。600℃照射では全体的に微細なキャビティが緻密且つ均一に分散していることがわかる。750℃ではキャビティが成長した部分(黒矢印)と殆ど成長していない部分(白矢印)が存在し、600℃の場合よりもキャビティの密度が低くなったことが写真からも分かる。いずれの試料においても粒界へのキャビティの偏析は見られない。スウェリングはそれぞれ1%よりも小さく抑えられた。高倍のTEM像を図3に示す。図3から、キャビティが結晶粒内に分散した酸化物粒子と母相の界面に主に分布していることが分かる(矢印)。これは酸化物粒子がHe原子や空孔の強いシンクとなったためであると考えられる。

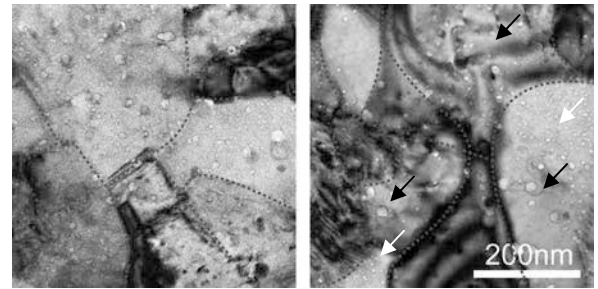


図2 照射後試験片の断面TEM像(左: 600℃, 右: 750℃, いずれも照射表面より約1.0~1.4μm, 写真上側が照射表面側) 点線は粒界

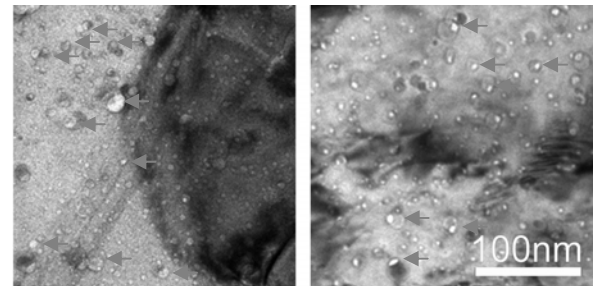


図3 照射後試験片の断面TEM像(左: 600℃, 右: 750℃, いずれも照射表面より約1.2~1.4μm)

4. 結論

Ni基ODS合金について、本研究により以下のことが明らかとなった。

- 酸化物粒子は100dpaの照射後でも微細且つ緻密にマトリクス中に分散している。
- 600℃~750℃において、He環境下で優れた耐スウェリング特性を有する。
- 750℃程度の高温でも粒界へのキャビティ偏析が抑制される。これは結晶粒内に微細かつ緻密に分散された酸化物粒子とマトリクスとの界面にキャビティが固定されるためである。このことはNi基合金で課題となっている粒界脆化を抑制できる可能性を示唆している。

5. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

1. 大野 直子, 鵜飼 重治, 林 重成, 木村 晃彦, 近藤 創介, 橋富 興宜, 大村 高正, “Ni基ODS合金のイオン照射影響評価”, 日本金属学会2013年秋期講演大会, 2013年9月19日, 金沢大学.
2. 大野直子, 鵜飼重治, 木村晃彦, 近藤創介, 橋富興宜, “Ni基ODS合金のイオン照射影響評価”, H25年度東北大学金属材料研究所ワークショップ~より安全な原子力技術、核融合技術に向けての材料研究の展開~, 2013年11月7日, 東北大学(ポスター).
3. N. Oono, S. Ukai, “Nano-structure evolution in Ni-base ODS alloys by simulated dual Fe/He ions irradiation”, 2nd Hokkaido University - Seoul National University workshop, 2013/12/12, Seoul National University.

内部電流系トーラスプラズマにおけるヘリカル構造の研究と ヘリカル系プラズマ研究へのインパクト

政宗貞男¹, 三瓶明希夫¹, 比村治彦¹, 水内 亨², 岡田浩之², 山本 聡²

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

1. 目的

高ベータ内部電流系トーラスプラズマとしての逆磁場ピンチ (RFP) では、軸対称な磁場境界条件のもとで「ヘリカル磁気軸をもつ RFP 配位への自己組織化」とその輸送特性が注目を集めている。軸対称境界条件のもとでのヘリカル軸構造への自訴組織化は従来の「Taylor 緩和」の枠組みを超える高次緩和現象であり、同時に「電子輸送障壁」の形成も報告されている。この高次緩和は RFP 装置に共通の現象であり、現象を記述するための無次元パラメータの探索・モデル化が進められている。ヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置 (H-J) に代表されるヘリカル系プラズマでは、強い外部電流のために構造形成は局所性をもつ傾向がある。本研究では電流駆動 MHD 不安定性が引き金となって軸対称境界の系でヘリカル軸構造が自己形成される内部電流系トーラス (RFP) と、磁氣的境界条件がヘリカル軸構造をもち、局所的構造形成に圧力駆動 MHD 不安定性が主要な役割を果たす外部電流系 (H-J) 高温プラズマにおける遷移現象の理解を深めることにより、高温プラズマ物理に対する学術的貢献を目指す。RFP の構造形成過程に対する電流駆動不安定性の役割の解明のためにはプラズマパラメータの計測とヘリカル軸プラズマを対象に開発された解析ツールが必要である。エネルギー理工学研究所の H-J グループとの共同研究により、ヘリカル軸高温プラズマに対する内部電流系、外部電流系両者の立場からの相互の理解を深める効果が期待できる。

2. 方法

本共同研究では内部電流系トーラス高温プラズマとして京都工芸繊維大学の低アスペクト比 RFP 実験装置 RELAX を使用する。RELAX においてはこれまで、①磁場反転の浅い (表面トロイダル磁場の弱い) 放電領域においてヘリカル磁気軸をもつ RFP 配位への自己組織化が発生しやすいこと、②自己組織化したヘリカル構造は、自己組織化前の軸対称平衡磁場配位において最も不安定な内部共鳴抵抗 MHD 不安定性の構造と一致すること、③ヘリカル構造の持続時間が磁場反転の深さ (したがってヘリカルけりかる構造のトロイダルモード数) に依存し、浅い反転で持続時間が長くなること、を見出している。

一方で、浅い反転の領域においては、長時間フラットトップ放電の実現という意味において放電条件の最適化がまだ不十分であり、特に低密度・大電流での RFP 放電を実現することが必要である。図1に、RELAX の $I_p \sim 50$ kA および ~ 100 kA RFP 放電におけるポロイダル磁束消費の違いを示す。両者の放電に対して、50 kA 到達時、100 kA 到達時、および放電終了時まで消費したポロイダル磁束を、到達最大電流値に対してそれぞれプロットした図で

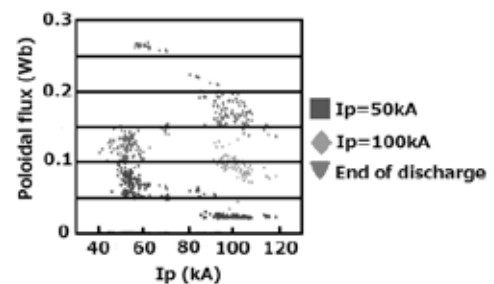


図 1. RELAX で観測される QSH への遷移. $m/n=1/4$ が主要モード.

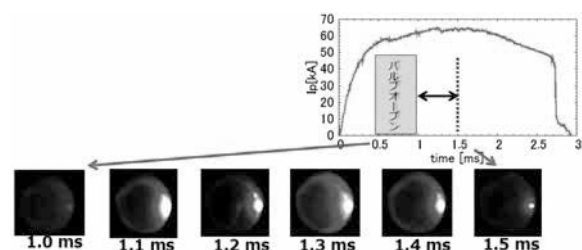


図 2. RELAX へのガスパフ。電磁弁は 0.5-1.0 ms の間オープン。下はガス入射ポートを中性水素ラインで観測した写真。注入ガスがポート付近で電離され、約 0.5 ms でほぼ電離し終えている。

ある。RELAXの鉄心の飽和磁束が $\sim 0.2 \text{ V Wb}$ なので、 $I_p \sim 100 \text{ kA}$ の長時間放電を長時間維持する（フラットトップフェーズを長く維持する）ためには、電流を速く立ち上げて、 $I_p \sim 100 \text{ kA}$ を確立するまでのポロイダル磁束消費を節約することが重要である。

RELAXでは低密度での電流立ち上げ後、ガスパフによるフラットトップフェーズの密度制御を行うために、電磁バルブによる高速ガスパフ実験を行った。図2に入射ガスの電離が進行する様子を示す。ガスバルブオープン後、 0.5 ms で真空容器表面に到達したガスは、バルブオープンの時間幅とほぼ同じ時間ですべて電離されること、電離が進行するのは入射ポート付近のトロイダル方向、ポロイダル方向ともに局在化された領域であることもわかる。

図3はフォトダイオードで測定した可視～紫外領域の制動放射（IPD）および赤外領域の制動放射（I1062）の時間発展である。水素原子換算でプラズマ粒子数 6×10^{18} 個に対して25%および75%に相当するガス粒子を入射した場合である。より波長が短い領域の制動放射はガス入射に伴って減少しているのに対して、赤外領域の光は増加している。発光の変化量は入射ガス量が多いほど大きい。入射ガスの電離に伴う電子温度の低下がこの違いの原因である可能性がある。現在詳細な解析を進めている。

軸対称RFP配位においても、低アスペクト比RFPプラズマ性能改善とその実験的確認を進めている。RELAXでは真空容器が抵抗壁となっているので、放電時間が $\sim 2 \text{ ms}$ を超えるとRWMが成長しはじめる。真空容器外側にサドルコイルアレイを取り付けて、もったも成長率の大きい単一RWM ($m/n=1/2$) のフィードバック制御を行った結果、放電時間がポロイダル磁束消費で決まる領域に入った。

このような制御を行った状態で、Nd:YAGレーザー散乱によるプラズマ中心の電子圧力を測定し、中心電子ベータ値として、 I_p/N に対する依存性を調べた結果を図3に示す。 N は線密度であり、従って I_p/N はプラズマ電流を担う電子のドリフト速度に対応するパラメータである。中心電子ベータ値は、RFPの場合中心電子圧力と周辺ポロイダル磁場磁気圧の比で定義され、トロイダル磁場が弱いので、その値は全ベータ値に近い。電子ベータは最大 15 % 程度に達しており、 I_p/N の増加とともに低下しているが、フィードバック制御、ガスパフ等で改善できる可能性がある。ブートストラップ電流が検証可能な領域に入りつつあるので、複合プローブの整備を進めている。

3. 本年度発表リスト

- [1] S. Masamune et al., 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), Makuhari Messe, Chiba, 2013/07/14-19, D1-1-O3 ; H. Tanaka, 同 D1-PTu-07 ; A. Sanpei, 同 D1-PTu-08 ; K. Nishimura, 同 D1-PTu-09 ; R. Ueba, 同 D1-PTu-10.
- [2] S. Masamune for the RELAX team, "MHD mode dynamics associated with helical RFP state in RELAX" (招待講演) Joint 19th ISHW and 16th IEA-RFP workshop, Padova, Italy, 2013/9/16-9/20, IS3.

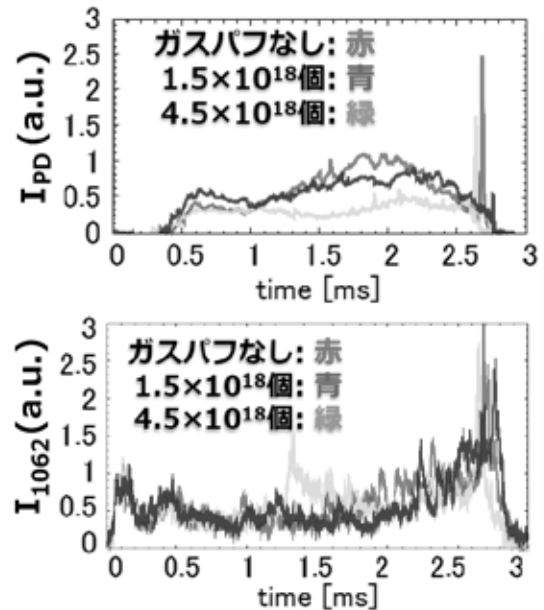


図 3. ガスパフによる聖堂放射（IPD）および赤外領域制動放射（I1062）の時間変化。

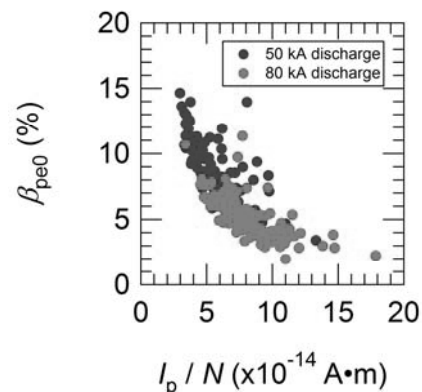


図 3. トムソン散乱による中心電子温度とSXR吸収法による平均電子温度のプラズマ電流に対する依存性。

バイオリファイナリーのための超高感度 NMR による リグニンの構造解析

渡辺隆司^{1,3}, 西村裕志^{1,3}, 田頭英朗², 岡村英保^{2,3}, 中村嘉利⁴, 中村正治^{3,5}, 高谷 光^{3,5},
岸本崇生⁶, 片平正人^{2,3}

¹ 京都大学生存圏研究所,

² 京都大学エネルギー理工学研究所, ³ JST CREST,

⁴ 徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部,

⁵ 京都大学化学研究所, ⁶ 富山県立大学・工学部

1. 研究概要

樹木に代表される木質バイオマスは、地球上に最も多く蓄積されている有機資源である。これを有効に変換、利用して、化成品をはじめとした有用物質やバイオエネルギーを生産することは、環境調和型の持続可能な社会の実現に貢献すると期待される。

植物細胞壁は、主にセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンによって構成されていて、互いに多様な結合で三次元の高分子を形成している。この高分子ネットワークの結合構造を正確に把握することは植物バイオマスの戦略的な変換、利用につながる。木材成分は分子量分布をもった高分子であり、多様な結合構造が存在するため、分析と定量評価が難しい。核磁気共鳴法(NMR)は、木材細胞壁内部の結合構造を分子レベルで包括的に分析することができる強力な分光法であり、我々は NMR 法を中心に木質バイオマスの変換反応過程における構成成分の変化を評価する手法の開発を進めている。リグニンは三次元網目構造を持つ芳香族の高分子であり、様々な化成品の原料となる芳香環を持つため化学原料として有望である。リグニンは木質を外部から保護する役割を持つが、ヘミセルロースと強固に結合しているため分離が困難であり、変換利用の際に障壁となっている。そのため、リグニンとヘミセルロースの結合構造(lignin-carbohydrate complex: LCC)を明らかにすることは適切な分離系を構築する際の指標となる。モデル化合物を用いた先行研究によりリグニンはエーテル結合やエステル結合を介して多糖と結合していることが示されているが、天然の木材内部での結合構造の完全な証明には至っていない。天然のリグニンと多糖の結合構造に関する先行研究では、NMR 測定により HSQC スペクトル上での相関シグナルの観測により、リグニンは β -O-4 結合内部の α 位で、糖とエーテル結合をとる可能性が示唆されている。本研究では、HMBC スペクトルや HSQC-TOCSY スペクトル等の遠隔相関二次元 NMR 測定を行い LCC の直接結合、および 2-4 結合離れた C-H 相関を観測することで、リグニンと多糖の結合構造を直接的に明らかにすることを目的とした。

2. 結果と考察

アカマツを粗粉碎しエタノール-ベンゼン(1:2)抽出により脂質を取り除いた。次に酢酸カリウムを用いて脱ペクチンを行った。微粉碎後、80%1-4 ジオキサンを用いて抽出し残渣を回収した。残渣に対して DMSO 抽出を行うことで Björkman LCC 画分を得た。得られた Björkman LCC 画分から陰イオン交換カラムクロマトグラフィーにより中性画分を得、糖分解酵素を 24 時間反応させ、多糖の結合を

切断した。次に、遊離した多糖を LCC との疎水性の差を利用し疎水性吸着ゲル濾過カラムを用いて、親水性の強い糖成分に富む画分と疎水性の強いリグニン成分に富む画分を分離し 50%1-4 ジオキサンで抽出し、回収した。回収した LCC 画分は糖と結合したリグニンではあるものの、リグニンの分子量は様々である。そこで、HPLC を用いて疎水性相互作用およびゲル濾過クロマトグラフィーにより LCC 濃縮画分を得た。得られた LCC 濃縮画分について各種 NMR 測定を行った。

各種 NMR 測定により、リグニンと多糖の直接結合、およびその近傍原子への相関が複数観測された。HSQC 測定の結果、リグニンの β -O-4 構造における α 位がエーテル結合をした際にシフトする Benzyl ether α 位の C-H 相関が観測された。HMBC スペクトル測定を行った結果、この Benzyl ether α 位からリグニンの G2 位、G6 位、 β -O-4 構造の γ 位への 3 結合離れた C-H 相関が観測され、Benzyl ether α 位の C から糖の H への遠隔相関も観測された。また、HSQC-TOCSY 測定の結果、リグニンと結合する糖部位から他の糖部位への内部相関も観測された。本研究により天然の木材内部のリグニンと多糖の結合構造として β -O-4 結合の α 位からエーテル結合を介して多糖と結合していることがわかった。

3. 研究発表成果

- 1) 西村 裕志“分子レベルでみる木質バイオマス変換”第 238 回生存圏シンポジウム第 10 回持続的生存圏創成のためのエネルギー循環シンポジウム-マイクロ波高度利用と先端分析化学-、2013 年 11 月 18 日、京都府宇治市、京都大学 木質ホール
- 2) 西村 裕志“バイオリファイナリーへ向けた木質バイオマスの NMR 分析”理研シンポジウム第 14 回分析・解析技術と化学の最先端、2013 年 12 月 11 日、埼玉県和光市、理化学研究所 鈴木梅太郎記念ホール
- 3) 岡村 英保、西村 裕志、今村 良教、小澤 佑、寺島 典二、松下 泰幸、福島 和彦、渡辺 隆司、片平 正人“Development and application of the methodology to investigate wood biomass by solution NMR”第 52 回 NMR 討論会、2013 年 11 月 12 日、石川県金沢市、石川県音楽堂
- 4) 西村 裕志、田頭英朗、岡村 英保、片平正人、渡辺 隆司“NMR を用いたバイオマス生分解過程の追跡および解析法の開発”第 9 回バイオマス科学会議、2014 年 1 月 16 日、高知県高知市、高知県立県民文化ホール
- 5) 神谷明宏、西村裕志、片平正人、渡辺隆司“遠隔相関二次元 NMR 法によるリグニン-多糖結合構造の解析”第 64 回日本木材学会大会、2014 年 3 月 14 日、愛媛県松山市、愛媛大学（発表予定）
- 6) Chen Qu、三亀啓吾、西村裕志、片平正人、菅原 智、小池謙造、渡辺隆司“Assessment of copper oxide decomposed lignin as a natural UV-absorbing agent”第 64 回日本木材学会大会、2014 年 3 月 14 日、愛媛県松山市、愛媛大学（発表予定）

赤外自由電子レーザーを用いた光触媒物質成膜および 生物 CO₂ 固定の研究

寒河江登志朗¹, 桑田隆生¹, 早川恭史², 中尾圭佐², 宋倉文夫², 胡桃 聡³, 高橋秀幸³, 鈴木 薫³,
大垣英明⁴, 紀井俊輝⁴, 全 炳俊⁴

¹ 日本大学松戸歯学部

² 日本大学量子科学研究所

³ 日本大学理工学部

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本研究グループは、京都大学エネルギー理工学研究所の KU-FEL (波長域 6~20 μm) と日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設の LEBRA-FEL (波長域 2~6 μm) を利用して広範囲な波長域における共同研究を指向した。当年度における実験研究成果を以下の 3 つの研究小グループに分けて報告する。

2. KU-FEL を用いた窒素ドーパ ZnO のレーザアニーリング評価

光触媒材料のひとつ ZnO の可視光応答化のため、大気圧低温プラズマで表面窒化処理された ZnO へ KU-FEL アニーリング処理を施し結晶性および光学的特性を検証した。FEL の波長については、顕微ラマン分光測定にて ZnO 窒化に起因する 17 μm (588 cm^{-1}) とした。FEL は ZnO サンプル (10 mm \times 5 mm) の試料にレーザエネルギー 0.5 mJ/macro-pulse のエネルギーにてレーザアブレーションが生じない程度に集光し 30 shots 照射した。また、試料全体にレーザ照射するため、試料を X-Y ステージ上に設置し 30 shots 毎に 1 mm 移動した。試料はレーザ照射前後の顕微ラマン分光測定 (Renishaw, System-1000) にて結晶性の評価、透過率測定を CCD 分光器 (StellarNet, EPP-2000) にて測定し、バンドギャップを Tauc plot より見積もった。図 1 に顕微ラマン分光測定結果を示す。280 cm^{-1} , 580 cm^{-1} にそれぞれ ZnO に起因するピークが確認された。580 cm^{-1} のピーク強度が FEL 照射によって高くなっているが、明確な差異は確認されなかった。図 2 に透過率よりバンドギャップを導出した結果を示す。FEL 照射前の試料のバンドギャップは 2.62 eV であるのに対し、FEL 照射後の試料は 2.55 eV と減少しているのが分かる。これは、大気圧低温プラズマ処理によって ZnO 薄膜中に混在された窒素が FEL 照射によって活性化されたことが示唆されるが、その効果は ZnO の電気的特性の導出や FEL 波長の依存性を求めるなど光学的特性以外の検証が必要である。(高橋・胡桃・鈴木ほか)

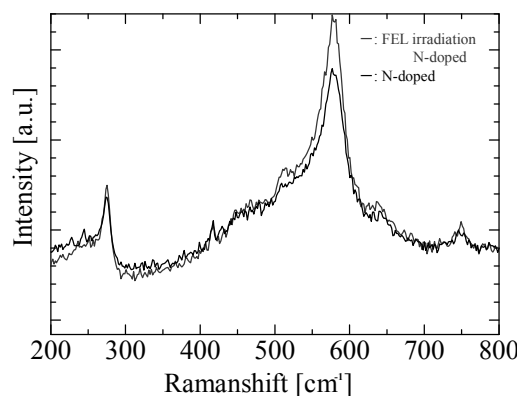


図 1 FEL アニールされた ZnO の顕微ラマン分光測定結果

3. KU-FEL 赤外自由電子レーザーを用いた光生物化学反応の予備的研究

植物の種子 (レタス: *Lactuca sativa* L.) に光感受性 (660-nm 赤光による発芽促進効果、740-nm 遠赤光による発芽抑制効果) があることはよく知られている。そこで、レタス種子光発芽テストを用いて KU-FEL の光生物学的効果を評価した。その結果、表 1 に示されているように興味ある結果 (17- μm と 20- μm の KU-FEL によるレタス種子発芽効果は新しい知見) が得られたものの、照射例数が少ない

め引き続き詳細な照射実験が必要である。

表1 KU-FELの赤外線照射によるレタス種子の光発芽テスト

前準備 ¹⁾ 照射波長、 μm	評 価									
	660-nm-LED照射					735-nm-LED照射				
対照実験 ²⁾	発芽	発芽	発芽	発芽	発芽	発芽 なし	発芽 なし	発芽 なし	発芽 なし	発芽 なし
照射実験 ³⁾	発芽	発芽	発芽	発芽	発芽	発芽 なし	発芽 なし	発芽 なし	発芽 ⁴⁾	発芽 ⁵⁾

1) 種子を2つのグループに分け、それぞれ1時間・26℃・暗所で給水させた。KU-FEL照射前に、種子に660-nm-LED (16-30 $\mu\text{mol/s/m}^2$) を10分間照射して発芽を促進させたサンプルと735-nm-LED (300-400 $\mu\text{mol/s/m}^2$) を10分間照射して発芽を抑制させたサンプルとを準備した。さらに、それらのグループを対照実験2)とKU-FEL照射(約100 $\mu\text{J/Hz}$ 、10分)実験3)に分け、レタス種子光発芽テストを実施した。照射後、すべての種子を実験ごとにシャーレの寒天プレート上に蒔き、26℃・暗所・20～24時間インキュベート、実体顕微鏡下で実験結果を評価した。発芽率4)、5)は、それぞれ4/9(約44% : 17- μm 照射)と3/9(約33% : 20- μm 照射)であった。(宍倉ほか)

4. KU-FELとLEBRA-FELを利用した赤外吸光反応の組織依存性

生物による炭酸固定の一つに炭酸カルシウムを主体とする貝殻形成がある。生物起源の石灰岩の膨大な蓄積は古生代や中生代でよく知られている。大気中の炭酸ガスは海水中に溶解込み、多くの無脊椎動物はその炭酸を利用して各種の骨格と貝殻形成を促進した。一方、脊椎動物の骨や歯の無機質成分である生物アパタイトは生体内で代謝発生する炭酸イオンを高濃度に蓄積する特徴を有する。従前の研究でこれらの硬組織がFEL照射により異なった態度を示すことを明らかにしてきたが、本実験ではさらに波長範囲を拡大して追求した。現在まで極めて狭い範囲の波長領域での実験しか行っていないが、それでも炭酸カルシウムの貝殻と炭酸含有アパタイトのヒトの歯で異なったFEL照射態度を示すことが明らかとなった。また、従来は歯の組織には影響を与えないとされてきた波長9.6 μm でKU-FELを照射したところ、歯のエナメル質と象牙質に明瞭なピット形成が認められた一方、貝殻にはなんら痕跡を認めなかった(図2)。これらのことは従来医学歯学領域で唱えられてきたレーザーと硬組織の反応原理以外に、新たに説明できる機構を考える必要があることを強く示唆したものである。今後はさらに波長領域の拡大と他のレーザーの比較研究が望まれる。(寒河江・桑田・早川・中尾ほか)

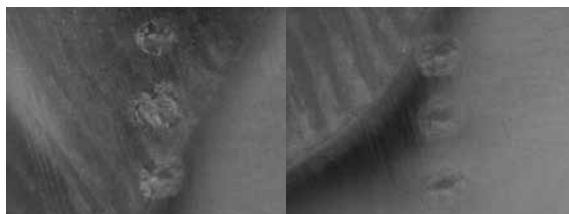


図2 KU-FEL照射したヒトのエナメル質と象牙質。

5. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

H. Namai, S. Kurumi, T. Hiraide and K. Suzuki, "Growth of High Crystalline p-Type ZnO Film by Infrared Light Assist Pulsed Laser Deposition and its Laser Annealing", The 12th International Conference on Laser ablation, eV]・2013年10月6-11日, Ischia (Italy), ポスター

[論文発表リスト]

M. Saito, S. Kurumi and K. Suzuki, "Deposition of TiO₂ Films for Photocatalytic Reaction on Glass/Quartz and Polyethylene Substrates by Laser-Induced Forward Transfer" Journal of Laser Micro/NanoEngineering, 投稿中

核融合炉プラズマ対向材料の高エネルギーイオン照射による 特性変化

徳永和俊¹, 堀田智宏², 尾崎浩詔², 荒木邦明¹, 宮本好雄¹, 藤原 正¹,
長坂琢也³, 笠田竜太⁴, 木村晃彦⁴, 近藤創介⁴, 橋富興宣⁴, 大村高正⁴

¹九州大学応用力学研究所, ²九州大学大学院総合理工学府,
³核融合科学研究所, ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉の第一壁・ブランケット及びダイバータは、DT 反応により発生する 14MeV 中性子及びヘリウムの照射により照射損傷を受け、その特性が劣化する。本研究では、第一壁やダイバータの表面材料として有望なタングステン(W)材やその接合材料等に対して水素挙動、熱負荷挙動及び強度を調べると共に、これらに対する中性子及びヘリウム照射の影響を高エネルギーイオン照射により模擬し、中性子及びヘリウムの照射損傷の影響を明らかにする。本年度の研究では、W と低放射化フェライト鋼の被覆・材料に関して、特に熱負荷特性を調べた結果について報告する。

原型炉以降の第一壁・ブランケットの構造材料及びダイバータ冷却管には、低放射化フェライト・マルテンサイト鋼が第一候補材料となっており、さらにスパッタリング及び熱特性に優れている W を被覆・接合して使用することが検討されている。しかし、一般的に接合界面における強度は弱い場合があり、また W と低放射化フェライト・マルテンサイト鋼は、熱膨張率が異なるため、熱負荷によって発生する熱応力により亀裂や剥離が発生することが考えられる。本研究では、W 被覆低放射化フェライト・マルテンサイト鋼の熱特性を明らかにし、材料開発の指針を得ることを目的として、プラズマ溶射法により試作した試料に対する熱負荷実験を行うと共に、有限要素法を用いた熱・応力解析を行い、熱特性を定量的に評価した。

2. 方法

試料は、低放射化マルテンサイト・フェライト鋼(F82H、Fe-9Cr-2W)の表面に減圧プラズマ溶射法(VPS法)により W を 0.6mm 被覆することによって作製した。試料サイズは、10×10×5.6mm³ である。本実験では、熱源として電子ビームを用い、使用した電子ビームエネルギーは 20keV、ビームサイズは 2.5～3.0mm φ で、試料表面の中心部分にビームを照射することで熱負荷を与えた。実験は、ビーム照射時間が 210s(立ち上げ 30s、定常 180s)で、W 表面の温度が約 700℃(F82H 部分は 500℃)の定常熱負荷(実験 A)に加え、ビーム照射時間 60s、冷却時間約 140s(F82H の温度が 100℃に下がるまで冷却)、照射回数 30 回の繰り返し熱負荷(実験 B)を行った。また、ビーム照射時間 7s、冷却時間 200s 程度(F82H の温度が 100℃に下がるまで冷却)、W 表面の初期最高温度が約 1300℃(F82H 部分は 500℃)で照射回数 30 回の繰り返し熱負荷実験(実験 C)を行った。熱負荷実験の模式図を図 1 に示す。試料は Cu 製の試料台に W 製の押さえ板を用いて機械的に固定した。ビーム照射中、VPS-W の表面温度を二色放射温度計を用いて測定すると共に、F82H の温度を熱電対を用いて測定した。さらに、照射前後の試料を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を用いて観察及び分析を行った。

定常熱負荷実験時(実験 A)における定量的な熱特性の評価を行うために、有限要素法を用いた熱解析及び応力解析を行った。モデルは対象性を考慮して、実験で使用したモックアップの 1/4 モデルを使用した。さらに、温度依存性を考慮した熱伝導率、熱膨張率、弾性係数及びポアソン比を VPS-W 及び F82H モデルに定義した。これらの条件で、W 表面温度が約 700℃となった場合の温度分布を再現した。さらに、その際の温度分布図及び応力分布図を作成した。

3. 結果

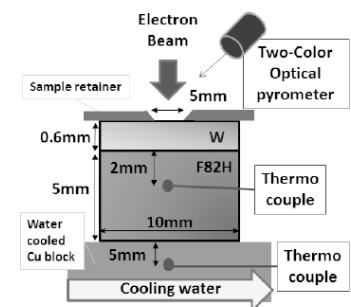


図 1 実験の模式図

実験 A の場合の熱流束及び温度変化を図 2 に示した。VPS-W 表面温度が 700℃、F82H 温度が 500℃となり定常状態となった。F82H の最高使用温度(550℃)を超えることなく実験を行うことができた。また、熱負荷後の損傷観察では、マクロ及びミクロな亀裂や剥離等は発生せず、健全性が保たれていることがわかった。実験 B の場合では、図 3 に示されるように 30 回の繰り返し熱負荷後も各材料に温度変化は見られず、また照射後の損傷観察においても、VPS-W 表面部にはミクロな形状変化が発生していたが、マクロな亀裂や剥離等は発生せず、健全性は保たれていた。実験 C については、ビームの熱流束は 30 回ともほぼ同じであるが、10 回目程度の熱負荷から W 表面の温度が上昇し始め、同時に F82H の温度が下がり始めていた。これは VPS-W と F82H 間での剥離によるものと考えられる。一方、熱負荷実験後の損傷観察では、VPS-W と F82H の界面より約 50 μm 上部の VPS-W 部の層間で剥離が発生していることが分かった(図 4)。

熱解析による W の表面温度が約 700℃時の W 表面からの深さと温度の関係から、VPS-W の熱伝導率(TC)を W の 30%とした場合、VPS-W 及び F82H の温度は実験値とほぼ一致した値を得ることができた。この値は、レーザフラッシュによる VPS-W の熱伝導測定結果とほぼ一致している。また、VPS-W と F82H の間には、熱抵抗は存在せず良好に接合されていることがわかった。応力解析では、熱膨張率が大きい F82H 部は膨張しようとするが、F82H より小さな熱膨張率が小さい W がそれを妨げる力として働くため、界面下部の F82H では材料の中心方向の応力が生じ、逆に界面上部の W では材料の側面方向の応力が生じていることが分った。また、W では試料側面部に近づくにつれて外部方向への応力は大きくなっている。Z 軸方向の応力分布図からは試料の側面部かつ界面付近では、F82H から W の方向に応力が生じていることがわかった。

4. まとめ

W 被覆低放射化フェライト・マルテンサイト鋼(VPS-W/F82H)を用いて、熱負荷実験及び熱・応力解析を行った。W の表面温度が 700℃での定常熱負荷及び繰り返し熱負荷では各材料の温度変化の様子及び SEM 観察の結果、熱負荷後も健全性は保たれていることが分かった。熱解析では、VPS-W の熱伝導率及び接合界面部の熱抵抗の様子や負荷される応力分布が明らかとなった。到達表面温度が 1300℃での繰り返し熱負荷では、界面近傍に近い VPS-W 部分の層間で剥離が生じた。このことは、接合界面部より VPS-W の層間が弱いことを示しており、VPS-W 層間の強度を向上させる必要がある。

5. 本年度発表リスト

[口頭発表リスト]

H. Osaki, T. Ukita, K. Tokunaga, K. Araki, T. Fujiwara, M. Hasegawa, K. Nakamura, H. Kurishita, K. Ezato, S. Suzuki, M. Enoeda, M. Akiba, A. Kimura, S. Kondo, O. Hashitomi, T. Ohmura, Property change on plasma facing materials for fusion reactor by high energy ion irradiation, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science ~Principle of Zero-Emission Energy~, 2013 年 9 月 30 日~10 月 2 日、宇治(京都) (ポスター)

[論文発表リスト]

K. Tokunaga, T. Hotta, K. Araki, Y. Miyamoto, T. Fujiwara, M. Hasegawa, K. Nakamura, K. Ezato, S. Suzuki, M. Enoeda, M. Akiba, T. Nagasaka, R. Kasada, A. Kimura, High heat loading properties of vacuum plasma spray tungsten coatings on reduced activation ferritic/martensitic steel, Journal of Nuclear Materials, Vol. 438, S905-S908, 2013. 07

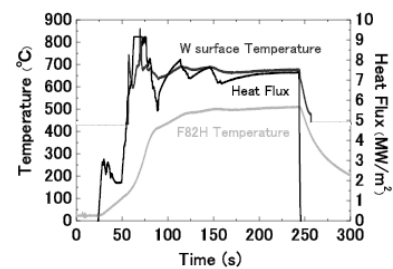


図2 実験Aにおける熱流束及び温度変化

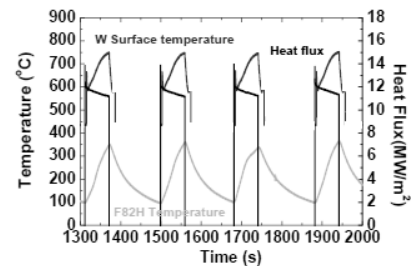


図3 実験Bにおける熱流束及び温度変化

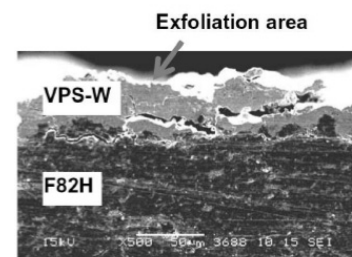


図4 実験C後の試料断面

Hybrid Solar Energy Research suitable for Rural Electrification

Hew Wooi Ping¹, Hideaki Ohgaki²

¹UM Power Energy Dedicated Advanced Centre,
Faculty of Engineering, University of Malaya

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

This research focuses on the investigation of a hybrid wind and energy solar system suitable to be installed at rural areas of Malaysia for electricity generation. A dedicated controller is embedded in the wind system to improve the efficiency. Artificial Intelligent based maximum power point tracker (MPPT) is incorporated to obtain the maximum power output from the solar panels. The generated power will be stored in batteries, fuel cells or super-capacitors. Both standalone/grid connected options have been investigated. In standalone mode, the inverter will provide stable frequency and voltage irrespective of the electrical loads. For the grid-connected mode, an innovative method of inverter control based on decoupled P-Q control of individual phase is adopted. Individual phase control has the capacity to restore the power supply to the load when there is a loss of any single phase due to an electrical fault [2] .

A hybrid wind solar air exhaust air recovery system has been constructed [3]. This system consists of a vertical axis wind turbine (VAWT), a solar panel array, inverters, batteries and a control unit. An enclosure with 2 diffuser-plates and guide-vanes was used to increase the wind velocity as Malaysia lies on belt near the equator with a low wind speed. Adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) technique [5] is used to obtain the maximum power from both the solar panels and the wind generator. The backup energy storage system regulates the energy flow to maintain a stable voltage supply. Charging and discharging devices with fast charging capability are investigated. A PV array coupled with a fuel cell system was also studied.

Voltage droops at the end of a long transmission line in the rural is always a challenging problem. This long transmission line normally feeds unsymmetrical loads which consist of:

- (a) residences which have inconsistent electricity demands at different times of the day.
- (b) Transmission line fault due to falling trees, fire, vandalism and other man-made or natural disasters.

Balancing the unequal distribution loads allows the source side of the transmission lines to be loaded equally. In this research, individual phase decoupled P-Q control has been presented as an innovative method of operating 3 phase 4 wire voltage source inverters to cater for both symmetrical and unsymmetrical operating conditions [2].

Finally, the combined system will be constructed as an experimental prototype to test the viability to be used as a model for rural electrification.

- [1] F. S. Javadi, B. Rismanchi , M. Sarraf, O. Afshar, R. Saidur, H.W. Ping, N.A. Rahim, Global Policy of Rural Electrification, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 19, (2013) pp. 402-416

- [2] S.M.Fazeli, W.P.Hew, N.A. Rahim, B.T.Ooi. 2013. Individual-phase decoupled P-Q control of three-phase voltage source converter. IET Generation, Transmission & Distribution 7(11) : 1219-1228.
- [3] W.T. Chong, A.Fazlizan, S.C.Poh, K.C.Pan, H.W.Ping, Early development of an innovative building integrated wind, solar and rain water harvester for urban high rise application, Energy and Buildings, 47(2012)201-207
- [4] Amin Mahmoudi, Solmaz Kahourzade, Nasrudin Abd Rahim, Hew Wooi Ping, Mohammad Nasir Uddin, Design and prototyping of an optimized axial flux permanent magnet synchronous machine, IET Power Applications, 2013, Vol. 7, Iss. 5, pp. 338-349.
- [5] M.K.Masood, Wooi Ping Hew and Nasrudin Abd.Rahim, Review of ANFIS-based control of induction motors. Journal of Intelligent and Fuzzy Systems 23(2012) 143- 158

KU-FEL エネルギー増強のためのマルチパルスレーザー開発

黒田隆之助¹, 平義隆¹, 全炳俊², 紀井俊輝², 大垣英明²

¹独立行政法人産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

本研究は、京都大学エネルギー理工学研究所の KU-FEL 施設において、マルチバンチ電子ビームによる革新的な FEL エネルギー増強を行うため、光陰極電子銃用の独自のマルチパルスレーザー開発研究を行うものである。その際、目標とするレーザーに要求される項目は、①モードロック周波数と加速周波数 (2856 MHz) の同期、②マルチパルスレーザー用発振器と FEL 共振器長 (約 4.5 m) の同期、③マクロパルスあたり数 100 以上のマイクロパルスを形成できること、④マクロパルスの強度及びマイクロパルスの強度が FEL 発振に対して安定であること、⑤シングルパルス動作が可能なこと、などの項目が挙げられる。目標値としては、マクロパルス内のマイクロパルス数 300 以上、マクロパルスの繰り返し 1~10 Hz、マクロパルスフラットネス、及びマイクロパルスの強度揺らぎは 1 %以下、マイクロパルスあたりのエネルギーは、UV に波長変換後で 10 μ J 以上を目指したシステム設計・製作を行う。同時に、開発した UV レーザーを KU-FEL 電子銃の高周波空洞カソード面に照射し、光電効果により光電子を発生させ、KU-FEL のエネルギー増強に最適なマルチバンチ電子ビーム生成の実現を目指す。

2. 研究開発手法

本研究において開発するレーザーシステムでは、レーザー発振器として Time-Bandwidth 社製 Nd:YVO₄ モードロックレーザー (GE-100-VAN) を用い、発振波長 1064 nm、繰り返し周波数は KU-FEL 加速周波数と同期可能な 89.25 MHz (32 分周波、時間間隔 11.2 ns)、平均出力 600 mW、パルス幅 7.5 ps (FWHM)である。加速器との同期では、モードロックレーザーの共振器長をピコモータ及び PZT 素子を用いて制御し、基準信号との Phase-Lock-Loop (PLL) によって高精度同期を行う設計である。モードロックレーザー発振器のパルス列は、AOM (acousto-optic modulator) 変調器により任意の強度変調を持ったマクロパルス列に切り出すことができ、発振器直後にはビームアライメントシステムを導入することで、位置、角度とともにシステムの安定化を図っている。後段には、2 段の LD (Laser Diode) 励起マルチパスアンプ (2 パス) を構築した。アンプには CEO 社製 REA5006-2P1 モジュールを使用し、 ϕ 5 mm \times 12.6 cm の Nd:YAG 結晶によりレーザー増幅を行っている (図 1)。増幅した基本波レーザーを波長変換結晶により UV レーザーパルス列に変換し、KU-FEL の加速器室まで輸送し、最終的に KU-FEL 電子銃空洞のカソード面に照射することで電子ビーム生成を行う。

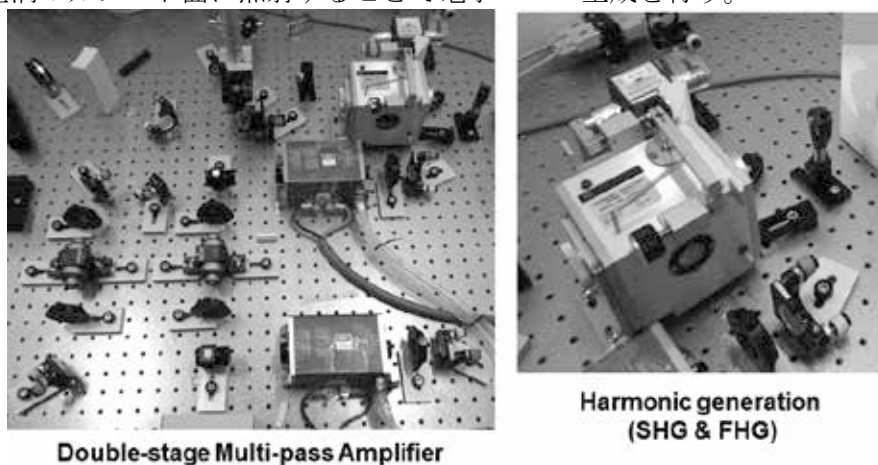


図 1: 2 段のレーザーマルチパス増幅器 (左) と波長変換部 (右)

3. 研究結果

本年度は、前述のように２段のLD励起アンプを構築し、波長変換部によりUVレーザーパルス列を生成した。UVパルス列において先頭パルスの極端な増幅を防ぐため、AO変調において線形変調を施した。生成したUVレーザーは、図2に示すように別室のレーザークリーンブースからKU-FELの加速器室内に輸送し、電子銃内に設置したUV窓からカソード面に対して斜入射照射を行った。この際、電子銃直前でのUVレーザーのマクロパルスあたりのエネルギーは5.3 mJであった。レーザー自体のマクロパルス数は、設計値どおりの300パルス以上の生成が可能であるが、電子ビーム生成に対しては、ビームローディング・カソード量子効率などの種々の状況から、本実験ではレーザーマクロパルス幅を約0.8 μsとした。レーザーのマイクロパルス列としては、マクロパルスあたり約71パルスのマイクロパルスがあることになる。実験の結果、レーザー照射によって生成された電子ビームの電子銃直後のトータル電荷量は40 nCであった。図2（右）にUVレーザーパルス列のフォトダイオード波形（図中上）と生成したマルチバンチ電子ビームのファラデーカップ波形（図中下）を示した。電子バンチ数は、レーザーパルス同様に71バンチであり、1バンチあたりの生成電荷量は約0.56 nCであった。本実験における電子銃のカソードは、熱陰極として使用しているLaB₆カソードを用いた。LaB₆カソードは活性化した後にフォトカソードとして動作させ、カソードの量子効率は、 3.5×10^{-5} であった。この値は、LaB₆の仕事関数から想定できる量子効率よりは低い値であったが、バンチチャージとしてはこれまでのKU-FELとしては、最大級の電子ビーム生成に成功したと言える。

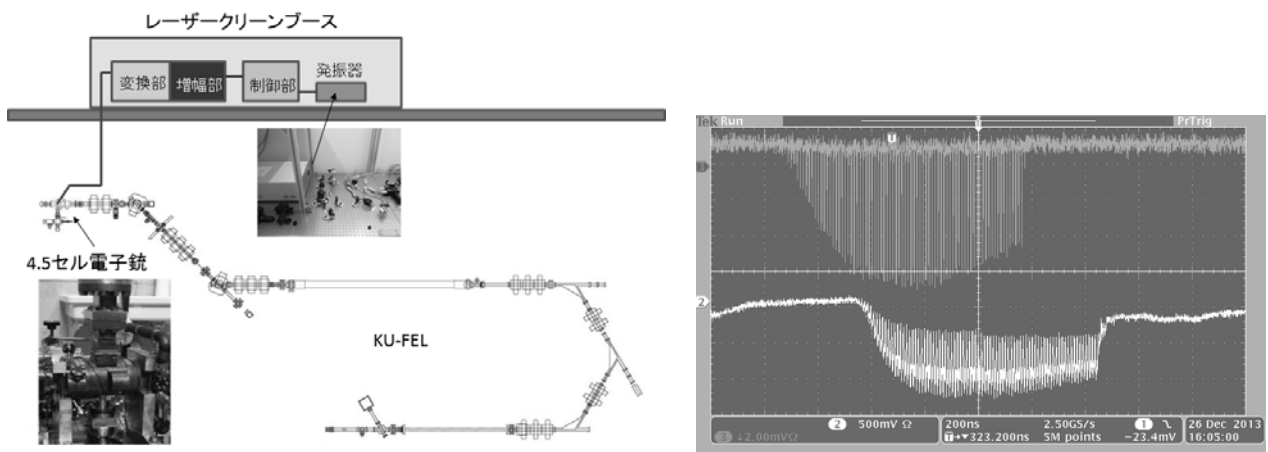


図2: KU-FELにおけるレーザー輸送レイアウト（左）とマルチバンチ電子ビーム生成（右）

4. まとめ

本研究では、KU-FELのエネルギー増強を目指したマルチバンチ電子ビーム生成のためのマルチパルスレーザーの開発を行った。本年度は、レーザーシステムの後段に2段のマルチパスアンプシステムを構築し、波長変換後で約5.3 mJ/マクロパルスのUVレーザーパルス列の生成を行った。そして、上記マルチパルスUVレーザーをKU-FEL電子銃のLaB₆陰極に照射し、光電効果によるマルチバンチ電子ビーム生成をおこなった。その結果、カソードの量子効率としては、約 3.5×10^{-5} を達成し、0.56 nC/バンチの高輝度電子ビーム生成に成功した。今後は、新たなレーザーフォトカソードRF電子銃の導入、及び最適なフォトカソードの導入を行い、高強度のKU-FELの発振を目指していく。

5. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

1. H. Zen, T. Kii, H. Ohgaki, R. Kuroda, Y. Taira, “Development of multi-pulse laser for energy enhancement of KU-FEL”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, 2013 年 10 月 1 日, 京大, ポスター

DuET によるグリーンケミストリー半導体 水分解可視光触媒等の効率改善

鈴木薫¹, 胡桃聡¹, 高原裕介¹, 鎌田尚馬¹,
木村晃彦², 近藤創介², 橋富興宣²

¹ 日本大学理工学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景

我々は水分解光触媒や太陽電池など地球環境保護を目的としたグリーンケミストリー半導体材料の研究している。現段階では各半導体材料の機能性向上のため、集束イオンビームによるキャリア注入、プラズマ照射、熱拡散によるドーピングなど一般的な方法でドーピングを試みている。グリーンケミストリー半導体材料の機能レベル向上させるためには、MeV 級でありながら複合的にイオンビームをサンプルに注入できる DuET (Dual-Beam Facility for Energy Science and Technology) の利用が、水分解効率及び発電効率の向上や新奇性発見に期待できる。本件では DLC (Diamond Like Carbon) 太陽電池の応用および光デバイス化を目標とし DuET によるキャリア注入および集束イオンビーム装置による Ga イオン注入の効果について検証する。

2. Fe イオン注入された DLC 薄膜の電流-電圧特性について

DLC は日本大学理工学部所有のイオン化蒸着装置によって石英基板上 (10 mm × 10 mm × 1 mm) に成膜 (膜厚: 300 nm) した。次に京都大学エネルギー理工学研究所の DuET にて Fe²⁺ および Fe³⁺ を 10¹³ ion/cm² のドーズ量の注入を行った。Fe イオン注入前後の DLC サンプルについて、電圧・電流ソースメータ (Keithley 社製 2400) を用いて *I-V* 特性を求めた。図 1 に DuET による Fe イオン注入された DLC の *I-V* 特性結果を示す。イオン注入前の試料 (*i*-DLC) は電圧印加に対して電流値は 0 μA 一定であり高い抵抗率を有していることが分かる。それに対して Fe²⁺ イオン注入後の試料は電圧 20 V 印加時に 0.06 mA、同様に Fe³⁺ イオン注入後の試料は 0.36 mA とイオン注入前と比較して抵抗率が減少している。また同じドーズ量にも関わらずイオン種によって傾きが異なっていることが分かる。これはイオン注入時の熱量や、DLC 薄膜のグラファイト化の進行等の影響だと推察される。今後は結晶評

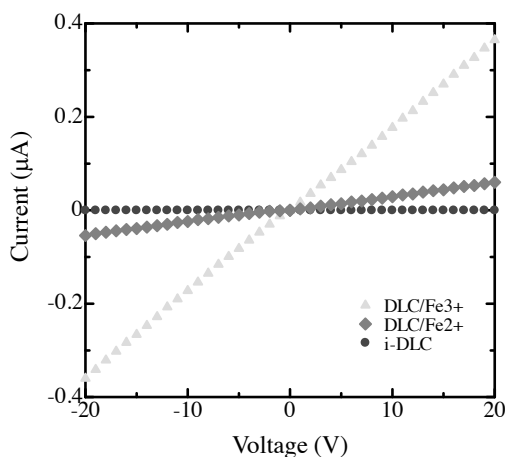


図 1 DuET によって Fe イオン注入された DLC 薄膜の *I-V* 特性結果

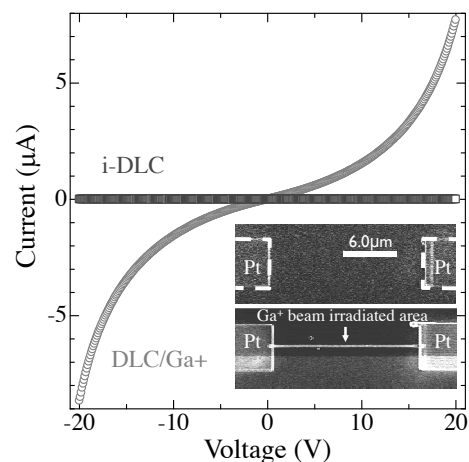


図 2 DuET によって Fe イオン注入された DLC 薄膜の *I-V* 特性結果

価やホール測定等データ収集し、DLC 太陽電池の高効率化について検証する必要がある。

3. イオン注入によるヘテロ接合 pin ダイオードの製作

3.1 DLC 薄膜への Ga イオン注入

DLC のデバイス化に向けて Si 基板 (*n*-type, 10 mm × 10 mm) 上に成膜し、微小領域へイオン注入を行った。イオン注入は日本大学理工学部が集束イオンビーム装置 (SII 社製 SMI2200 型) によって Ga イオンを注入した。電極はマグネトロンスパッタ法で DLC 薄膜上に堆積した Pt をフォトリソグラフィによって形成し、その形成された電極間 (距離: 17 μm) に Ga イオンビームを幅 300 nm の精度で照射した。図 2 に FIB による Ga イオン注入前後の表面観察画像と Ga イオン注入前後の *I*-*V* 特性結果を示す。イオン注入後の DLC 薄膜は ± 20 V の電圧印加に対して電流値は得られなかったが、Ga イオンを注入することによって非線形性の電流が流れた。これはイオン注入による DLC のナノ・マイクロデバイス化が可能であることを示唆している。

3.2 Ga イオン注入による DLC ヘテロ接合 pin ダイオードの製作

DLC のデバイス化に向けて、前項と同様に Si 基板 (*n*-type, 10 mm × 10 mm) 上に成膜した DLC へイオン注入し、ヘテロ接合 pin ダイオードの製作をした。Fe イオン注入による DLC デバイス製作の前段階として、今回は DLC 薄膜 (膜厚: 500 nm) へ Ga イオン注入 (ドーズ量: 10^{17} ion/cm²) を試みた。Ga イオンの注入領域は 30 mm × 150 mm であり、これらは日本大学理工学部が集束イオンビーム装置 (SII 社製 SMI2200 型) によって行った。Ga イオンの浸入距離はモンテカルロシミュレーションより 60 nm と計算されている。Ga イオン注入後、電極については、Ga が注入された DLC の部位上に FIB によって Pt 堆積させたものをアノード電極とした。カソード電極として真空蒸着によって Si 基板裏面に Al を成膜した。製作した pin ダイオードの電気的特性を電圧・電流ソースメータ (Keithley 社製 2400) によって測定した。図 2 に製作した pin ダイオードの *I*-*V* 特性を示す。印加電圧が 1.0 V の時、約 12 μA の電流が流れる整流作用を示し、Ga イオン注入レベルで DLC のデバイス化に成功した。Ga イオンのドーズ量依存性などの詳細なデータについては現在試料を作製中である。Ga イオンの代替として京都大学エネルギー理工学研究所の DuET による Fe イオンの注入を行うことで新奇 DLC デバイス化を検討する。

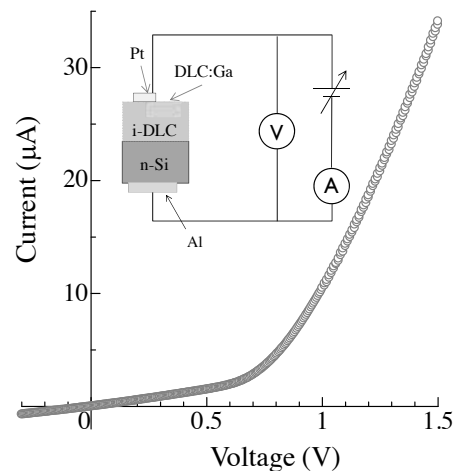


図3 Ga イオン注入による DLC のヘテロ接合 pin ダイオードの製作

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

1. Yusuke Takahara, Takamichi Kaneko, Satoshi Kurumi and Kaoru Suzuki, “Fabrication of Diamond Like Carbon Based pin Diode by Focused Ga ion Implantation” International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2-5, September 2013, Riva del Garda, Italy. (ポスター)
2. 大野 貴史、高原 裕介、胡桃 聡、松田 健一、鈴木 薫、“FIB を用いた Ga イオン注入による DLC デバイス作製” 平成 26 年 電気学会全国大会 愛媛大学城北キャンパス (口頭)

核融合炉用低放射化バナジウム合金の高 Cr 化、Y 添加による 強度および照射特性の改善

長坂琢也¹, 米谷信幸², 室賀健夫¹, 宮澤 健³, 木村晃彦⁴, 近藤創介⁴,

岩田憲幸⁴, 橋富興宣⁴, 大村高正⁴

¹核融合科学研究所

²名古屋大学大学院工学研究科

³総合研究大学院大学

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 諸言

核融合発電は大規模かつ新規のゼロエミッションエネルギーとして期待できる。低放射化バナジウム合金 (V-4Cr-4Ti 合金) は、高温強度が高く中性子照射特性も良好なことから、核融合炉の先進構造材料として期待されている。バナジウム合金の高温強度をさらに改善する、あるいは耐食性を高めるためには Cr 量を増やすのが有効である。それにより、高熱効率でコンパクトな発電ブランケットが実現できるばかりでなく、もう一つのゼロエミッションエネルギーである原子炉への応用も拓けてくる。一方、高 Cr 化は照射前、照射後の低温延性を損なうことから、その添加量は 4 wt% 程度に抑えられてきた。しかし最近の研究では、不純物制御によってバナジウム合金の低温延性を改善できることが明らかとなり、高 Cr 化の見通しがでてきた。本研究では高 Cr バナジウム合金の強度と照射特性を総合的に評価し、構造材料としての摘要性を検討する。今年度は高 Cr バナジウム合金の特性と比べるべき 4Cr バナジウム合金溶接材の照射後衝撃特性を評価し、溶接後熱処理の影響を検討した。

2. 実験方法

厚さ 4 mm のバナジウム合金板材に電子ビームでビードオンプレート溶接を行った。電子ビームの加速電圧は 150 kV、電流 12 mA、入熱 1.8 kW はである。溶接後熱処理 (PWHT: Post-Weld Heat Treatment) の条件は、温度 400~1000℃、時間 1h および 100h である。PWHT の後、溶接部にプロトン照射を行った。プロトンビームの加速エネルギーは 11 MeV、照射温度は 300℃ である。損傷深さは 0.15 mm で、これは試験片厚さに対し、硬さ試験片では試料表面から 60%、衝撃試験片ではノッチ表面から約 12% にあたる。深さ方向にわたる平均照射損傷量は 3.4×10^{-2} dpa である。照射材、非照射材において硬さ試験、シャルピー衝撃試験、微細組織観察を行った。

3. 結果と考察

昨年度までに溶接後熱処理が硬さに及ぼす影響を明らかにした。溶接部では、溶接前に存在する Ti-CON 析出物が溶接によって分解、固溶するため、溶接ままの溶接金属の硬さは母材よりも大きかった。溶接ままと 500℃ 熱処理後の溶接金属の硬さは同程度だが、600℃ 熱処理でさらに硬化した。700℃ 以上の熱処理では軟化し、900℃ 熱処理で母材と同程度の硬さとなった。図 1 に微細組織観察の結果を示す。600℃ 以上で、固溶した Ti-CON の再析出と、それに伴う固溶硬化の喪失が起こることが分かった。600℃ では析出物が微細であるため、固溶硬化の喪失よりも析出硬化の方が大きく、溶接ままよりも硬化したと考えられる。700℃ 以上では析出物が成長し、数密度が低下したために析出硬化が失われ、固溶硬化の喪失によって軟化したと考えられる。プロトン照射による照射硬化量は PWHT 温度に関わらず一定であり、照射欠陥は転位ループであった。このことは、上記のような不純物の固溶と析出が

転位ループの生成過程には影響しないことを示唆している。図2にシャルピー衝撃試験の結果を示す。母材および、溶接金属の400～800℃熱処理材は全ての試験温度で構造材料として十分な衝撃吸収エネルギーを示した。一般に硬くなると衝撃特性は劣化するが、上記で述べた600℃における析出硬化には大きな影響が無いことが明らかになった。一方、1000℃熱処理材は軟化したにもかかわらず、試験温度-196℃での吸収エネルギーが低下した。400℃熱処理材は-196℃でも延性破面を示したが、1000℃熱処理材は脆性破面を示した。1000℃熱処理材では、粗大に成長した析出物そのものが亀裂の発生と伝播を促進するため衝撃エネルギーが低下したと考えられる。照射後は、上部棚エネルギーが低下した。また、溶接金属400℃熱処理材の-196℃の吸収エネルギーが低下した。本研究では照射損傷領域が表面から12%であることを考慮すると、中性子による全体照射ではさらなる衝撃特性の劣化が予測される。その定量評価は今後の課題である。

バナジウム合金は硬さの減少に伴い靱性が向上する。溶接金属はPWHT温度600℃以上では温度上昇とともに硬さが減少した。そして、溶接金属および母材の照射硬化量はPWHT温度に依存せず、ほぼ一定値を示した。PWHTによって照射硬化量は低減できないが、照射後の硬さの絶対値を下げることで脆化抑制が期待できる。よって、PWHT温度は高いほうが良い。ただし、シャルピー衝撃試験の結果からは、PWHT温度が1000℃になると軟化するにもかかわらず衝撃特性は劣化することが明らかとなったため、この温度は避けるべきである、これらから、800℃熱処理付近が最適なPWHT温度として考えられる。本研究ではプロトン照射によって衝撃特性が劣化することが示唆されたため、今後は800℃熱処理材を中心に、中性子照射特性を明らかにすることが課題である。

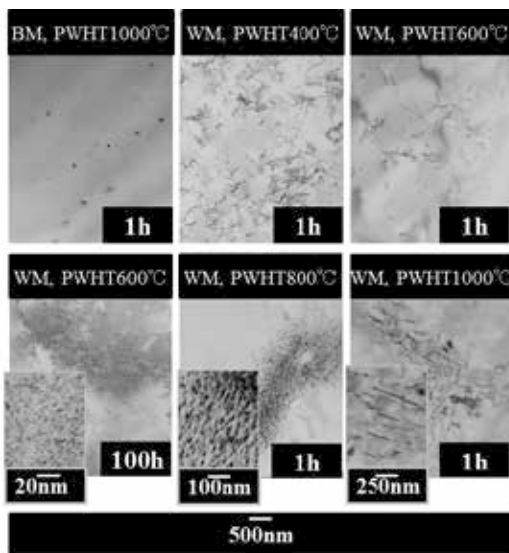


図1 母材 (BM) 及び溶接金属 (WM) の微細組織

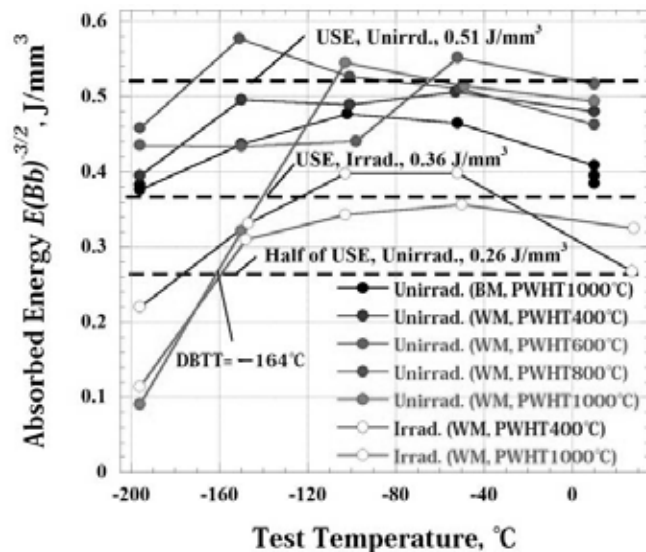


図2 照射前後の衝撃吸収エネルギー

[口頭発表リスト]

- [1] Nobuyuki Kometani, Takuya Nagasaka, Yoshimitsu Hishinuma, Takeo Muroga, Toshimasa Yoshiie, Shin Kubo, Takeshi Miyazawa, Akihiko Kimura, "Effect of post-weld heat treatment on irradiation hardening of the weld metal of low activation vanadium alloys", Fusion Engineering and Design, 11th International Symposium on Fusion Nuclear Technology, September 16-20, 2013, Barcelona, Spain
- [2] 米谷信幸, 久保伸, 長坂琢也, 菱沼良光, 室賀健夫, 義家敏正, 木村晃彦, 宮澤健, "溶接後熱処理を用いた電子ビーム溶接材の照射脆化低減に関する研究", 原子力学会中部支部講演会, 2013年12月16, 17日, 名古屋大学

高フルエンス水素プラズマ－タングステン材料相互作用による原子空孔での多重水素捕獲・熱放出過程の研究

加藤太治¹, 山本泰功², 森下和功²

¹核融合科学研究所ヘリカル研究部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

ITER ではタングステンダイバータの使用が計画されている。タングステンを用いた核融合炉の先進プラズマ対向材料での水素吸蔵・再放出特性に対する中性子照射の影響は、原子空孔によるものが多いと考えられている。最近の研究により、高フルエンスの水素プラズマ照射を受けた場合に、タングステンの単原子空孔は複数の水素原子と強く結合しクラスタを形成することが理論的に予測されており、中性子照射材の水素吸蔵・再放出特性に与える影響を評価するためにも、水素クラスタの熱力学的な安定性、および水素原子の捕獲・熱脱離の非平衡過程を定量的に明らかにする必要がある。

そもそも、プラズマ照射下の材料内部の格子欠陥と水素原子の結合状態を実験的に同定することは困難である。照射後であっても水素のような軽元素を検出できる方法は限られているうえ、水素原子は容易に金属格子間を通りぬけるため試料温度が上昇すると分布が変化しやすく、なかなか捉えにくい対象である。また、異なる実験により水素同位体吸蔵量の測定値に大きなばらつきがある。これは、実験的に制御することが難しい不純物の影響や、試料中の欠陥特性に関する知見の不明確さによるところが多いと考えられ、理論的な解明が望まれる。よって本研究は、タングステン中の空孔－水素クラスタの熱力学量や熱分解過程、及びこれらが照射タングステン材の水素吸蔵・再放出特性に与える効果を、第一原理計算に基づいて理論的に解明することを目的として行った。

2. 研究方法

2.1 密度汎関数理論による第一原理計算

タングステン原子空孔の特性や水素原子との相互作用を偏見のない方法で研究するためには、経験的な原子間相互作用ポテンシャルを用いず、量子力学的に得られる電子密度分布に基づいた方法が必要である。そのために、密度汎関数理論に基づく第一原理計算コード VASP を用いて計算を行った。密度汎関数理論では、多電子の交換・相関エネルギーを電子密度分布関数の汎関数として表すことで、多電子シュレーディンガー方程式に相当するコーン－シャム方程式を解く。本研究では、Perdew-Burke-Ernzerhof 型の一般化勾配近似による交換・相関エネルギー汎関数を用い、タングステン原子 1 個当たり 6 個の価電子 ($5d^46s^2$) のみ陽に取り扱い、残りの内殻電子の影響は擬ポテンシャル法の一つである Projector-Augmented-Wave (PAW) 法を用いて近似した。54 個のタングステン原子から成る周期境界条件付きの格子に単原子空孔と水素原子を配置し、対応する逆格子空間の第一 Brillouin ゾーンを $4 \times 4 \times 4$ の Monkhorst pack グリッド (k 点) でサンプリングして、与えられた原子配置での電子状態を計算した。

2.2 空孔－水素原子分解過程の最低エネルギー経路と遷移状態の探索

空孔と水素原子の分解過程の最低エネルギー経路と経路上の遷移状態 (ポテンシャルリッジ) の探索には、始状態と終状態の間に 8 つのイメージを配置した Nudged-Elastic-Band (NEB) 法を用い、個々のイメージの構造緩和計算は擬ニュートン法や共役勾配法を用いて行った。なお本計算には、研究代表者所属機関の Message Passing Interface (MPI) 並列計算機を使用した。

3. 結果と考察

図1は、NEB法により得られた、タングステン空孔から脱離する水素原子の最小エネルギー経路を示している。空孔内部の八面体サイト付近の平衡位置から、隣接する四面体サイトを通して脱離する様子が分かる。図2は最小エネルギー経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線をプロットしたものであり、2つの矢印はそれぞれ遷移状態に対応するポテンシャルリッジを示す。最初のポテンシャルリッジの後の浅いポテンシャル井戸は、通常の格子間位置よりも低いエネルギー準位をもつ平衡状態（中間状態）の存在を示している。図2のエネルギーダイアグラムは、中間状態を経た脱離の物理描像を表している。中間状態では、空孔内部の平衡位置へ再結合する経路と隣の格子間位置へ脱離する経路の分岐が生じる。中間状態での分岐を考慮した場合、空孔と結合した水素原子濃度 x_{HV} に対する速度方程式は、空孔内部の平衡状態から中間状態への遷移レートを Γ_m 、中間状態から格子間位置へ遷移レートを Γ_d 、中間状態から空孔内部への再結合レートを α_m とすれば次式のように書ける。

$$\frac{dx_{\text{HV}}}{dt} = -\Gamma_m \left(1 - \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \Gamma_d} \right) x_{\text{HV}} \quad (1)$$

ただし、中間状態の濃度については準定常近似 $dx_m/dt = 0$ を仮定し、格子間位置から中間状態への再結合は無視した（散逸系）。右辺カッコ内の第二項が中間状態の分岐比を表している。もし、再結合過程が支配的（分岐比 $\approx 1 + O(\Gamma_d/\alpha_m)$ ）であれば、遷移レートが形式的にはシングルステップの場合と同様に記述でき、中間状態の影響は実効的なホッピングレートに繰込まれる。より定量的な考察は今後進める予定である。

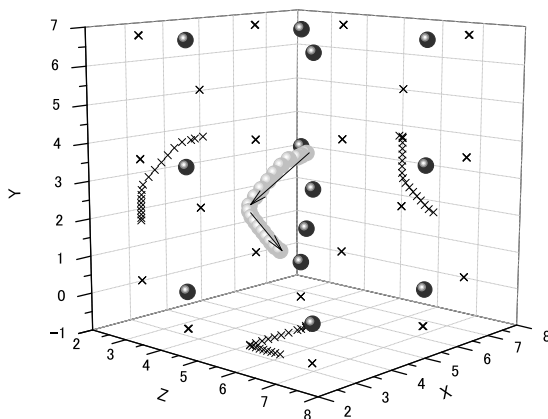


図1 タングステン空孔から脱離する水素原子の最小エネルギー経路。NEB法による計算結果。濃い色の球はタングステン原子、薄い色の球は水素原子、×は平面上への投影位置を示している。各軸の単位はÅ。

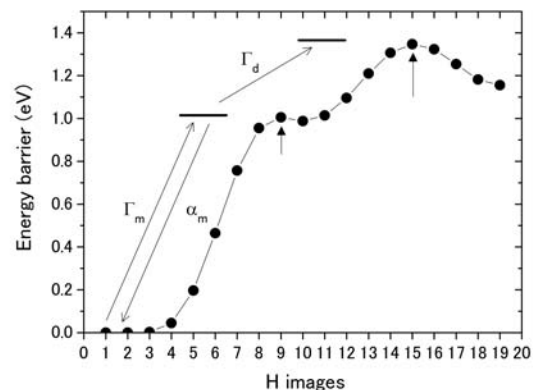


図2 最小エネルギー経路上のポテンシャルリッジ（矢印）。中間状態を経由した脱離過程。

4. 本年度 発表リストについて

[ポスター発表]

D. Kato et al., “Multiple hydrogen trapping and thermal release at vacancies in high-fluence hydrogen plasma-tungsten materials interaction”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science (Sept. 30 - Oct. 2, 2013, Kyoto Univ. Uji Campus, Kyoto, Japan), ポスター

[論文発表]

加藤太治, “タングステン熱空孔形成における高濃度水素打込み効果の理論的検討”, プラズマ・核融合学会誌 89 巻 9 号, pp. 590-592, 2013 年 (9 月), 発行済

酸化物/窒化物セラミックスの照射誘起微細構造 ～電子励起および選択的はじき出し損傷の効果～

安田和弘¹, 高木聖也¹ (院生), 桑原健人¹ (院生), 松村 晶¹, 近藤創介², 木村晃彦²

¹九州大学 工学研究院

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. はじめに

酸化物および窒化物セラミックスは、その耐熱性、化学的安定性および優れた耐照射損傷性により、プルトニウムや長寿命核種の削減・消滅処理のための不活性母相、次世代核燃料母相材料として期待されている。我々はこれまでに、比較的低い弾性エネルギーを付与する電子照射を蛍石型酸化物セラミックスに照射すると、酸素イオン副格子に選択的なはじき出し損傷が誘起され、酸素イオン格子間原子から成る特異な転位ループが形成されることを見出している。一方、原子炉燃料や核変換処理ターゲット材料中で発生する高速中性子および核分裂片は、孤立したフレンケル対のみならず衝突カスケードを誘起し、材料中には酸素イオンおよび金属イオンの両副格子にはじき出し損傷が導入される。これまでの研究により、電子照射により酸素イオン副格子にのみはじき出し損傷を導入した場合には酸素イオンのみにより構成される格子間型転位ループが形成されるが、重イオン照射により両イオン副格子にはじき出し損傷を導入した場合には、 $1/2a\langle 110 \rangle$ のバーガースベクトルを持つ定比性完全転位ループが形成されることが明らかにされている。すなわち、転位ループの性状は照射環境に依存して全く異なる。中性子および重イオンの照射を受ける原子炉燃料およびターゲット材料中においては、酸素および金属イオンの両イオンにはじき出し損傷が形成されるが、その環境においても酸素イオン副格子に優先的なはじき出し損傷が誘起され、かつ酸素イオン点欠陥は陽イオン点欠陥よりも低い移動の活性化エネルギーにより材料中を拡散する。従って、燃料・ターゲット材料の照射下微細構造発達過程を理解するためには、酸素イオン点欠陥が優先的に形成される環境での点欠陥キネティクスを明らかにすることが必要であり、そのためには酸素イオン点欠陥のみが形成される場合、酸素及び金属イオン点欠陥が形成される場合、およびこれらの双方の場合が交互に重畳して起こる場合の点欠陥挙動を明らかにすることが必要と考えられる。本報告では、電子照射を行った場合の照射欠陥の性状ならびに成長挙動を 6.4 MeV の Fe イオンを照射した場合と比較して報告する。

2. 実験方法

CeO₂ 粉末 (レアメタリック社製, 純度 99.99 %) を加圧成型および焼結し、CeO₂ 焼結体を作製した。作製した焼結体に京都大学エネルギー理工学研究所の DuET を用いて、板面に垂直な方向から 6.4 MeV の Fe³⁺ イオンを照射した。照射は 873 および 1273 K で行い、照射量 3.0×10^{18} および 1.2×10^{19} ions/m² とした。イオン照射後の試料を機械研磨し、イオンスライサー (日本電子(株)) を用いて Ar イオンによりイオン研磨を施し、断面試料を作製した。微細構造観察は加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡 (JEM2000-HC) によって行った。電子照射実験は、九州大学の超高压電子顕微鏡 (JEM-1300NEF) および JEM2000-HC を用いて照射下「その場」観察を行った。

3. 結果および考察

図 1 は 140 keV 電子を照射により形成された転位ループの電子顕微鏡明視野像の照射時間依存性を示している。強い歪コントラストを伴う転位ループが {111} 面上に形成され、成長している様子がわかる。図 2 は転位ループサイズの時間変化を示しており、それぞれ (a) 80 keV, (b) 140 keV, および (c) 200 keV

の電子照射により形成された 1 つの転位ループの成長挙動を表している。転位ループの直径 D が照射時間 t のべき乗に比例すると仮定して、転位ループ成長挙動の解析からべき指数 δ を評価した。図 3 は、べき指数 δ の電子エネルギー依存性を示しており、 δ 値は電子エネルギーに依存していることがわかる。 δ 値の電子エネルギー依存性は、電子エネルギーに依存して酸素イオン格子間原子の移動度が変化していることを示唆しており、これには電子的阻止能が電子エネルギーに依存していることが原因であると考えられる。以上の電子照射下における転位ループの性状および成長過程は、6.4 MeV Fe イオンを照射した場合とは大きく異なっている。

[口頭発表リスト]

安田和弘、高木聖也、山本知一、松村晶、近藤創介、木村 晃彦，“酸化物/窒化物セラミックスの照射誘起微細構造～電子励起および選択的はじき出し損傷の効果～”，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・共同研究成果報告会，平成 25 年 3 月 6 日，京都，

K. Yasuda, S. Takaki, T. Yamamoto, S. Matsumura, "Nucleation-and-growth of Anomalous Dislocation Loops in Fluorite-type Oxides Formed under Electron Irradiation", keynote lecture, The Third Workshop On TEM With In situ Irradiation (WOTWISI-3), Hokkaido, 平成 25 年 7 月

桑原健人、高木聖也、山本知一、安田和弘、松村 晶、“電子照射したCeO₂中の転位ループの成長挙動の「その場」観察・解析”，日本原子力学会九州支部第 3 2 回研究発表講演会，平成25年12月、福岡

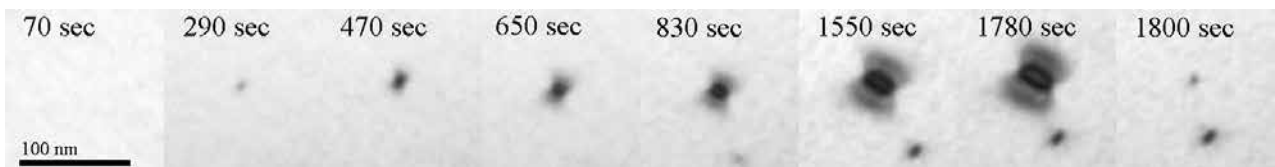


図 1 140 keV 電子照射によって形成した転位ループの成長挙動

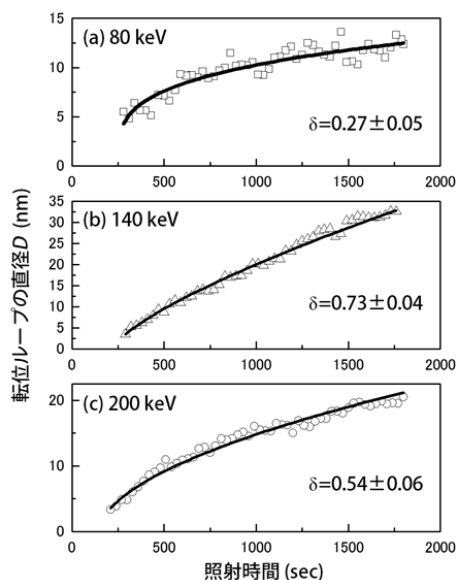


図 2 各照射電子エネルギーにおける転位ループの成長挙動の解析例

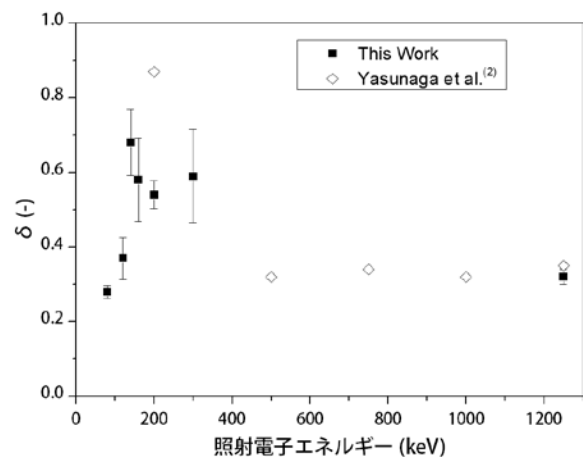


図 3 転位ループ成長挙動を表すべき指数 δ 値の照射電子エネルギー依存性

ブランケットシステム開発のためのナノ構造を持つ 高靱性 W-TiC と ODS 鋼の接合技術の開発

栗下裕明¹, 能登裕之², 木村晃彦³, 近藤創介³, 岩田憲幸³, 橋富興宣³, 大村高正³

¹ 東北大学金属材料研究所, ² 京都大学エネルギー科学研究科

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

本共同研究が目指すゼロエミッションエネルギー、すなわち二酸化炭素等の有害物質を可能な限り放出しないエネルギーシステムの実現にとって、核融合炉ブランケットシステムは重要な選択肢である。このシステム構築のためには、核融合炉第一壁のトリチウム増殖性能と熱除去性能の確保が必要であり、そのため、タングステン (W) をアーマー材に用い、厚さ数 mm の第一壁・低放射化構造材料を覆う被覆技術の開発研究が国内外で進められている。本研究では、純 W と低放射化構造材料である先進 ODS フェライト鋼 (ODS-FS: 京大エネ研・木村研究室で開発) を対象とし、優れた接合強度をもつ W/ODS-FS 接合体を製造するための拡散接合技術を開発することを目的とする。

W と ODS-FS の拡散接合における最も重要な問題は、両者の熱膨張係数の大きな差に伴い、接合後の冷却段階で生じる熱応力による W 内部での割れの発生である。有限要素法解析によれば、1240℃で固相接合して室温に冷却した W/ODS-FS 接合体では、W 内部に 2.5~3 GPa の熱応力が発生する。そこで著者等は、W と ODS-FS の間に、熱応力緩和の効果が期待される中間材を用いる方法により W/ODS-FS 拡散接合体を作製し、その接合強度を評価した。中間材にはまた、高熱伝導率、低放射化特性、ODS-FS 同等以上の高融点、W や ODS-FS と反応して脆化相を形成しないこと等が求められる。

まず、中間材として W と ODS-FS の間の熱膨張係数を持つ V 合金を用いて熱応力の緩和を試みたが、W 内部でクラックが発生した。次に、熱応力の塑性的緩和のために、塑性変形能に優れる純鉄を中間材に用いた結果、クラックの発生抑制と接合強度の上昇に有効であったが、一方、純 W の結晶粒配向によっては接合体からの試験片切断時に破断するほど接合強度が低く、最も高い接合強度でさえも純 W 単体の破断強度よりかなり低いものであった。そこで我々が注目したのは、従来取り上げられたことのない「変態超塑性を示す金属」の中間材使用による熱応力の緩和である。本研究では、まず、拡散接合後の冷却時に中間材に発現する相変態を利用した熱応力緩和機構 (相変態誘起高温クリープ) を紹介する。次に、その方法を W と ODS-FS の拡散接合体に適用して「相変態誘起高温クリープによる熱応力緩和」の効果を調べ、本接合技術が熱応力緩和に極めて有効であることを示す。

2. 相変態誘起高温クリープによる熱応力緩和

本研究で用いる中間材は炭素濃度 0.5% の S50C 鋼であり、拡散接合処理 (接合温度: 1240℃) 後の冷却中 740~680℃の範囲で $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態を示す (図 1)。図 2 は、本研究で新しく提案する相変態誘起高温クリープによる熱応力緩和機構を示す模式図である。拡散接合した W/ODS-FS を室温へ冷却すると、W と ODS-FS の大きな熱膨張係数差により接合体に熱応力が発生し、その熱応力は冷却とともに増大する。このとき、中間材の S50C 鋼は 740~680℃の温度範囲で $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態を示す。 γ 相中の α 相生成は体積膨張を伴うので、体積膨張により生ずる弾性応力を緩和するために α 相のまわりに転位が生成する。それらの転位は、中間材に生じた熱応力の勾配をなくす方向に移動する。この機構では、熱応力が大きいほど誘起される塑性変形も増大し、しかも、この塑性変形は、熱応力の下で作用する高温クリープであり、したがって、相変態温度域に晒される時間が長いほどクリープ変形が進み (相変態誘起高温クリープ)、その結果、熱応力が十分に緩和されるものと考えられる。なお、後述するように、本方法による熱応力緩和は、変態超塑性発現の必要条件であるとされる温度変動サイクルが不要であり、接合後の 1 回の冷却のみで十分に熱応力が緩和される。

3. 方法と結果・考察

拡散接合は、1240℃で1時間、高真空中で W/ODS-FS の中間材が 2%塑性歪みを示すまで低速圧縮により行った。次に、拡散接合後の冷却段階で S50C 鋼に生じる相変態の効果を調べるために、相変態の起こる 740～680℃を挟む 800～600℃で、超塑性発現に必要とされる温度変動サイクル（熱サイクル）を含む4種類の異なる熱処理を施し、それらの接合強度を4点曲げにより測定した（破断した全ての試験片は、延性を示すことなく上部スパン内試験片の底面から割れたので、破断強度は接合強度に対応すると考えられる）。その結果、熱サイクルを施さず、800℃から 600℃まで最も遅い速度（1.6℃/min）で冷却した熱処理において最も高い接合強度が得られた（4～10本の平均値：380MPa、最大値：480MPa）。この熱処理では、W/ODS-FS が最も長く相変態温度域に晒され、したがって、相変態誘起高温クリープに晒された時間が最も長く、その結果、冷却と共に増大する熱応力を駆動力として高温クリープが最も進行し、熱応力が最も緩和されたものと解釈される。また、熱サイクルにおける 600℃ から 800℃への昇温は、相変態誘起高温クリープ変形の駆動力である熱応力を逆に低下させることを考慮すると、熱応力緩和は 800℃ から 600℃ への冷却時の $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態により起こるものと考えられる。

そこで、この妥当性を調べるために S50C 鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態が起こる温度範囲を 740～680℃と設定し、4種類の熱処理に対して、S50C が $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態に晒される累積時間を求め、接合強度に対して両対数プロットした結果を図3に示す。図3から明らかなように、両者の間には良い直線関係が成り立っている。この結果は、相変態温度域に晒される時間が長いほどクリープ変形が進み、熱応力が緩和されるといふ前章で述べた相変態誘起高温クリープによる熱応力緩和機構が妥当であることを示すとともに、温度変動サイクル、したがって相変態超塑性の発現は必要なく、拡散接合後の1回の徐冷のみで十分に熱応力が緩和されることを示しており、革新的な接合技術を提供したものといえる。

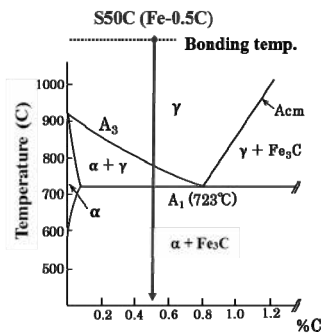


図1 Fe-C の2元系平衡状態図

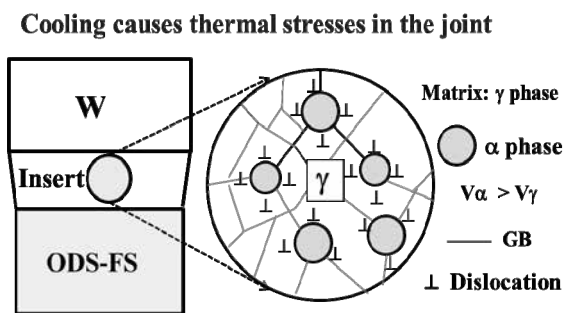


図2 相変態誘起高温クリープによる熱応力緩和機構を示す模式図

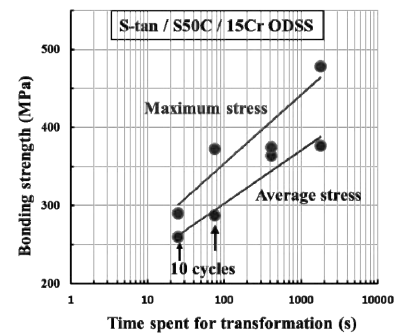


図3 接合強度と相変態時間の関係

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表]

- 1) H.Noto, S.Taniguchi, A.Kimura, H.Kurishita, S.Matsuo, “Diffusion Bonding of W/ODS Steel Using Fe-Insert for Fusion Applications”, PRICM-8, August 6, 2013, Hawaii, USA, (poster).
- 2) 能登裕之、谷口修一、木村晃彦、栗下裕明、松尾悟：”W/ODS 鋼接合における変態超塑性中間材を用いた熱応力緩和技術”、日本金属学会 2013 年秋期大会、2013 年 9 月 18 日、金沢大学（口頭発表）
- 3) H.Noto, S.Taniguchi, A.Kimura, S.Matsuo, H.Kurishita: “Diffusion bonding of W/ODSS using iron insert and different grain structured W for fusion applications” ICFRM16, October 23, 2013, Beijing, China (Poster).
- 4) 能登裕之、谷口修一、木村晃彦、栗下裕明、松尾悟：”タングステン・ODS 鋼の接合技術”、日本原子力学会 2014 年春の年会、2014 年 3 月 26-28 日、東京都市大学（口頭発表予定）

[論文発表]

- 1) H.Noto, S.Taniguchi, A.Kimura, S.Matsuo, H.Kurishita: “Diffusion Bonding of W/ODS Steel Using Pure Iron Insert for Fusion Reactor Applications”, Proceedings of PRICM8, John Wiley & Sons, pp.129-135, 2013.
- 2) H.Noto, S.Taniguchi, H.Kurishita, S.Matsuo, T.Ukita, K.Tokunaga, A.Kimura: “Effect of grain orientation and heat treatment on mechanical property of pure W”, J. Nucl. Mater., submitted (2013).

ゼロエミッションエネルギーシステム適合型の低炭素型 ボロントレースドラッグの中性子力学療法 (NDT) 設計開発

堀 均¹, 多田 竜¹, 宇都義浩¹, 中田栄司², 森井 孝², 増田 開²

¹徳島大学大学院 STS 研究部ライフサイエンス部門

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

本研究「ゼロエミッションエネルギーシステム適合分子としての低炭素型ボロントレース分子の設計開発」の目的は、ゼロエミッションエネルギーである中性子源を利用し、その力学的エネルギーを発生するボロントレース分子を分子設計することである。本年度の分子設計・合成したボロントレース分子は、新規のがん分子標的剤であるポリ (ADP-リボース) ポリメラーゼ(PARP)の酵素阻害剤 Veliparib アナログである、オルト、メタ、パラアミノカルボニルベンゾイミダゾイルフェニールボロン酸である(図1)。含有する約20%のB-10 の中性子捕捉能による莫大なエネルギーによる分子破壊力と放出される即発ガンマー線による高感度トレーサビリティ機能をもつ、全く新しい次世代低炭素型医薬品である。この結果、ラジオアイソトープ標識化合物を全く使用しない世界が実現し、しかも中性子の平和利用技術としての社会的ニーズに高めることができる。このボロントレース分子の分子破壊力を利用した医療技術、すなわち中性子力学療法(Neutron Dynamic Therapy; NDT)が実現する。本年度は貴研究所の小型中性子源で中性子照射し、これらのボロントレース分子をターゲット分子であるPARPに対する酵素阻害活性を指標とするNDT実験を実施した。

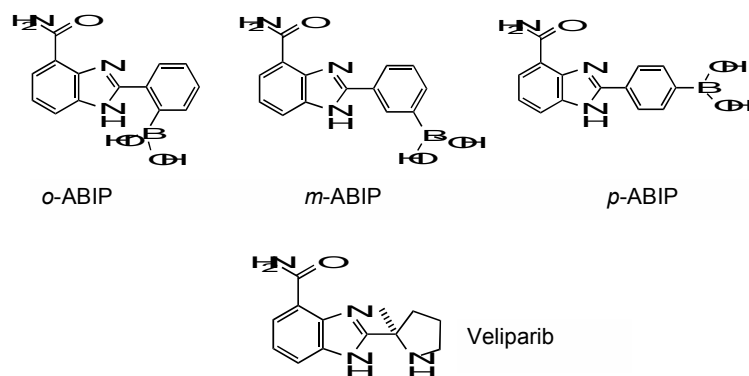


図1. ボロントレース分子 (*o*-, *m*-, *p*-ABIP)およびVeliparib

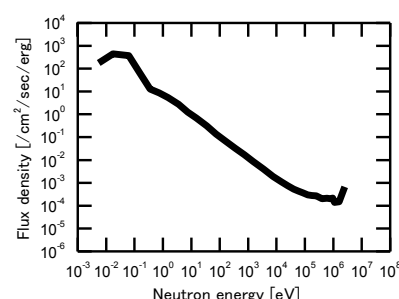


図2. サンプルにおける中性子のエネルギースペクトル

2. 実験方法

ボロントレース分子の分子設計・合成：オルト、メタ、パラ-アミノカルボニルベンゾイミダゾイルフェニールボロン酸(*o*-, *m*-, *p*-ABIPs と略記) (図1) の分子設計は、分子軌道法計算によるモレキュラーモデリングにより最適化され、それらの化学合成は、2,3-diaminobenzamide と相当する formylphenylboronic acid を 10%Pd/C を添加し、メタノール中室温で縮合反応を行い、目的の各ボロン酸 *o*-, *m*-, *p*-ABIP が得られた。

化合物	<i>o</i> -ABIP	<i>m</i> -ABIP	<i>p</i> -ABIP
収率	51.9%	39.5%	21.1%

PARP 活性：*o*-、*m*-、*p*-ABIP および Veliparib の PARP 活性は、市販の TREVIGEN 社 HT Universal Colorimetric PARP Assay kit with Histone-Coated strip wells で測定した。

NDT 評価：ターゲット分子である酵素 PARP は、市販の TREVIGEN 社 HT Universal Colorimetric PARP Assay kit with Histone-Coated strip wells の PARP を用いた。照射用サンプルは、化学量論的に異なる *o*-、*m*-、*p*-ABIP(*o*-ABIP: 20 μ M, 37 μ M; *m*-ABIP: 0.1 μ M, 1.0 μ M; *p*-ABIP: 0.1 μ M, 1.0 μ M)及び Veliparib(0.01 μ M, 0.1 μ M)と PARP の混合溶液および PARP のみを含むコントロール溶液を調製した。サンプルの中性子照射には、京大エネルギー理工学研究所南 3 号棟に設置されている放電型核融合中性子源を用いた。この中性子源は、DD 核融合反応により定常的に 2.45 MeV 単色中性子を発生する直径 25cm の球形真空容器と、この周囲を覆う球殻状の冷却水層（厚さ：照射方向（下方）は 7 mm、他の方向は 47 mm）からなる。冷却水は中性子の減速材を兼ねている。モンテカルロ計算によるサンプル位置での中性子エネルギー分布を図 2 に示す。中性子源の真下の床面に鉛ブロック、その上にサンプルを配置し、中性子源中心とサンプルとの距離は約 35cm である。サンプルおよび PARP は 1 時間連続照射された。

結果および考察

新規ボロントレース分子としての分子設計・合成は、目的とする化合物(*o*-、*m*-、*p*-ABIP)が得られ、それらの PARP の酵素阻害活性は、*o*-ABIP は $IC_{50}=37.3 \mu M$ 、*m*-ABIP は 58%阻害(1.00 μM)、そして *p*-ABIP は $IC_{50}=2.79 \mu M$ (Veliparib: $IC_{50}=295 \text{ nM}$) で弱いながらも μ オーダーの活性を示したので、PARP 酵素阻害活性を指標とした NDT 評価を実施することが出来た。そして NDT 評価として、ボロントレース分子 (*o*-、*m*-、*p*-ABIP)および Veliparib のターゲット分子 PARP に対する 1 時間中性子照射（放電型核融合中性子源を用いる）での PARP の酵素阻害活性に対する中性子照射効果を実施した。その結果を表 1 に示した。1 時間中性子照射した結果、PARP 活性が大幅に減少(84%減少)したため、全てのサンプルにおいて殆ど差がでなかった。本年度中に低濃度薬剤および照射時間短縮などによる再実験を実施する予定である。

表 1. *o*-、*m*-、*p*-ABIP と Veliparib の PARP 酵素阻害活性に対する中性子照射効果

Inhibition % Sample	<i>o</i> -ABIP/ μM		<i>m</i> -ABIP/ μM		<i>p</i> -ABIP/ μM		Veliparib/ μM	
	20	37	0.1	1	0.1	1.0	0.010	0.10
No irradiation	99.5%	98.9%*	94.3%	100%<	83.9%	93.5%	91.9%	91.6%
Irradiation	86.9%*	96.9%*	89.7%*	100%<	92.9%	100%<	81.7%	94.6%

※ : n=1 で算出。

3. 結論

ボロントレース分子オルト、メタ、パラアミノカルボニルベンゾイミダゾイルフェニールボロン酸(*o*-、*m*-、*p*-ABIP)の PARP 酵素阻害活性に対する中性子照射(1 時間連続)効果では殆ど差がなかった。また 1 時間連続中性子照射により PARP 活性の大幅な減少(84%)が見られ、中性子がターゲット分子 PARP の酵素機能不全を確認した。今回の結果は、放電型核融合中性子源によるゼロエミッションエネルギーシステム適合分子としての低炭素型ボロントレース分子の設計および NDT の実用化に向けた重要な知見であると考えている。

転写因子様 DNA 結合タンパク質の DNA 結合様式の解析

今西未来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

様々な遺伝子配列に結合できる人工 DNA 結合タンパク質は、バイオエネルギーの効率的生産のための応用など、地球環境問題の解決に向けた新しい分子ツールとして期待される。そのような人工 DNA 結合タンパク質をデザインするにあたり、まず、天然に存在する DNA 結合タンパク質の DNA 結合様式を明らかにすることが重要である。本研究では、繰り返し配列を持ち、DNA 塩基選択的に結合することが知られている植物病原菌 *Xanthomonas* 由来の転写因子様 DNA 結合タンパク質、Transcriptional Activation-Like Effector (TALE) の DNA 結合様式を明らかにし、任意の遺伝子配列に結合する人工 DNA 結合タンパク質のデザイン指針を得ることを目的とした。

TALE タンパク質は配列特異的に DNA に結合し遺伝子を制御するタンパク質として知られている。TALE は 34 アミノ酸からなるユニットの繰り返し領域を含んでおり、繰り返しユニットのひとつが標的 DNA の 1 塩基を認識する。各繰り返しユニットは repeat-variable diresidues (RVDs) と呼ばれる 12、13 番目のアミノ酸以外ほとんど同じ配列であり、各ユニットが認識する塩基は、この RVD によって決定される。このため、RVD を変化させるだけで任意の DNA 配列に結合する TALE を容易に作製することができ、ゲノム改変ツールとして注目を集めている。しかし、TALE が結合する配列には、繰り返し領域によって認識される配列に加えて 5'末端に T がなければならないという制限がある。この 5'-T の認識には、繰り返し領域直前の繰り返しユニット類似構造 (repeat-1) の関与が予想されており、実際、TALE のひとつである PthXo1 タンパク質の構造解析では、repeat-1 のヘアピンループ中のトリプトファン残基 W232 が 5'-T の認識に関わることが示唆されている (Mak, A.N., et al., Science, 335, 716-719, 2012)。しかし、その詳細に関しては不明な点が多い。本研究では、このループ領域に着目し、制約のないゲノム改変ツールとしての TALE 骨格の作製を目指し、この 5'末端塩基の制限の解除を行った。

まず、TALE タンパク質の DNA 結合性を評価するためのアッセイ系に関する検討を行った。HeLa 細胞内でのルシフェラーゼレポーターアッセイ、およびゲルシフトアッセイ (ポリアクリルアミドゲル電気泳動、アガロースゲル電気泳動)、原子間力顕微鏡観察に関して検討した結果、ルシフェラーゼアッセイおよびアガロースゲル電気泳動によるゲルシフトアッセイによって、相関ある定量データが簡便に得られた。そこで、W232 に 19 種類の点変異を導入し、5'末端の塩基認識への影響をルシフェラーゼレポーターアッセイおよびゲルシフトアッセイによって調べた。その結果、チロシン置換体を除く全ての変異体において、5'-T 標的配列に対する DNA 結合能の低下が見られた。しかしながら、他の塩基に対して結合能を発揮するような変異体はなく、5'-T の制限解除もしくは認識塩基変換には W232 の点変異だけでは不十分であることが明らかになった。そこで、W232 が存在する repeat-1 のヘアピンループ領域全体に着目し、ループを構成する 4 アミノ酸残基をランダム化したライブラリーを作製し、Bacterial one-hybrid screening system を用いたセレクションを行った。5'-A もしくは 5'-C から始まる標的配列を用いてセレクションを行ったところ、どちらの場合においても、共通するアミノ酸配列パターンが得られた。そこで、得られた変異体の DNA 結合特性をルシフェラーゼレポーターアッセイにより調べた。その結果、5'-T から始まる標的配列への親和性は若干低下したものの、5'-A/C/G から始まる標的配列への結合活性が 5'-T から始まる標的配列への結合活性と同程度まで上昇することが明らかになった。すなわち、ループ領域全体をランダム化することによって、どのような塩基でも

ZE25B-2

許容できるような変異体が得られた。本結果は、repeat-1 のヘアピンループ領域が標的配列の 5'末端塩基への結合に重要であること示唆すると同時に、ゲノム改変ツール、物質の効率的生産のための分子ツールとしての TALE タンパク質の汎用性の向上に大きく貢献できるものと考えられる。

[口頭発表リスト]

今西未来, 辻将吾, 二木史朗, “Molecular evolution of a TALE protein to change DNA binding manner”, CBI 学会 2013 年大会—生命医薬情報学連合体会, 2013 年 10 月 29 日, 東京都

辻将吾, 今西未来, 二木史朗, “TAL effector による 5'末端チミン認識における repeat -1 の役割”, 第 7 回バイオ関連化学シンポジウム, 2013 年 9 月 27 日, 名古屋市 (ポスター)

Imanishi, M., Tsuji, S., Futaki, S., Nakata, E., Morii, T., “Interaction between DNA and DNA binding domains of transcription activator-like effectors (TALEs)”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science ~Principle of Zero-Emission Energy~, 2013 年 10 月 1 日, 宇治市 (ポスター)

Tsuji, S., Imanishi, M., Futaki, S., “Analysis of 5'-thymine recognition by TAL effectors”, 国際ケミカルバイオロジー学会 (ICBS) 第 2 回年会 (ICBS2013), 2013 年 10 月 8 日, 京都市 (ポスター)

今西未来, 辻将吾, 二木史朗, “分子進化法を用いた TALE 蛋白質の標的 DNA 条件の解除”, 細胞を創る研究会 6.0, 2013 年 11 月 14 日, 鶴岡市 (ポスター)

[論文発表リスト]

Tsuji, S., Futaki, S., Imanishi, M., “Creating a TALE protein with unbiased 5'-T binding”, Biochem. Biophys. Res. Commun., 441 (1), 262-265 (2013), 2013 年 11 月 8 日発行済

遺伝子発現を制御する人工 RNA と転写因子の相互作用解析

天野 亮¹, 永田 崇², 小林直宏³, 野村祐介¹, 福永淳一⁴, 田中陽一郎⁴, 片平正人², 中村義一⁵,
神津知子⁴, 坂本泰一¹

¹千葉工業大学工学部, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³大阪大学蛋白質研究所,
⁴埼玉県立がんセンター, ⁵東京大学医科学研究所

1. 背景

近年、人工 RNA を用いて遺伝子発現を制御し、植物や細菌を改変することが試みられている。例えば、人工 RNA によってセルロースを糖化する菌のセルラーゼ発現量を増加させることができれば、バイオマスからのバイオ燃料を高効率生産するシステムを確立することができると考えられる。また、人工 RNA によって、バイオ燃料となる植物の性質を改変することもできると考えられる。人工 RNA による植物や菌の改変は、ゲノムの遺伝子改変とは異なり、次の世代に遺伝しないことから、安全な技術として注目されている。私たちは、人工 RNA を転写因子に作用させることによって、ゼロエミッションエネルギーの達成に有効な植物を改変することを視野に入れ、人工 RNA と転写因子の相互作用解析を行っている。

本研究では、人工 RNA として RNA アプタマーに着目した。RNA アプタマーは、コンビナトリアルな RNA ライブラリーから標的分子に結合するものを選別すること (SELEX 法) により取得される機能性 RNA である。RNA アプタマーは、標的分子の立体構造を認識して結合するため、高い親和性と特異性を有する。私たちは、転写因子として AML1 タンパク質に着目した。AML1 タンパク質は血球細胞の分化に重要な転写因子であり、IgG フォールドを持つ Runt domain (RD) を介して標的 DNA (5'-TGTGGTT-3'/5'-AACCACA-3') に結合すること ($K_d = 9.6$ nM) が明らかとなっている。私たちは、AML1 タンパク質に高い親和性 ($K_d = 1.0$ nM) を持つ RNA アプタマーを取得した (図 1) (1)。そして、得られた RNA アプタマーは、5'-NNCCAC-3'および 5'-GCGMGN'-3' (M : A あるいは C ; N と N' : Watson-Crick 型塩基対) の共通配列モチーフと内部ループを持つヘアピン構造を形成し、その結合能には共通配列モチーフと内部ループ部分の両方が必要であることを見出した。さらに NMR 解析により、共通配列モチーフは AC ミスマッチ塩基対および AGC の Base triple 構造を持ち、DNA の B 型らせんと類似した主溝が広く浅いらせん構造を形成していることを明らかにした (2)。これまでの結果は、RNA アプタマーが標的 DNA を擬態して RD に結合することを示唆するものであった。

そこで本研究では、RD と RNA アプタマー複合体の立体構造を NMR 法により解析し、その相互作用の分子基盤を原子座標レベルで明らかにすることを目的とした。

2. 方法

RNA アプタマーを調製するためには、T7 RNA ポリメラーゼを用いた *in vitro* 転写系を用いた。標的 DNA については、化学合成した。RD の調製のためには、大腸菌による大量発現系を用いた。RD と標的 DNA の複合体および RD と RNA アプタマー複合体の NMR 測定を行った。NMR シグナルを帰属す

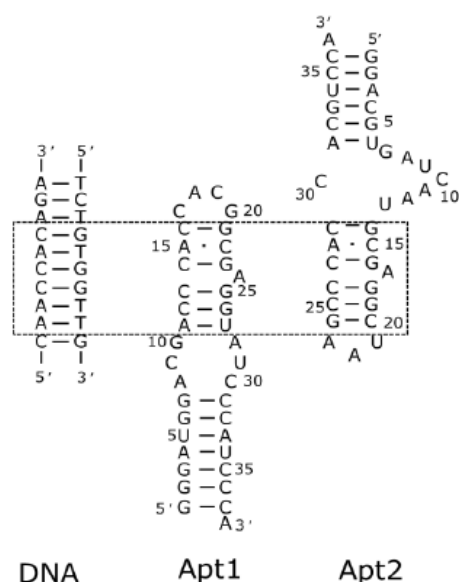


図 1 標的 DNA と RNA アプタマー (人工 RNA) の二次構造. 四角は構造が似ている部分

るための三重共鳴実験では、超高感度検出器を備えた核磁気共鳴装置を用いた。NMR 解析ソフトウェアとしては、MagRO を用いた。

3. 結果および考察

RD と標的 DNA の複合体の ^1H - ^{15}N HSQC スペクトルを測定し、永田らの研究結果 (3) と比較することにより、NMR シグナルを帰属した (図 2)。次に、RD と RNA アプタマー複合体の ^1H - ^{15}N HSQC スペクトルを測定したところ、RD と標的 DNA の複合体の NMR スペクトルと部分的に異なり、NMR シグナルのシフトおよびブロードニングが観測された。このことから、RNA アプタマーは標的 DNA と異なる形で RD に結合していることが示唆された。現在、相互作用部位に焦点を当てたペプチドをデザインし、解析を進めている。

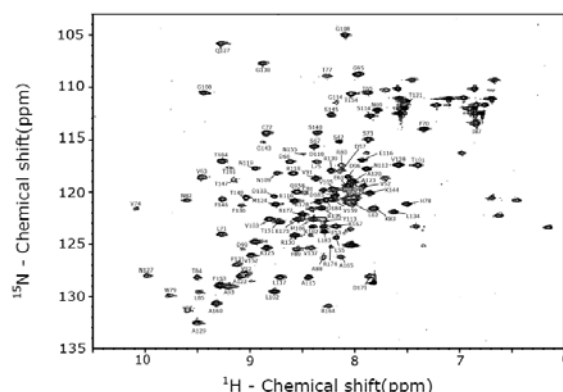


図2 標的 DNA と RD の複合体の ^1H - ^{15}N HSQC スペクトル

4. 参考文献

- 1) Fukunaga J., Nomura Y., Tanaka Y., Amano R., Tanaka T., Nakamura Y., Kawai G., Sakamoto T., Kozu T., “The Runt domain of AML1 (RUNX1) binds a sequence-conserved RNA motif that mimics a DNA element”, *RNA*, **19**, 927-936, (2013).
- 2) Nomura Y., Fukunaga J., Tanaka Y., Fujiwara K., Chiba M., Iibuchi H., Tanaka T., Nakamura Y., Kawai G., Kozu T., Sakamoto T., “Solution structure of a DNA mimicking motif of an RNA aptamer against transcription factor AML1 Runt domain”, *J. Biochem.*, **154**, 513-519, (2013).
- 3) Nagata T., Gupta V., Sorce D., Kim W.Y., Sali A., Chait B.T., Shigesada K., Ito Y., Werner M.H., “Immunoglobulin motif DNA recognition and heterodimerization of the PEBP2/CBF Runt domain”, *Nature Struct. Biol.*, **6**, 615-619, (1999).

5. 本共同研究による発表リスト

[口頭発表リスト]

- i) Taiichi Sakamoto, “NMR analysis of the interaction between an artificial RNA and a transcription factor”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, 2013 年 9 月 30 日, 宇治
- ii) 天野亮, 野村祐介, 永田崇, 森瑤子, 福永淳一, 田中陽一郎, 片平正人, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一“転写因子 AML1 タンパク質 と RNA アプタマーの相互作用解析”, 日本生化学会関東支部例会, 2013 年 6 月 15 日, 甲府, ポスター
- iii) 天野亮, 野村祐介, 永田崇, 森瑤子, 福永淳一, 田中陽一郎, 片平正人, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一“転写因子 AML1 を標的とした RNA アプタマーによる DNA の擬態”, 日本ケミカルバイオロジー学会, 2013 年 6 月 20 日, 東京, ポスター
- iv) Ryo Amano, Yusuke Nomura, Takashi Nagata, Naohiro Kobayashi, Yoko Mori, Junichi Fukunaga, Yoichiro Tanaka, Masato Katahira, Yoshikazu Nakamura, Tomoko Kozu, Taiichi Sakamoto, “NMR analysis of the interaction between an artificial RNA and a transcription factor”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, 2013 年 9 月 30 日, 宇治, ポスター
- v) Ryo Amano, Yusuke Nomura, Takashi Nagata, Naohiro Kobayashi, Yoko Mori, Junichi Fukunaga, Yoichiro Tanaka, Masato Katahira, Yoshikazu Nakamura, Tomoko Kozu, Taiichi Sakamoto, “Multi-site binding of high affinity aptamer against AML1 Runt domain”, The 40th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, 2013 年 11 月 14 日, 横浜, ポスター
- vi) 天野亮, 野村祐介, 永田崇, 森瑤子, 福永淳一, 田中陽一郎, 片平正人, 中村義一, 神津知子, 坂本泰一“転写因子 AML1 に対して複数の結合部位を持つ高親和性 RNA アプタマーの解析”, 日本分子生物学会, 2013 年 12 月 4 日, 神戸, ポスター

蛋白質を素材とする機能性ナノファイバーの設計と 細胞培養基板への応用

田中直毅¹, 和久友則¹, 森井 孝²

¹京都工芸繊維大学生体分子工学部門, ²京都大学エネルギー理工学研究所

目的

培養細胞の分化、増殖を制御する細胞工学技術は、培養細胞から構築した人工組織を利用する再生医療の実現に必要不可欠な技術である。細胞工学において培養細胞の増殖を外部環境によって精密に制御する方法論の確立が求められており、本課題ではポリペプチドが形成するナノファイバーであるアミロイド線維を人工の細胞培養基板材料として増殖制御に応用する研究を行ってきた。アミロイド線維は神経変性疾患の患者の脳に蓄積する繊維状蛋白質凝集体であるが、線維状凝集体自体には毒性がないことが認識され、近年はその規則構造を利用した機能性ナノ材料として応用する方法が模索されている^[1]。

最初に卵白タンパク質の主成分である卵白アルブミンのs3A領域の断片ペプチドが形成するアミロイド線維によって、骨芽細胞に分化して骨を形成する細胞株であるMC3T3-E1細胞の増殖制御を試みた。s3Aナノファイバーをコートした基板上でMC3T3-E1細胞は凝集塊を形成し、これは線維表面の高密度の正電荷が細胞増殖に影響を及ぼすことが示唆された。この成果に基づき新たに水晶体蛋白質である α クリスタリンの基質結合部位ペプチド (FVIFLDVKHFSPEDLTVK (α AC (71-88))) が形成するアミロイド線維による神経細胞の増殖制御を研究した。

細胞培養基板に用いられるポリスチレンはオゾン処理やプラズマ処理によってカルボキシル基を導入して親水化されている場合が多い。これまでに研究で、アルギニン、リジンを含むペプチドがこの親水化ポリスチレン表面に強く結合することが報告されている。そこで α AC (71-88) 配列の一部をLysやArgに改変したペプチドを合成し(Table 1)、そのナノファイバー形成能および細胞増殖に及ぼす影響を調査した。本年度はさらに多くの改変ペプチドを用いて細胞接着能に関する調査を行った。

Table 1. Sequence of α AC peptide and zeta-potential.

	sequence	ζ -potential (mV)
α AC	FVIFLDVKHFSPEDLTVK	-39.0
K5	FVIFLDVKHFKPKDLKVK	+20.0
K4	FVIFLDVKHFSPKDLKVK	+19.4
R5	FVIFLDVRHFRPRDLRVR	+35.9
R4K1	FVIFLDVRHFRPRDLRVK	+37.8
R3K2	FVIFLDVKHFRPRDLRVK	+18.0
R2K3	FVIFLDVKHFKPRDLRVK	+29.8
soluble	FVIFLDVKHFSPED	-32.1
IKVAV	FVIFLDVKHFSPEDIKVAV	-29.3

結果

α AC (71-88) 配列において保存されていない残基をLys及びArgに改変したペプチドを設計した (Table 1)。5 mM リン酸 100 mM NaCl バッファー中で 60°C において 24 時間インキュベートすることでナノファイバーを調製した。電子顕微鏡観察の結果、 α AC、K4、K5、は繊維状の形態を有することが確認され

た。R5 および R4K1 は湾曲したネットワーク状の繊維が形成された。一方 R2K3、R3K2 はシート状の形態を有することが示された。AFM によって調査した線維の高さは α AC が 16.4 nm、K4 が 10.1 nm、K5 が 10.5 nm、R2K3 が 16.3 nm、R3K2 が 8.02 nm、R4K1 が 8.08 nm であった。顕微鏡電気泳動法によって測定したナノファイバーのゼータ電位を Table 1 に示す。Lys および Arg の導入にナノファイバーの表面電位が正となっているのがわかる。

IKVAV 配列はラミニン由来の血管新生促進ペプチドであり、神経細胞の分化を促進することが知られている。IKVAV 配列を α AC (71-88) の可溶部位である FVIFLDVVKHFSPED ペプチドの C 末端に導入した FVIFLDVVKHFSPEDIKVAV (IKVAV ペプチド) を設計した。この IKVAV ペプチドと Lys や Arg 導入型ペプチドと混合したアミロイド線維を用いた神経細胞の分化制御を試みた。IKVAV ペプチドと K4、K5、R4 ペプチド溶液を混合させて 60°C で 24 時間インキュベートすることによってナノファイバー化した。蛍光顕微鏡によりポリスチレン基板を UV-O₃ 処理で親水化した基板に α AC/IKVAV、K4/IKVAV、K5/IKVAV、R4K1/IKVAV ナノファイバーを吸着させた。Figure 1 の全反射蛍光顕微鏡のイメージよりいずれもアミロイド線維が親水化ポリスチレン基板に吸着していることが示された。今後はこれらの基板を用いて神経細胞モデルである PC12 の接着および分化に対する効果を調査する。

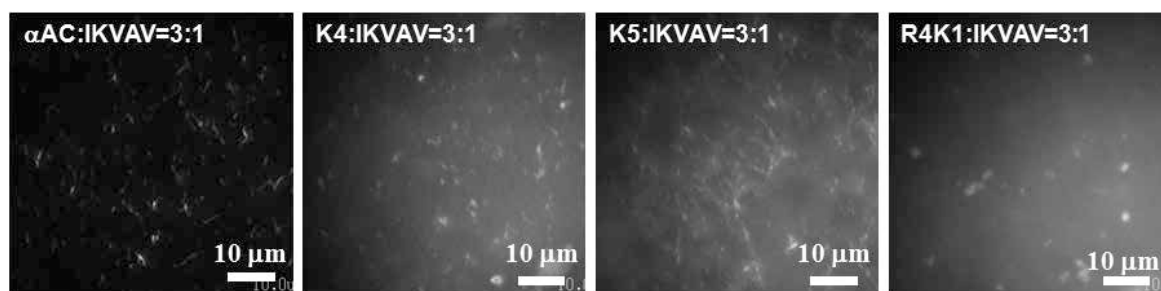


Figure 1. Fluorescence microscope images of amyloid fibrils adsorbed onto polystyrene surface.

文献

- [1] M. Sakono, *et al. React, and Func. Polym.* **71**, 324 (2011) ; M. Sakono, *et al.: Chem. Lett.* **40**, 315 (2011)
- [2] N. Tanaka, *et al.: Biochemistry* **47**, 2961 (2008); S. Fukuhara, *et al.: Biochemistry* **51**, 5394 (2012)

発表リスト

- [1] 「ポリマー親和性ペプチドナノファイバーの設計と細胞増殖機能への応用」第 2 回 4 大学連携フォーラム 2012 年 12 月 5 日 京都薬科大学
- [2] 「ポリマー親和性ペプチドナノファイバーによる細胞増殖制御」第 93 回日本化学会春季年会 2013 年 3 月 24 日 立命館大学南草津キャンパス
- [3] 「ポリスチレン親和性ペプチドナノファイバーの開発と細胞増殖制御への応用」第 62 回高分子学会年次大会 2013 年 5 月 30 日 京都国際会館
- [4] 「ポリスチレン親和性ペプチドナノファイバーの開発と細胞増殖制御への応用」第 59 回高分子研究発表会 2013 年 7 月 12 日 兵庫県民会館
- [5] "Design of Functional Protein Nano-fiber and its Application to the Cell Culture Plate" 第 4 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2013 年 10 月 1 日 京都大学宇治キャンパス

爆接による核融合炉ダイバータ素子の開発

外本和幸¹, 森園靖浩², 森 大知², 落合良介², Gwon Hyoseong², 笠田竜太², 小西哲之²

¹熊本大学パルスパワー科学研究所, ²自然科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 概要

核融合炉のプラズマ対向第一壁材料として、基材（低放射化フェライト鋼など）にタングステン材料を被覆することが求められている。本共同研究では、熊本大学において水中爆接法を用いてタングステン被覆 F82H 鋼を作製し、京都大学エネルギー理工学研究所において被覆材の強度特性等を評価した。接合界面に数 μm 程度の厚さのラーベス相と思われる中間層の形成が見られるものの、スモールパンチ試験における破壊の開始はタングステン内部で生じており、良好な接合強度が得られていると考えられる。

2. 緒言

核融合炉コンポーネントへのタングステン被覆法として水中爆接法の適用可能性を検討している。爆接法とは、爆ごうする際の高圧力を利用して、被覆材を加速飛翔させ、基材に衝突・接合させる接合法である。大面積の接合面にも適用可能である為、核融合ブランケットへのタングステンアーマー被覆法としても有望視されており、欧州でも検討が進められている。本共同研究においては、このようなブランケット第一壁や更には先進ダイバータ概念における表面被覆法として、特に水中爆接溶接法の適用性を検討する。水中爆接法は、水中での衝撃波を利用することで、空気中で行う通常法に比べ非常に短い距離で飛翔板を高速度に均一に加速することができるという特徴がある。本研究では、水中爆接法によって作製したタングステン被覆 F82H 鋼の微細組織や機械特性評価を行った結果を報告する。

3. 実験及び結果

熊本大学において、水中爆接法により 0.2mm 厚のタングステンを F82H に被覆する事に成功した (H24 年度共同研究成果)。断面組織観察では、接合界面において爆接法特有の波状模様が確認できた。同時に接合界面には厚さ数 μm の中間層が存在しており、二つの板材が互いに混ざり合っていることが EPMA 分析により確認できた。今回更に詳細に中間層の構造を明らかにするために EBSD 分析を行ったところ、Fig.1 のように金属間化合物であるラーベス相 (Fe_2W) の形成を示唆する結果が得られている。形成したラーベス相の厚さは 3 μm 程度であり、ナノインデンテーション法では硬化を検出することができなかったものの脆性相として良く知られているため、接合強度特性に及ぼす影響を調べる必要がある。

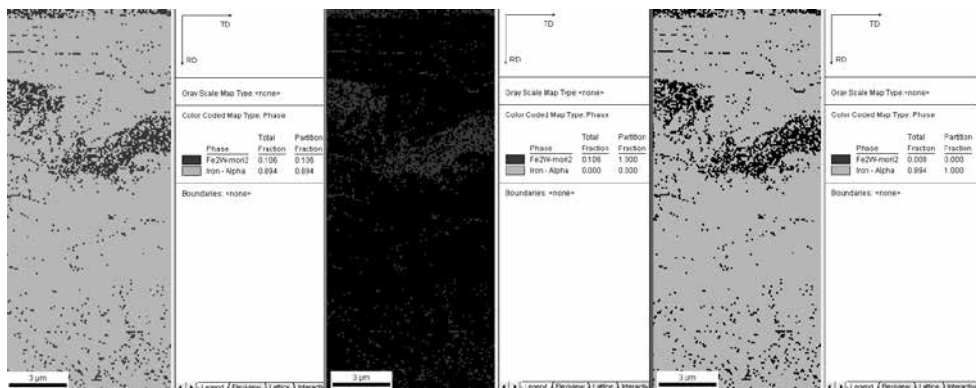


Fig. 1 EBSD results of a cross-section sampled from W/F82H.

薄い被覆材の接合強度を計測するための手法はいくつか提案されているものの、いずれも一長一短があり、今回の被覆材の接合強度の計測においては部材も限られているため、新たに小型試験片を用いた手法であるスモールパンチ（SP）試験を実施した。SP試験は、3mmφ程度の大きさの試験片に対して鋼球を押し当てて、破断に至るまでの荷重と変位を計測する力学特性評価法である。ここでは、0.2mm厚さのタングステンと同じ0.2mmの厚さになるまでF82H側を研磨して、SP試験に供した。Fig. 2に得られた荷重変位曲線と、変形・破断後に断面研磨を行い走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果を示す。SP試験による破壊は先ずタングステン内部で面方向に発生し（1st）、そこから表面や界面に伝播（2nd）、破断に至ることが明らかになった。破壊形態から示唆されるように、爆接で得られた接合体では、タングステン部の強度よりも高い界面強度を有すると考えられる。

次年度は、レーザー熱衝撃試験を用いて耐熱性に関する評価を行い、核融合炉内機器としての適用性について検討する予定である。

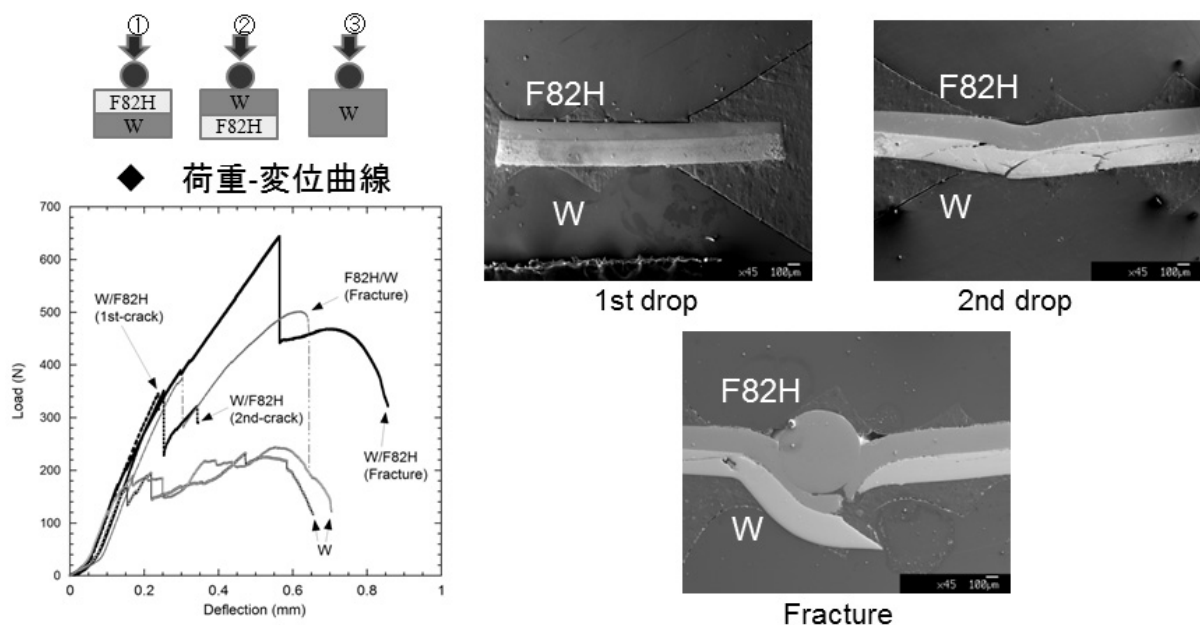


Fig. 2 Small punch test results on the W/F82H

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

森大知, “水中爆接タングステン被覆材の耐熱衝撃特性及び、機械的特性に関する研究”, プラズマ・核融合学会, 2013 年 12 月 4 日, 東京工業大学、ポスター

D. Mori, R. Kasada, S. Konishi, Y. Morizono, K. Hokamoto, “Underwater explosive welding of tungsten and reduced-activation ferritic steel F82H”, 2013 年 9 月 18 日、バルセロナ、スペイン、ポスター

森大知, 小西哲之, 笠田竜太, (熊本大) 外本和幸, 森園靖浩, “水中爆接法によって作製したタングステン被覆 F82H 鋼の特性評価”, 原子力学会 2013 秋の年会, 2013 年 9 月 4 日, 八戸工業大学

[論文発表リスト]

D. Mori, R. Kasada, S. Konishi, Y. Morizono, K. Hokamoto, “Underwater explosive welding of tungsten to reduced-activation ferritic steel F82H”, Fusion Engineering and Design, In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.12.038>

トーラスプラズマにおける電子サイクロトロン波放射の トロイダル 2 点間相関計測

吉村泰夫¹, 長崎百伸², 佐野史道², 南貴司², 小林進二², 山本聡²,
岡村昇一¹, 久保伸¹, 下妻隆¹, 伊神弘恵¹, 高橋裕己¹, 西浦正樹¹

¹核融合科学研究所

²京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 研究の目的

京都大学エネルギー理工学研究所のヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置 Heliotron J に、核融合科学研究所の Compact Helical System (CHS) で用いられていた ECE 測定器を移設し、Heliotron J 既設の ECE 測定器との同時計測を行う。二台をトロイダル方向およびポロイダル方向に離れた位置を測定するように配置することにより、それぞれで測定された電子温度の時間変化に現れる揺動の位相差や相関などを調べ、揺動の空間構造を明らかにする。

2. これまでの経緯

Heliotron J 既設のラジオメータシステムは、Heliotron J から ECE 信号を伝送するための導波管伝送路、Heliotron J の加熱装置である 70GHz ジャイロトロンの発振周波数帯の高強度信号を減衰させるためのノッチフィルター、ローカル発振器とミキサーを用いた差周波数 (IF) 発生部、差周波信号を周波数帯域毎に分離し増幅するフィルターバンク、信号を増幅するアンプ、ディテクタなどで構成され、Heliotron J の #11.5 ポートからの ECE 信号を測定している。H23 年度までに、CHS ラジオメータの新たな測定位置を #7.5 ポートとして決定し、受信アンテナ、導波管伝送路を設置した。これにより異なるトロイダル位置における ECE 信号受信が可能となっている。

3. 平成 25 年度の成果

Heliotron J で行われた ECH によるプラズマ生成実験において多チャンネル ECE 計測を行い、プラズマ生成時のプラズマ境界領域の拡張を ECE 信号の立ち上がり時間の遅れとして明らかにした。今年度は Heliotron J 既設のラジオメータはジャイロトロン発振によるノイズが強く乗っており、一部のチャンネルを除き計測が困難な状況であった。以下に示すデータは Heliotron J のラジオメータ 1 チャンネル ($f=71.5\text{GHz}$: $\rho=0.1$) および CHS のラジオメータ 6 チャンネル ($f=74.5\text{GHz}$: $\rho=0.45$, $f=76.5\text{GHz}$: $\rho=0.56$, $f=78.5\text{GHz}$: $\rho=0.67$, $f=80.5\text{GHz}$: $\rho=0.77$, $f=84.5\text{GHz}$: $\rho=0.95$, $f=86.5\text{GHz}$: $\rho=1.04$) の計測によるものである。

実験では、ECH によるプラズマ生成過程を明らかにするために、ECH 入射電力 P_{ECH} (160kW, 200kW, 240kW) とプラズマ生成前の真空容器内圧力 P_{W} ($1 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-3}$ Pa)、および磁場回転変換 $\iota/2\pi$ (0.48 ~ 0.64) のスキャンを行った。図 1 に ECH パワー入射開始からのプラズマ ($H\alpha$ 信号) 立ち上がりの時間遅れを示す。ECH 入射パワーの増加および真空容器内圧力の低下によりプラズマ生成まで

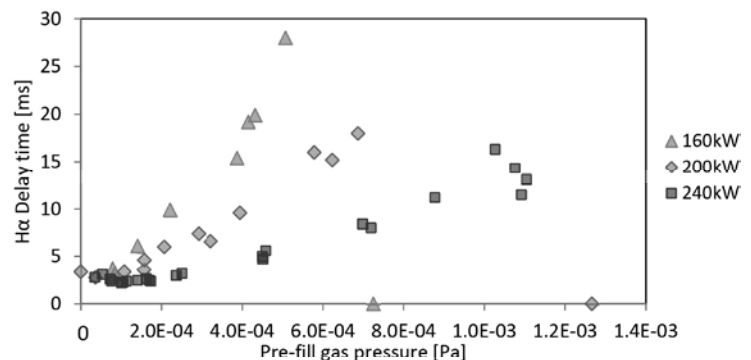


Fig. 1 Delay time of plasma start-up ($H\alpha$ signal rise-up) from the start timing of ECH power injection.

の時間遅れが減少し、生成状況が改善されることが分かる。図2は図1のデータ中、 $P_{\text{ECH}} = 160\text{kW}$ 、 $P_{\text{V}} = 8.4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の放電#52250の放電波形である。ECHパワーは164msから284msまでの120ms入射され、プラズマ生成までの時間遅れは3ms、放電後半での到達線平均電子密度は $0.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ である。図2に示したECE信号の立ち上がり時間を測定位置の規格化小半径に対してプロットしたのが図3である。図3から、規格化小半径が大きくなるほど時間遅れが増加すること、すなわち1.5ms程のタイムスケールでの、プラズマ生成に伴う磁気軸から最外殻磁気面へのプラズマ境界の拡張の様子を明らかにした。

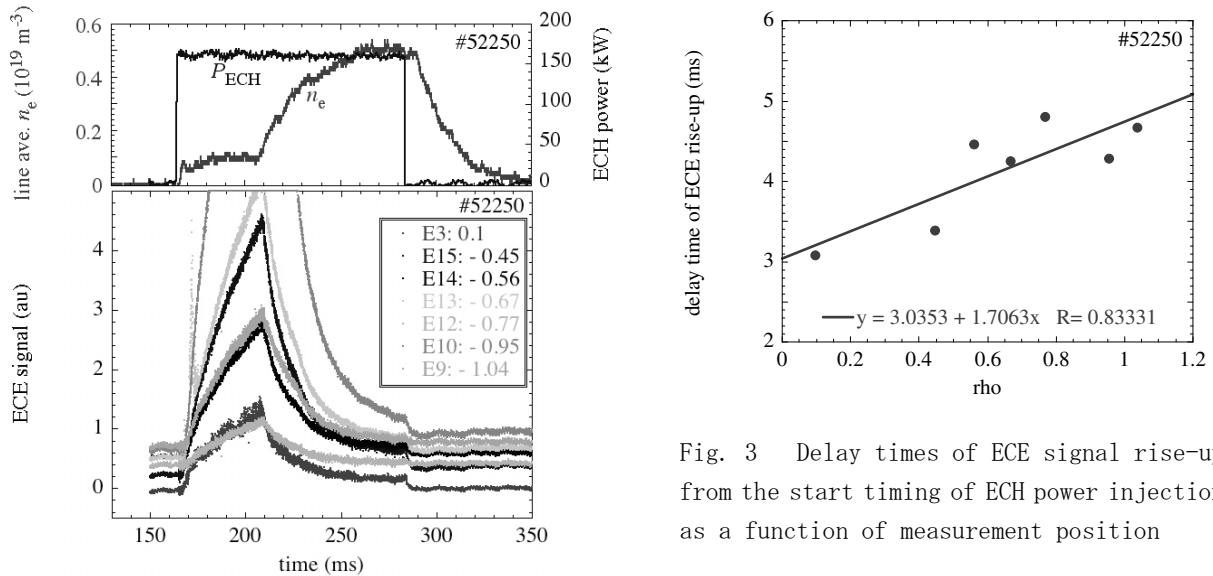


Fig. 3 Delay times of ECE signal rise-up from the start timing of ECH power injection as a function of measurement position

Fig. 2 Waveforms (ECH injection power and line average electron density: top, ECE signals: bottom) in a discharge #52250

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

1. K. Nagasaki, "Status of Heliotron J Experiments Related to the Nonlinear Plasma Physics", Seminar, 4th International Symposium of Advanced Energy Science, "Principle of Zero-Emission Energy", Oct. 2, 2013, Obaku Plaza, Kyoto University
2. F. Sano et al., "New results from high - density NBI operation of Heliotron J" Joint 19th ISHW and 16th IEA-RFP workshop, Padova, Italy, September 16-20, 2013, IL4 (Invited)
3. S. Kobayashi et al., "High density plasma production by external fuelling control in Heliotron J", 40th Conference on Plasma Physics, EPS, Espoo, Finland, 1st-5th July 2013, P1.148 (Poster)

[論文発表リスト]

1. K. Nagasaki et al., "Stabilization of energetic-ion-driven MHD modes by ECCD in Heliotron J", Nucl. Fusion 53 (2013) 113041 (査読付き)

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

清 紀弘¹, 大垣英明², 全 炳俊²

¹産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

線型加速器自由電子レーザー (FEL) 装置に利用する電子ビームは、FEL 発振に高い電子ビーム密度が必要となるために、高電荷・短パルスであることが多い。このような電子ビームは、テラヘルツ帯において高強度のコヒーレント放射も発生することが可能である。テラヘルツ帯のコヒーレント放射は、バンチ形状に応じたスペクトルを有しており、スペクトル測定からバンチ長を評価した報告が既に幾つか行われている。しかし、バンチ形状がガウス分布に近似できる場合は広い波長域で強度スペクトルを測定する必要はなく、形状因子が急激に変化する帯域において強度変化を測定することで、簡易的にバンチ長を評価することが可能である。しかも高速応答の検出器を利用できるため、マクロパルス内におけるバンチ長変化を計測することが可能である。バンチ長は FEL 利得に影響を与える重要な因子である。電子ビームのマクロパルス内におけるバンチ長の時間発展を計測して加速器運転にフィードバックを行えば、FEL の安定発振に貢献すると期待できる。今年度は、バンチ長計測に必要なコヒーレント放射光 (CSR) の開発及び計測を目的に研究を行った。

2. 電子バンチ長測定の実理

相対論的な電子ビームが射出する電磁波は、その波長が電子のバンチ長よりも長大な場合、バンチを構成する各電子からの電磁波がコヒーレントに重ね合わるために、その強度はバンチ内電子数の 2 乗に比例するようになる。このような放射はコヒーレント放射と呼ばれ、放射強度が非常に大きくなる特徴がある。放射の波長が電子バンチ長付近の場合は、非干渉な放射と可干渉な放射が混じり合い、全強度はバンチ長によって指数関数的に変化するため、精密なバンチ長計測が可能になる。電子ビームから容易かつ非破壊的に取り出される放射としては、放射光が一般的である。周波数の高い領域の検波器出力を P_h 、低い領域の検波器出力を P_l と表記するとき、CSR のスペクトル $S(f)$ を使用してそれぞれ次式のように与えることができる。

$$P_h \cong \int_{f_{hd}}^{f_{hu}} S(f) D_h(f) df, \quad P_l \cong \int_{f_{ld}}^{f_{lu}} S(f) D_l(f) df$$

ここに D_h および D_l は、それぞれ高周波数帯検波器および低周波数帯検波器の感度を、 f_{hu} および f_{hd} は高周波数帯検波器の上限及び下限周波数を、 f_{lu} および f_{ld} は低周波数帯検波器の上限及び下限周波数を意味している。 D_h および D_l が既知であれば、各バンチ長に対して計算した P_h / P_l 曲線に対して実験による測定値をプロットすることで、電子ビームのバンチ長の評価が可能になる。

3. KU-FEL におけるコヒーレント放射光の観測

まず今年度は、放射線の影響が少ない場所で CSR を観測するため、FEL 用直線部に電子ビームを輸送するための偏向磁石に設置されている真空チェンバーを更新し、CSR を取り出せるように改良した。このビームポートは FEL 用直線部とは 30 度の角をなし、CSR 発光点から約 320mm の位置に ICF70 の結晶石英窓が取り付けられている。この窓から射出される CSR スペクトルの計算値を図 1 に示す。FEL 利得の評価から電子バンチ長は CSR 発光点付近において 1ps 程度と評価されているので、周波数 0.15THz (波長 2mm) 付近の CSR 成分を観測すると、バンチ長変化に対して強度が敏感に変化することがこの図から理解できる。そこで我々は、0.14~0.22THz に感度帯域を有する G バンド検波器および 0.09~0.17THz に感度帯域を有する D バンド検波器を CSR 検出器として用意した。

これらの検波器の cw 光源に対する感度は、前者が中心周波数 0.17GHz において 760mV/mW、後者が 0.11THz において 825mV/mW である。検波器の応答時間はナノ秒のスケールである。

これらの検波器を真空窓付近に設置したところ、検出器出力が飽和するほどの強い放射が得られた。発光点から約 660mm の位置に G バンド検波器を設置して測定した、テラヘルツ波出力とマクロパルス電荷量の関係を図 2 に示す。ここでは、マクロパルスの幅を約 2.8 μ s に狭めることでマイクロパルスの電荷量を平坦化し、電子銃ヒーター温度を調整することでマクロパルス電荷量を制御している。この図が示すように、電荷量が 0.4nC 付近までは放射出力が電荷量の 2 乗に比例しており、この放射がコヒーレント放射であることを示している。また、二つの検波器を使用してこの放射の垂直偏光成分の 2 次元分布を測定したところ、電子ビーム軌道への接線を含む垂直面内では、接線軸を対称に二つに分離したピークを有することが観測された。しかも、波長が長い D バンドの方がピーク間隔は広がっていた。これらは放射光に特有な空間分布であり、この放射が CSR であることが定性的に確認できた。

4. まとめ及び今後の展開

自由電子レーザー施設である KU-FEL において、偏向磁石から射出されるテラヘルツ帯の強い放射を観測した。この放射の電荷量依存性を測定し、低電荷量域では強度が電荷量の 2 乗に比例することから、この放射がコヒーレント放射であることを確認した。さらに放射の垂直成分の 2 次元分布を測定し、放射光の 2 次元分布と同等の性質を有することから、この放射が CSR であることを明らかにした。

今回観測された CSR をバンチ長計測を行う場合、利用する検波器の帯域が計測に最適であるかどうかを調べるために、CSR のスペクトルを計測すべきである。来年度は干渉計を利用した CSR のスペクトル測定を実施する予定である。本研究を通じて、材料評価や生命科学などの様々な研究分野において利用を期待されている KU-FEL の安定化を実現したい。

発表リスト

[口頭発表リスト]

- ・ 清 紀弘、全 炳俊、大垣 英明、” Plan of electron-bunch length evaluation by measuring coherent synchrotron radiation with narrow-band detectors”、The 4th International Symposium of Advanced Energy Science、2013/09/30、宇治市（ポスター発表）
- ・ 清 紀弘、小川 博嗣、早川 建、田中 俊成、早川 恭史、中尾 圭佐、境 武志、野上 杏子、稲垣 学、全 炳俊、大垣 英明、” 狭帯域検出器を用いたコヒーレント放射光観測によるバンチ長評価の研究”、第 27 回日本放射光学会年会、2014/01/13、広島市（ポスター発表）

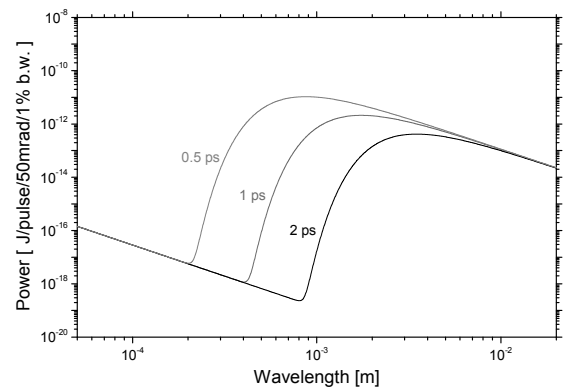


図 1 バンチ長が 0.5、1、2ps の場合について計算された KU-FEL 偏向磁石から射出される CSR スペクトル。

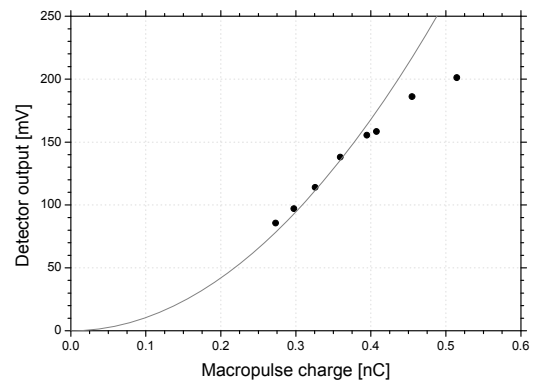


図 2 G バンド検波器出力のマクロパルス電荷量依存性。実線は 0.4nC 以下のデータを用いた 2 次関数フィッティング曲線。

超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発

原田敦史¹, 大槻高史², 中田栄司³

¹大阪府立大学工学研究科

²岡山大学自然科学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

近年、医療技術の進歩に伴い、化学療法と外科的技術を利用してより効果的な治療を達成しようとする試みが盛んに行われている。このような試みの中でも、薬物等をがん細胞に運搬し、病変部位のみに薬効を発現させる従来のドラッグデリバリーシステム（DDS）に加えて、光、超音波、熱、磁場といった外部エネルギーを組み合わせた次世代型の DDS が注目されている。外部エネルギーを用いることで、薬物動態や薬効の発現をより精密に制御することができるとともに、高生体透過性の近赤外光や超音波、磁場などを利用することにより深部での治療を可能にさせる。我々は、二酸化チタン（ TiO_2 ）が超音波照射により活性酸素種を生成するという特性に着目し、高生体深達度を示す適切な周波数の超音波を利用したがん治療法（超音波力学療法）への展開について検討を行っている。 TiO_2 粒子は生理的条件下で負電荷を有することが知られており、カチオン性高分子と水溶液中で静電相互作用すると考えられる。本研究では、酸化チタン（ TiO_2 ）が超音波照射により活性酸素種を生成するという特性に着目し、高生体深達度を示す適切な周波数の超音波を利用した新規ながん治療法を検討した。 TiO_2 粒子は生理的条件下で負電荷を有することが知られており、カチオン性高分子と水溶液中で静電相互作用すると考えられる。そこで、 TiO_2 粒子の分散安定化を目的として、カチオン性高分子である polyallylamine (PAA) にグラフト鎖として生体適合性に優れた poly(ethylenglycol) (PEG) を導入したグラフト共重合体（PEG-g-PAA）を用いることで、高分子ミセルの調製を行った。この高分子ミセルは、表面を PEG 鎖で覆われ、内核に TiO_2 粒子を担持したコア-シェル構造をとると考えられる。適切に粒径制御され、生体適合性が付与されたナノハイブリッドは、EPR 効果により腫瘍へ集積させることが期待でき、高生体深達度の超音波照射によるがん局所での活性酸素種生成による治療効果の発現が可能となる（図 1）。

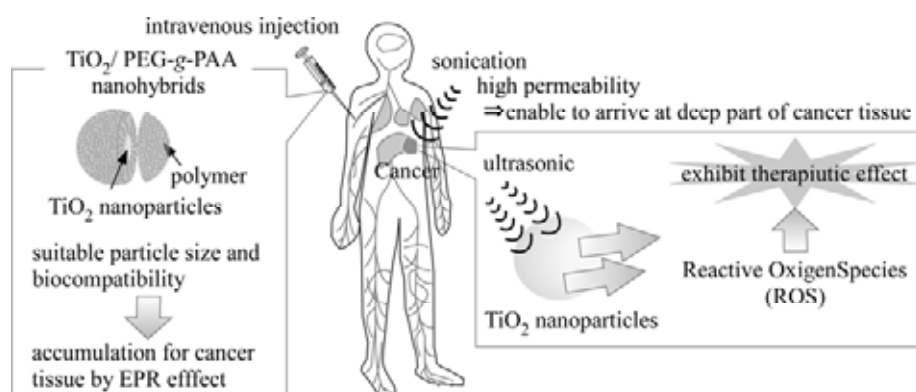


図1 高分子と TiO_2 粒子の複合化によって形成される高分子ミセルによる超音波力学療法のコンセプト

Polyallylamine (PAA) ($M_n=15000$) と PEG ($M_n=2000$) のグラフト共重合体 (PEG-g-PAA) 水溶液に、 TiO_2 ナノ粒子分散液 ($\text{pH} < 3$) を加えた後、溶液を中和することにより高分子ミセルを得た。その後、限外ろ過によって、遊離のポリマーの除去、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) への溶媒置換を行った。動的光散乱測定により得られた高分子ミセルの平均粒径を評価した。平均粒径はポリマー添加量の増加に伴い減少する傾向があり、限外ろ過後の熱分析による組成解析の結果、最終的な高分子ミセルの組成は、PAA と TiO_2 の比で決まっていることが示唆された。このことから高分子ミセルの形成過程において、 TiO_2 粒子どうしの凝集とポリマーとの静電的な複合化が競合して生じ、十分量のポリマーを添加することにより TiO_2 粒子どうしの凝集を効果的に抑制し、比較的サイズの小さな高分子ミセルが得られたと考えられる。また、高分子ミセルの ζ 電位は、ほぼゼロであったことから、高分子ミセル表面が電氣的に中性な PEG グラフト鎖で覆われていることが示唆された。また、高分子ミセルへの超音波 (1 MHz) 照射による一重項酸素の生成を、蛍光プローブとして Singlet Oxygen Sensor Green を用いて評価した (図 2)。 $^1\text{O}_2$ 生成による超音波照射時間に依存した蛍光強度の増加が確認された。また、 $^1\text{O}_2$ quencher である L-histidine を共存させると、蛍光強度の増加は顕著に抑制されたことから、高分子ミセルへ内包された状態においても TiO_2 ナノ粒子が超音波照射によって $^1\text{O}_2$ を生成できることが確認された。光照射による活性酸素種を生成させる治療法である光線力学療法に関して、殺細胞効果の誘導には $^1\text{O}_2$ が重要であることが報告されていることから、 TiO_2 ナノ粒子内包高分子ミセルの殺細胞効果が期待できる。

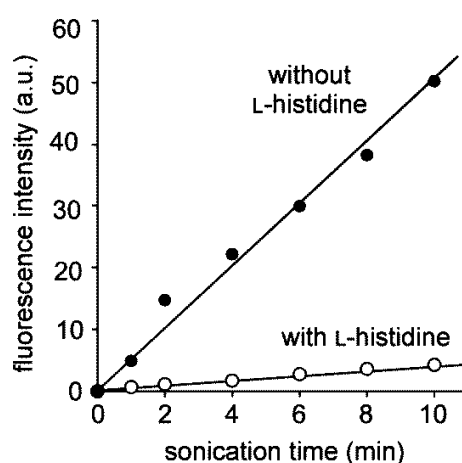


図 2 高分子ミセルへの超音波照射による一重項酸素生成の確認

また、高分子ミセルが超音波照射によって殺細胞効果を示すためには、 $^1\text{O}_2$ などの活性酸素種の寿命が短いことから細胞内へ取り込まれることが必要であると考えられる。そこで、蛍光標識した PEG-g-PAA を用いて調製した高分子ミセルを HeLa 細胞へ播種し、一定時間経過後、細胞を洗浄し細胞の蛍光強度をフローサイトメトリーにより評価結果、高分子ミセルが時間依存的に取り込まれたことから、エンドサートーシス経路による取り込みが示唆された。さらに、HeLa 細胞に高分子ミセルを播種し、4 時間培養後、超音波照射を行い、生細胞をカルセイン ($\lambda_{\text{ex}} 485\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} 515\text{nm}$)、死細胞をプロピジウムイオダイド ($\lambda_{\text{ex}} 530\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} 620\text{nm}$) により染色し蛍光顕微鏡観察による評価も行った。超音波を照射した範囲でのみ赤色蛍光が観察され、照射されていないところでは緑色蛍光が観察されたことから、部位選択的な超音波照射により、殺細胞効果が発現されることが確認された。

以上の結果より、本研究で調製した酸化チタンナノ粒子内包高分子ミセルは超音波照射によって部位選択的に治療効果を発揮しうることが確認され、超音波の高生体深達度から生体深部のがん低侵襲治療への有用性が期待される。

DNA ナノワイヤトランジスタに関する研究

(兵庫県立大・院工) 高田忠雄, 松尾直人, 山名一成

(京大・エネ研) 森井 孝

DNA は、遺伝情報の根幹を担う生体高分子であるとともに、相補的な塩基認識に基づく自己集合により複数の核酸塩基対が π スタックナノワイヤ構造を形成する分子材料として有望である。このようなユニークな構造をもつ DNA の電子・ホール輸送および電気伝導の検討から、DNA は分子半導体の性質を示すことが明らかにされてきた。DNA 分子が電子・ホールキャリアとして働く超低消費電力トランジスタの創成が期待される。

いままでに、シリコン基盤 3 端子電極を用いて DNA ナノワイヤトランジスタを作成し FET 動作特性を調べた。DNA デバイスにおいて、DNA は半導体（ホール電導）ナノワイヤであり、低ゲート電位でドレイン電流の ON/OFF スイッチが可能であることを明らかにした。また、作成した DNA デバイスのメモリー特性を明らかにした。

シリコン 3 端子電極を基盤とした DNA デバイスの構造は、すでに報告した (Fig.1) ^{1,2}。ドレイン電流のドレイン電圧に対する変化率、 (dI_D/dV_D) 測定の結果、負電圧印加の場合は $V_D=0.3V$ 付近においてドレイン電流変化率が極値を示した (Fig.2 Left)。DNA を構成する 4 塩基中でグアニンが最もイオン化ポテンシャルが小さいため正孔を作りやすい。グアニンに電子がトラップされることによりグアニンで生じた正孔がグアニン間を伝導することが DNA 内の電気伝導の因子のひとつとなっている。ドレイン電流変化率に極値が観測される理由は、DNA にトラップされた電子がチャネル中の電界によりデトラップされ電子と正孔の再結合を生じ、質量作用の法則により n^+ 型 Si から過剰なホールがチャネルに注入された為と考えられる。一方、正電圧印加の場合、極値は見られなかった。

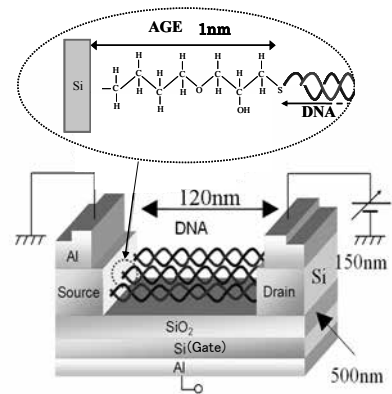


Fig. 1. Structure of DNA nanowire transistor.

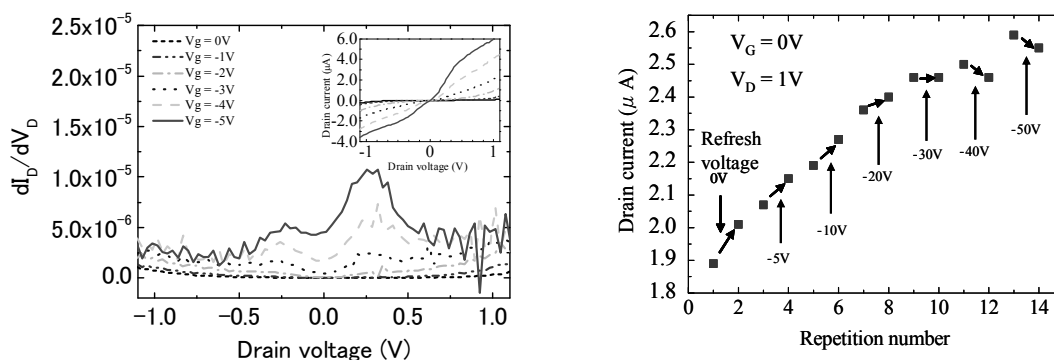


Fig. 2. Left: dI_D/dV_D versus V_D at various gate voltages. Right: Drain currents dependent on refresh voltages.

Fig. 2 Right に、ドレイン電流のリフレッシュ電圧依存性を示した。-20V までの Refresh では、電流値増加にはあまり影響はなかった。-30V では電流増加が無くなり、-40V、-50V では電流値の減少が見られた。これは、DNA 内にトラップされた電子が $V_G = -30V$ より大きいゲート電圧を印加することによりデトラップしたため電界効果の増幅が抑制されたと考えられる。これらの結果は、DNA 内部に電子のトラップが多数存在することを反映していると考えられる。

References

- (1) S. Takagi, T. Takada, N. Matsuo, S. Yokoyama, M. Nakamura and K. Yamana, Gating Electrical Transport through DNA Molecules That Bridge Between Silicon Nanogaps, *Nanoscale*, **4**, 1975-1977 (2012).
- (2) N. Matsuo, S. Takagi, K. Yamana, A. Heya, T. Takada and S. Yokoyama, Electrical Property of DNA Field-Effect Transistor: Charge Retention Property, *J. J. Applied Phys.*, **51**, 04DD13 (2012).

複数の数値シミュレーションによる 三次元プラズマ中の高エネルギー粒子輸送解析

中嶋洋輔¹, 小林進二², 吉川正志¹, 小波蔵純子¹, 細井克洋¹, 武田寿人¹, 市村和也¹, 木暮諭¹,
高橋樹仁¹, 岩元美樹¹, 細田甚成¹, 村上定義³, 水内亨², 岡田浩之², 原田伴誉⁴, 大谷芳明⁴,
笠嶋慶純⁴, 桐本充晃⁴, 丸山正人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

³京都大学大学院工学研究科

⁴京都大学エネルギー科学研究科

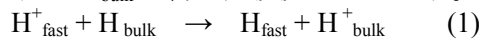
1. 本研究の目的

磁場閉じ込め型の核融合炉において、核融合生成物である α 粒子や中性粒子ビーム等のプラズマ加熱で生成される高エネルギー粒子は、その閉じ込め特性が加熱効率（粒子・熱・運動量）・第一壁損耗に直接影響するため非常に重要な研究対象である。特に三次元磁場配位を持つ高温プラズマでは、その磁力線構造に起因した高エネルギー粒子の損失が予測されること、および高エネルギー粒子の輸送に影響を与える中性粒子は幾何学形状が複雑であることから、輸送を高精度で評価することが難しい。従来よりこれらの解析のために数値計算コード群が整備されてきているが、必ずしも三次元磁場配位に対応した解析が行われておらず、特に中性粒子輸送解析については、一次元を仮定した数値解析の結果や単純化された解析解の結果が広く用いられており、解析手法の改良が求められている。

本研究では三次元プラズマ中の高エネルギー粒子の輸送を解析するために、三次元磁場配位に対応した複数のシミュレーションコードを整備し、また解析手順を改良することで、より現実に即した高エネルギー粒子の輸送解析を行うことを目的とする。

2. 方法

本研究では、図1に示すような数値解析群により中性粒子ビーム入射装置(NBI)による高エネルギーイオンのバルクプラズマへの吸収分布についての解析を進める。まず3次元MHD平衡解析(VMEC)により、プラズマの平衡を得る。この平衡データを元に中性粒子ビームによる高エネルギーイオン発生分布解析(HFREYA)、粒子軌道解析(mcnbi)、フォッカープランク解析(FIT)により高エネルギーイオンの吸収分布を評価する。高エネルギーイオン H_{fast}^+ は下記反応式で表されるとおり、プラズマ中にわずかに存在する低温の中性粒子 H_{bulk} と荷電交換反応を起こす。



この反応では両者の運動量が交換されるため、NBIによる高エネルギーイオンは電荷を持たない高速の中性粒子となり、外部磁場に閉じ込められず損失する。従って荷電交換反応による損失量を正確に評価するためには H_{bulk} の分布を正確に知る必要がある。

従来の解析手順では低温の中性粒子分布 $n_H(\rho)$ は侵入長 λ_{mf} を用いて近似的な指数関数 $n_H(\rho) = n_H^{edge} \times \exp(-(1-\rho)/\lambda_{mf})$ であると仮定して解析が行われてきた。一方で、実際の中性粒子は外部から導入される動作ガス、プラズマ壁相互作用によって再び主プラ

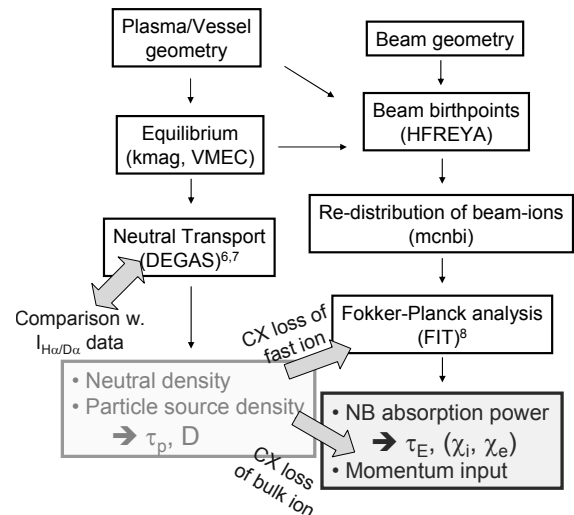


図1 NBI吸収分布解析における中性粒子の役割、および中性粒子輸送解析の解析コード群への組み込み。

ズマに戻る水素リサイクリング、およびそれらの原子分子過程により輸送が決定されるため複雑であり、また軸対称性が仮定できない。本課題ではこの問題を解決するため、モンテカルロ法を用いた中性粒子輸送解析(DEGAS)を適用し、この結果を上記 NBI 吸収パワー分布解析に組み込む改良を行った。

3. 結果

解析はヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置で行われた高密度放電を対象とした。中心部の電子密度、電子温度、イオン温度はそれぞれ $3.3 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 、0.3keV、0.2keV であった。中性粒子輸送解析では完全3次元のメッシュモデルを用いており、トロイダル・ポロイダル・径方向にそれぞれ 512、28、15 分割されている (図 2 (a) 参照)。また初期の粒子源として、①外部ガス導入、②壁からの一様な粒子源、及び③フットプリントからの水素リサイクリングを模擬した分布を仮定し、②、③の流量は水素のバルマー系列線放射計測の結果を再現できるように決定した (図 2 (b) 参照)。

図 3 (a) にトロイダル・ポロイダル平均した中性粒子密度の径方向分布を示す。この解析結果を NBI 吸収分布解析に組み込み、従来の侵入長を仮定した中性粒子密度分布の近似式を用いた解析結果と比較した。図 3 (b) に逆電流方向の NBI 入射における NBI 高速イオンの吸収パワー分布を示す。DEGAS で評価された中性粒子密度は $r/a > 0.4$ の範囲で低く、対応する吸収パワー分布も高くなった。従って、近似式を用いた場合には周辺部の荷電交換損失を過大評価している可能性があることが分かった。一方で中心部では近似式の中性粒子密度は小さいがほとんど吸収パワーには差が見られず、元々の荷電交換損失が小さく影響が小さいと考えられる。体積積分した吸収パワーを比較すると、近似式の場合には 7% 程度吸収パワーを低く見積もっていることが分かった。

4. まとめと今後の課題

より実験に即した NBI 吸収パワー分布の解析手法を確立し、従来の手法と比較して、確度の高い解析を行うことができるようになった。今後は **2. 方法** で述べたフォッカー・プランク解析の改良に着手し、高エネルギー粒子輸送解析の高度化を目指す。

5. 成果報告

[論文発表リスト]

S. Kobayashi, T. Mizuuchi, Y. Nakashima et al., "Experimental study of high density plasma operation in Heliotron J", Proceedings EPS conf., ECA Vol.(37D), P1.148, 2013, 発行済。

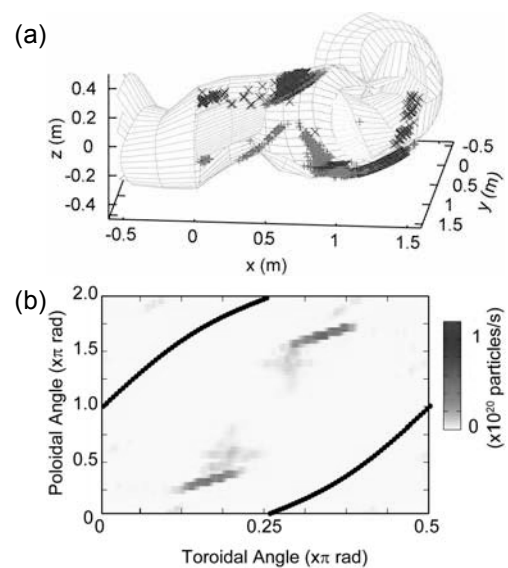


図 2 (a) 中性粒子輸送解析で用いたプラズマメッシュモデルの一部、および (b) 壁面における粒子源分布の投影図

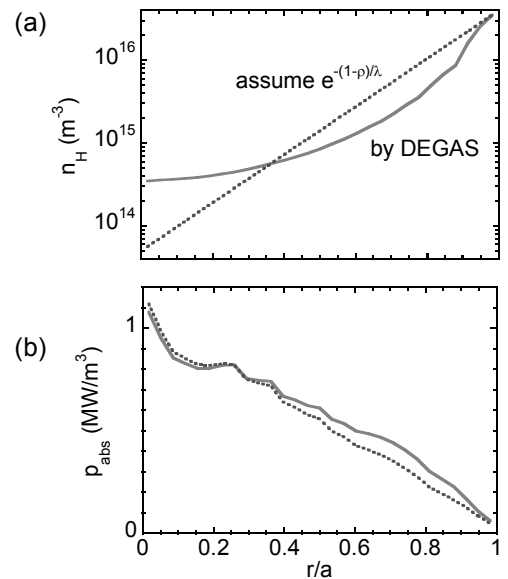


図 3 (a) 中性粒子密度分布、および (b) 逆電流方向の NBI 入射における NBI 高エネルギーイオンの吸収パワー分布。

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

【序】

化学反応においては「分子の向き」が重要であり、その制御は反応の高効率化に不可欠なステップである。すなわち、レーザーパルスにより分子の向きを揃えることができれば、光化学反応の高効率化が実現でき、ゼロエミッションエネルギー研究に大きく貢献できると期待される。更に、この制御は分子を空間固定系に対して揃えるため、化学反応を含む分子動力学研究全般においても重要な基盤技術である。そのため分子の配向・整列制御はさまざまな動機に基づき盛んに研究されている[1-3]。

量子力学的描像では、分子整列は回転状態の重ね合わせで実現できる。従来、分子整列制御は単一分子種に対して主に研究されてきた。しかし、化学反応には、通常、複数の分子種が関与する。したがって、複数の分子種の向きを同時に整列させる必要がある。そこで本年度は、同位体混合物を例に、各同位体で選択的な分子整列制御を研究した[4]。実際、この制御が達成できれば、レーザーパルスによる分子のイオン化の角度依存性から、同位体を選択的に取り出すことが期待できる。しかし、実証実験においては、見積もり値よりもかなり低い選択性に留まっており、現在、整形パルスを利用による選択性の向上が議論されている[5]。そこで、同位体選択的に分子を整列させるレーザーパルス波形を、制御理論に基づき最適化する。シミュレーション結果から制御機構を解析する。なお、シミュレーションには、我々が開発した非線形相互作用下での最適化法を用いる[6,7]。

【理論】

剛体回転子でモデル化された2種類の分子(a, b)を考える。同位体のみが異なるアイソトポログの場合、分子は回転定数だけが異なる。分子混合系は密度(統計)演算子を用いて

$$\rho(t) = \rho_a(t) + \rho_b(t) \quad (1)$$

と表される。分子整列制御には、(実験で最もよく用いられる) 中心波長 800 nm の直線偏光レーザーパルスを想定する。光波の振動数は、回転状態間の遷移振動数に比べて非常に大きいことから、誘起双極子相互作用はパルス包絡線関数 $\varepsilon(t)$ で表される。量子力学リウヴィル方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_x(t) = [H_x(t), \rho_x(t)] \quad H_x(t) = B_x J^2 - \frac{1}{4} [(\alpha_p - \alpha_\perp) \cos^2 \theta + \alpha_\perp] \varepsilon(t)^2 \quad (x = a, b) \quad (2)$$

である。ここで、 B_x は回転定数、 J は角運動量演算子、 α_p (α_\perp) は分極の分子軸平行(垂直)成分、 θ はレーザーパルスの偏光ベクトルと分子軸とのなす角である。

本研究で用いる最適制御シミュレーションでは、目的時刻 t_f に、制御目的を最大確率で達成するパルス波形を、ハミルトニアン情報だけにに基づき導出する。ここでは、分子 a を偏光ベクトルの方向に揃え(整列)、分子 b を偏光ベクトルに垂直な面に揃える(反整列)とする。制御目的は次式のように定量化できる。

$$F = \text{Tr}\{\rho_a(t_f) \cos^2 \theta\} + \text{Tr}\{\rho_b(t_f) \sin^2 \theta\} \quad (3)$$

変分法により，(2) 式の拘束条件の下で，(3)式に最大値を与えるパルスは

$$\text{Im}[\text{Tr}\{\xi_a(t)\alpha(\theta)\rho_a(t)\}] + \text{Im}[\text{Tr}\{\xi_b(t)\alpha(\theta)\rho_b(t)\}] = 0 \quad (\alpha(\theta) = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\cos^2\theta + \alpha_{\perp}) \quad (4)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \xi_x(t) = [H_x(t), \xi_x(t)] \quad (x = a, b), \quad \xi_a(t_f) = \cos^2\theta, \quad \xi_b(t_f) = \sin^2\theta \quad (5)$$

の最適化条件を満たす。(2) (4) (5)式を連立して解くことにより最適パルスが求められる。なお，方法論の観点から，本研究は統計混合系に対する非線形最適制御シミュレーションの初めての数値報告である[4]。

【結果と考察】 [4]

例として， $\text{C}^{16}\text{O}/\text{C}^{18}\text{O}$ の1:1混合気体を考える。温度 $T=5, 10, 15$ Kにおける計算結果（最適パルスの包絡線関数）を図1に示す（ただし $T_{\text{rot}}=8.7$ psは C^{16}O の回転周期）。着目している温度範囲において，最適パルスは $t=0.5T_{\text{rot}}$ 付近の大きなサブパルスにより特徴づけられる。ここでは示していないが，同様の結果を温度 $T=0$ K \sim 30 Kの範囲で得ている。したがって，2回転周期程度の制御時間を仮定した場合，単一パルスによる制御が選択的整列には最適解になると考えられる。そこで時間幅 100 fs のガウスパルスを仮定し，温度と電場振幅の関数として最大の選択的整列度合いを図2に示す。なお，図示しているのは， C^{18}O の整列度合い（ $\cos^2\theta$ の期待値）から C^{16}O の整列度合いを差し引いた量で，パルス照射後 $10T_{\text{rot}}$ まで値を探索し最大値を求めている。各温度で，選択整列の度合いを高めるのに有効な電場強度があることが分かる。

現在，等核2原子分子である $\text{C}^{16}\text{O}/\text{C}^{18}\text{O}$ の1:1混合気体に対してシミュレーションを行っている。核スピン異性体による選択的配列に対する影響を解析を進めている。

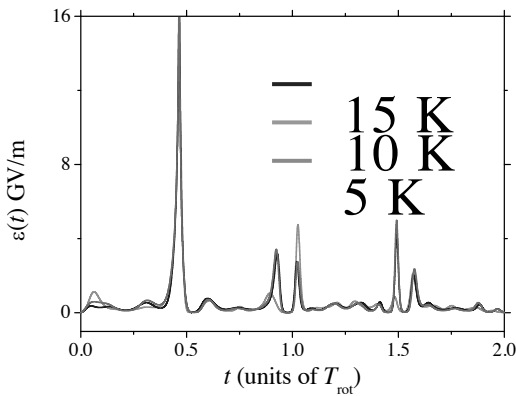


図1 各温度における最適パルス

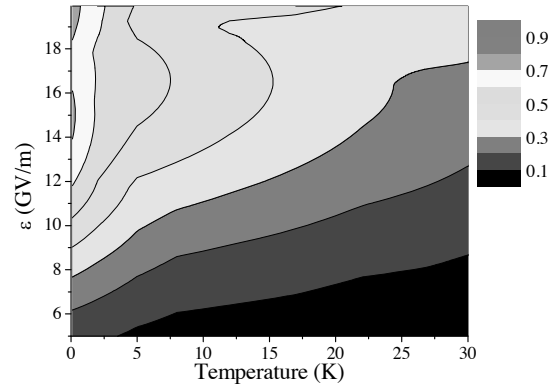


図2 選択的整列度合いの差の最大値の等高線図（温度・電場振幅の関数）

【参考文献（[4]が主な共同研究成果）】

- [1] O. Ghafur et al., *Nat. Phys.* **5**, 289 (2009).
- [2] C. Vozzi et al., *Nat. Phys.* **7**, 822 (2011).
- [3] Y. Ohtsuki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press (2014).
- [4] K. Nakashima, Y. Ohtsuki, and T. Nakajima, *to be submitted*.
- [5] H. Akagi et al., *Appl. Phys. B* **109**, 75 (2012).
- [6] Y. Ohtsuki and K. Nakagami, *Phys. Rev. A* **77**, 033414 (2008);
- [7] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **83**, 053410 (2011); *Chem. Phys.* **400**, 13 (2012).

重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)から発生する放射線の計測技術の開発果

三澤 毅¹, 高橋佳之¹, 八木貴宏¹, 卞 哲浩¹, 木村壮陽², 後藤翔平², 福士留太², 増田 開³

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

1. 研究の目的

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

本研究においては、エネルギー理工学研究所において現在開発が進められている中性子発生源としての IEC 装置の特性を把握するため、この装置から発生する中性子を測定することにより IEC の特性を調べ、さらにそのために使用する検出器とその測定システムの開発を行うことを目的としている。

2. 中性子測定実験

実験では液体シンチレータを用いて IEC 装置と組み合わせて中性子と γ 線の測定を行った (図 1、図 2)。この検出器では入射中性子がシンチレータ中の主として水素と弾性散乱反応を生じ、反跳された陽子イオンに起因とするシンチレーション光を検出することにより中性子のエネルギーを測定することができるという特徴がある。また、観測されるシンチレーション光の減衰時間の違いにより中性子と γ 線とを弁別して測定することができる。

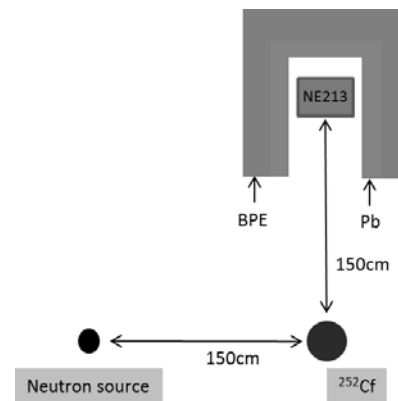
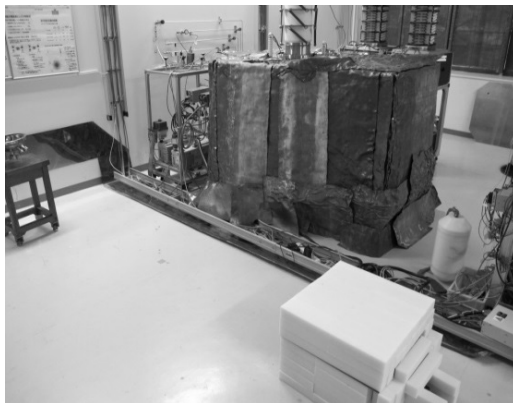


図 1 IEC 装置と検出器

図

2 実験配置の概略図

D-D 中性子源から発生する単色の 2.45MeV の中性子を核物質の存在が疑われるコンテナ等に照射した場合、核物質が無い場合は 2.45MeV 以上の中性子は測定されないが、核物質がある時は核分裂スペクトルから考えて 2.45MeV 以上の中性子が測定される。この手法を Threshold Neutron Energy Analysis (TNEA) 法と呼ぶ。本実験では、模擬核物質としての ^{252}Cf を用いて液体シンチレータを用いて中性子測定を行い、2.45MeV 以上のエネルギー領域に測定される信号のパイルアップ等による疑似信号 (ここではノイズと呼ぶ) の発生頻度を計数率と関連づけて定量的に測定し、測定可能な核物質の質量の検討も行った。また、検出器を覆う遮蔽体の特性についても実験的に評価を行った。

3. 実験結果

まず液体シンチレータを囲む遮蔽体の組成に関して評価した。本研究では、ノイズを極力軽減することを目標にしているため、中性子と γ 線を遮蔽するために①鉛のみ、②ポリエチレンのみ、③鉄+鉛、④ポリエチレン+鉛、⑤ポリエチレン(ボロン入り)の5種類について計算と実験により評価を行った(厚さは10cm)。その結果、中性子束については⑤①④③②の順番で遮蔽できること、 γ 線の遮蔽については鉛の設置が有効であり、特に検出器全面を薄厚の鉛で遮蔽することが有効であることが判った。

次に中性子源からの計数率とノイズの関係を評価した(図3)。実験ではIECから発生する中性子量を変化させて、2.45MeV以上のエネルギー領域に測定される信号の計数を測定した。ノイズが2.45MeV以下の中性子の計数のパイルアップに依存していると仮定し、不感時間に振る舞いに対する非まひ型モデルを用いた。測定結果を図4に示す。縦軸のノイズの計数率は中性子発生量が増加するにつれて増え、その増え方は線形ではなく2次関数に近い形状であることが判った。

さらに模擬核物質として ^{252}Cf を用いた実験を行った。 ^{252}Cf 線源を図2の所定の位置に設置し、 ^{252}Cf とIEC中性子源を同時に計測した場合とIEC中性子源のみ測定した場合から、 ^{252}Cf のみの2.45MeV以上の計数率を求めた。その結果、今回の実験ではどの中性子発生量の場合であっても本実験手法により ^{252}Cf の存在を有意に確認することができること、即ち本実験手法(TENA法)である2.45MeV以上の中性子を液体シンチレータで測定する手法を用いることにより、コンテナ等に隠匿された核物質を探知可能であることがわかった。

4. まとめと今後の課題

IEC中性子源から発生する中性子を有機液体シンチレータを用いて測定すると、中性子発生量に依存して信号のパイルアップ等により波高の高い成分にBGノイズが生じてしまうこと、その量は中性子発生量に依存していることが判った。さらにその発生量を実験的に定量化することができた。TENA法の精度をより向上させるためにはこのBGノイズをより一層低減させる必要があり、今後はこのBGノイズの発生原因を確かめるとともに、その量を低減させるための方策について検討する必要がある。

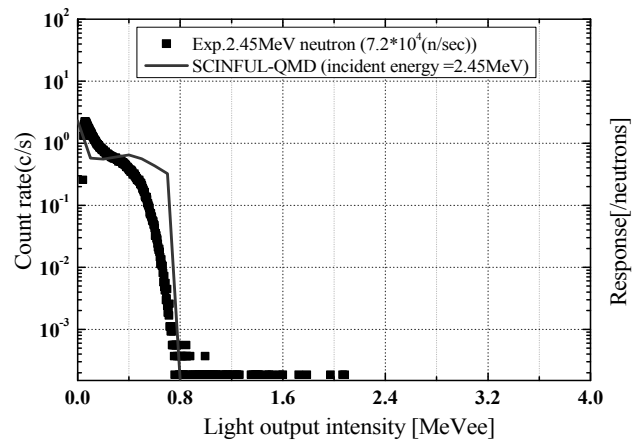


図3 中性子による発光量分布の例

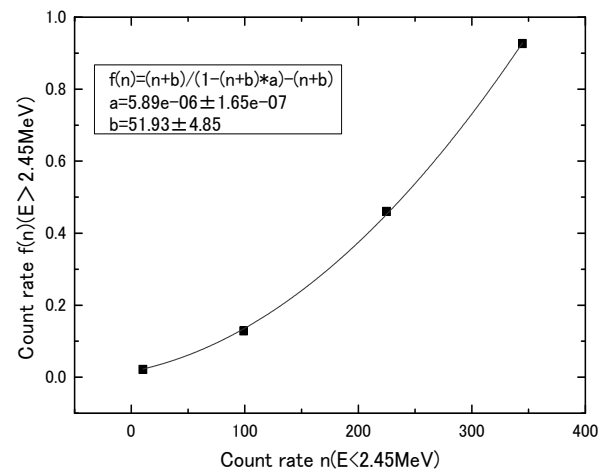


図4 2.45MeV以下の計数率とノイズ

動的自己組織化現象を伴う半導体電極の 電気化学手法による多孔質化

辻 悦司¹, 深見一弘², 幅崎浩樹¹

¹北海道大学大学院工学研究院

²京都大学大学院工学研究科

1. 目的

酸化チタンやシリコンといった半導体材料は、光触媒や太陽電池など光エネルギー変換材料として注目されている。このような応用を考えるうえで、ナノレベルでの構造制御はその特性に大きく影響を与え、極めて重要である。中でも電気化学的手法は、簡便で大面積化が可能な手法であり、半導体材料に対してナノスケールの多孔質形成が可能である。しかしながら、そのナノスケールでの構造制御はまだ十分であるとは言えず、多孔質化による機能発現や光化学反応特性の飛躍的向上は十分に達成されていない。

多孔質シリコン、および多孔質酸化チタンはともに有機電解液中で陽極酸化することで得られることが知られている。昨年までの申請者らの共同研究において、二電極系におけるアノード酸化法により TiO_2 のメソポーラス構造が形成する際、電解液の塩基性度がそのナノスケールでの構造制御に大きく影響することを見出している。さらに興味深いことに、塩基性度が高く、かつ生成電圧が 3 V 程度の低電位条件下でのみ電流の振動現象が確認されている。このような電気化学的振動現象は、ナノスケールでの自己組織化構造の形成を引き起こす場合があることが知られており、シリコンを用いた系でも同様の現象が共同研究者である深見らによって確認されている。このような動的自己組織化現象下で形成する構造は高い機能を発現する場合が多い（たんぱく質の立体構造形成などがその例）。

そこで、本研究では、この電気化学的手法によるポーラス構造形成時に生じる振動現象の原因解明を目指し、自己組織化構造形成との関連性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

多孔質酸化チタン薄膜は、リン酸塩を含むグリセリン溶液中での陽極酸化により作製した。基板には電解研磨後の純度 99.5% のチタン板を用い、電解液には $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3\text{PO}_4 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ 含有グリセリン溶液を用いた。これらを 180°C で十分に脱水したのち、窒素雰囲気中 160°C にし、三電極系のセルを用いて陽極酸化を行った。対極、参照極には、それぞれ Pt 板、及び Pt 線を用い、300 rpm で攪拌しながら 30 mV/sec の速さで電位を掃引した。

3. 結果・考察

$0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3\text{PO}_4 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ 含有グリセリン溶液（0.03 wt% 程度の水含む）を用いて、0 ~ 5.0 V vs Pt の範囲で陽極酸化を行った際に得られたサイクリックボルタモグラムの Figure 1(a) に示す。1.0 ~ 2.5 V vs Pt 付近に電流振動が観測され、この時、作用極-対極間の電位は約 2.0 ~ 3.5 V であった。これは、これまで二電極系における定電位陽極酸化において、電流振動が観測された 3 V とよい一致を示している。実際、この測定の後、2.0 V vs Pt（二電極系における 3 V に相当）で保持した際に電流振動が観測された（Figure 1(a) 挿入図）。

一方、Figure 1(a) についてももう少し詳しく見ると、電流密度は 1.0 V vs Pt 付近までは電位の上昇に伴い上昇しているのに対し、1.0 V vs Pt 以降ではほぼ一定になっていることが分かる。また負側から 5.0 V vs Pt まで電位掃引を行った後、掃引方向を切り替えても電流密度に変化が見られなかった。以上のことから、ポーラス皮膜の生成において、バリエー層内における高電場下でのイオン移動過程が律速ではなく、溶液中の水酸化物イオンや水などの酸素種の拡散過程が律速反応になっていることが推察され

る。これらの結果は今回得られた電流振動は皮膜生成反応において、反応律速から拡散律速へと変化する電位領域で生じていることを示している。一方、過去に報告されている Pt 電極上での過酸化水素の還元反応においても、反応律速から拡散律速へと切り替わる電位領域で電流振動が観測されることが報告されている[1]、今回の結果もこれと類似した傾向を示していることが明らかとなった。

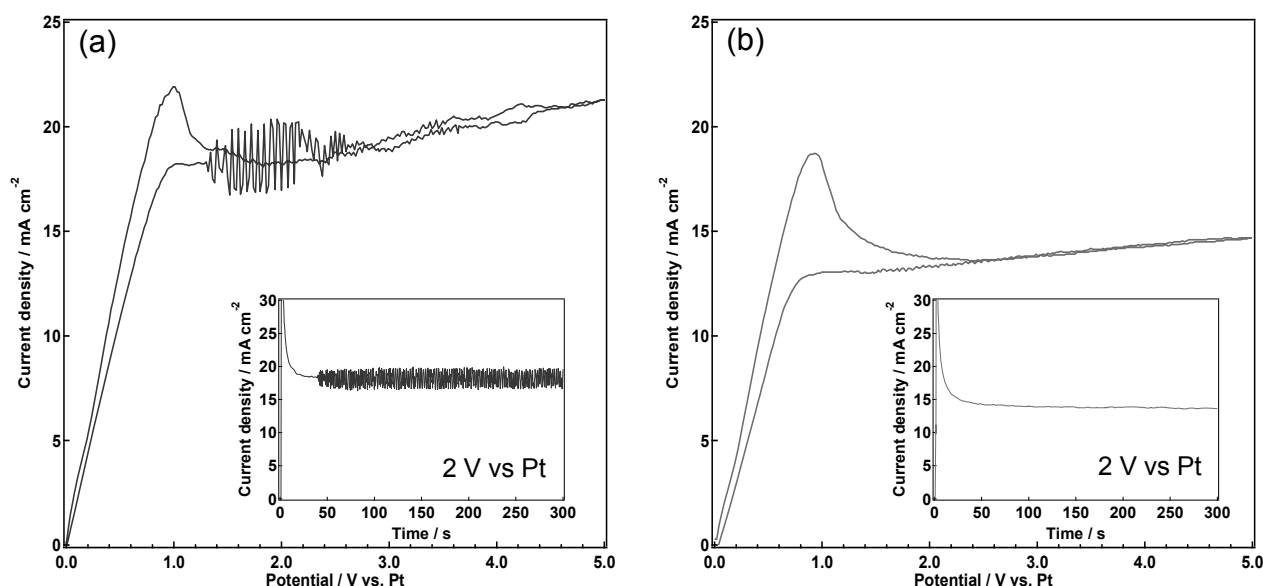


Figure 1. $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3\text{PO}_4 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ 含有高温グリセリン溶液で Ti 基板を陽極酸化した際に得られたサイクリックボルタモグラム。(a) 5 V vs Pt における定電圧陽極酸化前、(b) 5 V vs Pt における定電圧陽極酸化後。

次に Figure 1(a)の測定後、5 V vs. Pt で定電位陽極酸化を 800 sec 行い、再度 (a)と同じ範囲で電位掃引を行った結果を Figure 1(b)に示す。(a)において 1.0~2.5 V vs Pt の範囲に観測されていた電流振動が、観測されなくなっていることが分かった。また(a)と同様に 2 V vs Pt で定電位陽極酸化を行った際にも、やはり電流振動が観測されなかった (Figure 1(b)挿入図)。リン酸塩含有高温グリセリン溶液中での陽極酸化において、これまでの研究により低電位印加時にはアモルファスのポーラス皮膜が、高電位領域ではアナターゼ結晶を含むポーラス皮膜が得られることが分かっている[2]。また膜の結晶化が起これば酸素発生反応も同時に起こることが分かっている。これらを考慮すると、電流振動が生じるためには、ポーラス皮膜がアモルファスである必要があり、結晶化することによる皮膜構造の変化、あるいはそれに伴う酸素発生反応などの副反応によって、電流振動が見られなくなったと考えられる。

Reference

- [1] Y. Mukouyama, S. Nakanishi, T. Chiba, K. Murakoshi and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7246.
- [2] Y. Taguchi, E. Tsuji, Y. Aoki and H. Habazaki, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9810.

4. 本年度発表リスト

[口頭発表]

1. 辻悦司, “陽極酸化による結晶性メソポーラス TiO_2 皮膜の生成とその応用”, 第 86 回 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会例会, 2014 年 1 月 31 日, 東京ビッグサイト東 6 ホール

SiC/SiC 複合材料の疲労寿命評価手法に関する研究

野上修平¹, 檜木達也², 藪内聖皓¹, 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

1. 背景

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

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

2. 実験方法

供試材は、Hypertherm 社製の平織り CVI-SiC/SiC 複合材料である。繊維は宇部興産社製の Tyranno SA3(7.5 μ m 径、1600 本/ヤーン)である。試験片として、図 1 に示す試験部の直径 1.7mm の平滑丸棒試験片を用いた。つかみ部平面に織られた面が向き、厚さ方向に積層されている。荷重軸方向に対しては平行及び垂直に繊維が配向されている。表面状態は疲労特性に大きく影響するため、#800 相当の条件まで自動研磨装置で軸方向に仕上げた。試験は室温大気中において実施し、試験装置には神戸工業試験場社製の微小疲労試験機を用いた。図 2 に示すように、試験片は両端の端部及び肩部を挟むことで、試験機シャフトに固定されている。本試験機はピエゾアクチュエータ駆動型で、制御盤からの荷重・変位信号出力により、ファンクションゼネレータとピエゾサーボシステムを介してピエゾ素子に電圧を負荷し、ピエゾアクチュエータを伸縮させることで試験片に荷重を負荷する。試験片の伸縮の計測は試験片に固定した歪ゲージ式変位計で計測される。変位計はバネ力を利用して試験片に固定されている。本実験は全て、ひずみ制御により試験を行った。

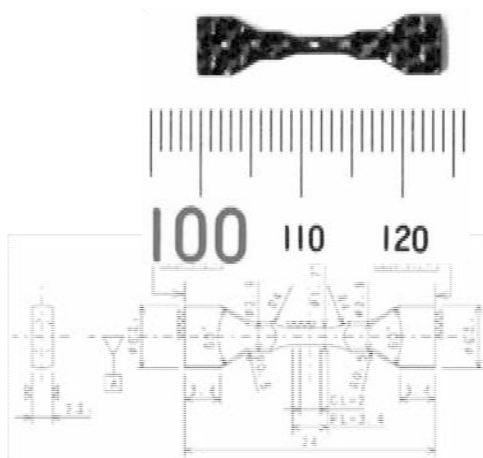


図 1 平滑丸棒試験片の写真(上)と形状(下)

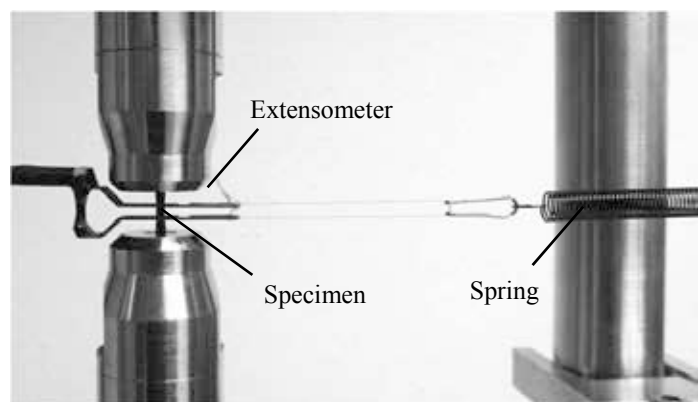


図 2 試験片と変位計の取付

3. 実験結果

引張/圧縮両振り、引張片振り、圧縮片振り疲労試験の試験条件を表 1 に、ピーク応力 - 繰り返し線図を図 3 に示す。試験条件は、供試材の PLS が 100MPa 程度であることから、これを超えない程度を基準とし、全ひずみ範囲とひずみ速度を統一した。

表 1 試験条件

	引張圧縮両振り	引張片振り	圧縮片振り
試験部直径 [mm]	1.711	1.716	1.715
ヤング率 [GPa]	176	144	148
全ひずみ範囲 [%]	0.06	0.06	0.06
ピークひずみ [%]	0.03, -0.03	0.07, 0.01	-0.01, -0.07
ひずみ速度 [%/s]	0.01	0.01	0.01
繰り返し数	99351	99251	99770
R 比	-1.0	0.14	7.0

いずれの試験条件でも 10^4 サイクルまでは安定して設定条件での試験を行うことが出来たが、 10^4 サイクルを超えるとピーク応力の変動が見られた。ひずみ制御で試験を行ったことから、応力の変動は変位計の出力信号によると考えられ、試験片のき裂進展、もしくは変位計の取付けがずれたことが原因と考えられる。本実験で用いた試験片の評価を行うことで、セラミックス基複合材料の疲労試験標準化のための知見を得られることが期待される。

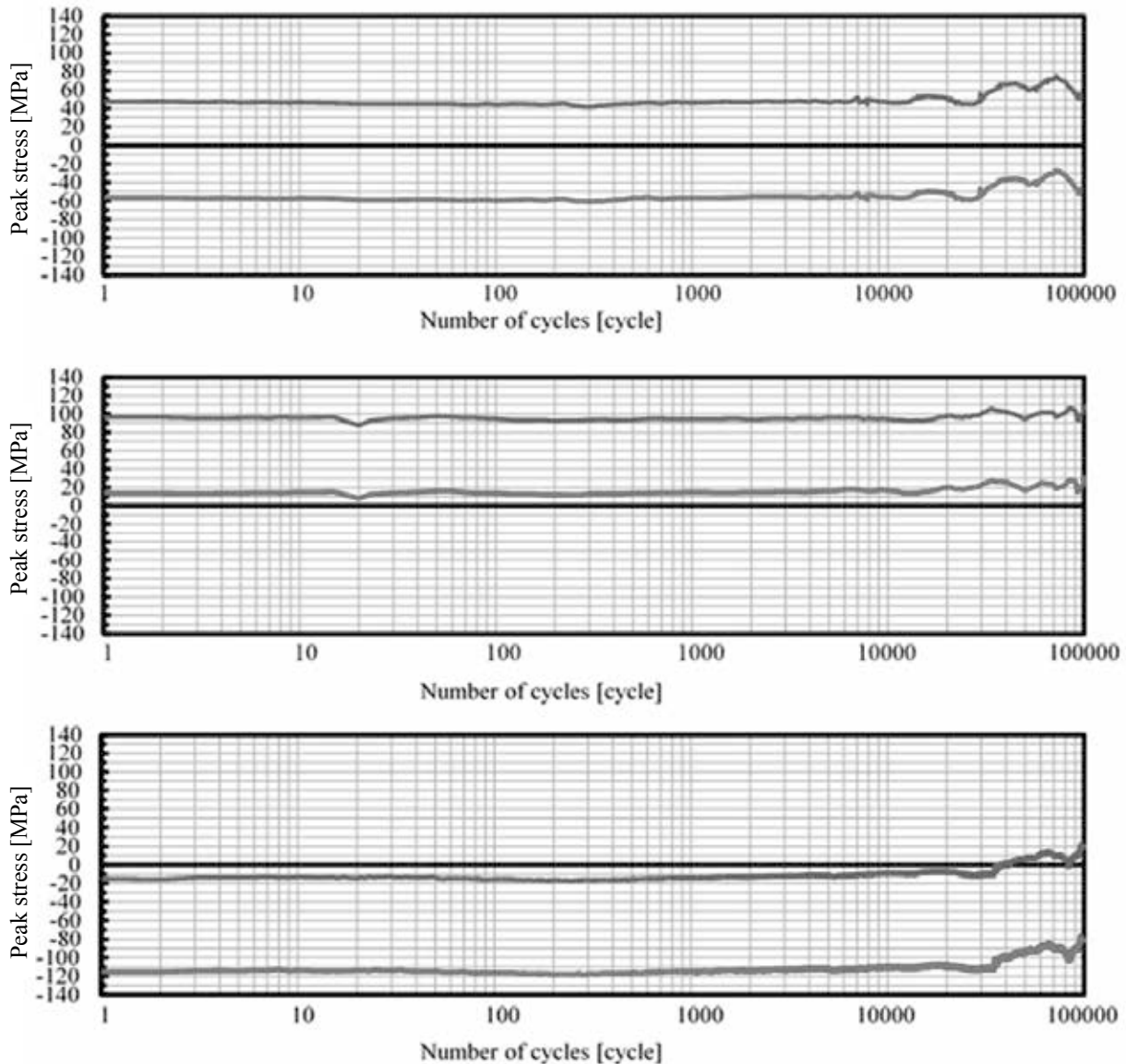


図 3 引張/圧縮両振り(上)、引張片振り(中)、圧縮片振り(下)疲労試験の応力-繰り返し線図

レーザーアブレーションプラズマ内クラスター負イオン生成機構の解明と新機能性物質合成への応用

小林 徹¹, 中嶋 隆²

¹独立行政法人理化学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 概要

フェムト秒レーザーアブレーション(fsLA)では、低フルエンスであってもレーザー光の尖頭値強度が固体試料の原子イオン化に十分であり、レーザーフルエンスの適切な制御によって、プラズマ内クラスター生成が観測される。我々はこのような原子イオン化・クラスター生成という一連の fsLA に特徴的なプロセスを通じて、新しい機能性物質創製を目指している。これまでの研究から、fsLA による正・負クラスターイオン生成およびそれらの前期解離等の物理化学的過程の存在が明らかとなった。今年度は、正イオンと同時に生成される負イオンクラスターに着目し、その物理化学的特性を明らかにすることを旨として研究をおこなった。

試料として絶縁体セラミクスである窒化アルミニウム(AIN)を用いた。生成負イオン種を検出するとともに、正イオンで得られた結果と比較検討した。

2. 実験装置

既報のフェムト秒レーザーシステム（スペクトラ・フィジックス社「ハリケーン」：波長 400nm、パルス時間幅 200fs）と飛行時間型質量分析装置(TOF-MS)から構成される実験装置を用いて、加速および反射電極に負の電圧を印加することにより、基板試料の fsLA によって生成する負イオン種を観測・同定した。大きなクラスター負イオンを感度よく測定するために、マイクロチャネルプレート(MCP)の遅延高電圧印加による測定も行なった。

窒化アルミニウム(AIN)基板は、古河電子（株）から購入したものである(FAN-170)。

3. 結果および考察

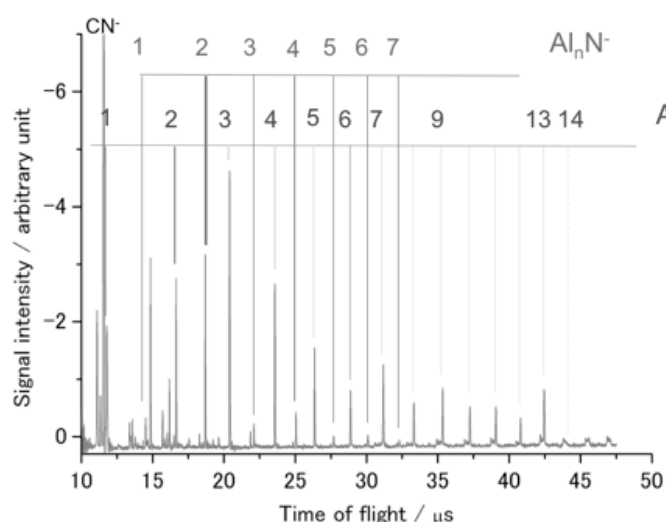


図1 窒化アルミニウム基板の fsLA で得られた負イオン種の TOF スペクトル($I=2.1 \text{ J/cm}^2$)。

図1に窒化アルミニウム基板をフェムト秒レーザーアブレーションして得られた TOF スペクトルを示す。純アルミニウムクラスター負イオン系列(Al_n^-)および1窒化アルミニウムクラスター負イオン系列(Al_nN^-)の生成が観測された。 Al_n^- 系列のイオン強度は $n=3, 7, 9, 13$ で極大を示し $n \geq 14$ において急減している。一方 Al_nN^- 系列では $n=2, 4, 6$ で極大を示し、特に Al_2N^- の強度が最大である。試料物質(AIN)と異なる化学量論係数を持つこれら2つのクラスター負イオン系列生成は、クラスター負イオンのエネルギー安定性に由来すると考えられる。特に Al_nN^- 系列については量子化学計算が行なわれており、 Al_2N^- の最安定性が見出されている。これまで実験的に Al_2N^- の安定性を報告した例はなく、本研究によって初めて計

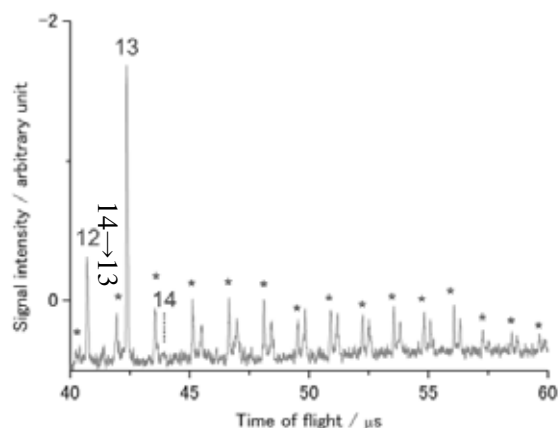


図2 MCP への時間遅延高電圧印加によるアルミニウムクラスター負イオン(Al_n^-)の TOF スペクトル。

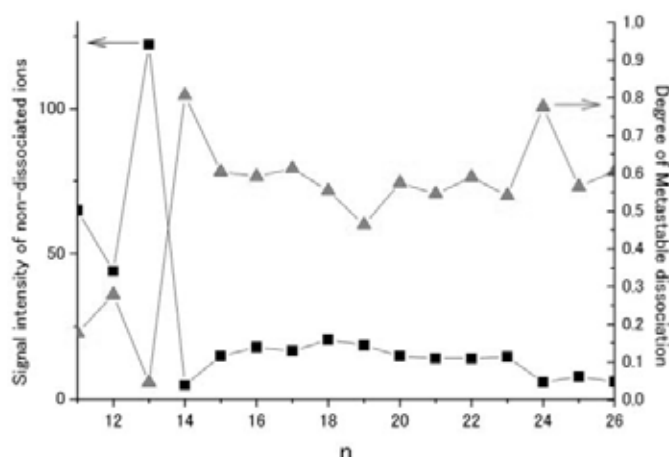


図3 純アルミニウムクラスター負イオン強度 $I(\text{Al}_n^-)$ および準安定解離効率 $= I(\text{Al}_n^*) / [I(\text{Al}_n^-) + I(\text{Al}_n^*)]$ のクラスターサイズ依存性。

算結果の妥当性を確認することができた。

MCP への時間遅延高電圧印加による、より大きなアルミニウムクラスター負イオンの高感度測定結果を図2に示す。図中*印で示されている随伴ピークは、 $\text{Al}_n^- \rightarrow \text{Al}_{n-1}^- + \text{Al}$ という準安定解離 (metastable dissociation) によって生成したクラスター負イオンに対応している。 Al_{14}^- 以上の純アルミニウムクラスター負イオン強度が格段に減少していること、特に $n=14$ において顕著であることがわかる。

図3に純アルミニウムクラスター負イオン強度 $I(\text{Al}_n^-)$ および準安定解離効率をクラスターサイズ n に対してプロットした。 $n=14$ において純アルミニウムクラスター負イオン強度が急減すると同時に準安定解離効率が急増していることが明確に現れている。同様の挙動は $n=24$ にも現れていることがわかる。

Al_{14}^- と Al_{24}^- の解離しやすさは、解離して生成する Al_{13}^- と Al_{23}^- の安定性によって説明することが出来る。すなわち後2者の価電子数は、それぞれ40および70であり、電子殻モデルにおける「魔法数」となっていてエネルギー的に特に安定なクラスター負イオンであると考えられる。

以上の結果から、フェムト秒レーザーアブレーションによって生成するクラスター負イオン種は、そのエネルギー安定性によって決定されており、電氣的に中性である試料物質とは異なる化学量論係数のクラスター負イオンが生成することが判明した。この研究から得られた結果は、新奇材料創製の道筋として負イオンを経由させる方法を示唆するものであり、今後多くの試料に対して検討する必要がある。

4. 本年度 発表リストについて

[口頭発表リスト]

小林 徹・松尾由賀利, "Negative cluster anions produced by femtosecond laser ablation of aluminum nitride (AlN)", 第29回化学反応討論会, 2013年6月5日~7日, 東北大学, ポスター

小林 徹・中嶋 隆, "Research on the production of cluster anions in laser ablation plasma for the development of functional materials", 第4回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2013年9月30日~10月2日, 京都大学宇治キャンパス, ポスター

[論文発表リスト]

T. Kobayashi and Y. Matsuo, "Reassembling Solid Materials by Femtosecond Laser Ablation: Case of Aluminum Nitride", Applied Physics Express 6, 066301-1-4, 2013. 発行済

高熱伝導複合材料の開発と組織制御

李 オギョン¹, 崔 龍範², 杉尾 健次郎², 佐々木 元², 檜木達也³

¹ 広島大学工学研究科

² 広島大学工学研究院

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

自動車等の輸送機器から排出される二酸化炭素や大気汚染ガスを減少させるため、ハイブリット車や電気自動車の技術開発が注目されている。これらの技術に関わる研究開発と共にその作動性能を向上させる素材の開発も重要である。特に、自動車等に用いられる電子・電気機器は高集積化、高電力化による発熱が問題となっており、作動性能や寿命に影響を与える原因になっている。本研究ではハイブリットおよび電気自動車の燃費向上を目的に、高電力用電子部品である IGBT(Insulated gate bipolar transistor)の放熱性を高める為、高熱伝導性放熱材料の開発を目標とする。

放熱材料には、高熱伝導性と軽量性、適度な熱膨張性を合わせ持つ炭素(C)/アルミニウム(Al)複合材料が注目されている。気相成長炭素繊維(VGCF)は、優れた機械的特性、高電気伝導性、高熱伝導性、低熱膨張性を合わせ持つており、複合材料の分散材として優れていると考えられる。この繊維と Al を複合化することにより、優れた放熱板、放電板等に適用可能な放熱材料を作製することが可能である。本研究では、優れた特性を持つ高熱伝導性 VGCF/Al 複合材料を鋳造法で作製するための鋳造用多孔体炭素プリフォームの作製を試みた。今回はより高い熱伝導率を得るために、熱伝導率が高い炭素材料のメソフェーズピッチ粉末を VGCF の架橋材として添加し、熱処理により VGCF 同士を架橋させ、熱の流れを制御する事を試みた。

高熱伝導率を持つ VGCF/Al 複合材料用炭素プリフォームを作製するために、XRD 分析によるプリフォームの構造変化及び SEM と TEM の観察によるピッチの中の VGCF の分散性及び VGCF とピッチの架橋形態を調べ、優れた特性を有する複合材料を得るためのプリフォーム作製の基礎的知見を得た。

メソフェーズピッチは軟化点で相転移が起こる物質で、DSC 分析より本研究で用いたメソフェーズピッチ粉末の軟化点は 780K であることが分かった。このメソフェーズピッチの軟化点以上の温度で熱処理することにより、短繊維の VGCF 同士を架橋させ、熱伝導率の向上を試みることにした。XRD 分析によると、VGCF の (002)面間隔と(002)面ピークの半値幅は 0.3411nm と 0.53°, 813K での熱処理後には 0.3414nm と 0.534°で、813 K への熱処理が VGCF の(002)面の結晶性に与える影響は無いと思われる。熱処理前のメソフェーズピッチ粉末は 0.3602nm と 5.28°, 熱処理したピッチは 793K で 0.3498nm と 2.502°, 1273K では 0.3522nm と 2.530°であり、メソフェーズピッチは熱処理により(002)面間隔が著しく狭くなることが分かった。熱処理により結晶化は改善されたと考えられるが、793K~1273K の温度範囲では結晶化改善の傾向は見られなかった。以上の結果より、プリフォームの作製温度を 793K に決定した。

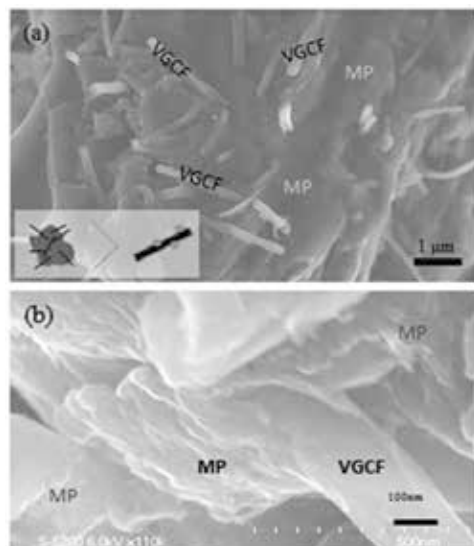


図1 プリフォームのSEM観察 (a)プリフォームの表面-架橋形態及びVGCFの分散性と方向性 (b)VGCF表面に成長したピッチ

VGCFとメソフェーズピッチ粉末を1:9の割合で30min. エタノールの中で攪拌し、その混合物を793K、1時間、真空雰囲気中で熱処理し、プリフォームを作製した。そのプリフォームのXRD分析の結果、(002)面間隔は0.3427nm、半値幅は0.844°であり、メソフェーズピッチ単体で熱処理した結果(0.3498nm、2.502°)と比較すると顕著に狭くなることが分かった。ピッチをVGCFと一緒に熱処理することによって、ピッチの結晶性が改

善されたと思われる。その原因を詳しく調べるため、SEM と TEM による表面構造の観察を行った。

SEM 観察の結果、ピッチは小さい粒子の型で VGCF を架橋しているより、大きい塊に VGCF を含んでいる形になっていた。また、VGCF はピッチの中にランダムな方向で不規則に配列していた。更に、ピッチが VGCF の表面に成長しながら結合している様子も観察された。TEM 観察より、ピッチが VGCF の表面を覆うように成長している様子が観察された。成長したピッチが結合することにより VGCF 同士が架橋したと考えられる。VGCF とピッチの界面部分の TEM 観察より、直線状の(002)面構造と波状の構造が見られた。VGCF の表面では、波状の構造が観察され、FFT-IFFT 処理の結果、波状構造は刃状転位が原因であることが分かった。

メソフェーズピッチは相変移が起こる軟化点で液状と固状の中間の状態になり、その後にコークスと呼ばれる固い物質になる。VGCF と一緒に熱処理すると、ピッチがコークスになる段階に VGCF の転位端に存在するダングリングボンドとピッチのフリーカーボンが結合することによってピッチが VGCF 表面から成長し、隣の VGCF 同士と連結すると考えられる。ダングリングボンドは化学的に固定化された原子である上、炭素の場合は六円環になるまでにはまだ原子が不満な原子価であることを示している。

今回の研究で低コスト、高熱伝導率の C/Al 複合材料の開発に関する基礎的知見を得ることができたと考える。この研究に続けて、VGCF とピッチを一緒に熱処理し、架橋したプリフォームの熱伝導率を明らかにし、有害物質や不必要なエネルギーを可能な限り抑制するゼロエミッションエネルギーの適用に一步進んで行けるようになることが望まれる。

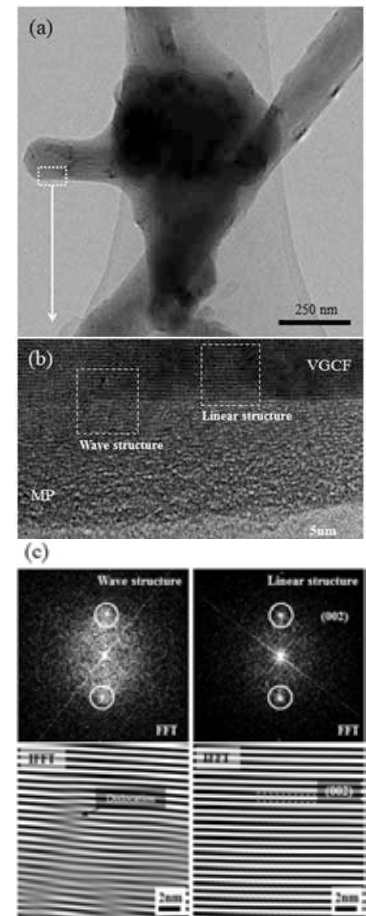


図1 プリフォームの TEM 観察
(a)架橋形態-低倍、(b)VGCF の表面構造、(c)VGCF 表面構造の FFT-IFFT 処理

[口頭発表リスト]

李 沃鋈、崔 龍範、杉尾 健次郎、松木一弘、佐々木 元，“VGCF/Al 複合材料のための炭素繊維プリフォームの作製”，日本金属学会 2013 年秋期大会，2013 年 9 月 17 日－19 日，金沢大学角間キャンパス

Okyoung Lee, Yongbum Choi, Kenjiro Sugio, Kazuhiro Matsugi, Gen Sasaki, “Preparation of preform for high performance VGCF/aluminum composites”, The 9th Japan-Korea Joint Symposium on Composite Materials, 2013 年 9 月 24 日－26 日，鹿児島大学群元キャンパス

Okyoung Lee, Kenjiro Sugio, Gen Sasaki, Tatsuya Hinoki, “Development and microstructure control of composite materials for high thermal conductivity”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science~ Principle of Zero-Emission Energy ~, 2013 年 9 月 30 日－10 月 2 日, (poster)

特殊なマイクロ空間内で形成された 階層性分子組織構造の構造評価

沼田宗典¹, 中田栄司², 木村晃彦²

¹ 京都府立大学大学院・生命環境科学研究科

² 京都大学大学院・エネルギー理工学研究科

1. 研究目的

機能性分子および高分子をナノメートルレベルで自在に組織化し、有機物ベースの機能性材料を創出しようとする試みが盛んになされている。生物内では様々な分子が複雑に相互作用しながらナノ-マイクロ-マクロを縦断する階層構造を創出することにより、ナノメートルの分子機能をあらゆる階層で発現できる。一方で人工分子系でこのような階層性を自在に創出することは極めて困難である。当グループではこれまでにマイクロ空間内の特殊な環境下において、機能性分子および高分子を自在に組織化する次世代の分子集積システムの開発を目指し研究を行ってきた。これまでに、 π 電子系を持つ機能性分子および高分子材料をマイクロ空間内に導入すると、ナノメートルレベルでの精密な分子間相互作用の制御と続く組織構造の階層化が1つのマイクロ空間内で同時にかつ瞬時に達成できることを報告している。こうした階層構造の創製は、生体内にも普遍的に見られる様に、ナノメートル領域の機能をマクロレベルに増幅するうえで必須であると考えられており、階層構造の制御が次世代の機能性ナノマテリアルの開発において極めて重要であると認識されている。

本システムにより創出される様々な組織構造は機能性材料として高い能力を有していると期待されている。しかしこれまで、ナノからマイクロさらにマクロに至る階層性分子組織構造は未だ明らかとなっていない。そこで、本課題では、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、これらの構造をナノ-マイクロメートルレベルで明らかとすることを目指した。さらに、得られた結果を基に、構造形成のメカニズムと構造と機能の相関関係を明らかにすることを試みた。本研究では特に優れた光・電子物性を有するペリレンビスイミド誘導体とフラーレン誘導体の組織化についての検討を実施した。

2. 実験

ペリレンビスイミド誘導体およびフラーレン誘導体(PCBM)のTHF溶液を調製し、この溶液を直径約100 μm の十字形マイクロ流路の中央から、同時に、2つの側方導入口からは、貧溶媒を導入し十字路部位において分子の迅速な組織化を行った(図1)。導入する2種類の溶液の流速はシリンジポンプを用いてそれぞれ正確に制御した。流路内の温度は必要に応じてペルチェ素子を用いた制御を実施した。一般的な条件として、中央と側方の流速を固定しながら、全体の流速を段階的に変化させ、側方からの貧溶媒が中央THF溶液に拡散していく速度を調整した。これにより、最終的に分子の凝集速度を正確に制御し、様々な組織構造体の創製を試みた。キャピラリーを通して流出した溶液をサンプル

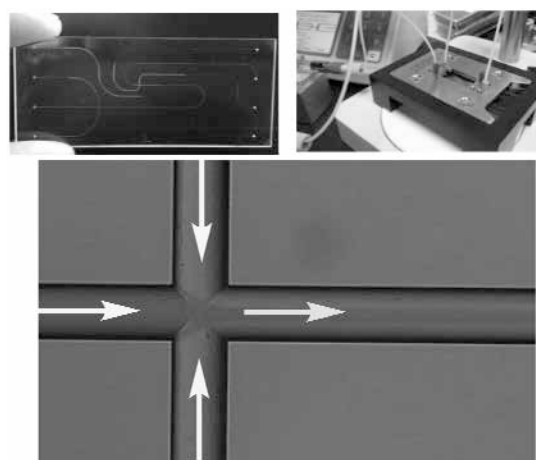


図1 マイクロフローシステムと flow focus 型マイクロ流路の顕微鏡写真。

管に分取し、UV-VIS、蛍光スペクトルおよび SEM, TEM による観察を実施した。

3. 結果・考察

ペリレンビスイミド誘導体は π - π 相互作用を駆動力として、1次元に組織化する性質を持つ。マイクロ流路に通じた溶液の UV-VIS および蛍光スペクトル測定の結果、極大吸収の顕著な淡色化が確認され、ペリレンビスイミド誘導体が期待した通りスタッキングして組織化していることが強く示唆された。さらに、SEM 観察の結果からは、長さ数十 μ m に達するプレート状組織構造の形成が明らかとなっている(図2(a)(b))。拡大像からはこのプレート構造は厚さ数十 nm の層構造が幾層も積層した多層構造を取っていることが明らかとなった。さらに重要な知見として、TEM による観察の結果、プレート構造内には無数のストライプ状構造が確認できた。このことは、ペリレンビスイミド誘導体が層流の影響を受け、フロー方向に1次元配向していることを強く示唆する(図2(c)(d))。対照実験と

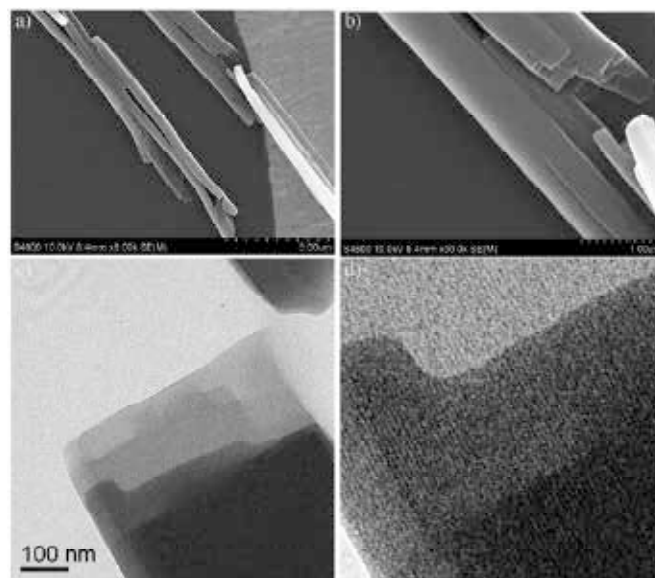


図2 マイクロフロー空間で形成されたペリレンビスイミド誘導体のプレート状組織構造の SEM 像(a)(b)とその TEM 像(c)(d)。

して、ペリレンビスイミドの溶液と貧溶媒をサンプル管中で混合した場合には、こうしたプレート状構造体の形成は一切認められなかった。このことから、マイクロ流路内の特殊な環境が効率的な組織構造の形成に必須であることが明らかとなった。

同様にフラーレン誘導体である PCBM を、同様の条件下、マイクロ流路内で組織化させたところ、厚さ数十 nm、長さ数十 μ m のシート状構造体の形成が明らかとなっている(図3)。本系でも流速を変化させることにより、シートの厚みおよびサイズが制御できることも分かった。これらフラーレン規則的な集合はラマンスペクトルによってもサポートされている。

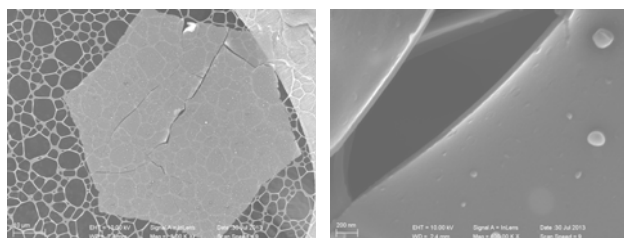


図3 マイクロフロー空間内で形成されたフラーレン誘導体(PCBM)のシート状構造の SEM 像。

以上の様に、マイクロ流路内に形成される特殊なフロー環境を分子集積場とすることにより、従来の超分子化学的手法では決して得られないユニークな組織構造の形成が、SEM および TEM を駆使した観察によって明らかとなった。

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

- (1) M. Numata, 'Supramolecular chemistry in designed microspaces', China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, October 25th-28th, Suzhou, China (invited lecture).
- (2) 沼田宗典, “デザインされたマイクロ空間を利用する超分子形成システムの開発”, 第23回 日本MRS年次大会、12月9日-11日、横浜市開港記念会(招待講演)

希少金属結合タンパク質における DNA ナノ構造体への集積化

橋本勇人¹, 黒川竜紀¹, 中田栄司³, 森井 孝³, 森 泰生^{1,2}

¹ 京都大学大学院工学研究科

² 京都大学大学院地球環境学堂

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

<目的>

本研究では、生物が有する特異的な金属結合システムを利用した新しいレアメタル回収システムの構築を目指す。タングステン(W)などのレアメタルは近年ハイテク産業に必須な物質であるが、埋蔵量が少ないことや特定の地域に偏在するため、レアメタルの安定供給には新しいリサイクルシステムの開発が急務である。極限環境に生息する超好熱性アーキアの中には、微量元素である W を糖代謝経路で利用する種類も数多く報告されている。W の細胞内への取り込みには、細胞膜中に存在する膜タンパク質 W トランスポーターにより選択的かつ高効率的に回収すると考えられているが、詳細は明らかになっていない。本研究ではまず、超好熱性アーキアにおける新規 W 結合タンパク質を同定することを目的とした。次に、効率的な W の結合および回収のために、W 結合タンパク質の DNA ナノ構造体(DNA origami)への集積化を行い、新しいレアメタル回収システムの開発を目指す。

<方法>

超好熱性アーキア *Thermococcus kodakarensis* において、新規 W 結合タンパク質を探索し、W 結合タンパク質 TK0015 と TK0717 を見つけた。TK0015 および TK0717 を大腸菌に大量に発現させた後、His-tag を用いたアフィニティークロマトグラフィーおよびゲルろ過クロマトグラフィーにより精製した。W 結合能は、等温滴定型カロリメーター iTC200 により測定した。TK0015 および TK0717 の生理機能を明らかにするため、*T. kodakarensis* K UW1 株を宿主とし、trpE 遺伝子をマーカーとするダブルクロスオーバー相同組み換えにより、TK0015 および TK0717 の単独過剰発現株を作製した。また、pyrF 遺伝子をマーカーとする pop-in/pop-out 法により、TK0015 および TK0717 の単独および多重遺伝子破壊株を作製した。生育特性の検討には、人工海水にトリプトンと乾燥酵母を加えた ASW-YT に、さらに添加物として 0.2% の元素硫黄(S0)、0.5% のピルビン酸、0.5% のマルトデキストリンの 3 つの内いずれか 1 つを加えたもの培地を用いた。また必要に応じて、これらの培地に W や W と同族の類似金属であるモリブデン(Mo)を添加した。W の取り込み量は、基本培地に W を添加した培地で大量培養後、菌体を回収・洗浄し、破碎・酸処理後に ICP 発光分光分析法を用いて測定した。

<結果および考察>

TK0015 および TK0717 それぞれについて大腸菌に発現させた後精製を行い、金属結合能を測定した。すると、TK0015 は Mo よりも W とより強く結合したのに対し、TK0717 は Mo と W に同程度の結合能力を示した。また、その結合能力は TK0015 の W や Mo との結合能力と比較して、弱いものであった。これらの結果より、2 つの新規のタンパク質は W および Mo 結合タンパク質であり、特に TK0015 は W の選択性が高かった。既知のタンパク質とのアミノ酸配列の比較および、W と Mo との結合能力の違いにより、TK0015 は WtpA 型、TK0717 は Mo トランスポーターとして知られている ModA 型であることが示唆された。

次に、これらタンパク質の生理機能を調べた。0.5% のマルトデキストリンを添加した場合、TK0015 の過剰発現株や破壊株は、KUW1 株と比較して生育が一部抑制された(Fig. 1A,C)。過剰量(10 μ M)の W を添加すると両株ともに生育が向上し、特に破壊株は KUW1 株と同程度まで回復した(Fig. 1B,D)。一方、TK0717 では過剰発現株および破壊株において、W や Mo の添加の如何に関わらず、KUW1 株との間に差は見られなかった。また、2 つのタンパク質を欠損させた Δ TK0015/TK0717 株では、0.5% のマルトデキストリンを添加した場合、生育が強く抑制され、過剰量の W の添加によって生育の一部回復

が見られた(Fig. 1C,D)。さらに、TK0015 過剰発現株および破壊株における W の取り込み量を KUW1 株と比較すると、TK0015 過剰発現株では、KUW1 株と比較して、W の取り込み量が向上しなかったものの、 Δ TK0015 株では取り込み量が有意な抑制が見られた(Fig. 2)。以上の結果より、W の取り込みは主に TK0015 を含む ABC トランスポーターが行っており、TK0717 を含む ABC トランスポーターは補助的に機能することが分かった。

以上の結果より、W 回収システムには、W と選択的に結合する TK0015 が最適である。しかし、この TK0015 を用いて W 回収システムを構築するためには、W が結合した TK0015 を効率良く回収することが必要である。また、高濃度の TK0015 を使用すれば多くの W が結合出来ると考えられるが、結合効率やタンパク質の凝集など様々な問題が生じると考えられる。これらに問題を解決するため、W 結合タンパク質を DNA origami に集積化させる方法に着目した。DNA origami とは、一本鎖環状 DNA が複数の短鎖 DNA によって固定されたナノメートルサイズの高次構造体である。特徴的な DNA 配列に対して選択的に結合するジンクフィンガータンパク質 (Zif) を利用することで、金属結合タンパク質の DNA origami への配向をナノスケールで制御できる。TK0015 をナノメートル間隔で DNA origami 上に集積すれば、タンパク質の凝集やタンパク質間の干渉による W 結合能力の低下を防ぐことが出来、かつ DNA origami があることでタンパク質の回収にも有利であると考えられる。今後は、W 結合タンパク質 TK0015 の DNA origami への集積化を行い、W 回収システムの開発を行っていく。

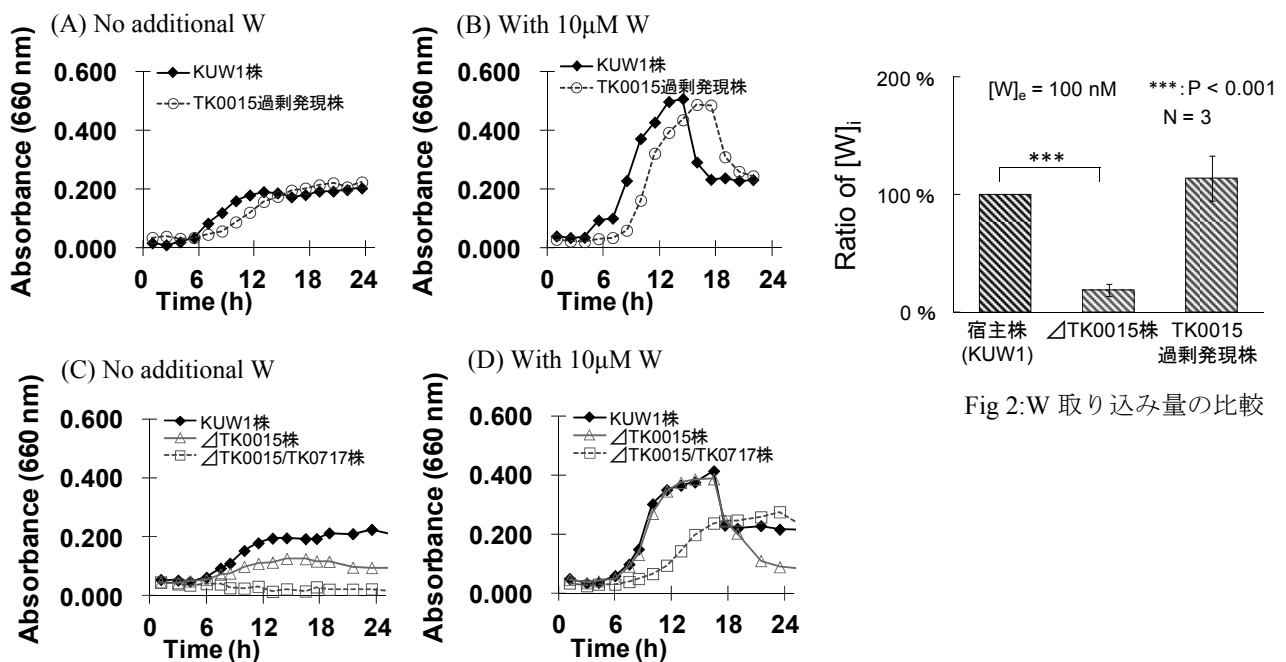


Fig 2: W 取り込み量の比較

Fig. 1:破壊株もしくは過剰発現株における W の影響

<発表リスト>

[学会発表]

(口頭)

橋本勇人、黒川竜紀、清中茂樹、金井保、跡見晴幸、森泰生、超好熱性アーキアにおけるタングステン の取り込み機構および生理的役割、日本化学会第 94 春季年会、名古屋、平成 26 年 3 月

(ポスター)

橋本勇人、黒川竜紀、清中茂樹、金井保、跡見晴幸、森泰生、超好熱性アーキアにおけるタングステン獲得機構及び生理的機能の解明、第 86 回日本生化学会大会、横浜、平成 25 年 9 月

有機薄膜太陽電池の高効率化を目指した 有機-無機ハイブリッド膜の開発

秋山 毅¹, 坂口浩司²

¹ 滋賀県立大学工学部材料科学科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

次世代の太陽電池として、有機薄膜太陽電池が注目を集めており、その高効率化を目指した種々の研究開発が展開されている。有機材料自体の開発はもちろんのこと、太陽電池の構造、作製プロセスの改良・改善も重要な開発対象である。

一方、金や銀などの貴金属ナノ粒子がそのプラズモン共鳴にもとづいて光を吸収すると、ナノ粒子表面のナノ空間に局所的に増強された電場（局在表面プラズモン共鳴）が発生することが知られている。この電場は、色素や分子を励起することが可能であり、貴金属ナノ粒子による有機薄膜太陽電池の効率向上について活発な研究が展開されている。

しかしながら、貴金属ナノ粒子による効率向上の機構については明確とは言い難く、どのようなナノ粒子をどこにどの程度導入すればよいかを予測することは容易ではない。このような背景から、本研究では有機薄膜太陽電池の高効率化の機構解明を促進する複合材料・複合膜の開発を目的とした検討を進めてきた。その結果、昨年度までに、逆型有機薄膜太陽電池のホール輸送層に金ナノ粒子を導入した素子を得、その光電変換特性への影響について知見を得ることができた（図1 a）。本年度は、電子輸送層-金ナノ粒子複合材料の簡便な作製法を見いだした。この結果を活用して電子輸送層に金ナノ粒子を複合化し、さらに有機電子材料薄膜を複合・積層した太陽電池の評価を行った（図1 b）。

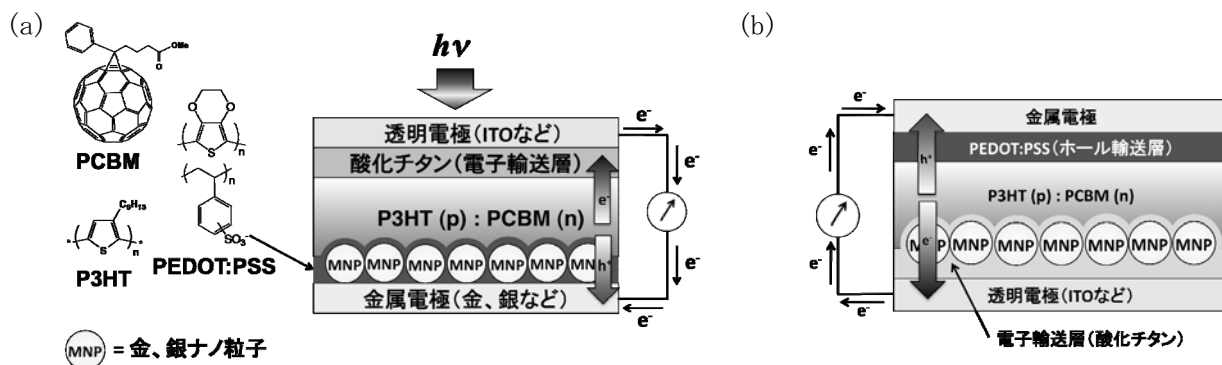


図1 逆型有機薄膜太陽電池の(a)ホール輸送層にナノ粒子を組み込んだ系、(b)電子輸送層にナノ粒子を組み込んだ系の模式図

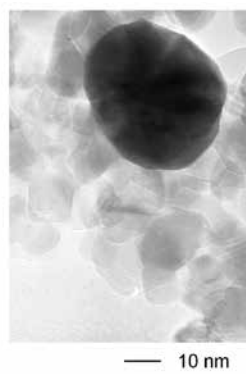
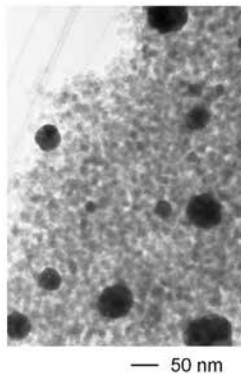
2. 実験

チタン酸化物-金ナノ粒子複合体は以下の手順で得た。まず、チタンアルコキシド、2-プロパノール、塩化金酸四水和物、水の混合溶液を調製した。この溶液に室温で近紫外光を照射すると、次第に着色しチタン酸化物-金ナノ粒子複合体へと変化した。その後、焼成操作を経て酸化チタン-金ナノ粒子複合体微粉末を得た。

また、類似の手法で作製したチタン酸化物-金ナノ粒子複合体溶液をインジウム-スズ酸化物 (ITO) 透明電極表面にスピコート製膜し、加熱処理を経てチタン酸化物-金ナノ粒子複合薄膜を得た。この複合薄膜修飾電極を用い、常法に従って図1 bの構造の太陽電池を得た。ナノ粒子を含まない参照系についても同様な方法で作製し用いた。

3. 結果と考察

(a)



(b)

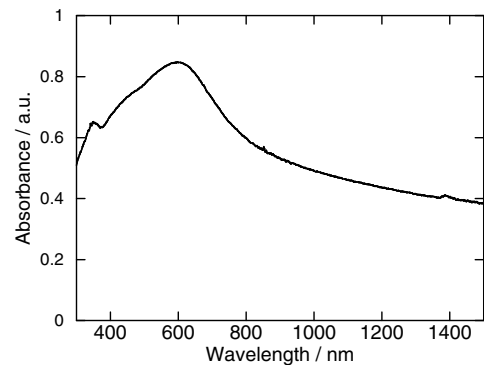


図2 酸化チタン-金ナノ粒子複合体微粒子の(a) TEM 像と、(b) 反射吸収スペクトル

酸化チタン-金ナノ粒子複合体微粒子の透過型電子顕微鏡観察の結果（図2 a）、酸化チタンと金ナノ粒子が複合化していることが明らかとなった。この複合体の拡散反射吸収スペクトル（図2 b）では、600 nm 付近に金ナノ粒子特有のプラズモン共鳴に由来する吸収帯が明確に観測された。

一方、ITO 電極表面に作製したチタン酸化物-金ナノ粒子複合薄膜の FE-SEM 像（図3）から、金ナノ粒子は孤立分散して表面に存在していることが明らかとなった。このチタン酸化物-金ナノ粒子複合薄膜を構成要素として用いた太陽電池（図1 b）の人工太陽光照射下（100mW/cm²、AM1.5）での光電流-電圧特性を図4に示す。

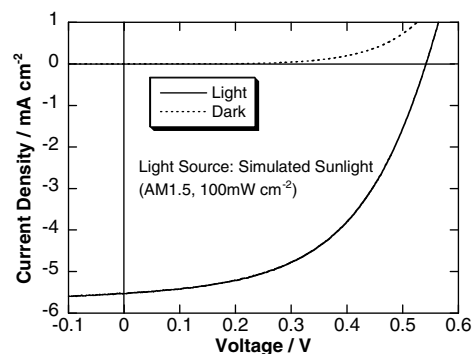
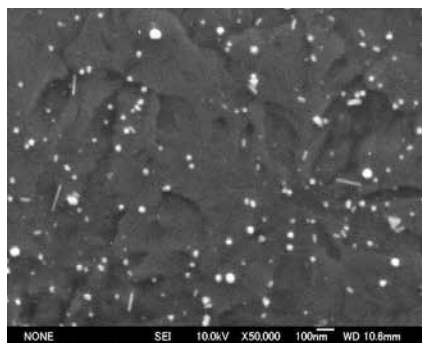


図3 チタン酸化物-金ナノ粒子複合膜の SEM 像

図4 金ナノ粒子を含む太陽電池の光電変換特性

金ナノ粒子を含まない同様な構造の太陽電池と比較すると、並列抵抗が高くなった。この理由として、局在表面プラズモン共鳴による光活性層の励起効率向上を始めとするいくつかの機構を想定することができる。今後、系統的な検討を進め、ナノ粒子の組み込みによる太陽電池の光電変換特性への影響の機構について検討を進める予定である。

[口頭発表リスト]

- 1) 秋山 毅、松本 泰輔、西田 拓司、奥 健夫、“貴金属ナノ粒子による逆型有機薄膜太陽電池の光電変換効率向上の試み”、プラスチック成形加工学会第24回年次大会、平成25年5月21-22日、タワーホール船堀

[論文発表リスト]

- 1) Tsuyoshi Akiyama, Takuji Nishida, Taisuke Matsumoto, Hiroshi Sakaguchi, Atsushi Suzuki, Takeo Oku, “Effect of gold nanoparticle in hole-transport layer on inverted organic thin-film solar cell performance”、投稿中

核融合炉の熱粒子制御から見たトカマクと ヘリカルと比較研究

菊池 満¹, 長崎百伸², 佐野史道², 水内 亨², 門 信一郎², 滝塚知典³, 古川勝⁴

¹原子力機構, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³大阪大学工学系研究科, ⁴鳥取大学工学系研究科

1. 標準的なトカマク配位と負三角度トカマク配位における熱・粒子制御

トカマク炉の断面形状の最適化は、コアプラズマ閉じ込め性能（輸送と MHD 安定性の両面）の最適化を目指して進められ、D 型形状が最も優れた炉のプラズマ断面形状として定着している。D 型形状は、ペデスタル部のベータ限界を高めるとともに、磁気井戸の生成や高閉じ込め H モード生成などで優れた性能を示すが、必然的に除熱の大部分を担うダイバータ部はトラス大半径が小さい領域に押込められ、熱的に極めて厳しい設計を強いられる。

標準的トカマクでは ELM による過渡的熱流束を考えなくてもダイバータのピーク熱流束に対応する熱幅を 20cm とすると核融合炉の熱流束は 70MW/m^2 程度と、太陽表面の放射熱密度に近い。また、ELM による熱流束は、低めに見積もって 1MJ/1ms としても 1000MW/m^2 という過大な熱流束となる（最大 20MJ/1ms 程度）。

一方、実用化されている火力や原子力発電における最大熱流束は火力で 0.3MW/m^2 、原子力で 1MW/m^2 である。負三角度化によってダイバータ板の主半径は約 2.5 倍になる。また、ダイバータ部が空間的に裕度のある外周側にあることから正三角度の核融合炉では困難である Ryutov 等のスノーフレイク化が容易になることから、最大 3 倍程度の受熱面積拡大係数を期待できる。つまり、放射冷却無しは無制御の熱流束を 10MW/m^2 程度（約 1/7）に低減できる可能性を持っている。この条件で遠隔放射冷却を行うことで、最大熱流束を $2\text{--}3\text{MW/m}^2$ に低減できる可能性がある。

近年、スイスの TCV トカマクの逆 D 配位では TEM 不安定性の安定化を一つの候補として L モードでありながら 2 倍の閉じ込めを実現しており、必ずしも D 型が必須とは限らない状況が生まれつつある。逆 D 配位は TEM モード構造をポロイダル方向に傾斜させる効果や分布硬直性を下げる効果がある。

また、Medvedev が明らかにしているように、負三角度トカマクは、第 2 安定化領域への窓を塞ぎ、ELM の原因である危険な低トロイダルモード数のピーリングモードではなく、 $n=\infty$ のバルーニングモードやメルシエモードで MHD 限界が決まる（つまりソフトベータ限界の）可能性も持つと考えられる。

さらに、電流駆動の観点からは、逆 D 配位は捕捉粒子割合 f_i を増加させるので、磁場方向新古典粘性係数 $\mu_{||} \sim f_i/(1-f_i)$ という関係から自発電流（ブートストラップ電流）が増える効果もある。更に負三角度配位では X モードによる内側入射 ECCD により ECCD 効率を高めることが可能である。このように自発電流を用いた定常運転実現の観点から見ても有利な点がある。

また、ダイバータの熱流束をもたらす SOL の物理としても、負三角度は滝塚氏によって明らかになっている捕捉イオンによる SOL での加速効果が減少することが予想される。これは、正三角度での狭い熱幅の原因となっている準音速流速を低下させ、SOL の熱幅を増やす効果がある。

負三角度配位の工学的利点として以下を明らかにした。

- 1) 正三角度のトカマク炉の場合、狭隘な強磁場サイドのブランケットの配管や配置設計が容易でないが、負三角度では強磁場部分の設置が少なくなり構造設計が有利になる。
- 2) 正三角度では、ダイバータ排気のための排気コンダクタンスが十分に取れないが、負三角度では排気部分の主半径が大きいため、大きな空間を排気コンダクタンス用に確保できる。
- 3) 内周側に空間が確保できるので変流器用ポロイダルコイル配置が容易になり誘導電流駆動用の磁束が確保し易い。
- 4) 延長ポートは炉重量の大きな部分を占める（実際真空容器本体より重い）が、負三角度炉では延長ポートの付け根が円筒状にそり円筒状生体遮蔽建家との間を削減できる。
- 5) 内周側からのポートアクセスが可能となり、ペレット入射や ECCD の X モード入射による電流駆動効率の改善が期待できる。

2. 標準的トカマク配位とヘリカルとの共通性

トカマク方式は、プラズマ閉じ込めにおいて最も優れた性能を示しその成果に立って核融合実験炉 ITER の建設が進められている。一方で、閉じ込め性能に対する最適化の結果、D 型形状で H モードを標準運転として採用

しているために径方向の熱拡散と磁力線方向の熱伝搬の比で決まるSOL幅が狭隘化し熱と粒子の制御を行うダイバータ部の技術的な成立性に懸念が持たれている[10], [11], [1], [2]。Hモードによるペデスタル圧力勾配の増大はELMによるエネルギー放出を大きなものにし、過渡的な熱放出として最大20MJ/ELMが予測されている。ELM熱流束の制御のためにRMPと呼ばれる非軸対称磁場を加えELMの安定化を目指している。このため、部分的に磁場構造はストカスティックになる。

ヘリカル系は磁場配位が三次元であるために、ダイバータはヘリカルダイバータやアイランド・ダイバータが用いられる[12], [13]。ヘリカル系のダイバータの特長は、再外殻磁気面の外がストカスティックになっていることである。これは、RMPを加えたトカマクと共通性があり、近年相互比較がなされている。

3. 負三角度トカマク配位とヘリカルの共通性

標準的なトカマク配位は、平均極小磁場配位(magnetic well)であるためにメルシエモードなどの局所モードが安定化されるが、一方で、ベータ限界は比較的低 n のモードで規定されるというデメリットがある。一方、負三角度トカマクは、磁気丘 (Magnetic hill) になる。ヘリカル系は基本的に磁気丘であり共通性を持っている。電流分布をホローにした場合には、磁気シアの分布においてもヘリカル系との共通性が増えることになる。

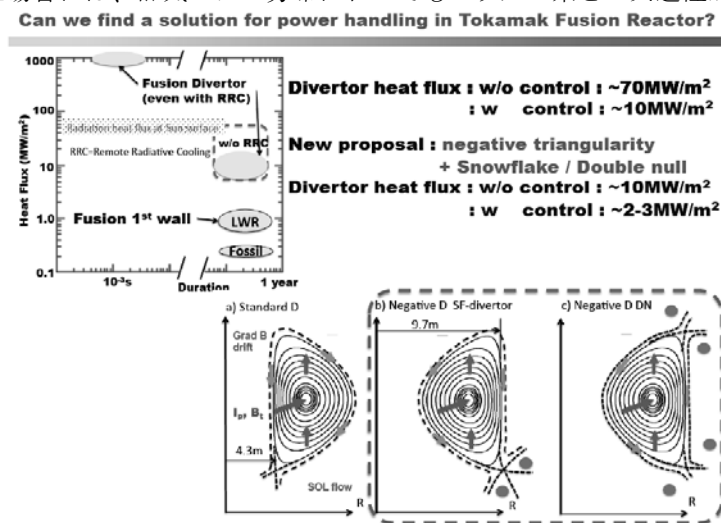


図1：負三角度トカマク配位によるダイバータ熱流束低減[9]

[口頭発表リスト]

- [1] 菊池 満、滝塚典典、「Hモードは核融合炉に使えるか?」、京大エネ研乱流揺動研究会 3.21
- [2] 菊池 満、「Hモードは核融合炉に使えるか?」、物理学会第68回年会、広大、3月、29aEC-7
- [3] M. Kikuchi, T. Takizuka (Plenary Talk), Is H-mode relevant for Fusion Reactor, US-EU TTF, April 9.
- [4] M. Kikuchi, T. Takizuka, M. Furukawa (Plenary Talk), Negative D shape plasma as possible operational scenario of tokamak reactor, 3rd APTWG Conference, Jeju, Korea, May 21-24, 2013
- [5] 菊池 満、トカマクの運転シナリオとしての負三角度プラズマの可能性:九大応力研, 8月19日
- [6] M. Kikuchi (Invited Talk) Negative D shape plasma as possible operational scenario of tokamak reactor, ASDEX-U seminar, IPP-Garching, Sept. 26, 2013.
- [7] M. Kikuchi (Invited Talk), Negative triangularity tokamak as new operational scenario of tokamak, SWIP seminar, Southwestern institute of physics, Chengdu, Oct 8, 2013.

[論文発表リスト]

- [8] M. Kikuchi, K.C. Shaing, K. Nagasaki, F. Sano, Effect of Impurity Toroidal Viscosity on Offset Toroidal Rotation, 40th EPS Conf. Plasma Physics, July 1-5, 2013 at Espoo, Finland, paper P1.181
- [9] M. Kikuchi, T. Takizuka, M. Furukawa, Negative Triangularity as a Possible Tokamak Scenario, APPC-12, July 14-19, Makuhari, Japan, Paper D1-PMo-10 (to be published in JPS-conference proceedings).

[参考文献]

- [10] T. Eich, et al., Phys. Rev. Lett. 107(2011)215001,
- [11] R. Goldston, Nuclear Fusion 52(2012)013009
- [12] R. Konig et al., Plasma Physics and Controlled Fusion 44(2002)2365.
- [13] T. Mizuuchi et al., J. Nuclear Materials 290-293(2001)678.

高熱伝導性を有する鉄鋼系複合材料の創製

橋本直幸¹, 本間尚寛², 檜木達也³, 木村晃彦³

¹北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

²北海道大学大学院工学院

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

二酸化炭素排出量を大幅に削減(ゼロエミッション)できる核融合実証炉の開発において、稼働中のプラズマに直面する耐熱機器の高熱負荷が重要課題の一つとして挙げられる。この耐熱機器には除熱機能も要求されるため、高熱伝導性を有することが不可欠である。本研究は、鉄鋼材料とカーボンナノチューブや銅などの高熱伝導性材料を用いて、熱伝導率を飛躍的に向上させた複合材料を開発するものである。核融合実証炉におけるダイバータ用構造材料の第一候補である低放射化フェライト/マルテンサイト鋼の熱伝導性を向上させ、第一壁およびプラズマ対向材料が受ける熱を効率よく逃がすヒートシンクとしての役割を有する新規の構造材料を創製する。近年応用研究が進んでいる熱伝導率が極めて高いカーボンナノチューブ(CNT)とより繊維が太い気相成長カーボンファイバー(VGCF)を用い、配向性を確保して母材中あるいは接合界面に分散し、熱伝導率が高くかつ良好な機械的特性を維持した複合材料を作製することを目指す。

2. 実験方法

純鉄粉または鋼(SCM440)を母材料とし、10mm×10mm×5mmに加工成形後、接合面を研磨し鏡面とした。高熱伝導物質として多層カーボンナノチューブ(MWCNT)または銅を接合面に配置あるいは混合し、放電プラズマ焼結(SPS)とホットプレス(HP)により各種条件で接合した。接合体の一部を直径10mmのディスクに加工し、レーザーフラッシュ法により接合体の熱拡散率測定を行った。その後、接合体の断面を切り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散 X 線分光法(EDS)により微細組織解析を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に鋼と MWCNT の接合体(Sandwich)、鉄と MWCNT の焼結体(Mixed)の熱拡散率と相対密度を示す。HP により作製された Sandwich 試料において熱拡散率の明確な改善は見られないが、相対密度は良好な値を示した。熱拡散率が改善されなかった要因として、①MWCNT の配向性が不十分であること、②MWCNT が母材と反応し炭化物として接合界面に析出したことが挙げられる。MWCNT の配向性を改善すること、また、拡散障壁の導入することで炭素原子の母相への拡散を抑制することで、さらなる性能向上を見込んでいる。一方、SPS により作製された Mixed 試料は熱拡散率と相対密度が著しく減少したことから、緻密化に向け

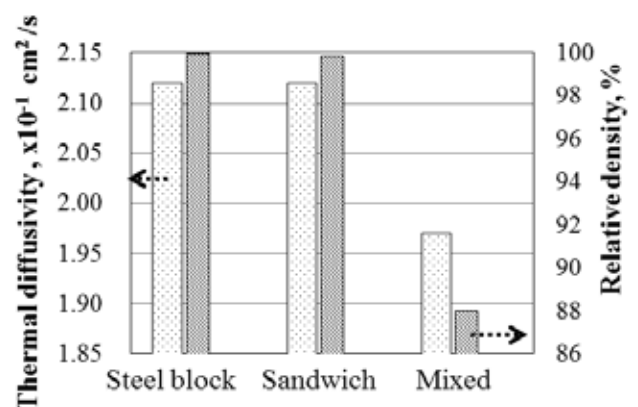


Fig.1 Thermal diffusivity and relative density of the steel or iron/MWCNT

た焼結条件の見直しが必要である。Fig.2 は鋼と銅板の複合材料の熱拡散率と相対密度の測定結果である。この材料の熱拡散率は鋼の 1.3 倍であり、かつ良好な相対密度を示しており、本研究で最も熱伝導性が改善された材料であるといえる。

4. まとめ

接合界面に多層 CNT を挟んだ純鉄をについて真空ホットプレスを用いて接合することに成功し、界面に炭化物或いはグラファイトと思われる析出物が存在したものの、接合状態も概ね良好であった。この接合により純鉄の熱伝導率の僅かな上昇がみられ、CNT の配向状態を改善することによりさらなる向上が見込まれる

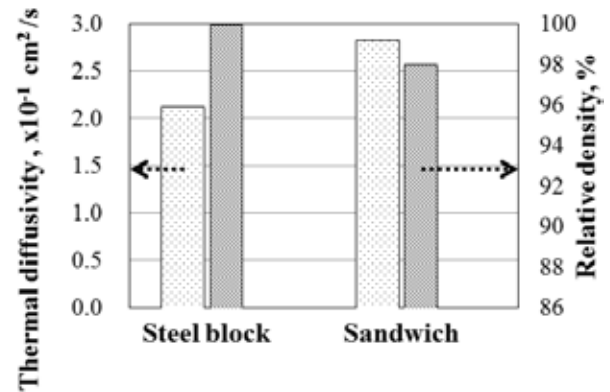


Fig.2 Thermal diffusivity and relative density of the steel/copper composites

[口頭発表リスト]

- 1) 本間尚寛,橋本直幸,大貫惣明, “高熱伝導性を有する DEMO 炉用鉄系複合材料の創製”, 日本金属学会支部会, 札幌(2012 年 6 月)
- 2) 本間尚寛,橋本直幸,大貫惣明, “高熱伝導性を有する DEMO 炉用鉄系複合材料の創製-2”, 日本原子力学会秋の年会, 広島大学(2012 年 9 月)
- 3) 本間尚寛,橋本直幸,大貫惣明, “高熱伝導性を有する DEMO 炉用鉄系複合材料の創製-3”, 日本金属学会全国大会, 金沢 (2013 年 9 月)
- 4) H. Homma, N. Hashimoto, S.Ohnuki, “Development of iron-base composite materials with high thermal conductivity for DEMO”, Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit, Boston (2013 年 12 月),
- 5) 本間尚寛,橋本直幸,大貫惣明, “高熱伝導性を有する DEMO 炉用鉄系複合材料の創製-4”, 日本金属学会支部会, 札幌 (2014 年 1 月)

細胞内エネルギー代謝シグナルの可視化を目指した 蛍光プローブ開発

佐藤慎一¹, 渡邊瑞貴¹, 金 桂花¹, 中田栄司², 田村友樹², 森井 孝²

¹京都大学 物質-細胞統合システム拠点

²京都大学 エネルギー理工学研究所

【研究背景と目的】

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

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

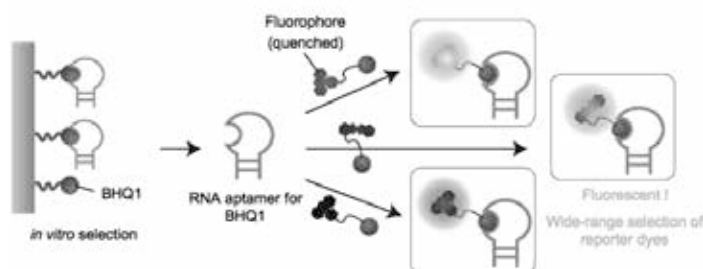


図1．蛍光化合物プローブと RNA アプタマーを利用した RNA イメージング法

【方法と実験結果】

：RNA アプタマーの最適化：

BHQ1 認識 RNA アプタマーは、BHQ1 認識ループとそのループ構造を安定化するステム構造からなる。この RNA アプタマーはステム構造を短くすると、BHQ1 認識ループが不安定化し、BHQ1 の結合能が失われる。この性質を利用して、ステム構造を RNA 認識アームに置きかえることで、標的 RNA

存在下でのみ BHQ1 認識ループが安定化し、BHQ1 を捕えることができるように RNA アプタマーユニットを設計した。

このモデルを検証するため、設計した RNA 認識アームを持つ RNA アプタマーと BHQ1

プローブの混合液に、25 塩基からなる標的 RNA を加えることにより、BHQ1 プローブの蛍光強度変化を評価した。BHQ1 プローブ単独の蛍光（図 2－黒×）と RNA アプタマー存在下での BHQ1 プローブの蛍光（図 2－青○）の強度に変化はなく、RNA アプタマーが BHQ1 プローブを捕える性質を失っていると考えられた。しかしながら、**標的 RNA 存在下では BHQ1 プローブの蛍光が回復し、BHQ1 プローブ単独の蛍光と比較して約 5 倍の強度の蛍光が観察された**（図 2－赤○）。この結果は、RNA 認識アプタマーが標的 RNA

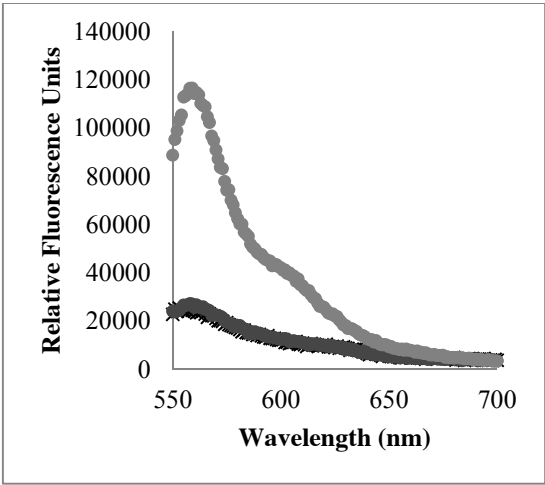


図 2. 標的 RNA の配列選択的ラベル化

を配列選択的に認識して、標的 RNA 上で安定な BHQ1 認識ループ構造を形成し、BHQ1 プローブを捕える性質が回復したことを示唆する。本実験により、任意の RNA 配列に対して蛍光ラベルする方法論の土台が確立できたと考えられる。利用した RNA アプタマー・標的 RNA は DNA テンプレートから転写することにより調整しており、**共同利用機器 DNA シーケンサー**によりその配列を確認した。

: RNA アプタマー発現ベクターライブラリー作製と利用 :

本研究の RNA アプタマーユニットはその設計の簡便さと生細胞内に直接発現できることが最大の利点である。この利点を生かし、95 種の細胞骨格タンパク質 mRNA に対して RNA アプタマーユニットを設計し、その mRNA の細胞内動態の観察を行った。作製した RNA アプタマー発現ベクターは、**共同利用機器 DNA シーケンサー**によりその配列を確認した。得られた RNA アプタマー発現プラスミドを細胞に導入、膜透過性 BHQ プローブで処理することで、これまでに観察例の無い mRNA 種についてその動態の観察に成功した。

ACTR2	ACTR3	ARAF1	ARFIP2	ARHGAP6	ARHGAP8	ARHGAP11	ARPC1B	ARPC2	ARPC3	ARPC4	ARPC5
ATRAA	ATRB	ATRC	BAF2	CALD1	CALM1	CASK	COMA1	CCNB2	CDCA2	CDCA2BPA	CDCA2EP2
CDCA2EP3	CDK5	CDKSR1	CT	CFL1	CLASP1	CLASP2	CLIP1	CLIP2	CLIP-115	CR	CTTN
CYFIP1	CYFIP2	DIAPH1	DSTN	ECR	FAMBP1L	FSCN2	GFAP	GSN	IQGAP1	IQGAP2	KAP3A
KIF1A	LIBR1	LIBR2	LLGL1	NAF1	NAF1B	NAF2	NAF2B	NAF4	NAF3K11	NAF2	NAF13
NAFPE1	NAFPE2	NAFPT	ND1	NSN	RYLK	RYL2	NCK1	NCK2	PFN2	PAK1	PAK4
PPP1Y1E	PPP1R12A	PPP1R12B	PPP1CA	PPP1CB	RAC1	RACGAP1	RDX	PHLDB2	RHOA	ROCK1	SSH1
SSH2	STAM1	TIAA1	TUBA	TUBB	VAPB	VASP	WAS	WASF1	WASF1L	ACTB	vector

図 3. 95 種の細胞骨格タンパク質群

【本年度 発表リスト】

[論文発表リスト]

Takemoto N., Suehara T., Frisco H. L., **Sato S.**, Kusamori K., Kawazoe Y., Park S., Yamazoe S., Mizuhata Y., Inoue R., Kanaya T., Tokitoh N., Takakura Y., Nishikawa M., Uesugi M., Small molecule-induced clustering of heparan sulfate promotes cell adhesion, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11032–11039, 2013

低放射化フェライト鋼の照射下ミクロ構造変化のモデル化

渡辺淑之¹, 森下和功², 近藤創介², 山本泰功³, 鈴木知明¹

¹ 日本原子力研究開発機構

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 目的

核融合炉原型炉の材料設計や寿命評価を精度良く行うためには、既存の代替照射場（材料試験炉やイオン加速器）で所得した材料照射データを核融合環境下でのデータへ理論的に外挿するための方法論の開発が必要である。そのためには、照射による材料の振る舞い（照射下材料挙動）をその時間的・空間的マルチスケール性を十分に踏まえて記述すると共に、計算機シミュレーションを用いて、互いに異なる照射場での材料挙動の関係を物理的に正しく解釈しておくことが不可欠となる。本研究では、低放射化フェライト鋼（RAFM）の主構成要素である純鉄（ α -Fe）を対象とし、その照射下ミクロ構造変化（欠陥集合体形成）の照射場依存性を理論的に明らかにするための基盤技術の開発を目的とする。

2. 手法

純鉄中の代表的な欠陥集合体である転位ループ（SIA 集合体）及びボイド（空孔集合体）を対象とし、欠陥集合体核生成挙動と照射パラメータとの関係を理論的に評価した。具体的には、分子動力学計算より導出した欠陥集合体のサイズごとの熱的安定度（点欠陥結合エネルギー）を導入した反応速度論解析を実施し、原子はじき出し損傷速度（dpa レート） $P = 10^{-7} \sim 10^{-3}$ dpa/s, 温度 $T = 350 \sim 900$ K における欠陥集合体の核生成率を上記パラメータで系統的に整理した。尚、ここでは空孔過飽和度 S_V ($S_V = (D_V C_V - D_I C_I) / D_V C_{Veq}$: 母相中における空孔の実効的な拡散フラックス) に着目し、転位ループについては S_V 最小値（転位ループの形成が顕著なタイムスケール）、ボイドについては S_V 最大値（ボイドの形成が顕著なタイムスケール）における核生成挙動を調べた。

3. 結果および考察

図 1 は、それぞれの dpa レートおよび温度について、転位ループ核生成率とパラメータ $D_I C_I^2$ の関係をプロットしたものである。ここで、核生成率は「単位時間あたりに生成する転位ループの核（臨界核サイズ以上）の個数」であり、 $D_I C_I^2$ は「複格子間原子（ I_2 ）の発生確率」に相当する。図より、転位ループ核生成率と $D_I C_I^2$ は常に線形の関係を示しており、これは、転位ループ核生成の記述には幅広い温度範囲において従来モデル（複格子間原子を臨界核と仮定したモデル）が適用可能であることを示唆している。この現象は、転位ループがボイド（後述）と比べて非常に熱的安定性が高いことに起因している。（事実、解析では幅広い温度において I_2 が核となる結果を得ている）。以上より、転位ループ形成においては、dpa レート及び I_2 の発生確率が幅広い温度領域で使用可能な照射関連パラメータであることが示された。

同様に、ボイド核生成率の照射パラメータ依存性について調べた。図 2 は、それぞれの dpa レートおよび温度についてボイド核生成率とパラメータ $D_V C_V^2$ の関係をプロットしたものである。核生成率は「単位時間あたりに生成するボイド核の個数」、 $D_V C_V^2$ は「複空孔（ V_2 ）の発生確率」に相当する。図より、ボイドの核生成率は転位ループのそれとは大きく異なっており、比較的低温（ここでは約 350 K）でのみ $D_V C_V^2$ と線形の関係を示している。これは、ボイドが転位ループよりも非常に熱的に不安定な欠陥集合体であることが原因であり、高温のボイド形成の記述には従来モデル（複空孔を臨界核と仮定したモデル）では不十分であることを意味している（事実、解析では高温になるに従い、

ボイド臨界核サイズが徐々に大きくなる傾向を得ている)。以上より、ボイド形成においては、dpa レート及び V_2 の発生確率だけでなく、温度も重要な照射関連パラメータであることが示唆された。

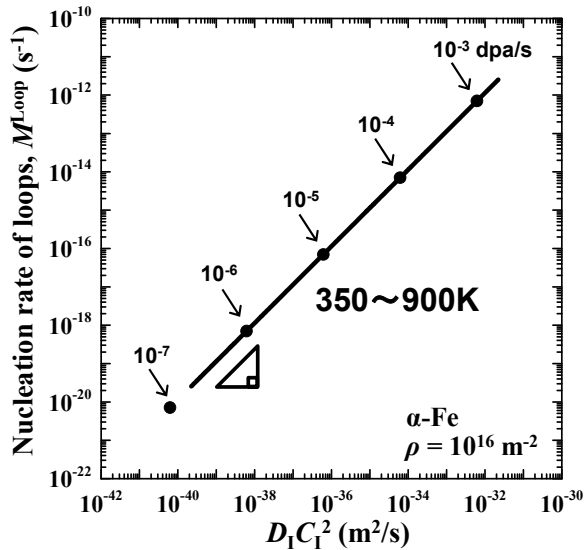


図1 ループ核生成率の照射パラメータ依存性
($P=10^{-7} \sim 10^{-3}$ dpa/s, $T=350 \sim 900$ K)

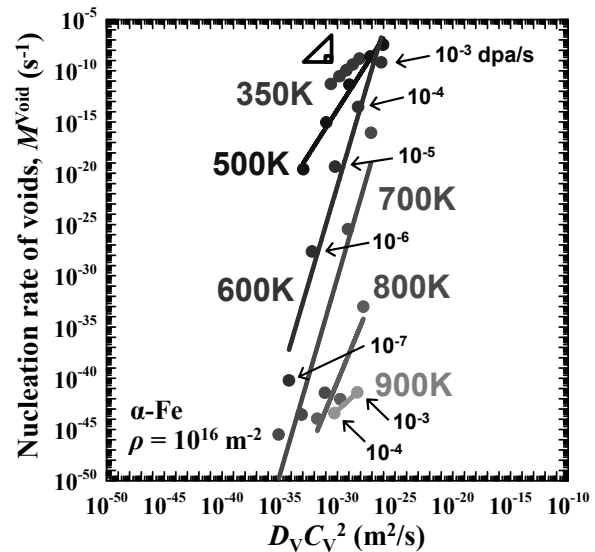


図2 ボイド核生成率の照射パラメータ依存性
($P=10^{-7} \sim 10^{-3}$ dpa/s, $T=350 \sim 900$ K)

4. まとめ

純鉄における転位ループおよびボイドの核生成プロセスを対象とし、核生率の照射パラメータ依存性を機構論的反応速度論解析により評価した。その結果、転位ループ形成においては、dpa レート及び複格子間原子発生確率が幅広い温度領域で使用可能な照射関連パラメータであることが示された。一方、ボイド形成においては、dpa レート及び複空孔発生確率だけでなく、温度も重要な照射関連パラメータとして考慮する必要があることが示唆された。

[口頭発表リスト]

Y.Watanabe, “Present status of material modeling simulation activities in JAEA at Rokkasho/ BA-DEMO R&D”, WS of modeling simulation & experiment collaboration research on radiation effects in materials, Tokai R&D center/JAEA, Japan, Jan. 8, 2014.

[論文発表リスト]

Y. Watanabe, K. Morishita, Y. Yamamoto, D. Hamaguchi, H. Tanigawa, “Displacement damage rate dependence of defect cluster formation in α -Fe during irradiation”, Nucl. Instrum. Meth. B 303 (2013) 100-103.

核融合グレード先進 SiC 繊維の 微細組織に及ぼす重イオン照射効果

小沢和巳¹, 檜木達也², 近藤創介², 橋富興宣², 野澤貴史¹, 谷川博康¹

¹ 日本原子力研究開発機構 核融合炉構造材料開発グループ

² 京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 緒言

先進 SiC/SiC 複合材料は、優れた高温強度特性や耐照射特性等の様々な利点を有することから、核融合炉 DEMO 炉候補材料として研究開発が進められている。高結晶性かつ近化学量論組成の先進 SiC 繊維と、同じく高結晶性を有する β -SiC マトリックスを用いた複合材料は、照射下でも同様な要素スウェリング挙動を示すことから優れた耐照射強度特性を示していた。しかしながら、近年、高線量（～70 dpa）領域においては繊維劣化に起因する最大強度低下を示唆する結果が得られつつある [1]。「先進 SiC 繊維と高結晶 β -SiC マトリックスは同等の挙動を示すだろう」という暗黙の仮定もあったことで、高線量における先進 SiC 繊維の知見も極めて限られており、核融合炉実現のためには、先進 SiC 繊維の高線量照射効果を微細組織の面から明らかにすることが急務である。本研究では、機能材料（Flow Channel Insert (FCI)）を想定とした温度・高線量域における 2 種類の先進 SiC 繊維の形状安定性ならびに微細組織を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

Hi-Nicalon™ Type-S（以下、HNLS）あるいは Tyranno™-SA3（以下、SA3）先進 SiC 繊維で強化され、SiC/PyC 多層被覆界面構造（(SiC/PyC) の 5 層構造で最も内側の炭素界面相厚さが 1 μm 程度）を有する、先進 SiC/SiC 複合材料（米国 HyperTherm（現 Rolls-Royce）社製）をグラファイトボンドにて包埋、表面研磨し、照射に供した。照射実験は、京都大学エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センターの DuET 照射施設を用いた。弾き出し損傷は 5.1 MeV Si^{2+} イオンにて模擬し、イオン照射条件を 600°C、100 dpa（試料表面深さから 1230 nm における公称値）に設定した。イオン照射後、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて SiC 繊維・SiC マトリックス部分の段差部分を測定した。

3. 結果および考察

AFM により段差を測定し、その表面形状を微分干渉像で表したものを図 1 に示す。加えて、照射前後における各繊維の繊維径方向における断面高さプロファイル結果を図 2 に示す。SA3 繊維材では、マトリックスと繊維が比較的同程度の高さで水平で、マトリックスより繊維の方が段差の高い傾向（およそ一様に 30-50 μm ）が認められた。その一方で、HNLS 繊維材では 600°C、100 dpa 照射後、繊維端部においてはマトリックスより繊維の段差が高いものの繊維中央部分に著しい凹部が認められた。マトリックスより繊維中央部の方の段差が低いが、これは SiC マトリックスより繊維中央部でのスウェリング量が小さいことを示唆する結果である。その他特筆すべき事項として、SA3 繊維では HNLS 繊維に比べて最も内側の PyC 界面相の消失が認められない傾向にあることと、照射後 PyC/SiC 多相界面部分でごく小さい段差が認められる点が挙げられる。

今回の段差測定結果からは、繊維内でマトリックスより若干量大きいような段差が得られた SA3 繊維に対して、HNLS 繊維では、繊維端部と中央部で異なる段差を示しており、高線量領域においては両者の SiC 繊維の照射後挙動が異なることを示唆する結果が得られた。HNLS 繊維については、Kondo ら [2] が 300°C、100 dpa のイオン照射後に、著しい収縮を示すことが報告されている。C/Si 組成比の影響（Sauder らによる元素分析報告 [3]）がこの段差の違いを生じせしめた一因と推察される。しかしながら、TEM 微細組織評価も実施した上で、界面層の厚さの影響（今回は同じ厚さのものを用いてはいるが）とイオン照射特有の現象（例えば限られた飛程での拘束等）も踏まえ、詳細な機構論を今

後慎重に検討していく。

4. 本年度 発表リスト

〔口頭発表リスト〕 小沢和巳、近藤創介、野澤貴史、谷川博康、檜木達也、“FCI 想定温度域における高線量照射後の先進 SiC 繊維の微細構造変化”、日本原子力学会 2014 年春の年会、2014 年 3 月 26-28 日、東京都市大学 世田谷キャンパス（予定）。

〔論文発表リスト〕 なし。

参考文献

〔1〕 T. Nozawa, et al., Semi-annual progress reports for periods ending Dec 31, 2011, DOE/ER-0313/51 (2011) 33.

〔2〕 S. Kondo et al., “Microstructural stability of the SiC fibers irradiated with Si-ions up to 100 DPA at low temperature,” presented at ICFRM-16, Beijing, China, October 20-26 (2013).

〔3〕 C. Sauder, et al., J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 1146.

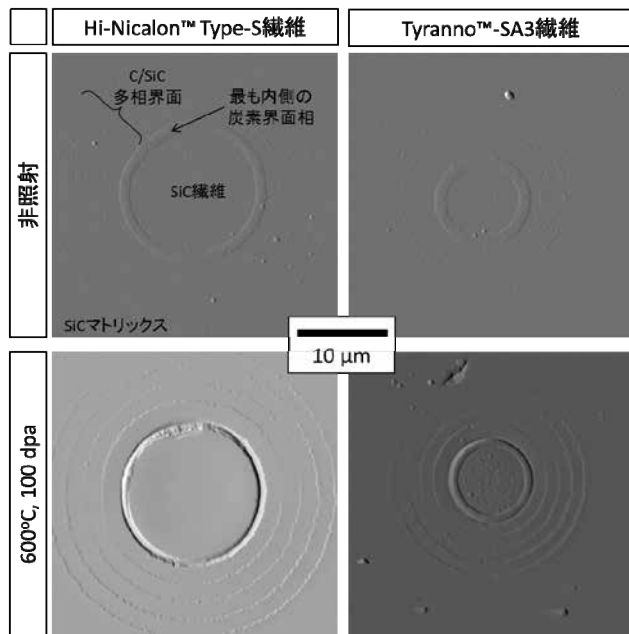


図1 600°C、100 dpa シングルイオン照射後の繊維・マトリックスの表面形状。

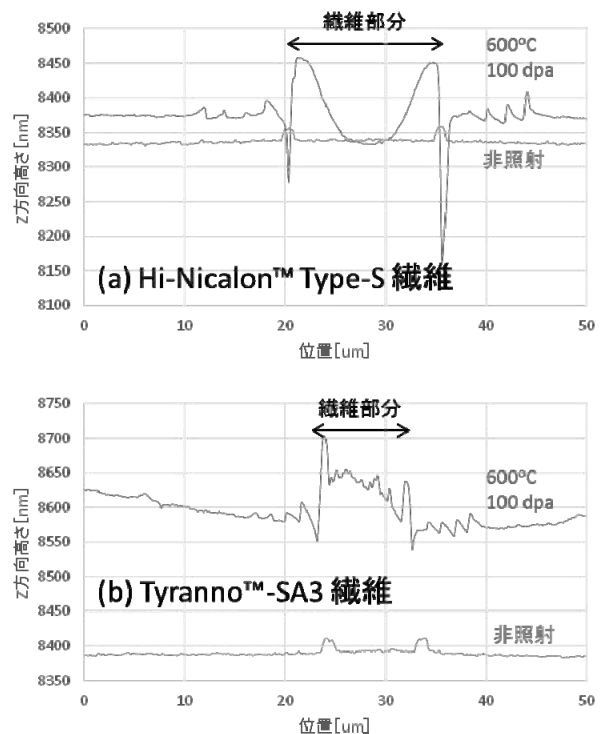


図2 600°C、100 dpa シングルイオン照射前後の繊維・マトリックスの断面高さプロファイル結果。

細胞機能を制御するための 新奇修飾アンチセンス核酸の開発研究

萩原正規¹, 森井 孝²

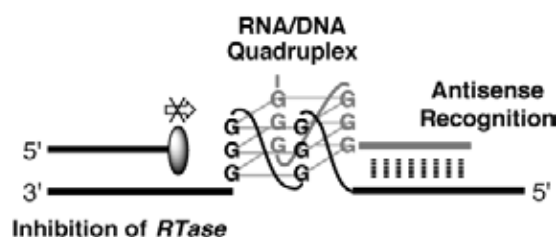
¹ 弘前大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

グアニン塩基に富む一本鎖 DNA 配列は、グアニン塩基間の特異的な Hoogsteen 型水素結合を介して特徴的なグアニン四重鎖構造を形成することが知られている。ヒト染色体末端には、一本鎖のヒトテロメア繰り返し DNA 配列 (5'-(TTAGGG)_n-3') が存在しており、テロメア繰り返し配列が形成する四重鎖構造が、染色体の安定性など生物学的に重要な機能を果たすと考えられている。さらに近年、遺伝子上流のプロモーター領域において形成される四重鎖構造が、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。

グアニン塩基に富む RNA についても、DNA 同様にグアニン四重鎖構造を形成することが知られている。ゲノムから転写された mRNA 配列中に存在するグアニン塩基に富む領域は安定なグアニン四重鎖構造を形成し、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遺伝子発現等に重要な役割を果たすことが理解されつつある。

最近我々は、RNA 中への人為的なグアニン四重鎖構造の誘起を達成する、新奇アンチセンス核酸を設計することに成功した。連続するグアニン塩基を、RNA 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、RNA と配列特異的な二本差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、安定な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) により明らかにした。さらに、UV スペクトル解析、円偏光二色性スペクトル解析により、g-AS が誘起する高次構造は、RNA と DNA のグアニン塩基から形成される RNA-DNA ヘテロ四重鎖構造であることを明らかにした (図 1)。



(図 1) G-AS による RNA-DNA ヘテロ四重鎖構造の誘起

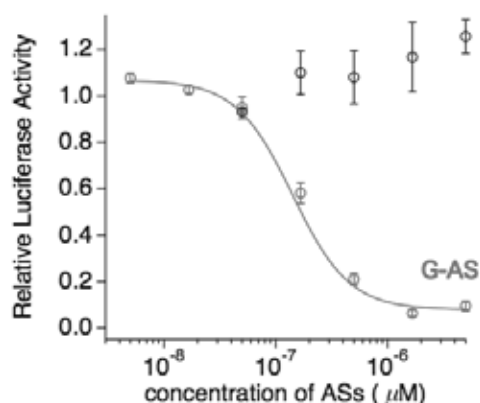
g-AS により誘起した安定な RNA-DNA ヘテロ四重鎖構造が、HIV ゲノム RNA から DNA への逆転写反応を効率よく阻害することを明らかにした。本研究により開発した新奇アンチセンス核酸は、特別な化学修飾を必要とせず、ユニークな四重鎖構造を RNA 中に誘起することが出来る。さらに逆転写過程を効率よく阻害することから、新たなアンチセンスの化学修飾方法として応用が期待できることをこれまでに明らかにした。

本研究では、グアニン修飾アンチセンス核酸の遺伝子発現への展開を試みた。mRNA の 5'末端にはそれ自体はタンパク質には翻訳されない非翻訳領域 (untranslated region: UTR) と呼ばれる塩基配列が存在し、遺伝子の翻訳過程に重要な機能を担っていると考えられている。最初に、核酸配列データベースから、mRNA の 5'領域に存在するグアニン塩基に富む配列を探索した。ガン抑制遺伝子として知られる MSH2 (MutS homologue 2) 遺伝子の mRNA の 5'-UTR 配列内部にグアニン四重鎖を形成する候

補配列が確認できた。さらに本配列内の 1 つのグアニン塩基について一塩基変異多型 (single nucleotide polymorphism: SNP) が存在することが分かった。

MSH2 の 5'-UTR 内に存在するグアニン塩基に富む領域が四重鎖を形成することを RTase ストップアッセイ法により明らかにした。さらに、当領域のグアニン塩基の SNP 変異により、グアニン四重鎖構造形成能が失われることを明らかにした。次に、mRNA の 5'-UTR に存在する四重鎖形成配列内の SNP 変異による下流遺伝子の翻訳量の変化を調べるために、MSH2 遺伝子、及びその SNP 変異体の 5'-UTR 配列下流にルシフェラーゼ遺伝子を融合した人工遺伝子を創製し、翻訳量の変化を解析した。SNP 変異により四重鎖構造形成能を失った変異体では下流ルシフェラーゼ遺伝子の翻訳量が有意に上昇した。このことから、5'-UTR 配列中に存在するグアニン四重鎖構造は下流遺伝子発現に抑制的な効果があることを明らかにした。

次に、グアニン修飾アンチセンス核酸により翻訳量を制御できるかどうかを検討した。MSH2 の 5'-UTR の SNP 変異を含む 10 塩基の領域に相補的なアンチセンス核酸 (AS) を設計し、遺伝子翻訳に対する影響を検討したが、5 μ M のアンチセンス核酸を導入しても遺伝子発現に対する影響は認められなかった。一方、AS の 5'末端領域に連続するグアニン配列を導入し、MSH2 のグアニン塩基に富む領域と四重鎖構造を形成するように設計したグアニン修飾アンチセンス核酸 (G-AS) では 1 μ M でほぼ完全に翻訳が抑制されることが分かった (図 2)。



(図 2) グアニン修飾アンチセンス核酸 (G-AS) による翻訳への効果

本結果より、グアニン修飾アンチセンス核酸は RNA 構造中に四重鎖構造を誘起することにより、逆転写の過程を阻害するだけでなく、非翻訳領域にもグアニン四重鎖構造を誘起することによりタンパク質への翻訳過程も阻害できることが明らかになった。今後、より効率的にタンパク質翻訳過程を制御可能なグアニン修飾アンチセンス核酸の修飾方法を検討したいと考えている。

参考文献

1. Masaki Hagihara, Keisuke Yoneda, Hiroaki Yabuuchi, Yasushi Okuno, Kazuhiko Nakatani
Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 20, 2350–2353 (2010)
2. Masaki Hagihara, Lisa Yamauchi, Akiko Seo, Keisuke Yoneda, Mayo Senda, Kazuhiko Nakatani
Journal of the American Chemical Society, 132, 11171–11178 (2010)

[口頭発表リスト]

Masaki Hagihara, and Takashi Morii, Development of antisense oligonucleotides as synthetic riboregulators
The 4th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Principle of Zero-Emission Energy ~
2013 年 9 月 30 日-10 月 2 日、京都大学、ポスター

金属ナノ粒子の形態と分散に及ぼすイオン照射効果と その光機能相関

柴山環樹¹, 渡辺精一¹, 谷津茂男¹, 蒙萱², 近藤創介³, 檜木達也³

¹北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

²北海道大学大学院工学院大学院生

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

これまでに、数 100kV オーダーの Ar イオン照射を金薄膜を蒸着した石英ガラス基板や単結晶サファイヤ基板に照射すると、Thermal dewetting と同様なはんだはじきを呈し、金ナノ粒子が均一に基板に埋め込まれて形成することを見出した。この方法は、貴金属ナノ粒子をガラス基板表面に分散する時にこれまでに課題となっていた基板との接合強度や均一性を解決し多くの応用分野に期待されている。そこで、この方法を利用し、高い変換効率を有する太陽電池や高輝度ディスプレイ等の光学デバイス開発に関する基礎研究に着手している。しかしながら、金属薄膜や基板種類によっては MeV オーダーのエネルギーを有するイオンが必要なことから京都大学エネルギー理工学研究所の DuET を用いた高エネルギーイオン照射実験を計画立案した。

そこで、本研究では、高エネルギー Si イオン並びに Fe イオン照射を行い、表面並びに断面の微細構造解析を行うとともに可視光の吸光度測定を行いその金属ナノ粒子の形態と分散に及ぼすイオン照射効果について明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

実験方法については、これまでに行ってきた手法を本年度の実験条件に合わせて適宜改良した。以下にその詳細を記す。

誘電体基板（酸化物基板）と貴金属微粒子の分散形態に対する基板の結晶性や格子定数のミスマッチ等が与える影響を検討するため、ガラス基板（SiO₂）と単結晶基板（Al₂O₃、TiO₂）を用いた。基板表面に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にて高周波スパッタ装置及び真空蒸着装置を利用して貴金属薄膜を形成させた。イオン照射前の表面形態を光学顕微鏡と電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）にて観察するとともに可視光領域の吸光度についても基礎データの取得を行った。

京都大学エネルギー理工学研究所の DuET を利用して、MeV オーダーの Si イオンや Fe イオンを前述の試料に照射した。照射量は、最大 5.0×10^{16} ions/cm² を目標とした。照射温度やトータルの照射量だけでなく単位時間当たりの照射束にも留意して照射条件を設定した。

照射後の表面形態観察は、MUSTER 施設の FE-SEM を利用して行った。また、イオン照射後の試料を、北海道大学にて可視光領域の吸光度について測定を行い、その後 AFM やや北海道大学のナノテクプラットフォームの FE-SEM を利用して表面の形態観察及び FIB による断面観察試料作製と FE-TEM による微細組織解析を行い、微細構造と吸光度の相関について解明を試みた。平成 24 年度の共同研究では、可視光領域における明瞭な吸光度を示さなかった系について、平成 25 年度は検討を重ねたのでその結果について報告する。

3. 実験結果

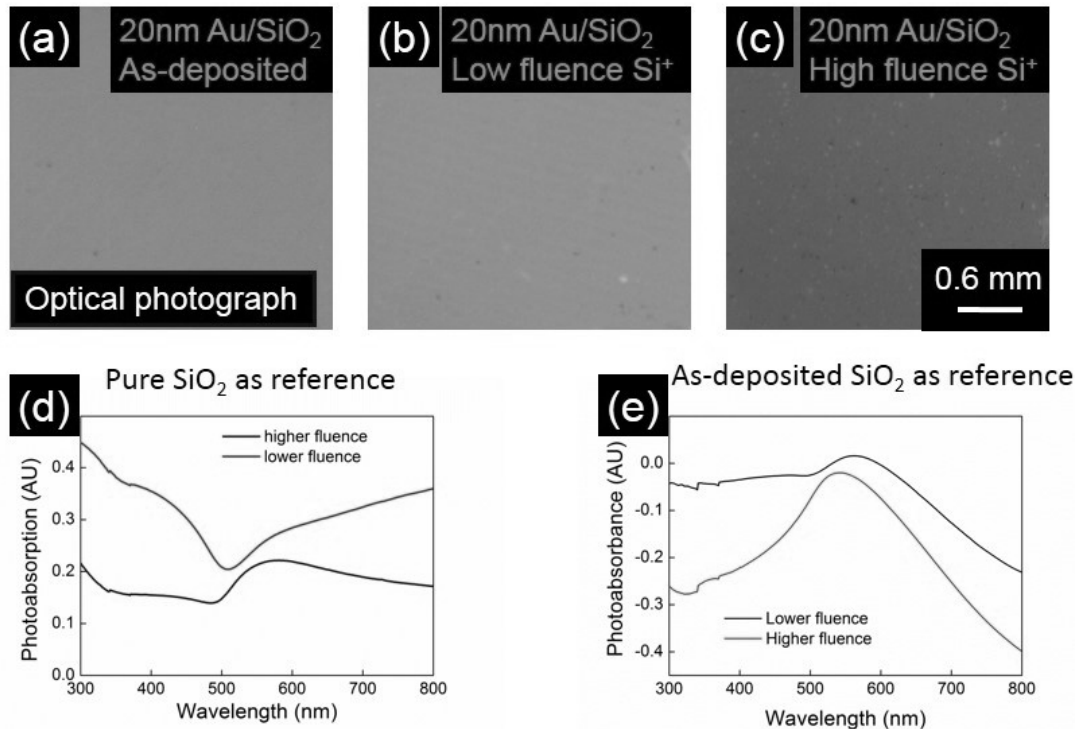


図1 20nmAu 薄膜を真空蒸着した SiO₂ ガラス基板の光学顕微鏡像(a)未照射、(b)1.0×10¹⁶ions/cm²、(c)6.0×10¹⁶ions/cm²、(d)未照射 SiO₂ ガラス基板参照吸光度、(e)20nmAu/SiO₂ ガラス基板参照吸光度

Au 薄膜を SiO₂ ガラス基板に、真空度 10⁻³Pa で真空蒸着した。その後、DuET を利用して 5.1MeV の Si²⁺ イオンを 1.0×10¹⁵ions/cm²、1.0×10¹⁶ions/cm²、6.0×10¹⁶ions/cm² まで(20nm)Au/SiO₂ 基板に照射した。予めランプ加熱で試料を 160℃まで昇温しておいたが、照射開始直後よりビームヒーティングのため 560℃まで上昇したことからランプ過熱を中止した。その後、ある程度の変動はあるものの照射中は赤外線温度計より表面温度が 500℃を示していた。図1は、Si²⁺イオン照射後の光学顕微鏡写真で、照射量はそれぞれ(a)未照射、(b) 1.0×10¹⁶ions/cm²、(b) 6.0×10¹⁶ions/cm² である。イオン照射により、金薄膜の金属光沢が消失し、可視光が透過し青みがかった色に変化している。照射量が増加するに従い、青みがかった色から赤みを帯びた色へ変化することがわかった。(d)は、未照射の SiO₂ ガラス基板を参照にした吸光度測定結果で、(e)は、20nmAu/SiO₂ ガラス基板を参照にした吸光度測定結果である。平成 24 年度では、明瞭な吸光度の測定が出来なかったが、平成 25 年度の実験では、20nmAu/SiO₂ ガラス基板を参照にすると、500～600nm の範囲で吸収ピークが存在した。照射量が高くなるに従い、吸光スペクトルのピークは、短波長側へシフトすることが明らかになった。これまでの数 100kV オーダーの Ar イオン照射の実験結果から、金ナノ粒子の形態やサイズの変化によりブルーシフトしたことが予測されるため、SEM による表面のナノ構造やナノ粒子の観察を行った後、FIB を用いて断面 TEM 試料を作製 SiO₂ ガラス基板表面に形成した Au ナノ粒子やナノ構造の形態やサイズについて検討を行った。図2に SEM 像と断面 TEM 像を示す。

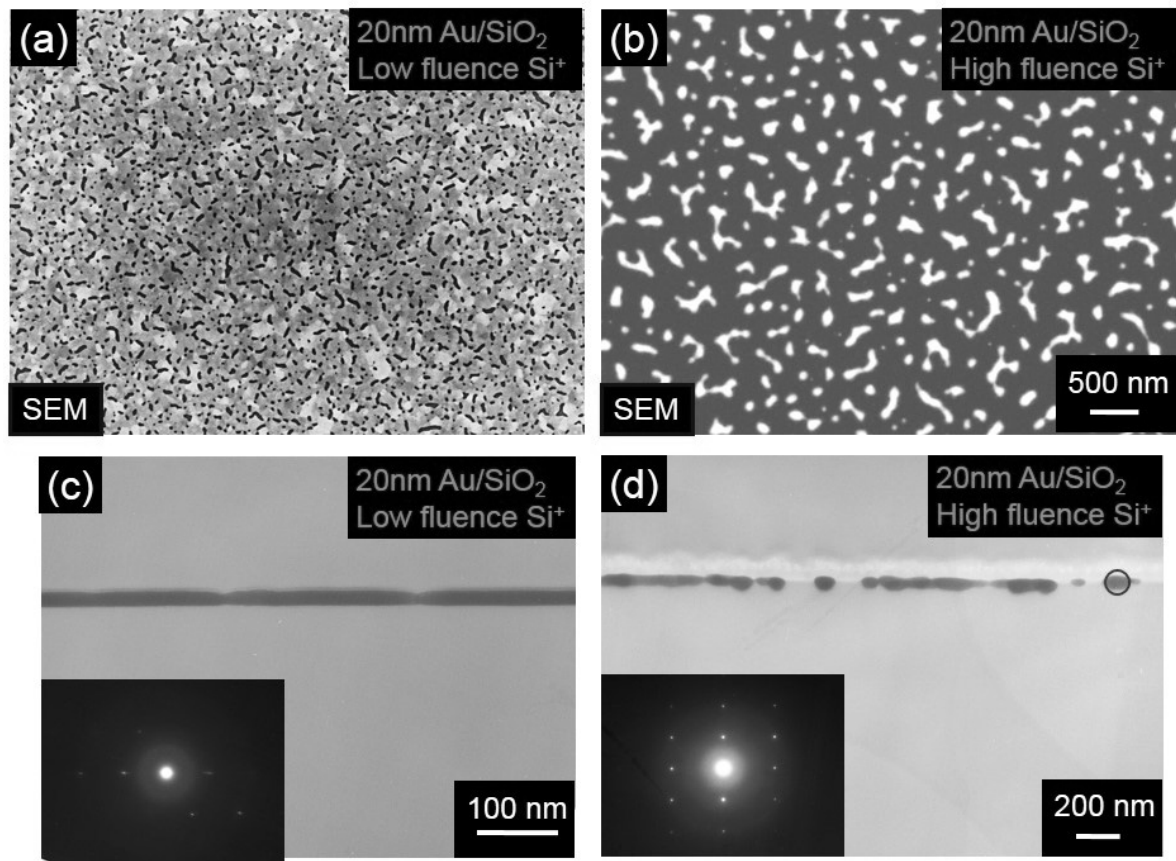


図2 20nmAu 薄膜を真空蒸着した SiO₂ ガラス基板の SEM 像(a)1.0×10¹⁶ions/cm²、(b)6.0×10¹⁶ions/cm²、断面 TEM 像(d)1.0×10¹⁶ions/cm²、(e)6.0×10¹⁶ions/cm²

図2(a)に示すように、照射量が低いと Dewetting が始まって表面の Au 薄膜が不安定になり、亀裂が生じ後のレイリー不安定状態へ進展する。更に照射量が増大すると、島状結晶になり最終的にナノ粒子に相変移していくことが分かる。そのため、金がナノ粒子かすることによるブルーシフトが起きたと考えられる。断面 TEM 像から単独のナノ粒子は単結晶で、基板に少し埋め込まれた状態であることが分かった。これらの結果は、数 100kV オーダーのイオン照射と同様な傾向であり、MeV オーダーのイオンでも同様な効果が起きることが初めて明らかになった。今後は、組成制御などを通じて吸収波長の制御に取り組む予定である。

4. まとめ

MeV オーダーのイオン照射を 20nmAu/SiO₂ ガラス基板に行い Dewetting により金ナノ粒子やナノ構造を制御して吸収スペクトルのピークを制御することに成功した。

[口頭発表リスト]本研究の一部を発表した。

高柳伸也、柴山環樹、メンシュアン、ウェイケン、渡辺精一、イオンビーム照射による発光と表面構造変化の相関性、論文番号 04aD02P、プラズマ・核融合学会 第 30 回年会、(2013) (ポスター)

[論文発表リスト]本研究の一部を JAP に投稿中。

R. Yu, T. Shibayama, X. Meng, Shinya Takayanagi, Y. Yoshida, S. Yatsu, and S. Watanabe

超省エネルギー素子を目指す極細炭素細線の ビルドアップ手法の開発

中江隆博¹, 坂口浩司²

¹愛媛大学 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

目的 グラフェンナノリボン(GNR)は、有限幅を持つ一次元のグラフェン構造を持つ、化学の言葉で言う縮環性導電性高分子である。シリコンを凌駕する超低消費電力・高性能の半導体として期待されているが、炭素間結合、ラジカル重合、脱水素縮環反応などの高エネルギー反応を必要とするため、その合成が困難であった。近年、微細加工技術の進展に伴い、グラフェンの微細加工や CNT 開裂などのトップダウン法による GNR の合成法が報告されている。しかし、大量合成が困難であり、また微細加工の限界を超える極細分子幅やエッジ構造を規制した GNR の合成技術の開発が未解決の課題として残っている。これらの問題を解決するブレークスルーを実現するためには、設計した構造を持つ有機合成分子原料を基板表面上で組み上げるボトムアップ合成法の開発が不可欠である。

実験方法 愛媛大学グループが GNR の原料分子の化学合成を行い、京都大学グループで、化学気相成長法(図 1)等による GNR 合成条件の検討、及びデバイス作成と評価を行った。また両グループの実験結果をフィードバックすることで原料分子改良の指針とした。

実験結果

ラジカル重合型化学気相成長法 これまで、GNR のボトムアップ合成法として、超高真空中でハロゲンを含むアントラセン誘導体を 400 °C に加熱した金属単結晶基板に蒸着し、ラジカル反応を起こしてアームチェアエッジ GNR へ重合させた研究が報告されている(J. Cai *et al.* *Nature* **2010**, 466, 470.)。短寿命のラジカル活性種の分子間反応を行うために 10^{-10} Torr という超高真空条件が必要であり、反応効率が低く単層 GNR しか形成できていない。我々の開発したラジカル重合型の新しい化学気相成長法では、熱反応管に原料分子を吹き付け、管表面から反射・発生する短寿命のラジカル活性種が時空間的に濃縮される界面に Au(111)基板を置くことによって、従来に無い高い効率での GNR 大量合成が可能となった。この方法により、従来、超高真空が必要、かつ単層でしかできなかった GNR 表面合成を、**1 Torr 程度の低真空から大気圧条件下において、多層合成を初めて実現**した (図 2, 3)。更に、GNR の様

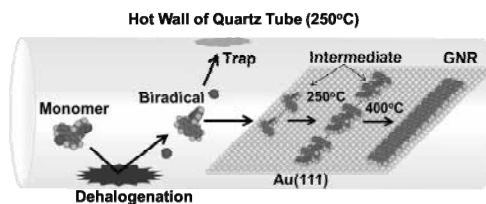


図 1. ラジカル重合型化学気相成長法による GNR 合成の概念図

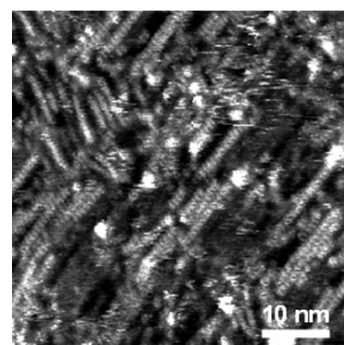
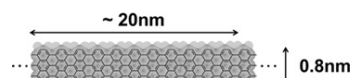


図 2. ラジカル重合型化学気相成長法で作成したアントラセン分子幅グラフェンナノリボン

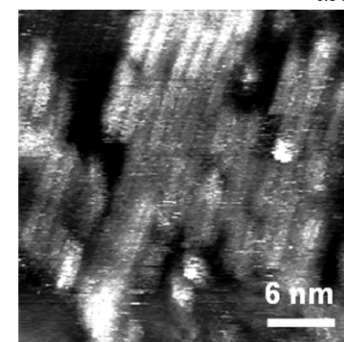
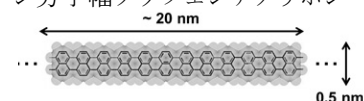


図 3. ラジカル重合型化学気相成長法で作成したナフタレン分子幅グラフェンナノリボン

な高分子材料では困難であった**デバイス形成のプロセスを開発し、ボトムアップ法で合成した GNR の初めての単離を達成**した。表面酸化シリコン上に作成したボトムアップ合成グラフェンナノリボン**電界効果トランジスタ**の I-V 特性の評価に成功し、バイポーラ特性、最高 $4.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の移動度の計測に成功した(図 4)。また、愛媛大グループの得意とする有機合成によりハロゲン化芳香族炭化水素分子を合成し、ラジカル重合型化学気相成長法により GNR 合成へ用いることで、最小幅のアームチェアエッジ GNR であるポリペリナフタレン、およびポリペリテトラセンを合成することにも初めて成功した。

これら 3 種の GNR の合成は、理論的に予測されるアームチェアエッジ型 GNR の $3p$, $3p+1$, $3p+2$ の 3 つのタイプを作り分ける初めての合成例である(図 4)。理論的に予測されたバンドギャップの構造変化について、分子細線幅の GNR を初めてボトムアップ合成で作分けすることによって、実験的な計測に初めて成功した。

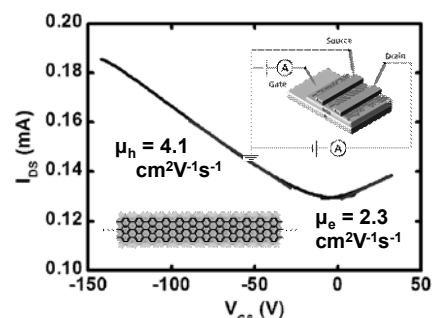


図 4. ボトムアップ合成したアントラセン幅 GNR の電界効果トランジスタ特

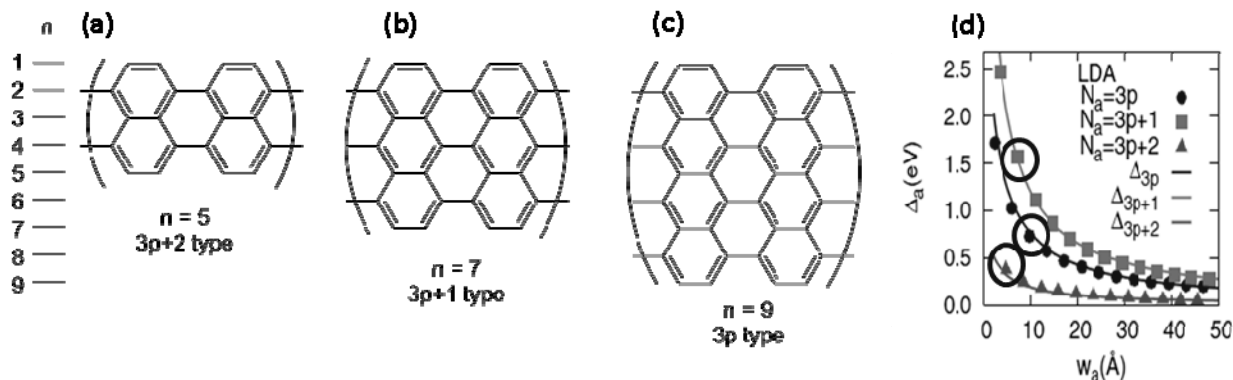


図 5. 合成した分子細線幅 GNR の構造 (a) ポリペリナフタレン $3p+2$ 型 (b) ポリペリアントラセン $3p+1$ 型 (c) ポリペリテトラセン $3p$ 型 (d) 密度汎関数法によるアームチェアエッジ型 GNR のバンドギャップの細線幅依存性(Y.-W. Son *et al. Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 216803 より引用. 図中の丸印が合成した分子細線幅 GNR の理論値)

[研究業績]

- ・ 学術論文 Width-Controlled Sub-1 nm Graphene Nanoribbon Films Synthesized by Radical-Polymerized Chemical Vapor Deposition, Hiroshi Sakaguchi, Maki Yano, Takahiro Nakae, submitted.
- ・ 招待講演 (1) 中江隆博, 坂口浩司, “極細炭素細線の低真空ボトムアップ合成法の開発,” 日本化学会中国四国支部大会 若手特別講演 2013.11.17-18, 東広島. (2) 中江隆博, 坂口浩司, “分子細線グラフェンナノリボンの低真空ボトムアップ合成法の開発,” 錯体化学討論会 2013.11.2-4, 沖縄.
- ・ 国際学会ポスター発表 Bottom-Up Synthesis of Graphene Nanoribbons from Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Extremely Low-Vacuum Condition, Takahiro Nakae, Maki Yano, Hiroshi Sakaguchi, Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry (ISACS10), P131, 2013.6.18-21, Kyoto, Japan. 他 1 件.

他 国内学会口頭発表 2 件(予定), 国内学会ポスター発表 2 件.

マイクロ波によるプラズマ乱流計測

稲垣 滋¹, 永島芳彦¹, 佐々木 真¹, 小林達哉², 長崎百伸³, 小林伸二³, 山本 聡³, 大島慎介³

¹九州大学応用力学研究所

²九州大学総合理工学府

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

本研究ではマイクロ波を用いてマルチスケール乱流中の顕在・潜在する揺動の実態解明を目的とする。特に巨視的スケールの揺動と微視的スケールの揺動間の非線形結合の時間変化を評価する。異スケール間のエネルギーのやり取りは乱流が駆動する輸送や構造形成の統合的理解に寄与する。本研究には、マイクロ波技術による大容量データの取得に加え、信号処理技術の確立やプラズマ乱流理論の進展といった多くの要素がある。我々は基礎プラズマを用いたプラズマ揺動の解析に経験と実績がある。また、九州大学の直線プラズマ装置を用いて新たなマイクロ波計測の開発を行っている。今年度はこの新マイクロ波計測器のコンポーネントをエネルギー理工学研究所のヘリオトロン J 装置実験に持ち込む。磁化プラズマの乱流構造を共通の解析ツール、計測機器で観測する事でプラズマ乱流研究の新たな展開がもたらされると期待される。

2. 平成 25 年度の成果

新型のマイクロ波反射計の開発を行い、ヘリオトロン J 装置への適用を議論した。マイクロ波反射計は局所的な密度揺動を計測する標準的なツールであり、高温磁化プラズマの乱流計測で広く使われてきた。近年の乱流輸送研究の進展により、空間一点計測でなく、乱流の同時多点計測が求められている。これまでは超短パルスを用いたり多チャンネル化により空間多点計測を行ってきたが、今回は新たにマイクロ波周波数コムを用いた。これにより計測器のサイズを大きくする事無く多チャンネル化が実現できた。更にマイクロ波検出部分に超高速デジタルストレージオシロスコープを導入する事で従来のように周波数ダウンコンバートしたマイクロ波のパワーを計測するのではなく、マイクロ波の瞬時値を計測し、従来アナログ処理してきた部分をデジタル処理に置き換えた。これにより、デジタル処理によるノイズの除去、周波数の弁別が可能となる。この新たなマイクロ波周波数コム反射計のシステム構成を図 1 に示す[1]。また、入射マイクロ波と受信するマイクロ波のサンプルを図 2 に示す。入射波のスペクトルは 12-27 GHz まで 0.5GHz 刻みで鋭いピークを持つ。周波数コムではそれぞれの周波数の波の位相が揃っているので入射波は図 2 で示すように 2ns の周期を持った 0.07ns の

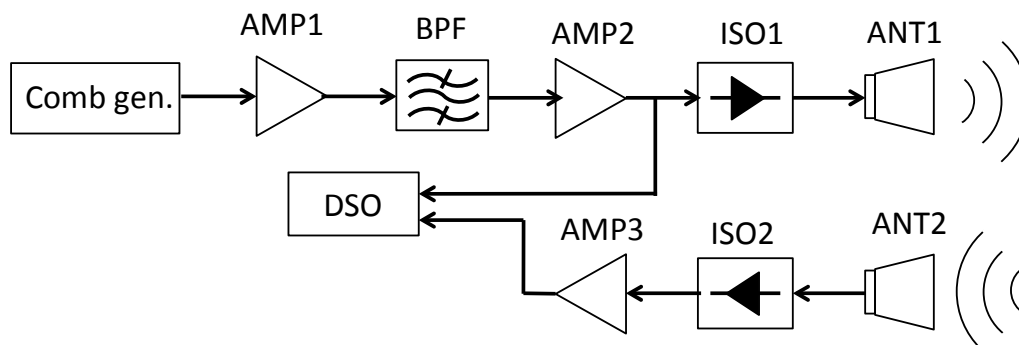


図 1 マイクロ波周波数コム反射計システム構成

幅で振幅がモジュレーションされたような波形となる。入射波、反射波はアナログ帯域 33GHz, サンプル周波数 80 or 160 GHz の超高速デジタルストレージオシロスコープによって計測する。反射計では入射波と反射波との位相差が重要な情報であるが、デジタルデータの離散フーリエ変換により求める事ができる。原理的には 2ns ごとに位相差を求める事ができ、時間分解能が飛躍的に向上する (従来は 0.1-1 μ s)。ICRF 帯域 (数十 MHz) のモードも検出できる可能性がある。また、マイクロ波コムの位相安定性を活用し、conditional 平均を行う事で位相検出の信号対雑音比を大幅に改善できる。

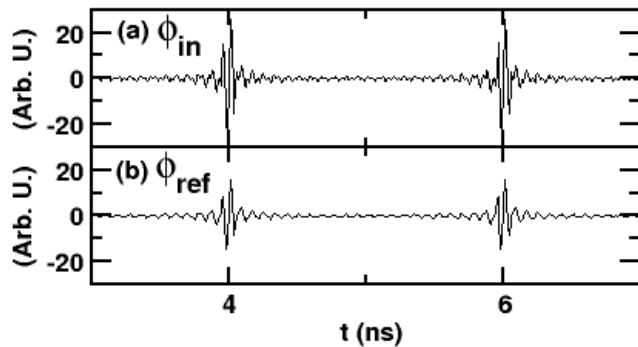


図 2 入射波、反射波のサンプル波形

本マイクロ波反射計のヘリオトロン J への適用を議論した。ヘリオトロンでは振幅変調型の反射計が既設であるので、マイクロ波検出部分に超高速デジタルストレージオシロスコープを導入する事で、信号のデジタル処理による雑音特性の向上と時間分解能の飛躍的向上を目標に定めた。2014 年 2 月からの実験に超高速デジタルストレージオシロスコープを持ち込んで初期データを取得する予定である。

3. 平成 25 年度成果発表

[論文発表リスト]

- [1] S. Inagaki et. al., “Measurement of Dynamical Density Profiles Using a Microwave Frequency Comb Reflectometer” Plasma Fusion Res. 8, 1201171 (2014)
- [2] S. Inagaki et. al., “New Method of Analysis for Dynamical Transport” Plasma Fusion Res. 8, 1201172 (2014)
- [3] S. Inagaki et. al., “Higher Harmonics in a Perturbative Transport Experiment” Plasma Fusion Res. 8, 1201173 (2014)
- [4] S. Inagaki et. al., “Identification of quasi-periodic nonlinear waveforms in turbulent plasmas” Plasma Fusion Res. (2014) in printing
- [5] S. Inagaki et. al., “Bi-Spectrum Analysis of Fluctuations at Two Distant Radial Locations” J. Soc. Phys. Jpn. (2013) Submitted

[口頭発表リスト]

- [1] S. Inagaki et al., “Study of Non-linear Coupling of Fluctuations at Long Distance in LHD” 3 14th International Workshop on H-mode Physics and Transport Barriers (Fukuoka), Oct 3 (2013)
- [2] 稲垣他, “乱流プラズマにおける熱パルス伝搬の新解析手法と従来法との比較” プラズマ核融合学会, Dec. 05 (2013)
- [3] 稲垣他, “揺動計測と動的輸送研究の展開” 日本物理学会, Sep. 26 (2013)

入射方向可変 円筒状 大電力ミリ波ランチャーの開発

設楽弘之¹, 長崎百伸², 梶原 健¹, 水内 亨², 坂本欣三²

¹ 日本原子力研究開発機構 核融合研究開発部門

² 京都大学 エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

凹面形状の金属板の反射ミラーを用いた物が、伝送効率の良さ、設計の容易さ等から高電力のミリ波領域ガウスビーム用ランチャーに多く用いられている。このランチャーへは導波管から放出されたガウスビームを自由空間伝送により入射させるが、この入射ビームは自由空間での伝播に伴い発散角を持つため、広がりを持つビーム形状を集束もしくは発散度を緩和させ、適当なビーム径を持たせたビームを目的とする方向へ向け出射するのがランチャーの目的である。その際、2つの反射部が一般的に必要であり、1つめを集束用、2つめを出射方向可変用とするが、高伝送効率維持のためにビーム径を十分カバー出来る反射領域が必要である。(図1) したがって、単一の反射ミラーにより出射ビームの集束化、方向可変化が可能であれば、さらに大角度での方向可変化が実現出来れば、ランチャー機構の簡略化、設置上の空間効率の向上においても望ましい。この目的を達成するために環状のミリ波ランチャーを考案した。考案したランチャーは滑らかな内壁をもつ短円筒状の方向可変部を導波管先端に位置させたものであり、一般的なランチャーに比べ、反射ミラーを1ヶ所削減できるため伝送損失の低減が図れ空間効率にも優れる。出射ビームの品質、伝送効率、入射方向可変性能などが既存の一般的なランチャーよりも優れることが実験的に検証されれば有用なランチャーとなる。本研究では、考案したランチャーに関し、シミュレーション計算による性能評価を行うことを目的とした。

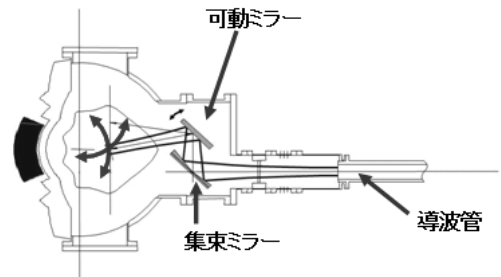


図1 反射ミラーを用いた 70 GHz ビーム集束、入射方向ランチャー例。

2. 評価手法

3次元電磁波解析 商用コード、Radiant 社製 Zemax を使い、物理光学伝播モードにより波面を点波源の配列としてモデル化し回折計算を行い、可干渉性も考慮した伝播を評価した。(図2) 本評価手法により電力、位相分布の評価も可能となった。円筒状ランチャーへの入射ビームとしては、プラズマ加熱に一般的に用いられる導波管からの放射ビームを模擬した。本研究では、導波管出口から放射されるビームとして 70 GHz、内径 63.5 mm (2.5 インチ) 導波管からの円形ガウシアン、線形偏波 平面波ビームを模擬した。導波管出口でのビームの電力 $1/e^2$ 半径は 18.8 mm とし、導波管出口と円筒状ミラーとの距離、反射角度に関するパラメータ スタディを行い、出射ビームの品質評価を行った。本研究においては、円筒状ならびにコーン状の要素形状を用いた。予備的なパラメータ スタディにより、円筒状ランチャーについては軸長 150mm、内径 40mm (ビーム半径の約 2 倍) を選択、コーン状ランチャーについては軸長 150mm、内径 40mm、さらにガウスビームの発散角に相当するアップ テーパー形状とした。導波管出口位置より 800mm 離れた位置でのビーム径のランチャー位置依存性を評価した。

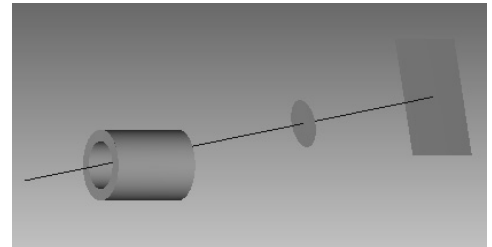


図2 円筒状光学要素のモデル例。円筒の軸長 150mm、内径 40mm として 200mm 左側から 70 GHz のミリ波局所化ガウスビームを入射させる。

3. 計算結果および考察

円筒状：集束機能（図3）

ランチャー要素を挿入しない場合は 62mm のビーム半径となるところが、ランチャー要素により集束の効果が得られた。ランチャー入口位置を導波管出口位置より 225mm 離れた場合にビームの電力 $1/e^2$ 半径を最大 8% 小さく、つまり集束させることが出来た。パラメータ スタディにおいて、伝送電力は 97% 以上を維持し、また電力 $1/e^2$ 半径内では、位相面の擾乱をほとんど生じさせないことも明らかとなった。

円筒状：出射角可変機能（図4）

円筒を伝播方向に対して傾きを与えることでビームの出射方向を変えられることが判った。ただし、導波管－ランチャー間距離が近すぎる、もしくは遠すぎる場合、内壁での不十分な反射またはランチャー入口での逆散乱を生じるため出射角可変化領域は大きく出来ない。結果として、 $\pm 5^\circ$ 程度の出射角可変化が可能であることが判った。 5° の出射角を与えた場合、ランチャー要素通過後、伝送電力は 70% 以上を維持し、また電力 $1/e^2$ 半径内では、位相面の擾乱をほとんど生じさせないことも明らかとなった。

コーン状：出射角可変機能

結果として、 $\pm 3^\circ$ 程度の出射角可変化が可能である。 3° の出射角を与えた場合、ランチャー要素通過後、伝送電力は 70% 以上を維持し、また電力 $1/e^2$ 半径内では、位相面の擾乱をほとんど生じさせないことも明らかとなった。

4. まとめと今後の課題

円筒状/コーン状ランチャーのビーム光学的機構としての有用性 ―焦点距離の可変化、反射角度の可変化― について定量的性能を示すことが出来た。ランチャー機能に関わる主なパラメータとしては、導波管－ランチャー入口距離、開口部寸法、胴長さ、内壁形状が挙げられる。円筒状ランチャーの集束化性能は非常に有用であり、97% 以上の高伝送効率を維持したまま、8% 程度の集束化が可能であることから、一般的なプラズマ加熱用ミリ波ランチャーに本円筒状ランチャーを追加的に導入することにより可変集束機能化が可能である。出射角度可変化機構としては、円筒状/コーン状 共に出射ビームの位相への影響はほとんどなく、円筒状では伝播方向に対して任意の方向に $\pm 5^\circ$ 程度の方向可変化が可能である。ガウスビーム形状を維持した状態でのパワー損失は 70% 程度以上の維持が可能である。また、小角度での導波管伝送が必要な場合、本ランチャーの代替利用も可能である。今後の課題としては、内壁の楕円断面形状化や伝播方向にも曲率を持った内壁形状にすることで大角度の可変化も可能と考えられるため、より広く研究を進めていく必要がある。

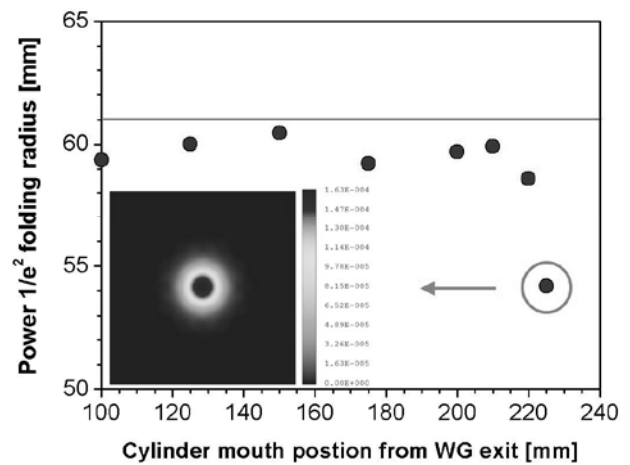


図3 円筒状ランチャーの集束化性能の設置位置依存性。グラフ内左下の等高線図は 800mm 離れた位置での垂直面内の電力分布を表す。

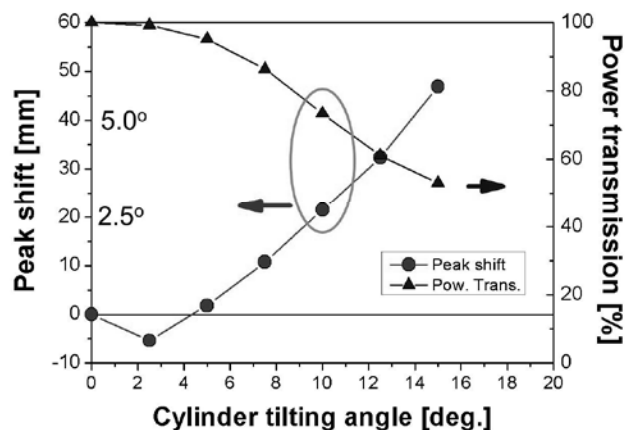


図4 円筒状ランチャーの角度可変化性能の傾け角依存性。▲グラフは左軸の出射ビームの軸移動量、●グラフは右軸の伝送効率を表す。800mm 離れた位置でそれぞれ評価した。

表面近傍に存在する溶質が受けるフォースベクトルと 溶質周りの溶媒和構造の関係

天野健一¹, 深見一弘²

¹ 東北薬科大学 薬学部 薬品物理化学教室

² 京都大学 エネルギー理工学研究所*

(*現在の所属先: 京都大学 工学研究科)

電析や不均一触媒の反応では、溶質が基板表面に接近し接触することで反応が起こる。本研究ではこの分子論的描像を元に、基板表面近傍に存在する溶質が受ける液体由来のフォースベクトルと溶質周りの溶媒和構造の間に成り立つ関係式について研究を行った。研究は液体の統計力学を基本とした理論研究であり、関係式の導出と考察を行った。また、その関係式を元に、実験的に基板表面上の溶媒和構造を求める方法を提案した。

我々は溶質と基板表面間の平均力における液体由来成分が、溶質周りの溶媒和構造とどのような関係式で結ばれるのかを、単純流体と水中において研究した。単純流体とは液体粒子を球（剛体球または非剛体球）として近似したものであり、その流体における関係式は

$$\mathbf{f}_{\text{DU}}(\mathbf{r}_{\text{D}}, \mathbf{r}_{\text{U}}) = \int \rho_{\text{S}}(\mathbf{r}_{\text{S}}; \mathbf{r}_{\text{D}}, \mathbf{r}_{\text{U}}) \frac{\partial u_{\text{US}}(\mathbf{r}_{\text{S}}; \mathbf{r}_{\text{D}}, \mathbf{r}_{\text{U}})}{\partial \mathbf{r}_{\text{S}}} d\mathbf{r}_{\text{S}}, \quad (1)$$

となった。ここで、 \mathbf{f}_{DU} は基板—溶質間における液体由来の平均力を、 \mathbf{r}_{D} 、 \mathbf{r}_{U} 、 \mathbf{r}_{S} はそれぞれ基板、溶質、溶媒の三次元の位置ベクトルを、 ρ_{S} は溶媒の数密度を、 u_{US} は溶質—溶媒間の二体ポテンシャルを意味する。この式は、基板表面—溶質間の自由エネルギーのポテンシャルフィールドを位置微分する事で得られるフォースベクトルに関する関係式である。一見するとこの式はエントロピーの寄与を考えていない様に見えるが、エントロピーの寄与も含まれた式である。導出の結果明らかになったことは、この式が溶質や基板表面の表面にかかる液体圧力を説明するコンタクト理論と同じであるということである。コンタクト理論は、基本的に熱力学と汎関数微分を元に導出されており、液体中の溶質サイズやボックスサイズを微小に変化させると液体の圧力が変化することを利用して求められる。しかし、溶質の位置を微小変化させた場合は（溶質と基板表面の間の距離を微小変化させた場合は）、液体の圧力が変化することは自明ではない。そこで、本研究では液体の統計力学に立脚し、溶質が液体から受ける平均力と溶質周りの溶媒和構造の間の関係式を導出した。（水中におけるその関係式はここでは割愛する。）

式(1)を剛体系において理論解析することで、次の知見が得られた。(A) 溶質が基板表面側に引力を感じるということは、溶質と基板表面間に挟まれた領域の溶媒密度がその反対方向にある領域の溶媒密度よりも低い。(B) 溶質が基板表面側から斥力を感じるということは、溶質と基板表面間に挟まれた領域の溶媒密度がその反対方向にある領域の溶媒密度よりも高い。(C) 溶質のサイズが大きい程、基板表面接触における安定度が高い。(D) 条件次第ではあるが、この剛体系における物理描像は非剛体系においても一般的に成り立つ。

ところで、我々は本研究を応用し、基板表面上の溶媒和構造を実験的に求める方法も提案した。表面力測定装置を利用し、表面—表面間の平均力を液中で測定することで、液体由来の平均力を測定する事ができる。その平均力を我々が提案した理論で変換すると、測定に利用された表面上に元々形成されていた溶媒和構造が計算できる。検証計算の結果を図1に載せる。本検証計算によれば、計算される溶媒和構造は、液体の密度が低いほど、そして、表面から離れるほど精度が上がる事が明らかになった。将来的には、これを実際の実験に適用し、表面上の溶媒和構造を求める予定である。

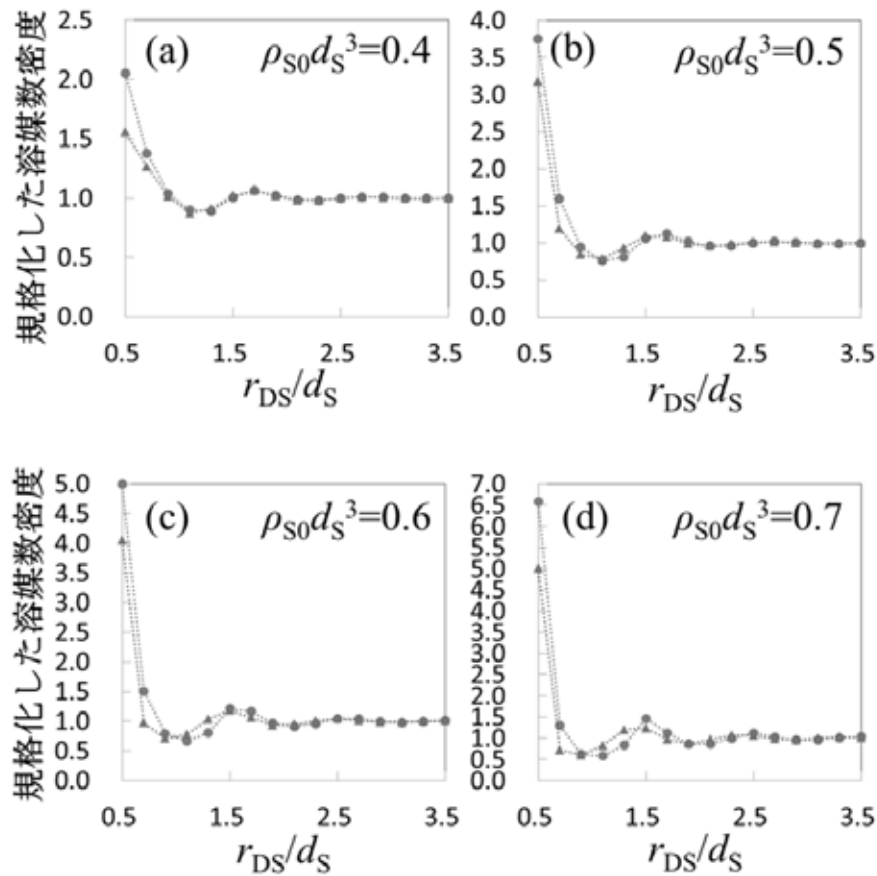


図 1：溶媒和構造を実験的に求める手法の検証計算。青色の丸いプロットが正解で、赤色の三角のプロットが本手法によって求めた結果。 ρ_{S0} は溶媒のバルクの数密度、 d_S は溶媒粒子の直径、 r_{DS} は基板表面と溶媒粒子の中心点間の距離。 $r_{DS}/d_S = 0.5$ は基板表面と溶媒粒子のコンタクトポイント。

発表リスト

〔口頭発表〕

- [1] Ken-ichi Amano, Kazuhiro Fukami, “Relation between a force vector acting on a solute in the vicinity of a surface and solvation structure around the solute”, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science (Principle of Zero-Emission Energy), 1 October 2013, Kyoto University, Uji, Japan. ポスター。

〔論文発表〕

- [1] Ken-ichi Amano, Kazuhiro Suzuki, Takeshi Fukuma, Ohgi Takahashi, and Hiroshi Onishi, “The Relationship between Local Liquid Density and Force Applied on a Tip of Atomic Force Microscope: A Theoretical Analysis for Simple Liquid”, Journal of Chemical Physics, **139**, 224710 (2013). 発行済。
- [2] Ken-ichi Amano and Ohgi Takahashi, “Inverse Calculation of Three-dimensional Solvation Structure on an Arbitrary Surface from a Force Distribution Measured by Liquid AFM”, Journal of Physics: Conference Series (2014). 印刷中。
- [3] Ken-ichi Amano and Ohgi Takahashi, “Extraction of the Solvation Structure on a Solid Plate from a Force Curve Measured by Surface Force Apparatus in a hard-sphere fluid”, arXiv:1307.0942 (2013). ネット上で公表済。
- [4] Ken-ichi Amano and Ohgi Takahashi, “Transformation Method of a Force Curve Obtained with Surface Force Apparatus to the Density Distribution of a Liquid near a Surface: Inverse Calculation in a Rigid System”, Physics Review E. 投稿中。

ジルコニウム合金における

添加元素と水素・酸素元素との相互作用に関する理論的研究

金田保則¹, 石野栞², 森下和功³

¹秋田工業高等専門学校自然科学系, ²東京大学, ³京都大学エネルギー理工学研究所

はじめに

本研究では、昨年度、一昨年度に引き続き、軽水炉燃料の被覆材として用いられているジルカロイを念頭において、その母体であるジルコニウム(Zr)金属とそれに添加される元素、外部から侵入する水素・酸素元素とのミクロスコピックな相互作用についての知見を得るため、これらの物質に対する理論的な電子状態計算を行っている。

これまで、行ってきた擬ポテンシャル法を基にした計算、および Linear Muffin-Tin Orbital 法(LMTO 法)+原子球近似(Atomic Sphere Approximation: ASA)を用いた計算の正当性を確認するために、APW 法(Augmented Plane Wave 法)を基にした計算を行い、電子構造の詳細を比較する。本来行うべき Full-potential Linear Augmented Plane Wave 法(FLAPW 法)を用いた計算は、現在、用いている計算機能力の不足および、コードの不具合等が生じているため、修正・改良等を行っている最中である。

結果とまとめ

図 1、2 に、水素化ジルコニウム(正方晶 ZrH_2)に対する、LMTO-ASA 法を用いたエネルギーバンド図(図 1)および LAPW 法によるエネルギーバンド図(図 2)を示す。横軸は、正方格子の逆格子空間における対称軸、縦軸は Rydberg 単位のエネルギーで、点線がフェルミレベルを表している。縦軸の絶対値は、各手法やコード作成時のエネルギー原点の取り方の違いによるものであり、本質的な違いとはならない。

LMTO-ASA 法を用いた場合と LAPW 法を用いた場合のエネルギーバンド図・バンド分散を比較すると、全体的に LMTO-ASA 法のバンド幅が広がっている。特に Zr の 4d バンド幅は LAPW 法では狭くなっており、Zr、H 由来の s バンドとの混成も LAPW 法では小さい。

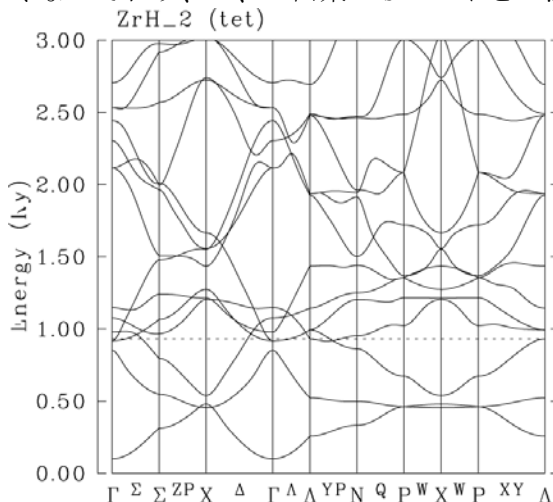


図 1. LMTO-ASA 法を用いた場合の ZrH_2 のエネルギーバンド

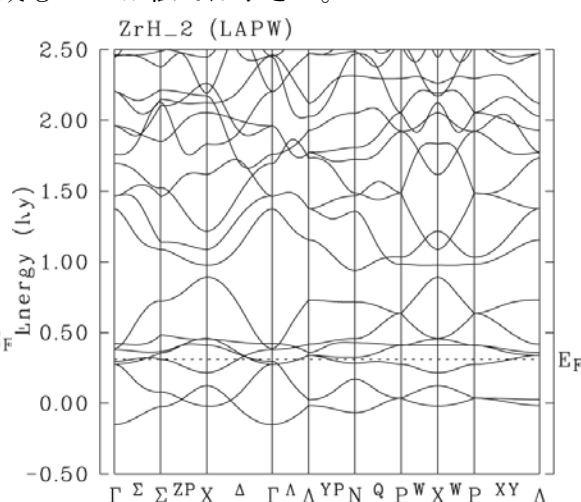


図 2. LAPW 法を用いた場合の ZrH_2 のエネルギーバンド

いずれの方法による計算でも、水素の s 軌道に由来するバンドはフェルミレベル近傍に位置しており、水素原子の Muffin-Tin (原子の周りの互いに重ならない球) に対する電子数は 2 に近い値となっており、H 原子は負に帯電しているような結果が得られている。もともと、Zr 金属の自由電子的な状況の電子が水素原子に若干束縛されているような状況であることをしめしている。一方、このバンド幅の違いは電子の遍歴・局在性が異なることを示しており、金属的電子構造をもつ ZrH_2 の電氣的性質はもちろん、Zr 由来の電子との混成を通じた水素原子（イオン）の構造的安定性にも強く関わっていると考えられる。LMTO-ASA 法では ASA (近似) の影響が強く出ているため、バンド幅が広がったとも考えられるが、経験的に今回のような大きな違いがみられた例はなく、また LAPW 法と線形化近似の方法も異なっており、現在このバンド幅・電子軌道混成強度の異なる理由を調査中である。

これまでの計算から、Zr 金属中に水素原子が侵入した場合、Zr の s,d 電子が自由電子的に振舞っている環境下では水素原子は電子吸着原子として働き、Zr の完全結晶中では格子間の空間的に広く空いた領域が安定的位置と考えられる。一方、空孔が存在した場合、たとえ単原子空孔でも水素原子に対しては十分大きな空孔であり、空孔中心は逆に不安定な位置となる。ちょうど表面に原子が吸着するように、水素原子も Zr 原子に近い位置に安定位置を持っていると考えてよい。

Zr の完全結晶中での格子間位置に水素原子が侵入した場合その安定位置は単位格子に対しては二つで、理想的には ZrH_2 を形成する。この場合、格子に非対称性（対称性の変化・低下）や体積膨張が生じるわけであるが、問題はさらに水素原子が過剰に侵入した場合、これによって生じる格子の変化がちょうど原子空孔を形成するように格子を歪め、より過剰な水素原子の侵入を促進するような非線形な水素化（水素蓄積）の変化が期待される。これは、水素原子による非可逆的な格子欠陥生成メカニズムの一つではないかと予想され、いままで盛んに計算が行われている格子間侵入型水素を含んだ Zr 金属の電子状態計算と、空孔内水素を含んだ Zr 金属の電子状態をつなぐモデルが構築できる可能性がある。今後、このような計算を念頭に電子構造計算を進めていく予定である。

SMBI のためのノズルからの流れの解析

西野信博¹, 水内 亨²

¹ 広島大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景と目的

磁場閉じ込めプラズマへの高効率な作動ガス供給は、プラズマ分布制御による性能の向上・維持にとって、極めて重要な役割を担っている。ヘリカル軸ヘリオトロン型高温プラズマ実験装置においては、ガス分子をラバールノズル様のノズルを使用して超音速分子ビーム状に入射する SMBI (Supersonic Molecular Beam Injection) を適用し、その効果を検証中である。今までの調査で、SMBI は通常のガスパフに比べて 50%以上の燃料供給効率の向上が期待できることが解ってきた。また、この効率は分子ビームの速度や拡がり方に依存する可能性が高い。このため、プラズマへの燃料供給の効率を上げるためのガスの入射条件を知ることが必要となっている。

本研究では、SMBI ノズル内の比較的圧力の高いガスの流れのみならず、ノズルから出たガスの流れを極低圧力気体中で計算することにより、実際に近い条件でのシミュレーションを実現する。また、計算結果と真空容器へのガス入射実験との比較などと合わせて、上記の課題を解決する。

2. 支配方程式とアルゴリズムについて

従来のプログラムは、空間精度が良くなかったので今年度見直しを図った。また、3次元化に伴うメモリ、計算時間などの制限が大きくなったと判断したため、Linux 機上で Intel 社の Fortran コンパイラを使用する方が良いと思われた。そのため、本年度はプログラムの全面書き換えを行った。

最初に、流体力学のシステム方程式（通常、連立偏微分方程式となる）の解法は多く提案されているが、上記の観点から、少ないメモリー量でなるべく早く計算可能となるアルゴリズムを調査した。その結果、CIP (Cubic Interpolated Pseudo-Particle Scheme) 法が条件にかなうと予想された。

CIP 法の特徴として、1. 計算時間が比較的早いこと、2. 衝撃波上の空間的な急激な変化に強いこと、3. 時間 1 次精度であるが、空間 3 次精度であり、ルンゲクッタ法による時間進展を併用することで、時間精度は上げられる等のメリットがある。

また、各項目積分を別々に実施する方が Euler 方程式や Navier-Stokes 方程式（以下、NS 方程式）などに対応可能になるメリットもあり、各項の効果を数値的に実験可能となるので、項別積分を採用した。

CIP 法はよく知られた空間 3 次精度のスキームであるが、通常スキームと異なり、格子点における値と微分値を記憶することにより、2 格子点の値から 3 次精度を保障するスキームである。微分値以外に、区間の積分値を記憶するスキームなど様々な応用がある。今回使用したのは、通常 CIP 法で格子点の値と微分値から格子点間を 3 次関数で近似して移流項を解くタイプである。非移流項に関しては、その形に応じて数学的に適切な方法で積分する。移流項の解法の説明によく使用される図を Fig. 1 に示す。CIP 法により 3 次関数で近似された分布から、移動量だけずらした点の値が新しい値とする方法で、計算が簡便で、微分値を保存するために空間精度が 3 次を保てることになる。Fig. 1 はその考え方を示すために、分布形状が保てるために数値拡散が少ないと主張している。

また、昨年度まで採用した格子点は Normal 格子であったが、本年度は Staggered 格子（スカラー値が格子点上にあり、ベクトル量の各成分はその方向に半格子ずれる。すなわち、ベクトルは格子点間にある）を採用した。通常の流体を解く場合では、Staggered 格子を採用する方が振動解が少ないといわれている。余談になるが、MHD 方程式を解く場合は、電場 E と磁場 B を半格子ずらせる Yee 格子が多く採用されており、これも、Maxwell 方程式を解きやすくする工夫である。この場合は、速度 v と電場 E が同じ位置が多く、半格子ずれて、磁場 B 、電流密度 j が位置する。

本研究では、真空中へ流入する高速流れ (Mach 数 > 1) であるため、粘性のない圧縮性流れを表す

Euler 方程式を支配方程式としている。上述したように、項目積分を使用しているため、NS 方程式への変更も簡単にできる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} &= 0 && \text{質量保存の式} \\ \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) + \frac{1}{2} \nabla q^2 \right) &= \rho \mathbf{F} - \nabla p && \text{運動量保存の式} \\ \frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla p &= -\gamma p \nabla \cdot \mathbf{v} && \text{圧力の移流方程式 (エネルギー保存の式の変形)}\end{aligned}$$

但し、 \mathbf{F} は外力で、通常は 0 である。また、物性値等は与えるものとする。

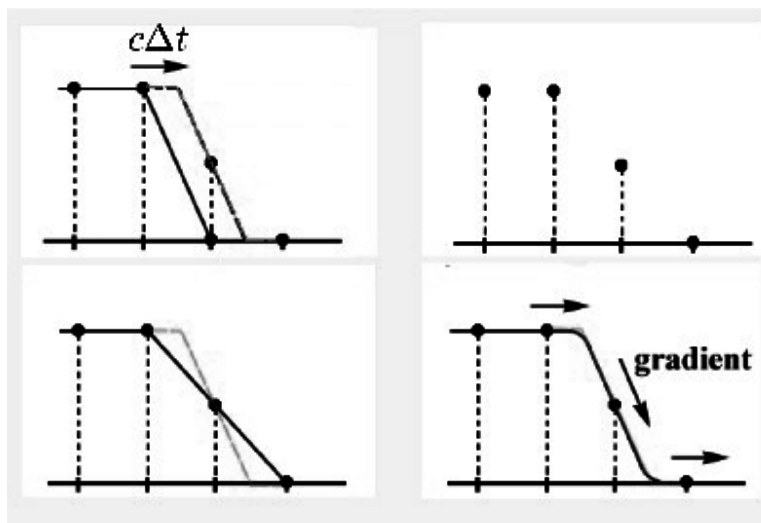


Fig. 1 CIP 法による移流の説明

「Wikipedia CIP 法による」

左上：元の時刻と移流後の格子点上の値（左から 3 番目の格子点のみ変化）、

右上：移流後の格子点の値、左下：単純に格子点の値を線で結んだ分布、

右下：勾配の情報を入れた分布

3. まとめ

本年度は、3次元化・高精度化のためにプログラムを全面的に作り直す結果となったため、計算結果はまだない。作成したプログラムは来年度完成する Linux+Intel Fortran 機でバグ取りなどを行う予定である。また、昨年度途中で終わったシート状ノズルでの計算を行いたい。

4. 参考文献

CIP 法に関しては、例えば、T.Yabe and T.Aoki, “A Universal Solver for Hyperbolic Equations by Cubic-Polynomial Interpolation. I. One-Dimensional Solver”, *Comput. Phys. Commun.*, **66**, 219 (1991).

数値計算技法は、W.H.Press, *et al.*, “Numerical Recipes in C” Cambridge University Press など

キャリアドーピングしたカーボンナノチューブにおける 励起子位相緩和の微視的機構の解明

小鍋 哲¹, 岡田 晋¹, 松田一成²

¹筑波大学数理物質系

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

低次元材料の光励起状態は、量子閉じ込め効果やクーロン相互作用の増大により、バルク材料のそれとは大きく異なる。例えば、炭素原子シートを筒状にした擬一次元構造を有するカーボンナノチューブは、光励起された電子と正孔間に働く引力相互作用が強くなるため、非常に大きな束縛エネルギーを持つ電子-正孔束縛状態、即ち励起子、が生成される(Ando J. Phys. Soc. Jpn. 66 1066 (1997))。その値は数百 meV にも達するため、カーボンナノチューブの光学応答は室温においても励起子が支配的となる。さらには、励起子単体に関わる現象のみならず、励起子と他の自由度との相互作用も必然的に重要になってくる。とりわけ、クーロン相互作用が増大したことにより、励起子間相互作用による励起子緩和プロセスが励起子ダイナミクスに多大な影響をおよぼすことが知られている。このような低次元特有の物性をより深く理解するためには、一次元材料であるカーボンナノチューブのみならず、ゼロ次元や二次元などの他の低次元材料との比較研究が有効である。そこで本研究では、低次元材料の励起子位相緩和を含む、広い意味での励起状態ダイナミクスを明らかにする一環として、新規二次元材料である単層遷移金属ダイカルコゲナイドの線形光応答と非線形光応答を理論と実験の共同で調べた。特に、励起子間相互作用による励起子消滅過程に注目した。

2. 方法

理論的アプローチでは、励起子間クーロン相互作用による励起子散乱過程を考察し、励起子の緩和率を計算した。励起子状態は有効質量近似のもとで Bethe-Salpeter 方程式を解くことで得られる。励起子緩和率は得られた励起子状態を用いて、Fermi の黄金律に基づき計算した。実験は、吸収・発光スペクトルの測定を行った。理論と実験それぞれの結果を比較・検討し、物理的解釈を行った。

3. 結果と考察

図1は遷移金属ダイカルコゲナイドの中でも、特に二硫化モリブデン (MoS_2) の吸収スペクトルを示している。この物質群の興味深い特性として、照射する光の偏光特性に応じて、励起されるバレーを選択できることが実験的に示されている。我々の計算でも実験で観測されている励起エネルギーやバレー選択則を再現している。これにより、我々の理論的アプローチが遷移金属ダイカルコゲナイドの光励起状態を正しく記述できていることが確認できた。次に、得られた励起子状態を用いることで、図2のような励起子間相互作用に基づく励起子散乱プロセスを計算した。これにより、励起子同士の衝突による励起子緩和プロセスを調べることができる。その結果、バルク材料と異なり、励起子緩和率が非常に大きいことがわかった。例えば、 MoS_2 では数 cm^2/sec に達する。これは低次元性のために励起子間クーロン相互作用が増大していることによる。得られた計算結果は実験とよく一致しており、遷移金属ダイカルコゲナイドの光励起状態では、低次元性特有の非線形光応答が現れることが明らかになった。

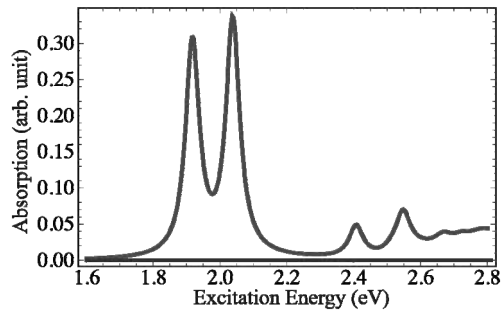
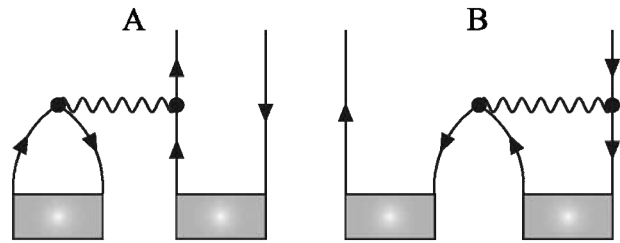
図1 MoS₂の光吸収スペクトル

図2 励起子緩和を引き起こす励起子間散乱プロセス

4. まとめ

本研究では、カーボンナノチューブのような低次元材料における光物性の特異性を解明するため、同じく低次元ではあるが空間次元の一つ大きな二次元材料である遷移金属ダイカルコゲナイドの光応答を理論と実験により調べた。特に励起子間相互作用による励起子緩和過程に注目し、その緩和率について理論計算と実験の比較を行った。その結果、遷移金属の低次元性に由来する励起子間クーロン相互作用の増大により、励起子緩和が非常に速く起きることがわかった。この結果は、バルク半導体材料とは大きく異なり、低次元物質特有のものであり、クーロン相互作用の効果が最も顕著に現れた現象の一つであると言える。このように、低次元材料では従来の常識では理解できない現象が生じる。本研究結果をカーボンナノチューブなど他の材料にフィードバックし、低次元材料特有の励起状態ダイナミクスを理解につなげることで、低次元材料を用いた次世代光エネルギーデバイス応用の指針となることを目指す。

[口頭発表リスト]

小鍋哲、岡田晋，“単層遷移金属ダイカルコゲナイドの光学応答に関する理論的研究”，日本物理学会2013年秋季大会，2013年9月26日，徳島大学)

小鍋哲、岡田晋，“単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおけるバレーに依存した励起子多体効果”，第45回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム，2013年8月7日，大阪大学)

真空紫外パルスの位相計測と電子状態制御

板倉隆二¹, 中野元善¹, Chen, Jun², 中嶋 隆³

¹ 日本原子力研究開発機構

² 中国計量学院

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

レーザーは、原子力エネルギーサイクルにおける同位体や元素の分離や廃炉処置などにおいて2次汚染物を出さないという観点から極めて重要なツールとして注目されている。同様に、レーザーを用いた物質のモニタリング技術も、基礎物理の解明から工学的応用まで、レーザーおよびその周辺技術の進展とともに、まだまだ伸びしろのある領域と言える。

物質の物性や化学反応において電子の果たす役割は大きい。電子の動く時間はアト秒 (10^{-18} 秒) オーダーであるが、近年、利用可能になりつつあるアト秒パルスを用いて電子を実時間観測できるようになれば、より洗練された制御へと繋がる。特に、電子が物質中で感じるクーロン場より大きな電場を高強度レーザー場によって瞬間的、しかも任意の波形で作り出すことができれば、電子のダイナミクスそのものが制御可能になると期待される。現状では、そのような電子ダイナミクスをモニターするためのアト秒パルス発生やパルス波形自体の計測法の開発が必要であり、多くの研究者が使える簡便な方法の開発が求められている。本研究は、原子や分子の光イオン化を通して、真空紫外パルスの波形を計測する新しい手法の開発を目指すとともに、強レーザー場中のイオン化における電子状態分布の変化について調べた。

2. 真空紫外パルスを用いたポンプ-プローブ装置の開発

チタン・サファイア再生増幅器からの出力されるフェムト秒レーザーパルス (795 nm, 50 fs, 1.5 mJ) を Xe ガスに集光し、高次高調波発生 (HHG) による真空紫外パルスを得る。これまで、基本波パルスを用いて Cs 原子を $6s$ から $6p$ へ励起し、その励起状態を真空紫外パルスによってイオン化させ、光電子をプローブすることに成功している。しかし、まだ、信号強度が弱いこと安定性が悪く、ポンプ-プローブ遅延時間を掃引して量子ビートを測定するまでに至っていない。信号強度を高めるために、ポンプ-プローブの時間的、空間的な重なりを完全にし、試料ガスに同位置で集光できるようビームラインの改良を行い、図 1 のような真空ビームラインを構築している。以前は、真空紫外パルスを基本波パルスと分離するために Si 基板にブリュースター角で 2 回反射させていたが、現在は、5 次高調波を反射する多層膜ミラーを用いることによって、光電子チャンバーへ導入される 5 次高調波の強度が向上している。また、HHG の後に、基本波ポンプパルスと HHG (プローブ) を分離し、短い伝搬距離で光学遅延をつけた後、すぐに再合流させる。デレイラインを真空中に構築することでも、デレイラインの時間精度が上がるのが期待される。ほぼ同じ光路を通過するため、ポンプとプローブの集光位置のずれを気にする必要がなく、調整も容易となるのが期待される。現在、安定した信号の取得をめざし、実験を進めている。

3. 強レーザー場中イオン化における希ガスのスピン軌道 2 準位への分岐

高強度レーザー場にさらされた原子や分子は、容易に光イオン化を起こし、生成するイオンの状態は、複数の状態を取り得る。本研究では、高強度紫外レーザーパルス ($\lambda \sim 398 \text{ nm}$, $\tau \sim 50 \text{ fs}$ (FWHM)、直線偏光) を照射された Kr 原子について着目した。Kr⁺ の電子基底状態の 2P 状態のスピン軌道分裂 2 準位 $^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ への分岐が、レーザー強度によってどのように変化するか明らかにすることを試みた。

レーザー強度が比較的弱く、摂動として扱える多光子イオン化領域の場合、イオンの状態分布比は、レーザー強度 I の n 乗 (n は吸収光子数) に比例する。したがって、同じ光子数でイオン化が起こる限りにおいて、絶対量は I^n に比例するものの、生成するイオンの状態分布比は一定のままである。一

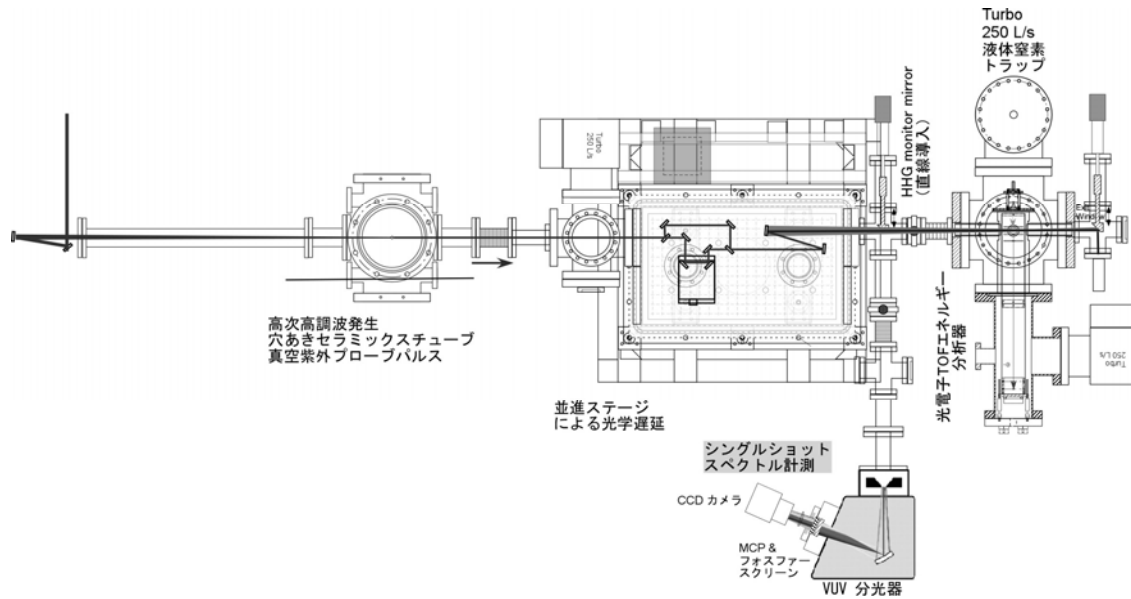


図1. 真空紫外パルスを用いたポンププローブ光電子分光装置。

方、高強度極限であるトンネルイオン化の場合、イオン化速度はイオン化エネルギーに対して指数関数的に変化するため、最外殻に位置する軌道からの電子放出が優勢である、つまりイオンの基底状態の生成が圧倒的に多いことが知られている。しかし、これら 2 つの極限の中間領域におけるイオン化機構については、未だ明確な説明はなく、最近、最外殻より内側の軌道からの光電子放出についても関心を集めている。

我々は、光電子 3 次元運動量分布を観測し、レーザーピーク強度 I を $8 - 38 \text{ TW/cm}^2$ の範囲で動かし、強度依存性を測定した。最低イオン化光子数である 5 光子イオン化に加え、越閾イオン化(Above threshold ionization: ATI) として 6, 7 光子イオン化も観測されたが、今回は、大多数を占める 5 光子イオン化にのみ着目し、スピン軌道分裂 2 準位 $^2P_{3/2}$ と $^2P_{1/2}$ へのイオン化を比較した。まず、収量比については、イオン化エネルギーが小さい $J = 3/2$ への分岐比は、 $I = 8 \text{ TW/cm}^2$ の時、15%であったが、 I を増加させると $R(^2P_{3/2})$ は単調に増加し、 $I = 38 \text{ TW/cm}^2$ の時、 $R(^2P_{3/2}) = 32\%$ へと増加した。各強度で、 $R(^2P_{3/2}) + R(^2P_{1/2}) = 1$ とした。分岐比だけ見れば、強度の増加とともに、トンネルイオン化の特性が強くなり、下準位のイオン生成が優勢になると解釈できる。しかし、角度分布の強度依存性 (図 2) を見ると、トンネルイオン化に特有の偏光方向への光電子放出だけでなく、垂直方向への成分の寄与が必ずしも小さくなっていない。特に、 $^2P_{1/2}$ については、 $I = 38 \text{ TW/cm}^2$ の時に、垂直方向への光電子放出が非常に強く観測された。このような角度分布の大きな変化は、中間状態の寄与が無視できないことを示唆している。

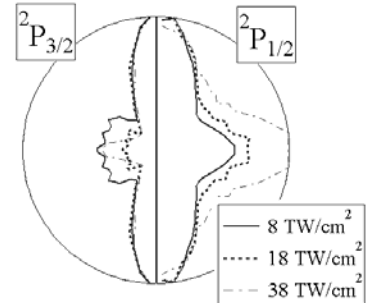


図2. Kr の 5 光子吸収 ($\lambda=398\text{nm}$) により生じた $\text{Kr}^+(^2P_{3/2})$ (左)、及び $\text{Kr}^+(^2P_{1/2})$ (右) 生成の光電子角度分布。偏光方向は上下方向に平行。

4. 成果発表

[口頭発表]

- i) 中野元善、乙部智仁、板倉隆二，“Kr の高強度紫外レーザー場イオン化におけるスピン軌道 2 準位への分岐”，日本物理学会第 69 回年次大会，平成 26 年 3 月 27 日，東海大学湘南キャンパス
- ii) 中野元善、乙部智仁、板倉隆二，“高強度 UV レーザー場中 Kr および Xe のイオン化におけるスピン軌道 2 準位への分岐”，第 7 回分子科学討論会，平成 25 年 9 月 27 日，京都テルサ（ポスター）

高調波光源によるゼロエミッション分子の 時間分解光電子分光による研究

関川太郎¹, 横田 歩¹, 藤原丈久¹, 中嶋 隆²

¹北海道大学工学研究院応用物理学部門

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の目的

生体系の研究を行う際、複雑な生体試料そのものに取り組むより、まずは単純なモデル分子系の研究を行い、そこから得られる情報を一般化していくことは一つの研究方法である。生物は光エネルギーを化学エネルギーに変換し、光エネルギーを捕集する光アンテナ系は共役系から構成されている。そのため、最も単純化な共役分子である 1, 3-ブタジエンは、光アンテナ系の光電変換過程を研究するためのモデルになりうる分子である。

一方、光電子分光法は分子軌道の束縛エネルギーを直接測定する方法であるので、化学結合の変化を検出するための有力な手法である。そのため、励起状態においては電子分布がかわり化学結合が変化するが、その変化を敏感に検出することが期待される。さらに超短パルス光を光源とすることにより、光化学反応にともなう化学結合の変化を通じて、短寿命種・遷移状態の知見を得ることができる。このような測定手法を時間分解光電子分光という。

我々は、時間分解光電子分光に応用するための超短パルス光源を、高次高調波発生と時間遅延補償分光器を組み合わせることにより開発した。本研究では、その光源の最初の応用として、1, 3-ブタジエンの緩和ダイナミクスを研究した。

2. 光源

我々が開発した高次高調波の次数選択器は、回折格子 2 枚で構成されている。1 枚目の回折格子は次数を選択する。一方、超短パルス光が回折され際、パルス波面が空間的にずれることによりパルス幅が数百フェムト秒まで伸びる。そこで、二枚目の回折格子がそのずれを補償する。補償の状態は二枚の回折格子上のビーム径が一致するときに最適になる。2 枚目の回折格子上のビーム径は、波長選択スリットの位置により変化するので、スリット位置を動かすことで調整することができる。そこで、スリットの位置を動かしながらパルス幅の計測を行った。21 次高調波 (=33eV) のパルス幅のスリット位置依存性を計測した。その結果スリットの位置によってパルス幅が変化し、11fs まで圧縮することに成功した。これは、ほぼフーリエ限界パルスである。

3. 1, 3-ブタジエンの緩和ダイナミクス

図 1 にこれまでの研究より考えられている配位座標モデルを示す。一般に 1¹Bu_g へ一光子励起されると、2¹Ag を経由して基底状態へ 40fs 程度で緩和されていると言われている。本研究では、基底状態から 2¹Ag へ 400 nm の光で二光子励起した。図 2 に示すような実験配置でのポンプ・プローブ法により、1, 3-ブタジエンの励起状態からの基底状態への回復過程を観測した。LBO 結晶を用いてチタンサファイアレーザーの第二高調波(400nm)を発生し、励起光として用いた。プローブ光にはクリプトンから発生した 19 次高調波(42.1nm)を、時間補償分光器を用いて分離して用いた。光電子スペクト

ルは時間飛行型光電子分光器で測定した．本研究での励起光とプローブ光の相関幅（時間分解能）は 90 fs である．

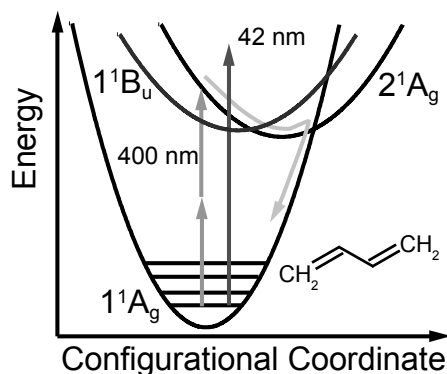


図 1: 1,3-ブタジエンの配位座標モデル

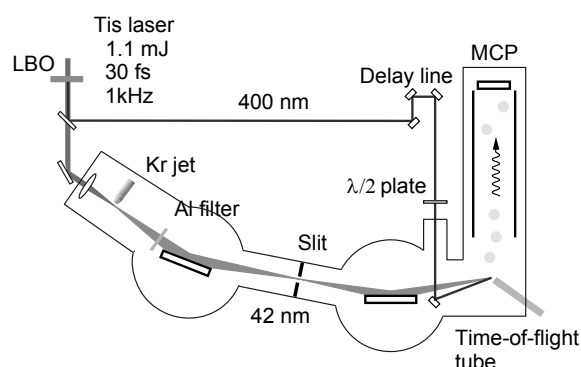


図 2: 時間分解光電子分光の実験配置

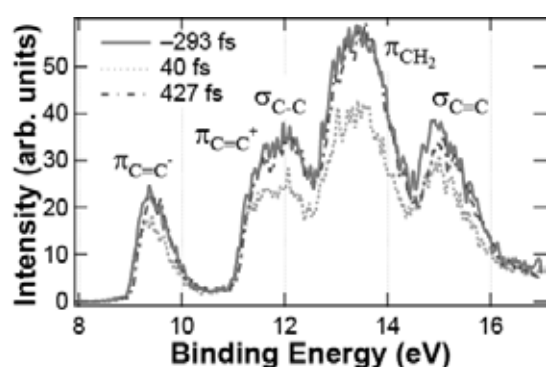


図 3: 時間分解光電子スペクトル

図 3 に励起後，-293, 40, 427 fs における光電子スペクトルを示す．図中の記号は分子軌道の性質をあらわし， $\pi_{C=C^-}$ が最高被占軌道（HOMO）である．これらの結果において以下の 2 点に注目した．1) 励起後 40 fs では HOMO 電子は励起されているためスペクトル強度が下がり，その後 427 fs においてほぼ回復している．2) 427 fs において，光電子スペクトルはほぼ回復しているが，15 eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道は，高束縛エネルギー側にシフトしたままである．

1) についてより詳細に見るため，HOMO におけるスペクトル強度の時間発展を解析した．回復時間に注目すると束縛エネルギーにより違いがあるが 53 fs となり，励起状態の寿命が 40 fs 以下という過去の報告例と大きな違いはない．

2) については， 1^1A_g へ緩和した後も高い振動エネルギーをもち分子が歪んでいる間は，分子軌道エネルギーが励起前とは異なる可能性がある．427 fs 後も 15 eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道が高束縛エネルギー側にシフトしているのは，その分子構造の歪みを反映しているものと考えている．

4. 本年度 発表リスト

[口頭発表リスト]

- (1) A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, and T. Sekikawa
 “Ultrafast restoration of valence electrons in 1,3-butadiene probed by time-resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses”
 CF/IE-1.3, The European Conference on Lasers and Electro-Optics and the International Quantum Electronics Conference, (The ICM Centre of the New Munich Trade Fair Centre, Munich (Germany), May 12, 2013) Oral

[論文発表リスト]

- (1) T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow,
 “Initial Processes of Proton Transfer in Salicylideneaniline Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry A* **117**, 2971–2979 (2013).
- (2) H. Igarashi, A. Makida, and T. Sekikawa,
 “Selection of an electron trajectory in high harmonic generation inside a short hollow fiber”,
Optics Express **21**, 20632–20640 (2013).

ゼロエミッションエネルギーの社会的受容性を適切に調査 するための討論型世論調査手法の構築と科学教育

岩切宏友¹, 濱田栄作¹, 松田翔¹, 村吉範彦¹, 森下和功²

¹琉球大学大学院教育学研究科

²京都大学大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

エネルギー・地球温暖化問題は持続可能な社会を実現するための重要テーマの一つであり、この解決の鍵となるのがゼロエミッションエネルギーである。ゼロエミッションエネルギーには原子力発電と各種の自然エネルギーがあり、後者は概ね好意的に受け止められているが、基幹エネルギーとして期待されていた原子力発電は国民からの信頼が大きく揺らいでいる状況にある。福島第一原発事故以前より指摘されていたことではあるが、原子力発電問題は典型的なトランスサイエンス問題（科学に問うことはできるが、科学だけでは答えることのできない問題）である。すなわち、自然科学、社会科学、経済学、心理学、教育学などの広範な分野との関連性を有すだけでなく、科学者以外の一般的な国民の意思・感情などとも複雑に絡み合った問題ということである。

このようなトランスサイエンス問題を解決する一つの方法として、討論型世論調査という手法が用いられることがある。討論型世論調査は、1 回限りの表面的な意見を調べる通常の世論調査とは異なり、参加する人々に事前に情報資料を配付し、それをもとに参加市民同士または参加市民と専門家による小グループでの討論と全体会議を経て、参加者の考え方の変化を調査するという点に特徴がある。日本では 2012 年 8 月 4～5 日の日程でエネルギー・環境に関する討論型世論調査が政府主催で行われ、原子力発電が主な議題となった。しかし、原子力発電は極めて多くの科学技術を内包しており、一般人のみならず非理科系の研究者や教師、政治家等も十分な知識を有しているとは言えない。

もちろん、民主主義の大原則により、十分な知識を持たない一般市民も（例えば）原子力工学者と平等な決定権を有する。しかし、原子力発電を理解するための根幹ともいえる物理学に関する一般的な習熟度は非常に低い。2010 年に発表された日本学術会議による「物理学分野の展望」という報告書によると、高校における物理履修者の比率は 1970 年代には 80～90 % 台であったが、1982 年の指導要領改訂以降は 30 % 台に激減し、現在では 20 % 以下と言われている。すなわち、「エネルギー保存の法則」ですら大部分の市民が理解しているとはいいがたいのが現状である。このような市民を無作為に抽出し、2～3 日程度で「情報提供という教育」を行った程度では誤解や思い込みを解消するのは難しい。一方で、原子力の事業者側や推進派にも問題があり、原子力発電の実態や事故の詳細を隠蔽するといったアンフェアな態度が市民の不信感を醸成することになった。

本研究では、原子力発電などの巨大複合技術を論ずるための「討論型世論調査」を行うための方法論を模索するために、まず原子力発電などに関連する科学的リテラシーの教育法を考案する。また、試行的な「討論型世論調査」を行い、方法論の模索を行うとともに、どの程度の物理学や科学技術の知識があれば有効な討論を行うことが可能かを探る。本年度の共同研究では、沖縄県における自然放射線に関する基礎的な調査を行い、学校教育や市民教育につながる放射線学習教材の開発を行った。

2. 研究方法

簡易放射線測定器を用いて、沖縄県内の自然観察フィールドにおける岩石や土壌から放出される自然放射線量の測定を行った。なお、人工物は測定対象としていない。また、学習用教材ということを鑑み、基本的には駐車場等から容易に（危険性を伴わずに）アクセスできる場所を選定した。使用した測定器は「はかるくん」として文部科学省から無料貸与されている PA-1100Radi (HORIBA) である。また、一般に市販されている安価な（5000 円程度）測定器であるエアカウンター S（エステー）も併せて使用した。なお市販されている安価な簡易放射線測定機器（数万円以下）のほとんどが $0.05 \mu\text{Sv/h}$ 以下の放射線量を測定することができない。

3. 結果および考察

本年度は、主に沖縄本島内の露頭（主に露出している岩石）22ヶ所を対象とした測定を行った。図1に沖縄本島における岩石の放射線量率マップを示す。いずれも、調査地近辺でもっとも高い放射線量の値を取得している。

沖縄本島沖縄本島の地層中によく見られる石灰岩は放射線量が極めて低く、どのように測定しても放射線量は $0.05 \mu\text{Sv/h}$ 以下であり、ほぼバックグラウンドレベルであることが確認された。このため、PA-1100Radiを用いた測定では多少の変化がみられるものの、測定範囲が $0.05 \mu\text{Sv/h}$ 以上に限定されているエアカウンターSでは数値の変化が全く見られなかった。一方で、本島北部の恩納村や名護辺野古地区に分布する一部の露頭では $0.1 \mu\text{Sv/h}$ 以上の比較的高い放射線量が得られる露頭が数多くあり、特に名護市にある嘉陽小学校前の海岸では最大で $0.13 \mu\text{Sv/h}$ 程度の値が得られた。このような場所ではエアカウンターSでも容易に放射線量を計測することができた。市販されている安価な放射線測定器を学習教材として用いる際の最大の問題は、バックグラウンド量を測定できないことであり、一般市民や児童・生徒には正しく動作しているか否かすらも判断が難しいことである。本研究で見出した自然放射線量が大きな場所を利用すれば、このような安価な放射線測定器でも人工物に寄らず有意な測定を行うことができるので、放射線に対するリテラシー向上に役立てられると考えられる。特に、「はかるくん」の貸与事業が終了する平成26年度以降ではその意味は大きい。

[口頭発表リスト]

岩切宏友、“沖縄やんばる海水揚水発電所を活かした物理・エネルギー教育の研究・実践”、日本エネルギー環境教育学会第8回全国大会、2013年8月17日、島根大学

[論文発表リスト]

松田翔、“沖縄県における自然放射線を利用した学習教材の開発”、平成25年度琉球大学教育学部卒業論文

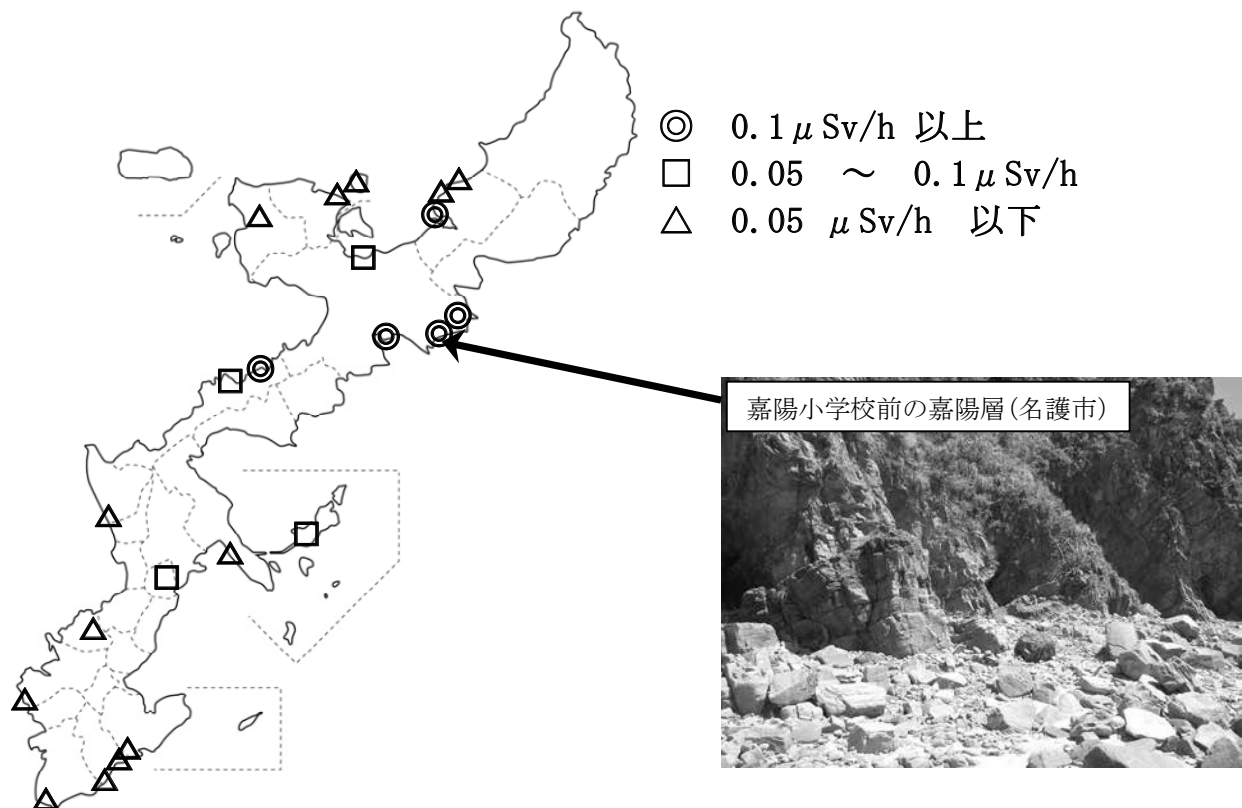


図1 沖縄本島および周辺離島における岩石線量測定マップ

異種機能性タンパク質精密集積技術の開発

相澤康則^{1,2}, 松川寛², 森井孝³

¹東京工業大学バイオ研究基盤支援総合センター、²生命理工学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

生体エネルギーを効率よく生産し、無駄なく活用する技術の開発は、エネルギー生命科学分野の大きな課題の1つである。そのためエネルギー生命科学分野は、自然界での生体エネルギー生産のしくみを理解し、それを一部模倣しながら、より人間社会での活用に適した生体エネルギー生産システムの開発に取り組んでいる。

光合成系でも知られているように、自然界の生体エネルギー生産システムは一般に、異なる機能を有するタンパク質の複合体によって構成されている。これらタンパク質因子はそれぞれ様々な単一化学反応を触媒するが、あるタンパク質因子から生産された物質（原子、電子、分子など）が、隣り合った別のタンパク質因子に基質として効率よく受け渡されるため、タンパク質複合体全体としては多段階化学反応を連続的に効率よく推し進めることが可能となっているのである。すなわち、自然界の生体エネルギー生産システムの高性能を支えているのは、異種機能性タンパク質の適切な3次元空間配置であるといえる。

そこで本共同研究は、異種タンパク質をナノスケールで正確に2次元配置するための技術開発を最終的な目標としている。タンパク質を配置させる分子基盤としてDNA折り紙を採用した。DNA折り紙を用いることで、好みの塩基配列をもつ複数のDNA二本鎖を、ナノメートル単位の厳密さで空間配置することができる。そこで、このDNA折り紙にタンパク質を空間配置するための橋渡し分子として、近年開発されたTALエフェクタータンパク質を本研究は採用することとした（図1）。TALエフェクタータンパク質は、34アミノ酸長のドメインがタンデムに連結した構造をもつタンパク質である。このTALドメインは4種類存在し、各々のドメインが4種類あるDNA塩基対の1つだけの特異的に認識することができるため、TALドメインの順番を変えることだけで、好みのDNA配列に特異的に結合するタンパク質を設計できると考えた。

そこで本年度、この可能性を検証した。まずは異なるDNA配列を特異的に認識する2種類のTALエフェクタータンパク質の設計を行った。これまでの予備実験から、TALエフェクタータンパク質は、



図1. TALタンパク質とDNAの結晶構造

そのドメイン構成によっては、その精製過程で凝集することが分かっていたため、DNA 折り紙集積を視野に入れた本研究では凝集する可能性の低い TAL エフェクタータンパク質を選別する必要があった。そこでこれまでに X 線結晶構造解析で 3 次元構造が公表されている 2 種類の TAL エフェクタータンパク質を用いることにした (Mak *et al*, *Science* 335, 716 (2012); Deng *et al*, *Science* 335, 720 (2012))。その理由は、これらタンパク質はその精製過程で高濃度に調製されたにもかかわらず、凝集せずに結晶化に至ったことが明らかであったからである。

しかし、これら 2 つの TAL エフェクタータンパク質が認識する DNA 配列の間には、部分的に同一の配列を含んでいたため、このまま DNA 折り紙上に集積させると交差結合起こしてしまう。そこで次に、一方の TAL エフェクタータンパク質 (Mak *et al* で使われたタンパク質) の認識配列を部分改変した (図 2)。この改変では、認識配列の長さ (12 塩基対) を揃えるために短くすると共に、部分的に似ている配列をなくす際に、認識配列に T を増やし、A が含まれないようにした。この理由は、TAL エフェクタータンパク質は T に対して最も高い安定性で結合する一方、A への結合の際には熱力学的安定性を得られないことが知られているからである。最終的に設計された 2 つの認識配列では、ATGC の頻出回数は比較的揃えられているため、2 つの TAL エフェクタータンパク質間で DNA 結合親和性を同程度にすることができた。

配列設計を完了させた後に、それぞれのタンパク質を発現するプラスミドを、広島大学山本卓研究室からご提供頂いたプロトコールに従って作成した。これらタンパク質の発現と精製は現在進行中であり、それが完了次第 DNA 折り紙への集積を行う予定である。

Deng <i>et al</i> (original)	TCCCTTTATCTCT	[A:1, T:7, G:0, C:5]
Mak <i>et al</i> (original)	TGCATCTCCCCCTACTGTACACCAC	
Mak <i>et al</i> (ver #1)	TGCATCTCCCCCT	[A:1, T:4, G:1, C:7]
Mak <i>et al</i> (ver #2)	TGCATGTTGCGCT	[A:1, T:5, G:3, C:4]

図 2. TAL エフェクタータンパク質認識配列の再設計。Deng らが用いた標的配列を基準に、Mak らが用いた標的配列を改変した。最終的に本研究で用いた配列は、Deng らの元配列と、Mak らの (ver#2) 配列である。

[本年度発表] 該当なし

顕微分光による高品質グラフェンおよび カーボンナノチューブの光・電子物性評価

趙思翰¹，北浦 良¹，宮内雄平²，鈴木祥司¹，毛利 真一郎²，宮田耕充¹，篠原久典¹，松田一成²

¹名古屋大学理学研究科
²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

太陽光エネルギーを含むエネルギーの高効率利用は、重要かつ危急の課題である。高効率エネルギー利用において鍵となる高性能エネルギー変換・蓄積デバイスの実現を目指して、ナノマテリアルの持つ高いポテンシャルを積極的に利用した研究が活発に展開されている。中でも、カーボンナノチューブ(CNT)およびグラフェンは、卓越したキャリア輸送特性と光学特性を持つため、少ないエネルギー消費で作動するトランジスタや、高効率な光電変換素子、発光デバイスへの応用が有望視されている。しかしながら、その構造（カイラリティ・長さ・構造欠陥、グラフェンではエッジ構造や幅）や基板との相互作用が、その光・電子物性へ与える影響については未だ理解の途上にあり、その特性を限界まで引き出すための指針を明確化するには至っていない。

CNT およびグラフェンを用いた光・電子デバイスの可能性を追求するためには、その本来の光・電子物性を構造と関連付けて理解したうえで、種々の要因が及ぼす効果を観測することが必要不可欠である。しかしながら、溶液中に孤立分散させた CNT を対象とする従来の光学特性評価では、分散プロセスで用いる超音波処理が CNT に構造欠陥を生成することに加え、分散に用いる界面活性剤や溶媒が大きな影響を及ぼすことがわかっている。また、グラフェンでは下地となる基板との相互作用やデバイスプロセスの際に用いるポリマーの付着などが、その物性に大きく影響する。そこで、当研究グループでは、独自に合成した単一の高品質架橋 CNT およびグラフェンを対象とした光物性研究に着手した。単一の架橋ナノチューブおよびグラフェンを対象とすることで、その本来の光物性を構造と直接関連付けることが可能となり、CNT やグラフェンを用いた光・電子デバイス実現のための礎となる知見を得ることができる。特に、本課題では二層 CNT (DWCNT) と単層グラフェンを主対象として研究を推進した。

2. 実験方法

貫通スリット間にフリースタANDINGな状態で孤立架橋した DWCNT およびグラフェンを対象に、電子顕微鏡(TEM)による構造解析およびレイリー散乱分光による電子構造と光学応答の評価を行った。具体的な手順は、以下に示す通りである。まず、フォトリソグラフィおよびウエットエッチングによって Si 基板に貫通スリットを作成した(図 1)。架橋 DWCNT の合成は、合成触媒である Fe/MgO (Fe 5.0 wt.%) をその貫通スリット付近に塗布し、エタノール気流下(85 sccm)にて 900 °C で 60 分間反応させることで行った。また、架橋グラフェンの作製は、別途合成したグラフェンを、ポリマーを用いない直接転写法を用いてスリット上へ転写することで行った。調整した試料は、TEM を用いてその構造を決定したのち、分光測定を行った。

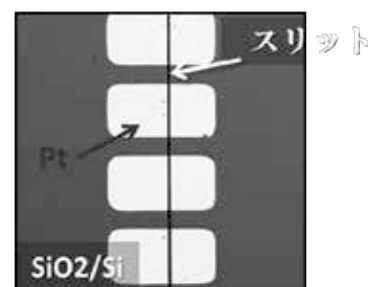


図 1. 作製した基板の光学顕微鏡写真

3. 結果と考察

3-1. DWCNT について

レイリー散乱分光を行うためには、長さが 30 μm 程度の架橋 DWCNT が必要である。このような長尺の架橋 DWCNT を収率良く合成するため、反応温度、触媒の調整条件を最適化すると同時に、CVD 合成中のガス流が層流となるようにした。これによって、1 枚の基板に平均して 10 本以上の DWCNT を安定して合成することが可能となった。合成した DWCNT のカイラリティを決定するため、個々の DWCNT から電子線回折像を測定した。図 2 に典型的な電子線回折像を示す。直径の太い DWCNT のカイラリティ決定は困難な場合が多いが、シミュレーションとの詳細な比較によって、内、外層ともにカイラリティをユニークにアサインすることに成功した(例では(26,25)@(42,18))。図 3 には、対応する DWCNT のレイリー散乱スペクトルを示した。レイリー散乱スペクトルで観測された 6 本のピークは、同定したカイラリティに基づいて、図 3 に示したように矛盾なく帰属することができた。

本研究において、これまでに 8 例の DWCNT について、そのカイラリティを決定するとともに、レイリー散乱スペクトルの測定を行った。本研究で明らかになったことの一つは、内層が半導体、外層が金属の DWCNT の場合、内層の光学遷移に最大で 200 meV 程度レッドシフトが見られることである。これまでに、周囲に誘電体が存在すると、クーロン力の誘電遮蔽が起これ、CNT の光学遷移エネルギーが ~ 50 meV 程度レッドシフトすることが指摘されている。本研究で観測された巨大なレッドシフトは、金属 CNT のフリーキャリアによる強い遮蔽効果に加えて、層間距離が短いという構造的な要因が存在することがわかった。構造的な要因の重要性は、これまで理論的に指摘されており、今回架橋した DWCNT を用いることで、初めて実験的に明らかにすることができた。

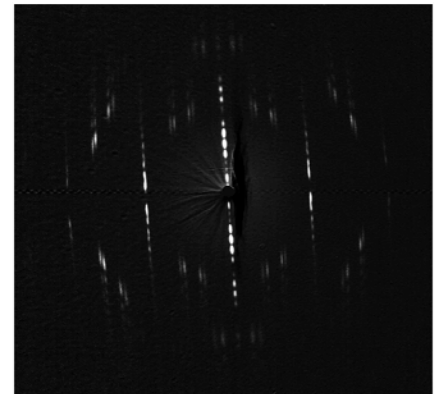


図 2. 架橋 DWCNT の電子線回折像

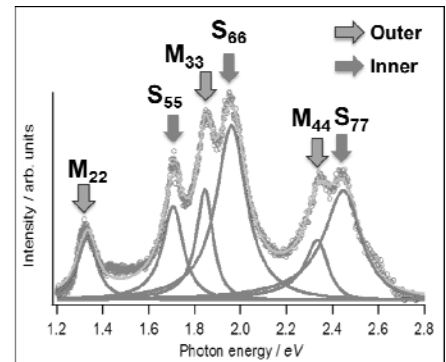


図 3. (26,25)@(42,18)のレイリー散乱スペクトル

3-2. グラフエンについて

ポリマーを使用しない直接転写法を利用することで、不純物の付着が少ない単層の架橋グラフエンを収率よく作製することに成功した。架橋したグラフエンのレイリー散乱スペクトルは、グラフエンの電子構造に対応したスペクトル形状となることが確認された。現在、グラフエンの幅と電子構造の相関を調べるため、架橋したグラフエンのエッチングによる細幅化を進めている。予備的な実験では、幅を 5 nm 程度まで狭くすることに成功し、微分コンダクタンスの測定からバンドギャップが生じたことが確認できている。これらの試料の分光学的評価を進めている。

4. 発表リスト

1. S. Zhao, et. al., Direct CVD Synthesis of Suspended Double-walled Carbon Nanotubes and Their Characterization by TEM and Optical Spectroscopy, NT13, 2013 年 6 月 24-28 日、Aalto Univ., ポスター
2. S. Zhao, et. al., 架橋された孤立カーボンナノチューブの高効率合成と構造および光学特性, 45th FNTG, 2013 年 8 月 5-7 日、大阪大学、ポスター

ナノ・マイクロ界面を制御した有機・無機ハイブリッド材料 の作製とスマート・電子デバイスの開発

山内 健^{1,2}, 為末真吾¹, 深見一弘³, 作花哲夫³

¹新潟大学工学部

²新潟大学超域研究機構

³京都大エネルギー理工学研究所

1. 緒言

本研究はシリコンマイクロピラー電極を利用して、電解重合法で導電性高分子膜を被覆することで、ナノ・マイクロ複合界面を形成したハイブリッド材料を作製して、新規なスマート電子デバイスを開発することを研究目的とした。具体的には開発された多孔質シリコンを鋳型に用いて、電気化学的手法でポリチオフェン誘導体などの導電性高分子をナノ・マイクロ孔に充填することで、ナノ・マイクロ複合界面を形成する。有機・無機ハイブリッド材料にナノ・マイクロ複合界面を創製できるため、従来にはない高効率な電荷移動が期待できる。この特性を利用して高性能スイッチング材料、ガスセンサなどのスマート電子デバイスの開発を検討した。本研究の特長は特殊大型リソグラフィ装置などを利用することなく、モノマー溶液を鋳型に充てんする簡便で低エネルギーコストな手法で環境低負荷な高性能電子デバイスが創製できる点である。期待される成果としては、ナノ・マイクロサイズの柔軟起の効果により高密度なハイブリッド界面を形成することができ、ポリチオフェン誘導体の特性に基づく、低温で高性能に温度を感知して電流値を制御する自己修復型ヒューズ（PTC素子）、アンモニアなど環境汚染物質を高感度で検知するガスセンサなどのスマート電子デバイスの開発が可能になる。

2. 実験

リソグラフィとエッチング処理により、シリコン表面に深さ 10 μm 、ピッチ間隔が 3, 5, 8 μm の配列孔を作製した。電解重合法はモノマーにピロール、エチレンジオキシチオフェンを 0.1 M、アニリンを 0.02 M、支持電解質に過塩素酸リチウム 0.1 M をそれぞれ溶解して反応溶媒とした。多孔質シリコンを作用電極とし、2 mA/cm^2 の定電流で導電性高分子を重合した。作製した複合体は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて断面観察を行った。電気的特性の評価として、-1 ~ +1 V の範囲で電圧を印加し電流電圧曲線を作成した。またクライオスタットを用いて約 300 K ~ 150 K まで冷却したときの抵抗値を測定した。さらに pH 応答測定は複合体を作用電極、参照電極を飽和カロメル電極とした 2 電極式で行い、試料溶液は pH 2~7 の範囲で全て緩衝液を使用した。pH 応答評価では、導電性高分子は薄膜状に重合した状態で測定を行った。

3. 結果および考察

複合材料の複合界面を SEM により観察することで、導電性高分子の充填過程を評価した。多孔質シリコン基板を電極にして、導電性高分子をするとポリピロール、ポリアニリン、ポリエチレンジオキシチオフェンなど様々な導電性高分子が、シリコンの孔壁から等方的に重合して、多孔質シリコン内に充填されることがわかった。(Figure 1)。さらに時間経過とともに壁面から重合が開始し、時間経過とともに底部から充填されることが明らかとなった。

作製した試料の電気特性を評価したところ、導電性高分子/多孔質シリコンでは逆バイアスで逆電流が生じるダイオード特性を有していた。特にポリピロール/多孔質シリコンは、平板シリコンと複合化した場合に比べ、導電率が約 8 倍も高い値となった。さらにポリピロール/平板シリコンは温度低下とともに抵抗が大きくなったが、ポリピロール/多孔質シリコンは約 185 K 付近で抵抗値が急激に大きくなる NTC 特性を示した。

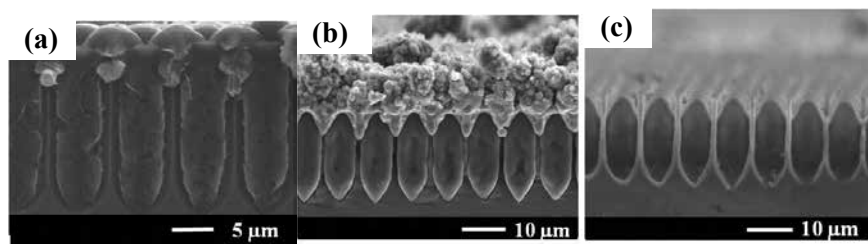


Figure 1 Cross sectional observation of conducting polymer Si composite material by SEM (a)polypyrrole/porous Si, (b) poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/porous Si, and, (c) polyaniline/porous Si (8 μm pitch porous silicon)

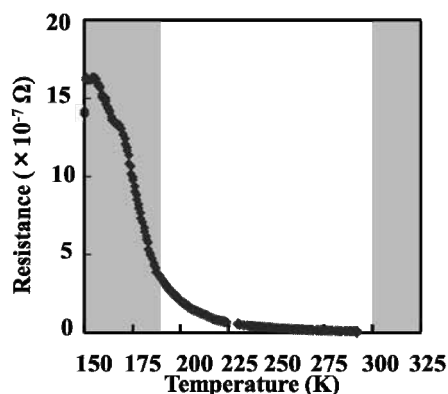


Figure 2 Negative temperature coefficient of polypyrrole/porous Si composite material (8 μm pitch porous silicon)

また、ポリアニリンはプロトン応答性があるため、ポリアニリン複合膜の pH センサへの応用を検討した。ポリアニリン/多孔質シリコン膜の pH 変化に伴う電流応答性は、平板シリコンの複合膜よりも約 1.6 倍向上しており、優れたセンシング特性を示した。pH の増減はプロトンの増減に起因しており、プロトンと PANI 中のアミノ基の親和性により電位が変化することから、PANI/多孔質シリコンの界面構造を制御することで、表面積が増大し、応答特性が向上したと考えられる。

4. 結論

本研究では、多孔質シリコン孔内に導電性高分子を充填した複合体を作製し、電気的特性として複合体の電流電圧曲線、低温下での抵抗測定、及び pH 応答性の評価から複合体の界面構造が及ぼす影響について検討した。その結果、以下の知見を得ることができた。

1. 電子顕微鏡による断面観察から、導電性高分子はシリコンの孔壁から等方的に重合していき、多孔質シリコン内に充填される様子が明らかとなり、導電性高分子のマイクロ孔への充填過程がわかった。
2. 作製した導電性高分子/多孔質シリコン材料の電気特性をしたところ、平板シリコンとの複合体と比較して、導電性高分子/多孔質シリコンでは逆バイアスで逆電流が生じ、ダイオード特性を有していることがわかった。
3. 導電特性の温度依存性を評価したところ、ポリピロール/平板シリコンは温度低下に比例して抵抗が大きくなるが、ポリピロール/多孔質シリコンは約 185 K 付近で抵抗値が急激に大きくなる NTC 特性を示すことがわかった。
4. 複合体のセンサへの応用を検討したところ、ポリアニリン/多孔質シリコンの pH 変化に伴う電流応答性は、ポリアニリン/平板シリコンよりも約 1.6 倍向上しており、優れたセンシング特性を示すことがわかった。

コンピュータ断層撮影法を用いた三次元高温プラズマ中の振動現象の可視化に関する研究

大舘 暁¹, 山本 聡², 明 延鳳¹, 杜 暁第³, 岩間尚文⁴, 長崎百伸², 小林進二², 大島慎介²,
佐野史道², 水内 亨², 岡田浩之¹, 南 貴司²

¹核融合科学研究所 ヘリカル研究部

²京都大学 エネルギー理工学研究所

³総合研究大学院大学 物理科学研究科

⁴大同大学 情報学部

1. 目的

プラズマは数百万度を超えるような高エネルギー(高温)粒子の集合体である。電磁的な性質を有する流体であり、電場や磁場によって外部制御可能である一方、構成粒子相互の電磁力による自己組織化といった性質を本質的に有する高エネルギー物質の集合体である。この高温プラズマの振る舞いを理解し、効率良く制御・活用することで、エネルギー問題・環境問題解決のための基幹的なゼロエミッションエネルギー源やエネルギー媒体への応用が期待できる。そこで本研究ではプラズマの振る舞いを理解するために、三次元プラズマの可視化(イメージング)に関して、実験で得られ視線数や配置が限定的な線積分情報から適切に局所的な情報を得るためのコンピュータ断層撮影法(computer tomography: CT)の開発を目的としている。これまでの研究において、ペナルティ関数による正則法を用いた CT 法である最小 GCV(一般化交差検証法)を用いた Tikhonov-Phillips 正則化により、本研究のような悪条件下での高温プラズマの平衡(定常成分)を可視化できることをシミュレーションにより示すとともに、実際に高温プラズマ発生装置に設置した軟 X 線検出器からの実験結果に適用し、限定的ではあるもののプラズマの時間変化を再現するに至った。本年度は更に研究を進め、高温プラズマ中に発生しその閉じ込めに悪影響を及ぼす電磁流体波動の振動現象の可視化を目標とした。なお、本研究で得られた手法はプラズマのみならず他の移動を伴うエネルギー物質の構造解明にも応用可能である。

2. 研究手法と結果

本研究では京都大学エネルギー理工学研究所のヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置(Heliotron J)で生成される三次元高温プラズマを計測・解析対象とし、その振る舞いを可視化する手法の開発を行った。プラズマの振る舞いは電子の制動放射による真空紫外線領域から軟 X 線領域の電磁波の放射分布(ここでの CT は医療用 X 線 CT として一般的な吸収分布ではなく PET(ポジトロン放射断層撮影)に代表される放射分布が測定量となる)より判断でき、そのエネルギー領域(500eV~5keV)の光子を多チャンネル半導体(Si, PN 型)線形アレイより検出し、得られた線積分量をより適切に局所的な値へと逆変換する CT 法を三次元プラズマに対して開発を進めた。これまでの研究では、最適な CT 法の決定とそれを用いて実際にどのような検出器ならびに視線配置であればより正確に局所値が得られるかの検討を行った。その結果、CT 法として軸対称プラズマで良く用いられ計算時間の短い級数展開を用いる方法は難しく、ペナルティ関数を用いる方法が最適であること、そしてその中でも視線欠如に最も強く且つノイズに強い特性を有する Tikhonov-Phillips 正則化法が最適であることが解った。また、実際の検出器設置可能位置を考慮した上で、その配置、視線

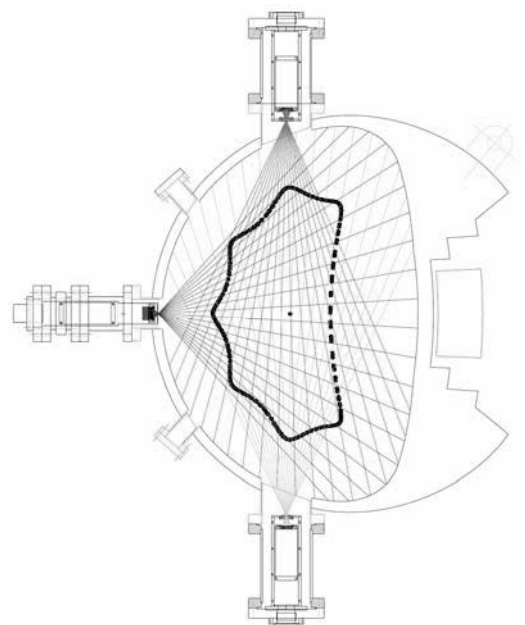


図 1. 実験系における軟 X 線検出器、視線配置ならびにプラズマ最外殻磁気面

の広がりなどを考慮して検出器が 5 個や 3 個、即ち視線数が 100 本や 60 本といった条件下での最適な検出器ならびに視線配置を求めることに成功した。今年度はプラズマ中の振動現象の解明が目的であるため、昨年度まで 2 アレイ(40ch)であった軟 X 線計測機器を 3 アレイ(60ch)に増強した。加えて、計測領域の視線欠如からプラズマの上下対称の再現が困難であったことへの対処ならびに再構成精度向上を目指し、既存視線の再設計も合わせて行った。図 1 が再設計した軟 X 線計測機器群の配置図である。この軟 X 線計測機器群は高温プラズマ実験装置 Heliotron J の直線部と呼ばれ、プラズマ断面形状が豆型を有する箇所をプラズマ閉じ込め領域全領域にわたって計測できる様に設計してある。この様な視線配置において CT 法により最適な局在値が得られるかを検討した。また、昨年度の 40ch 仕様の結果との像再構成エラーの比較を行った。

仮想的にプラズマ圧力分布を変えた際のファントムを計算し(図 2,3 の(a)の図)、Tikhonov-Philips 正則化法によって像が再構成できるかシミュレートした。図 2 がプラズマ圧力分布をパラボラ(1-s, s はトロイダル磁束)としたもの、図 3 が $1-s^4$ としパラボラ分布に比べ平坦化させたブロード分布である。一般に分布が平坦になればなるほど各視線の値が均一化され像再構成が難しくなる。図 2 ならびに 3 では GCV を用いて算出した最適 γ による再構成画像をそれぞれ(b)としてある。パラボラ分布では磁気軸を精度良く再現していることがわかる、一方、プラズマ周辺部では像の平滑化が起こり、再現性が低い結果となった。再構成エラーは 4%であり 40ch の結果 6%から若干の改善を得た。ただし、特にプラズマ周辺部での再現性の低さとエラー値の低さから現在のエラー評価法の再考が必要であるかもしれない。一方、ブロード分布では設計通りプラズマの上下対称性が再現出来た。また、ブロード分布では放射勾配がプラズマ周辺部で大きくなるため、ピーク分布に比べプラズマ断面形状の再現性が高くなっていることがわかる。ただし、エラーは 28%であり、40ch の場合と同等な結果を得た。このように視線数を増やすことで以前とエラーを同等もしくは減少させる結果が得られた。また、視線の再配置ではプラズマ全領域を見られるようにしたが、場合によってはプラズマ中心領域に視線を集中させ、プラズマ中心部の像再構成精度を上げる必要があるであろう。現状では MHD 平衡の再構成の結果しか得られていないが、今後 MHD 不安定性の再構成を行う。

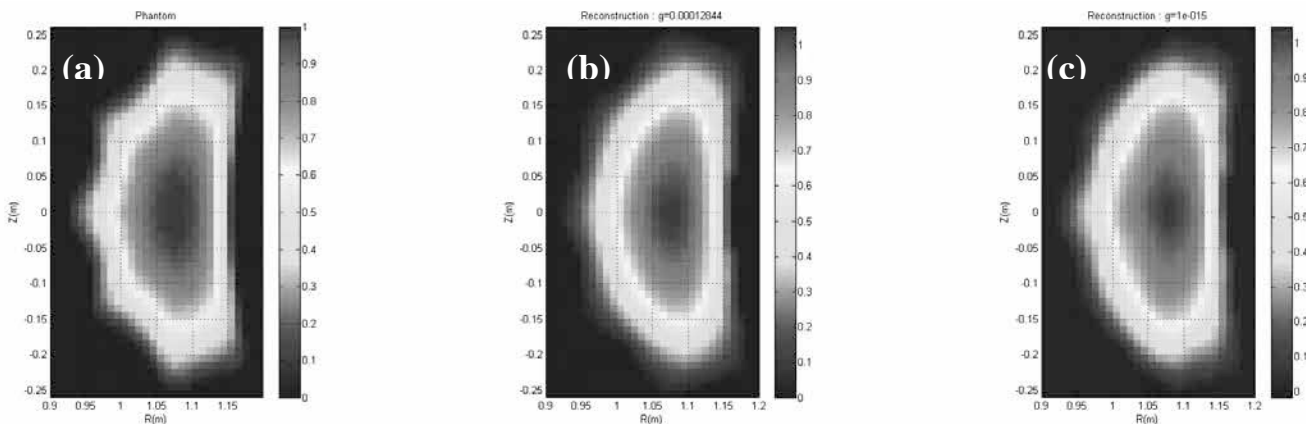


図 2. パラボラ分布を持つ軟 X 線放射分布の画像(a)ファントム画像,(b)最適な γ での像再構成画像ならびに(c) $\gamma=1e-15$ での像再構成画像

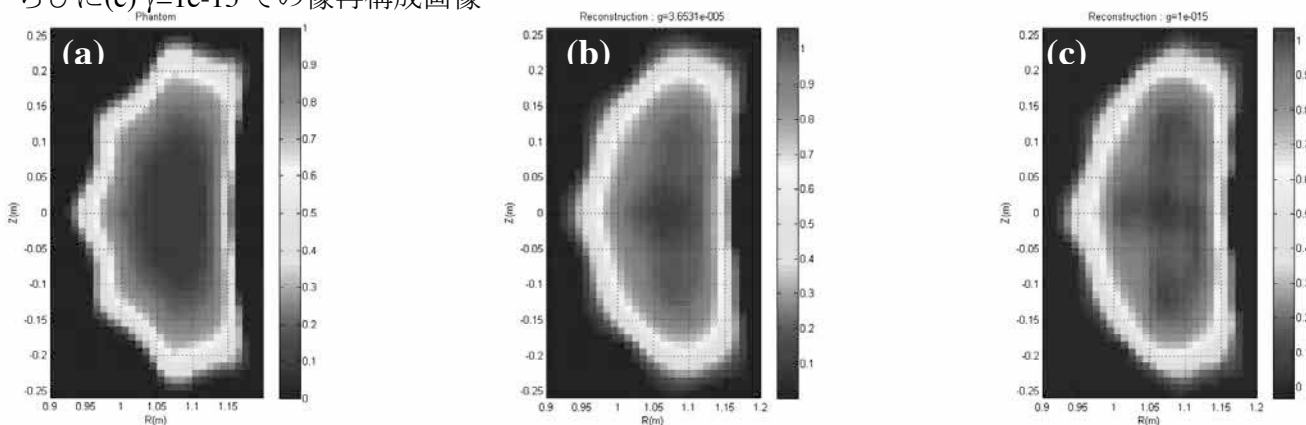


図 3. ブロード分布を持つ軟 X 線放射分布の画像(a)ファントム画像,(b)最適な γ での像再構成画像ならびに(c) $\gamma=1e-15$ での像再構成画像

単一電子ビーム照射技術開発による微視的トラック構造研究

魚住裕介¹, 福留翔吾², 山田剛広², 和西航平², 橋口太郎², モハマドリズワン²,

松尾和輝³, 大垣英明⁴, 紀井俊輝⁴, 全 炳俊⁴

¹九州大学大学院工学研究院

²九州大学大学院工学府

³九州大学工学部

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

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

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

2. 方法

本研究では、エネルギー複合機構研究センター・自由電子レーザー発生用電子加速器 KU-FEL を用いて実験を行った。実験の体系は、図1に示している。電子は高周波電子銃で8.2 MeVまで加速した後加速管まで導く。10 MeV以上の電子を照射する場合は、加速管でさらに38 MeVまで加速し、単一電子取出しのため磁石によるデフォーカスと散乱体によるビーム強度減弱を行った。散乱体は図中A

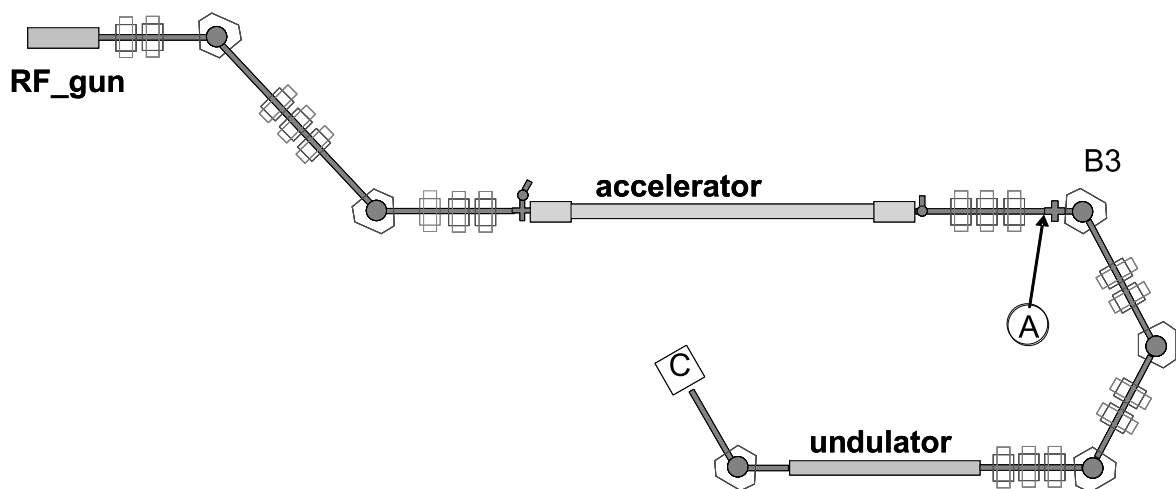


図1 実験装置

の位置に挿入した。散乱体は厚さ 0.5 mm の Si ウエハであり、片面にアルミ蒸着が施されていることから、ビーム計測用 OTR スクリーンとしても使用可能である。B3 電磁石の前後にはコリメータを置いて、ビームをカットした。今年度は初めての試みとして、電子エネルギー 7 MeV 以下の取り出しを行った。電子銃で 8.2 MeV まで加速されているので、加速管での RF の位相をずらして減速させた。B3 以降の電磁石の設定により、電子を選択的に C の位置まで導いた。実験において取出しに成功した電子のエネルギーは、4MeV から 38MeV までの 10 点であった。C の位置には PWO シンチレータに光電子増倍管を取付けた検出器を置いて、電子エネルギーの計測を行った。PWO シンチレータは大きさ 40×40×50 mm で、光電子増倍管からの信号はオシロスコープで読み取った。

3. 結果とまとめ

電子エネルギーと PWO シンチレータ出力波高の結果を図 2 に示している。これは、シンチレータ出力をオシロスコープで観測した結果を解析したものである。電子線に対する波形は、ビームのマクロ構造全体の中で大きな電子ノイズの後、変動するベースライン上に中性子線、X 線の信号と共に見られた。PWO シンチレータの応答が極めて早いため、ビームのマクロバンチ中の複数の信号が無干渉に観測することが出来た。測定した 4MeV から 38MeV までのエネルギー範囲で良い直線性を見ることが出来る。図 3 は PWO シンチレータ波形における減衰時間の電子エネルギー依存性を示したものである。無機シンチレータ出力の減衰時間は、電離密度の大きなイオンに対してエネルギー依存性を示すが、電子に対しては一定と考えられている。測定したエネルギー範囲でほぼ一定の減衰時間が得られた。 ^{60}Co 標準線源に対する結果とも一致したが、4MeV の結果のみ大きい値を示している。

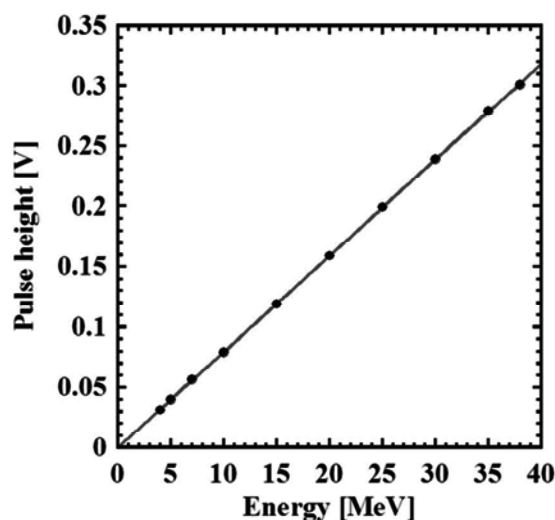


図 2 波高値の電子エネルギー依存性

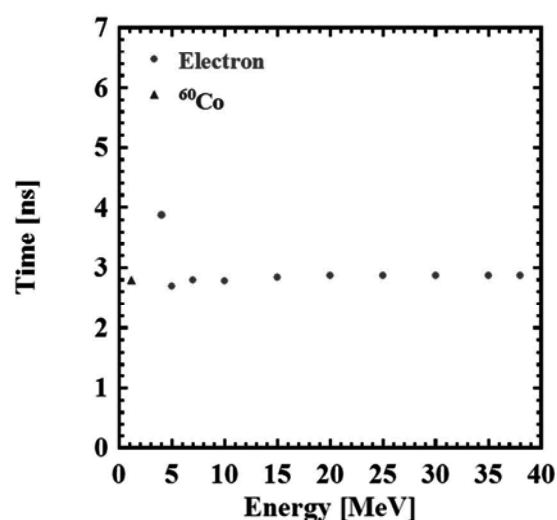


図 3 減衰時間 τ_1 の電子エネルギー依存性

[発表リスト]

なし

重水素チャージされたタングステンの 重水素トラップサイトの検出

佐藤紘一¹, 徐虬¹, 木村晃彦², 笠田竜太², 近藤創介², 橋富興宣², 大村高正²

¹ 京都大学原子炉実験所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言及び研究の目的

二酸化炭素排出を抑えることができるエネルギー源として核融合炉は大変有望である。その核融合炉のプラズマ対向材料には高 Z 材であるタングステンが用いられることが検討され、最近では最も可能性が高い材料として多くの研究者により特性が調べられている。タングステンの利点は、スパッタ率が低い、水素蓄積が少ない、融点が高い、の 3 点である。これらはよく用いられてきた炭素の弱点を克服しているが、タングstenは再結晶化が進むと結晶粒界の脆化が深刻な問題となる。他に、工業的にも一般的に使われる材料ではないことから、材料特性の理解が不十分であり信頼性に欠ける点も問題である。これらの弱点は個々の研究者がデータを溜めて、克服していくしかない。

本研究では、タングステンの材料特性の中で、空孔型欠陥と重水素の相互作用に注目した。昨年度までに、単空孔、転位、ボイドからの重水素の解離エネルギーを調べ、鉄イオン照射したタングsten試料の重水素のトラッピングサイトを同定した。今年度はイオン照射した材料を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、より正確に昨年度までに得たトラッピングサイトが正しいことを確認した。

2. 実験方法

(株) アライドマテリアル製の純度 99.95% のタングstenを用いた。試料サイズは鉄イオン照射したものは $10 \times 10 \times 0.2 \text{ mm}$ であった。1773 K、1 時間の条件で焼鈍を行い、できる限り加工によって導入された欠陥を取り除いた。また、転位のみを導入した試料を作製する目的で 1273K で 5 時間焼鈍した試料も作った。その後、重水素イオン照射と鉄イオン照射により、欠陥を導入した。重水素イオン照射も京都大学原子炉実験所の低エネルギーイオン加速器を、鉄イオン照射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。重水素イオン照射は 5keV の D_2^+ イオンを $1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ (損傷ピーク位置で 20dpa) まで照射した。照射温度は室温と 673K であった。鉄イオン照射は 6.4MeV の Fe^{3+} イオンを $2.3 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ (損傷ピーク位置で 8.4 dpa) まで照射した。照射温度は 573K であった。損傷量の計算には弾き出ししきいエネルギーとして 42eV を用いた。673K で重水素イオン照射した試料と鉄イオン照射した試料には、京都大学原子炉実験所の低エネルギーイオン加速器を用いて、重水素を注入した。加速エネルギーは弾き出し損傷が起きない 1keV であった。それぞれの処理の後に TEM 観察と昇温脱離ガス分析 (TDS) 測定を行い、内部組織とタングstenからの重水素の脱離挙動を調べた。また、熱処理後には陽電子消滅分光法も用いて内部組織を調べた。

3. 結果と考察

図 1-3 に受入材、1773K、1 時間焼鈍した材料 (焼鈍材)、1273K、5 時間焼鈍した材料の TEM 写真を示す。また、表 1 にそれぞれの陽電子消滅寿命測定の結果を示す。受入材には転位が存在していることが、TEM 観察から分かり、陽電子消滅からは原子空孔集合体が形成していることが分かる。1773K で 1 時間焼鈍すると、転位はほとんど消滅し、陽電子消滅からも空孔型欠陥が検出されなかった。1273K で 5 時間焼鈍した材料には TEM 観察から転位が存在していることが分かる。陽電子消滅寿命測定から 400ps の長い寿命値が得られなかったため、熱処理により空孔集合体が消滅したことが分かる。また、図 4 と 5 に焼鈍材に室温と 673K で重水素を照射した試料の電子顕微鏡観察の結果を示す。673K で照射した試料では室温照射の試料に比べて転位ループが成長し、濃度が減少していることが分かる。また、673K では原子空孔が移動することができるため、照射によって導入された原子空孔は集合体を形

成していると考えられる。図 6 に各試料の TDS スペクトルを示す。昨年度までの研究で、それぞれの TDS スペクトルをピーク分離し、450 K、560 K、640 K、840 K 付近に表れるピークをそれぞれ表面、原子空孔、転位、ボイドからの重水素放出であると考えた。1273 K で 5 時間焼鈍した試料にはほぼ転位しか存在していないと考えられ、得られた TDS スペクトルも 480 K と 640 K 付近に二つのピークが見られたことから、前年度までの 640 K のピークが転位からの重水素の脱離であることが正しいと示すことができた。室温での重水素照射材では単空孔が高濃度に存在しており、そこへの重水素のトラップが転位ループへのトラップを上回った。673 K での重水素照射では、空孔集合体の濃度も転位ループの濃度も室温照射に比べて減少し、転位ループへの重水素トラップが上回った。室温と 673 K で TDS スペクトルが異なる理由は、欠陥濃度と各欠陥の重水素のトラップ強さの違いにあると考えられるが、正確に欠陥濃度を得ることができなければ、どちらが大きく効いているのかをはっきりと示すことはできない。この点を調べるには空孔集合体と転位のサイズや濃度が異なる試料を作製し、TDS 実験を行っていく必要がある。また、鉄イオン照射した材料の TEM 観察についても今後の行う予定である。

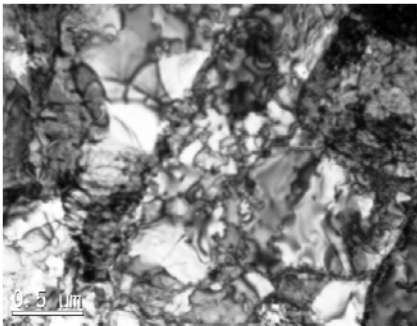


図 1 受入材の TEM 像

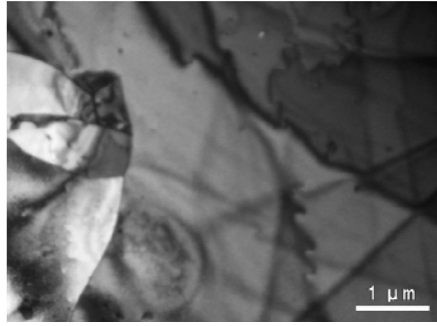


図 2 1773K、1h 焼鈍した材料の TEM 像

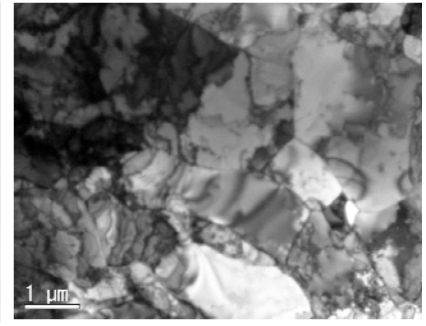


図 3 1273K、5h 焼鈍した材料の TEM 像

表 1 受入材、1773K、1h 焼鈍した材料、1273K、5h 焼鈍した材料の陽電子消滅寿命

annealing condition	mean lifetime τ_m [ps]	short lifetime τ_1		long lifetime τ_2	
		Lifetime [ps]	Intensity [%]	Lifetime [ps]	Intensity [%]
as-received	175±1	163±1	94±1	400±1	6±1
1273K, 5h	148±1	19±8	6±1	149±1	94±1
1773K, 1h	109±1	-	-	-	-

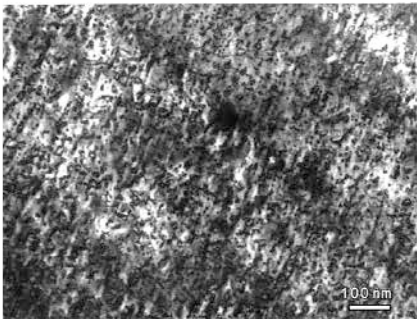


図 4 焼鈍材に 5 keV、室温で重水素を照射した試料の TEM 像

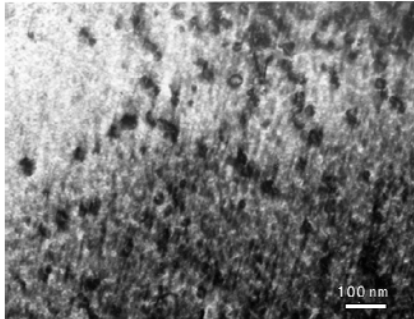


図 5 焼鈍材に 5 keV、673K で重水素を照射した試料の TEM 像

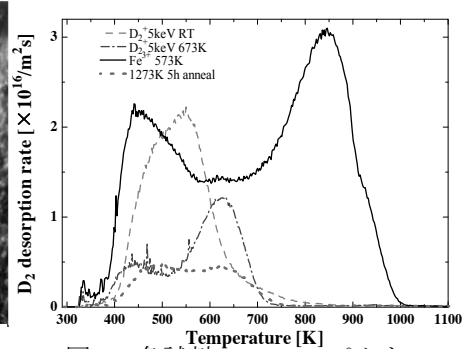


図 6 各試料の TDS スペクトル

顕微分光による単一カーボンナノチューブの光学特性解明

宮田耕充¹, ボアネルゲス テンディール², 犬飼恵理², 森勝平¹, 井上凌介¹, 林宏恩², 宮浦健志²

篠原久典², 宮内雄平³, 毛利 真一郎³, 松田一成³

¹首都大学東京理工学研究科

²名古屋大学理学研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

現在、太陽光エネルギーを含むエネルギーの高効率利用のために、高いポテンシャルを有する種々のナノマテリアルを積極的にエネルギー変換・蓄積デバイスへと利用することが検討されている。特に、カーボンナノチューブ(CNT)は、卓越した電子輸送特性と光学特性により、少ないエネルギー消費で作動するトランジスタや、高効率な光電変換素子、発光デバイスをはじめとする様々な光・エレクトロニクス応用が期待されている物質である。しかしながら、その構造(カイラリティ・長さ・構造欠陥)、ドーピングや支持基板の界面が、その光・電子物性へ与える影響については未だ理解の途上にあり、その特性を十分に引き出すに至っていない。

一般に、ナノチューブの光学特性を評価する際には、溶液中に孤立分散させたナノチューブが試料として用いられることが多い。この場合、分散プロセスで用いる超音波処理によって CNT を切断し、その長さが、本来の数マイクロメートルから数百ナノメートル程度と短くなってしまうことが問題となっている。このため、ナノチューブ本来の光学特性を観測するためには、その長さの異なる混合物の中から、長尺構造を維持している CNT を抽出することが、有効なアプローチとなる。近年、分散やサイズ排除クロマトグラフィーなど分離技術の向上により、従来は平均長が数マイクロメートル程度の試料が可能になってきている。このような CNT 試料を迅速に評価するために、従来の原子間力顕微鏡(AFM)では時間がかかり、簡便な評価が必要とされてきた。そこで当研究グループでは、ゲルろ過によるサイズ排除効果を持いて CNT の長さ分離を行い、単一 CNT の発光イメージングによる分離試料の長さ分布計測を行った。

2. 実験方法

ゲルろ過による CNT の長さ分離と、蛍光顕微鏡を用いた単一 CNT の直接観察を行った。具体的な手順は、以下に示す通りである。実験では、気相成長法(CVD 法)の一種である HiPco 法によって合成された市販の CNT 試料を初期試料として利用した。この試料に対し、1%のコール酸ナトリウムもしくはデオキシコール酸ナトリウム水溶液中で超音波を室温で1時間ほど照射した。得られた分散液から、超遠心分離処理によって孤立していない束状の CNT を沈殿させ、上澄み液のみを回収した。この上澄み液 1mL 程度を、セファクリルゲル充填したカラムに通しゲルろ過を行った。試料と同様の界面活性剤溶液を溶出液として用い、ゲルを通した溶液を分画することで、CNT の長さ分離を行った。

発光イメージングのために、冷却 CCD 検出器および 100 倍の対物レンズを備える倒立型の顕微鏡で CNT の観察を行った。観察用の試料は、上記の CNT 分散液を希釈し、100 μ L 程度を 2 枚のカバーガラスで挟むことで作製した。励起光源として、650nm の半導体レーザーを利用し、ロングパスフィルターを用いることで反射光を除去し、蛍光像のみを画像として記録した。

3. 結果と考察

図1に長さ分離を行ったCNT試料の代表的な発光イメージと長さ分布ヒストグラムを示す。図1a,bでは、長さ1~4 μm 程度のライン状の明るい像が確認される。この形状より、個々の像が単一のナノチューブの蛍光イメージに対応すると考えられる。明るい箇所の長さを計測したところ、図1cのようなヒストグラムが得られた。得られた分布では、ナノチューブの平均長さが2 μm 程度であり、AFMでの計測結果（平均長1.3 μm ）と大きな矛盾はない。発光イメージングでは、長さ1 μm 以下の短いナノチューブほど発光強度が低下するため、カウント数の減少に繋がり平均長が若干増加している可能性がある。換言すれば、蛍光イメージングは、1 μm 以上の長尺ナノチューブについて適した評価法ともいえる。

測定時間については、通常のAFMの場合、分解能にも依存するが100 μm^2 程度の領域の観察に少なくとも10分程度の時間を必要とする。図1a,bのような蛍光像では、1000 μm^2 程度の領域を1秒以内に取得可能であり、その効率の差は単純換算で数千倍以上となる。一方で、今回使用したCCD検出器では蛍光波長で1000nm程度が検出限界であり、それよりも長波長の近赤外発光の像の取得は困難である。このため、今回の実験では直径が比較的細い(平均直径1nm程度)のナノチューブ試料を利用した。上記のように、試料に要求される長さや直径などの制約が存在するが、効率という観点からは蛍光イメージングはAFMと比較して突出している。今後、ナノチューブの結晶性(長さ)が改善されるにつれ、簡便な評価法の一つとして基礎・応用研究において今回の知見が活かされることを期待している。

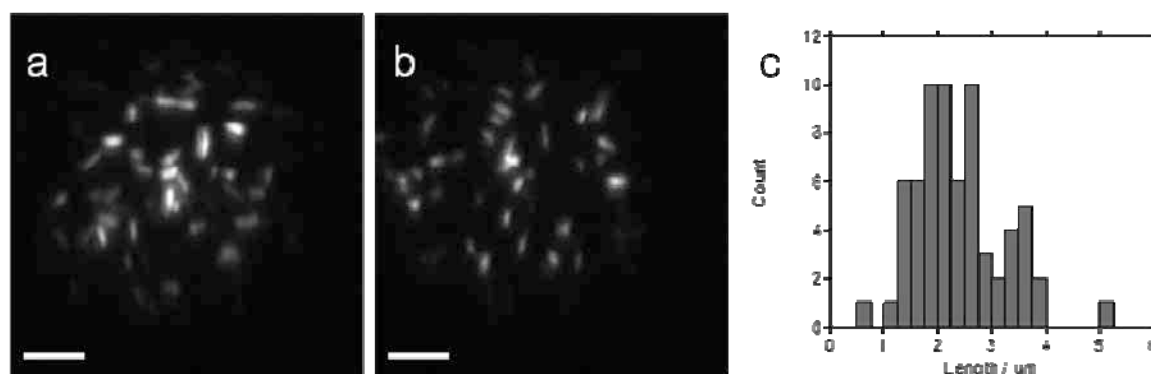


図1 代表的な長さ分離CNT試料の(a,b)発光イメージと(c)長さ分布ヒストグラム。スケールバーは10 μm 。

4. 発表リスト

[口頭発表リスト]

Boanerges Thendie, Yasumitsu Miyata, Ryo Kitaura, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, and Hisanori Shinohara, “Rapid separation of micrometer-long and high-purity semiconducting carbon nanotubes by gel filtration“, 第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェンシンポジウム、2014年3月3-5日、東京大学、ポスター

[論文発表リスト]

Boanerges Thendie, Yasumitsu Miyata, Ryo Kitaura, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, and Hisanori Shinohara, “Rapid Single-Stage Separation of Micrometer-Long and High-Purity Semiconducting Carbon Nanotubes by Gel Filtration“, Appl. Phys. Express, Vol.6, 065101, 2013年5月27日、発行済

高温プラズマでの乱流計測のための 多チャンネル分光計測システムの開発

藤澤彰英¹, 大島慎介², 永島芳彦¹, 佐々木 真¹, 長崎百伸², 小林伸二², 山本 聡²

¹九州大学・応用力学研究所

²京都大学・エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

近年、プラズマ中の乱流や種々の構造を解明を目的として、プローブ・ECE・反射計測などを用いた多点計測による可視化法が急速に展開している。これによって、プラズマ内部揺動の時空間構造が実験的に解明されつつあり、プラズマ乱流物理の理解は飛躍的に進展している。本研究では、トモグラフィー法に基礎を置くプラズマ全域にわたる空間分解能の極めて高い、多波長(X線、紫外光、可視光)超多点観測による構造可視化を実現し、これによってプラズマ乱流におけるマルチスケール相互作用を直接観測する計測法の実現を目指している。これまで、X線及び紫外線観測器の共通部分である可視光観測器の試作品(2次元、45ch)を開発し、九州大学の直線型装置 PANTA において試験的に運用してきたが、より高温・高密度プラズマを生成することが可能な京都大学エネルギー理工学研究所が有する高温プラズマ生成装置において多チャンネル分光計測システムの開発を進める。高温高密度プラズマでは、より強い信号強度が得られることが期待され、乱流計測のための基礎項目(S/N比、対雑音性能など)の評価や、Time Delay Estimate(TDE)法によるプラズマ流速測定の原理検証などが可能である。本研究によって、将来的に新しいプラズマ乱流可視化手法の確立と、プラズマ乱流物理の新たな展開がもたらされることが期待される。H25年度においては、試験的に紫外光の光学フィルターを用いた9ch計測器の設計、製作、設置を行い、実際に計測を試みた。

2. 多チャンネル分光計測システムの試験計測器の構築

多波長超多点検出システムは、可視、紫外、X線等、プラズマからの発光領域に対応した波長の異なる光を検出することで、対応するプラズマ領域の揺らぎや構造変化を捉えることが出来る。図1に試験的に構築した計測システムの概要を示す。

真空容器内部に位置する検出器要素は、コリメータ、紫外フィルタ、そしてフランジに埋め込まれた蛍光ガラスである。まず、プラズマからの発光をコリメータを通じて検出することで観測方向・領域を制約する。このコリメータは、2mmφx100mmの金属パイプである。コリメータの後ろには、可視光、或いは紫外光のフィルタがフランジとコリ

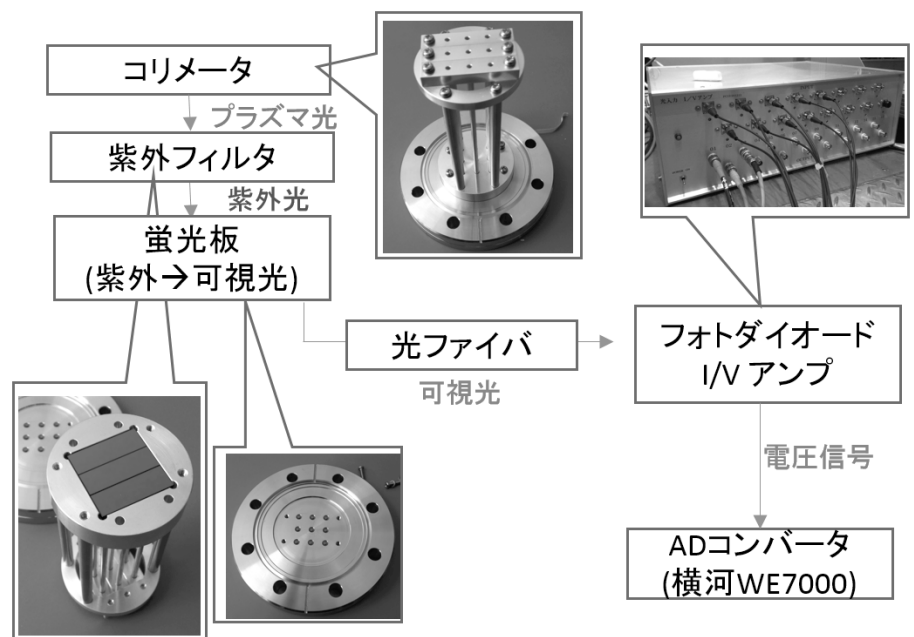


図1、多チャンネル分光計測システムの構成

メータとの間に挿入され、必要とする発光の波長の光のみを取り出す。今回は紫外光フィルタを選択している。将来的には、ガラスやファイバーに蒸着された CsI を用いる事で X 線を可視光に変換して伝送する事も想定している。紫外光は、真空フランジに埋め込まれた蛍光ガラスを用いて紫外から可視光へと変換する。蛍光ガラスは住田光学ガラス製のルミラスーG9 を用いた。ICF 114 フランジを貫通する 3x3 の 9 点の蛍光ガラスが取り付けられており、変換された可視光は光ファイバによって伝送の後、本体装置から十分離れた場所で電気信号変換を行う。このため、本体装置自身、あるいは周辺の様々

な加熱機器や計測器に起因する電磁氣的ノイズへの耐性も優れている。この計測器によって実際に紫外光を可視に変換し伝送する事が可能であることは、RELAX 装置で既に確認されている。一方、QUEST 装置では CsI を使ったシンチレータを図 1 のシステムのフィルタの代わりに挿入する事で、フォトマルチプライアーを用いて X 線を検知する事に成功している。但し、紫外光に関しては、発光強度が得られていない。

計測器の実際の設置状況を図 2 に示す。設置ポートは高温プラズマ生成装置の上面図において #11.5 と呼ばれているセクションであり、ポロイダル断面において斜め下方向からプラズマを見込んでいる。計測器はゲートバルブを介して高温プラズマ生成装置に取り付けており、実験の状況に応じて真空解放、およびフィルタの交換などが容易となっている。

実際の実験において計測器の試験を行った。ファイバによる光信号伝送の狙い通り、本体の通電、あるいは加熱機器などのノイズも混入しないことを確認し、本システム構成の有効性を確認できた。また、実際のプラズマ放電時にデータ取得を試みたが、現在のところ明確な信号は得られていない。現在の構成では、十分な光量が得られていない可能性があり、今後はフィルタの変更、コリメータ径の変更、蛍光ガラスのサイズ変更など、信号強度を増加させるための変更を進める予定である。また、異なるフィルタを同時に用いて、異なる波長域の光を同時計測することを目指す。

[発表リスト]

A.Fujisawa et al., “Development of Multi Channel Spectroscopy System for Turbulence Measurement in High Temperature Plasmas, 30 Sep.- 2.Oct.2013, The 4th International Symposium of Advanced Energy Science, Uji, Kyoto, poster presentation

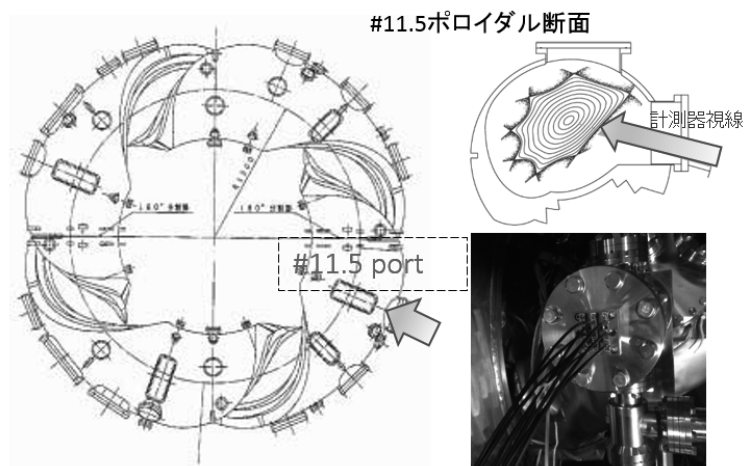


図 2、高温プラズマ生成装置における計測器の上面図における取付位置、ポロイダル断面における視線、取り付けた計測器の写真。

ヘリオトロンJに於ける周辺計測と高周波加熱の研究 III

上原和也^{1,3}, 定本嘉郎², 川島寿人³, 大島真介⁴

¹宇宙航空研究開発機構, ²上越教育大学, ³日本原子力研究開発機構

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

京都大学のヘリオトロンJは定常運転を目指すヘリカル装置で核融合科学研究所のLHDと共に世界でも有数の実験装置である。最近、ヘリカル装置として低磁場ながら、ガス供給制御によるプラズマ領域の拡大によりNBI/ECH加熱を併用して平均密度 $4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ で、蓄積エネルギー 4.5 kJ が得られていて、世界的にも重要なマシンとして知られている。このようなプラズマでの周辺プラズマの挙動は重要なプラズマパラメーターである。前年度までにヘリオトロンJにイオン温度測定用プローブである非対称型ダブルプローブ (Asymmetric Double Probe for Heliotron J, ADP-HJ) を取り付け、予備的な測定を行ってきた。ADP-HJでは電極列は磁力線方向に置かれる必要があるが、設置ポートの

関係で電極列は磁力線と $10 \sim 20$ 度の角度をなしていた。そのため、正確なイオン温度の評価はできなかった¹⁾。今年度は、新しいタイプの作動型ダブルプローブ (Differential Double Probe for Heliotron J, DDP-HJ) を磁力線がなるべく平行位置を確保できそうな、 $\phi 14.5$ の垂直ポートへの挿入の設計的検討を行った。

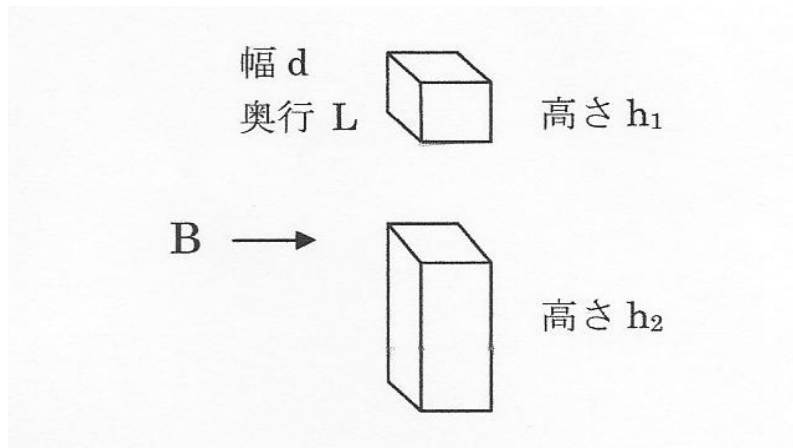


図1 作動ダブルプローブ(DDP-HJ)。

2. ヘリオトロンJにおける周辺イオン温度測定用作動ダブルプローブの設計

DDP-HJはADP-HJと同じように長短2種類の電極をもつ単純なダブルプローブで、プローブ列が磁場に平行の状態ではイオン温度が測定できる。通常のダブルプローブでは、電極の長さは同じであるが、これが違えばイオン飽和電流が非対称になり、この比の値からイオン温度 T_i が精密に測定できる。イオンラーモア半径 r_{Li} がプローブの径 a に比べて大きい場合には、長さ方向に入ってくるイオンが多くなり、イオン飽和電流に差が出てくる。これが T_i が測定できる条件である。ヘリオトロンJでは、磁場 B が、 $B=1.4 \sim 1.6 \text{ T}$ の場合 $T_i=40 \text{ eV} \sim 160 \text{ eV}$ がカバーできることがわかる。図1にDDP-HJの模式図を示す。DDP-HJで短いほうのプローブのイオン飽和電流を I_1 、長いほうのプローブのイオン飽和電流を I_2 と書くと、イオン温度 T_i は

$$J_0 dL(x) = \frac{h_1 I_2}{h_2} \frac{h_2 I_1}{h_1}$$

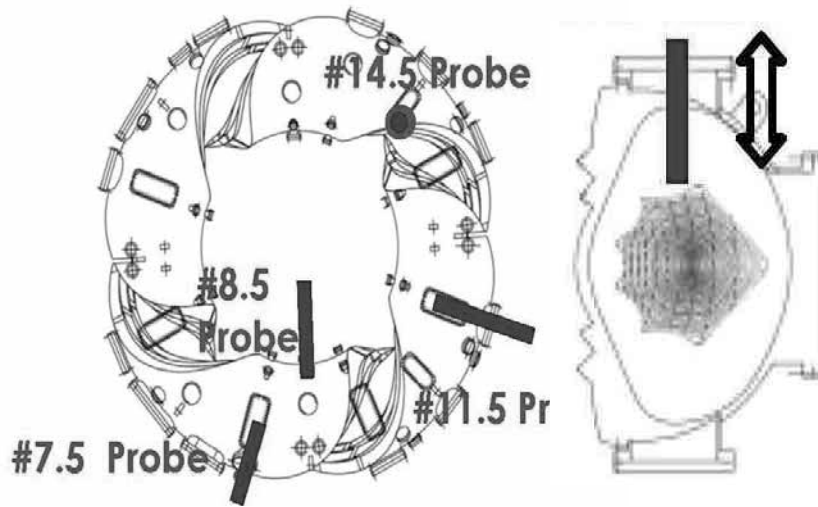


図2 ヘリオトロンJでのDDPの挿入予定ポート(#14.5)のトロイダル断面(左)とポロイダル断面(右)

で与えられる。ただし、 J_0 は磁場に垂直な電極の電流密度で

$$J_0 = n_e (kT_i / 2\pi M)^{1/2},$$

$\eta(x)$ は

$$\eta(x) = \{ [1 - \exp(-x^2)] + \operatorname{erfc}(x) \} / \pi^{1/2} x$$

で与えられる。 $x = \omega L / \pi v_i$
 $\omega = eB/M$, $v_i = (2kT_i/M)^{1/2}$, L はプローブの磁場方向の奥行き
 の長さ、 d は両電極の幅である^{2,3)}。
 J_0 が既知の時

$$(h_1 l_2 - h_2 l_1) / (h_2 - h_1)$$

の測定値から $\eta(x)$ が得られる。 J_0 が未知の時は l_2/l_1 の測定値から $\eta(x)$ が得られ、 x から T_i が得られる。

図2にDDP-HJを取り付け予定の#14.5ポートのトロイダル断面とポロイダル断面を示す。プローブ先端が磁力線となるべく平行位置を確保出来るようにする。

References

- 1) 上原和也、定本嘉郎、川島寿人、大島慎介、ヘリオトロンJに於ける周辺計測と高周波加熱の研究II, 京都大学エネルギー理工学研究所附属エネルギー複合機構研究センター共同研究成果報告書(平成24年度) p.166-167
- 2) H. Amemiya and K. Uehara, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 247, 2006
- 3) K. Uehara, K. Tsuzuki, H. Amemiya, Y. Nagashima, K. Hoshino and Y. Sadamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L630, 2006

第二部 活動実績

**京都大学エネルギー理工学研究所
ゼロエミッションエネルギー研究拠点
平成 25 年度 共同利用・共同研究
【活動実績】**

2013 年 5 月

5 月 9 日 第 1 回 共同利用・共同研究推進室会議

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所本館会議室（N-571E）

- 議題：
1. 平成 24 年度共同利用・共同研究推進室活動の総括
 2. 共同利用・共同研究拠点中間評価について
 3. 平成 25 年度共同利用・共同研究活動計画
 4. 平成 25 年度共同利用・共同研究推進室活動計画
 5. ZE ネットワーク活性化へ向けた取り組み
 6. 平成 26 年度概算要求の継続分の作成について
 7. その他

5 月 21 日 第 1 回 共同利用・共同研究計画委員会

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室（N-571E）

- 議題：
1. 共同利用・共同研究計画委員会の委員について
 2. 共同利用・共同研究計画委員会の委員長等選出について
 3. 平成 25 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動について
 4. 共同利用・共同研究中間評価について
 5. その他
ゼロエミッションエネルギーネットワークの活性化について
平成 26 年度概算要求について

5 月 22 日 第 1 回 共同利用運営委員会

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室（N-571E）

- 議題：
1. 運営委員会委員長等選出について
 2. 共同利用・共同研究計画委員会について
 3. 平成 25 年度ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動について
 4. 共同利用・共同研究中間評価について
 5. その他
ゼロエミッションエネルギーネットワークの活性化について
平成 26 年度概算要求について

2013 年 6 月

6 月 6 日 第 1 回 共同利用・共同研究計画委員会 議事録の配信

6 月 10 日 第 1 回 共同利用運営委員会 議事録の配信

6月20日 第1回 エネ研国際シンポジウム 所内会議

6月28日-30日 第14回 若手NMR研究会 共催

2013年7月

7月4日 第27回 光ナノサイエンス インフォーマルセミナー

場所： 京都大学 宇治キャンパス 本館 セミナー室1 (W-503E)

題目： Compact and high repetition rate Yb : fiber laser comb

講演者： Zhigang ZHANG (張 志剛) 北京大学

2013年8月

ゼロエミッションエネルギー研究拠点 国際シンポジウム開催案内

8月29日 京都大学 HP、エネルギー理工学研究所 HP、ZE 拠点 HP 掲載

8月29日 開催案内文書配信

8月30日 国際シンポジウム ポスター送付

2013年9月

9月20日 第28回 光ナノサイエンス インフォーマルセミナー

場所： 京都大学 宇治キャンパス 本館 セミナー室2 (M567E)

題目： Compact and high repetition rate Yb : fiber laser comb

講演者： Ilmo Sildos University of Tartu, Estonia

2013年10月

9月30日 - 10月2日 第4回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム

The 4th International Symposium of Advanced Energy Science

～ Principle of Zero-Emission Energy ～

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所

内容： 9/30 : 全体会議 (招待講演 6 件・一般講演 8 件)

10/1 : 全体会議 (招待講演 3 件・一般講演 2 件)

パラレルセミナーI

10/2 : パラレルセミナーII



参加者数： 総人数：218名 (所内：123名／所外：95名)

2013年11月

第4回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム プロシーディングス

11月7日 エネルギー理工学研究所 ZE 拠点 HP 掲載

11月29日 発送

- 11 月 30 日 第 2 回 共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
平成 26 年度共同利用・共同研究公募要領案作成
応募期限外臨時応募に対する審査方式案作成

2013 年 12 月

- 12 月 6 日 エネルギー理工学研究所拡大教授会にて
平成 26 年度共同利用・共同研究公募要領案承認
- 12 月 12 日 第 2 回 共同利用運営委員会（メール会議）
平成 26 年度共同利用・共同研究公募要領の審議・決定
応募期限外臨時応募に対する審査方式の審議
- 12 月 19 日 第 3 回 共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
研究費追加配分申請の審査と配分額の決定
- 12 月 25 日 第 4 回 共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
応募期限外臨時応募の申請に関する審査と配分額の原案作成

平成 26 年度共同利用・共同研究公募開始通知

- 12 月 17 日 エネルギー理工学研究所 HP・ZE 拠点 HP 掲載
12 月 19 日 通知文書メール配信
12 月 25 日 通知文書郵送

2014 年 1 月

- 1 月 6 日 京都大学 HP 掲載
- 1 月 10 日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査
- 1 月 28 日 ゼロエミッションエネルギー研究拠点 技術講習会（共催）
場所： 京都大学宇治キャンパス 本館 N-474
講師： 坂本 亨・七里元晴 株式会社 生体分子計測研究所
内容： 高速原子間力顕微鏡の取扱講習会
装置説明、トレーナによる実演、実サンプルでの操作説明、
実演測定
- 1 月 31 日 平成 26 年度共同利用・共同研究公募 締め切り

2014 年 2 月

- 共同利用・共同研究成果報告会開催通知
- 2 月 3 日 エネルギー理工学研究所 HP 掲載
2 月 7 日 成果報告会ポスターの発送
2 月 12 日 京都大学 HP 掲載

2月12日 成果報告会案内メール配信

2月7日～2月20日 各計画委員会委員による平成26年度共同研究公募申請書の採点

2月26日 第5回 共同利用・共同研究計画委員会

場所： 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室（N-571E）

- 議題：
1. 平成26年度共同利用・共同研究申請書の採否の原案作成
 2. 平成26年度共同利用・共同研究申請書の研究費・旅費の配分額の原案作成
 3. 平成25年度共同利用・共同研究の総括
 4. 報告書の作成
 5. その他

2014年3月

3月5日 平成25年度 ゼロエミッションエネルギー研究拠点

共同利用・共同研究成果報告会

場所： 京都大学 宇治キャンパス

エネルギー理工学研究所 北4号棟 大会議室

内容： 共同研究者 12名発表



3月5日 第3回 共同利用運営委員会

場所： 京都大学 宇治キャンパス

エネルギー理工学研究所 北4号棟 小会議室

- 議題：
1. 平成26年度公募型共同利用・共同研究課題採択案の審議
 2. 平成25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. 平成26年度活動計画
 4. 平成23-25年度拠点活動ならびに今後の拠点活動に関する意見交換
 5. その他

3月中旬 平成25年度成果報告書

郵送・ゼロエミッションエネルギー研究拠点 HP 掲載

3月末 平成26年度採択通知

第三部 その他

**平成26年度 京都大学エネルギー理工学研究所
「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」
共同利用・共同研究の公募について**

目的

本研究拠点は、地球環境問題を抜本的に解決する「ゼロエミッションエネルギー¹」に関するエネルギー研究の推進のために、京都大学エネルギー理工学研究所が有する、先端的・分野横断的な知識・情報ならびに研究施設・設備を、全国の関連する研究者に供することを目的としています。

この主旨に沿って、平成26年度の共同利用・共同研究の公募を下記の要領で行います。

但し、当研究拠点での共同利用・共同研究による核融合研究に関しては、自然科学研究機構 核融合科学研究所が実施する双方向型共同研究に含まれない研究を実施する課題を募集します。

記

1. 公 募 事 項：

ゼロエミッションエネルギーを指向する次の3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、3種類の内のいずれか一種類のみです。

(A) 企画型共同研究

本研究所共同利用運営委員会（以後、「運営委員会」と略称）が、既存分野間の融合的な研究を促進することを目的にして企画した課題テーマに基づいて、本研究所の研究者と共同で行う研究課題。

(B) 提案型共同利用・共同研究

申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究課題。

(C) 共同利用

本研究所の設備・施設を利用する研究計画。

2. 応 募 資 格：

大学及び国・公立研究所等の研究機関の研究者、または、これと同等の研究能力を有すると本研究所所長が認める者。

3. 応 募 方 法：

応募期間内に該当する申請書を電子ファイルで提出してください。

4. 応 募 期 限：

(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用

平成26年1月31日（金）正午 必着

¹ 二酸化炭素、有害物質を可能な限り放出しないエネルギーシステム

5. 採 否 :

採否は、運営委員会の議を経て決定されます。

なお、研究期間が年度を超えるような課題についても、次年度以降、公募手続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 : 平成26年3月下旬

7. 研 究 経 費 : 予算の範囲内において本研究所で支出します。

8. 旅 費 : 予算の範囲内において国立大学法人京都大学旅費規程により支給します。

9. 保 険 等 の 加 入 :

大学院学生及び学部学生が共同利用・共同研究のため来所する際には、(財)日本国際教育支援協会の学生教育研究災害傷害保険(含、付帯賠償責任保険)またはこれと同等以上の保険に加入している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(研究生も含む)、所属を持たない名誉教授の方は、「学生教育研究災害傷害保険」又は同等の傷害保険に必ず、加入して下さい。

10. 施 設 等 の 利 用 :

研究所内諸施設の利用にあたっては、研究所の諸規則を遵守し、所内担当者の指示に従ってください。

11. 放射性同位元素や放射線発生装置等の使用 :

放射性同位元素や放射線発生装置等を使用する場合は、原則として、事前に所属する機関で放射性同位元素等取扱者及びエックス線装置取扱者の資格を取得する必要があります。その後、研究所へ登録申請していただきます。登録申請の方法ならびに本学における関連する規程は、以下のホームページ(<http://www.uji.kyoto-u.ac.jp/07rix/rix00.html>)に掲載されていますので、ご参照ください。ご不明な点は、所内の教職員へお問い合わせください。

12. 保健及び安全保持に関して :

保健及び安全保持に関しては、本学の規程に従っていただきます。

詳細は共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

13. 知的財産権の取扱いについて :

京都大学発明規程に定めるところによります。

14. 宿 泊 施 設 :

研究者用の宿泊施設は特に用意していません。近隣のホテルなどをご利用ください。

15. 申 請 書 送 付 先 :

〒611-0011

京都府宇治市五ヶ庄

京都大学 エネルギー理工学研究所

共同利用・共同研究推進室

電子メール : ze_shinsei26@iae.kyoto-u.ac.jp

電話 : (0774)38-3413 (ダイヤルイン)

16. 共同利用機器：

共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。

また、Web上（<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/kosirase/setsubi.html>）に随時更新データを掲載します。

17. 応募期限以降の応募：

応募期限以降も応募を受け付ける場合があります。共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

但しこの場合、研究費・旅費を配分できない場合もありますので、可能な限り期間内にご応募下さい。

18. そ の 他：

その他ご不明な点は、上記共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

(A) 企画型共同研究公募要項

1. 企画型共同研究：

運営委員会よりテーマ課題を設定し、これに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究です。
本年度設定されたテーマは以下の二つです。申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。

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及びプラズマ利用に関する研究」

- A) 社会基盤となるエネルギー源の開発を目的とした、先進エネルギー材料とプラズマとの相互作用の理解、および、核融合を含めた受動安全性の高い新たな原子力材料の可能性を持つ金属／セラミック材料の創製を目指す研究課題。
- B) 核エネルギーの広範囲にわたる応用を目的とした、プラズマ／マイクロ波技術の応用や熱／粒子エネルギーの利用に関する革新的技術の創成を目指す研究課題。

- 2. 研 究 期 間： 1年以上2年以内（1年以上継続する場合でも1年ごとに運営委員会において採否を審査します。）
- 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つのみです。
- 4. 内 容 等 の 説 明： 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。
- 5. 研 究 報 告 書： 研究代表者は、平成27年1月30日（金）までに共同研究実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成27年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただきます。
- 6. 謝 辞 について： 成果発表の際には、謝辞に

“This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University（課題番号）.”

または

This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE（課題番号）.”
の一文を加えてください。

(B) 提案型共同利用・共同研究公募要項

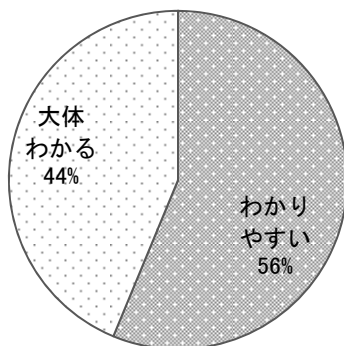
1. 提案型共同利用・共同研究： 申請者が提案し、本研究所の研究者共同で行う研究です。
申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。
2. 研究期間： 原則として、当該年度内に実施。
3. 研究代表者： 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一つのみです。
4. 内容等の説明： 研究内容等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。
5. 研究報告書： 研究代表者は、平成27年1月30日(金)までに共同研究実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成27年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について： 成果発表の際には、謝辞に
“This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (課題番号).” または
“This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号).”
の一文を加えてください。

(C) 共同利用公募要項

1. 共同利用： ゼロエミッションエネルギーを指向する研究を促進するために、本研究所の設備・施設を利用する研究計画。申請に際しては、所内の教職員と十分協議してください。
2. 利用期間： 原則として、当該年度内に実施。
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つのみです。
4. 内容等の説明： 利用内容・利用期間等について、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。
5. 研究報告書： 利用者は、平成27年1月30日(金)までに共同利用実施成果報告書を所長へ提出していただきます。また、平成27年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について： 成果発表の際には、謝辞に
“This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (課題番号).” または
“This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (課題番号).”
の一文を加えてください。

平成 25 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

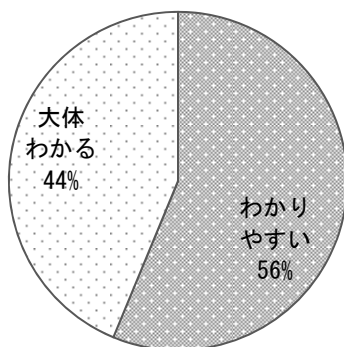
Q1. 共同研究申請書類の説明はわかりやすかったですか？



- ・申請金額の目安が申請要領のみではわからなかった。
- ・申請書作成への労力が少なく、大変助かる。共同研究の目的、意義、なぜ共同研究での実施が必要かについて、申請書に記述した。
- ・個人的な要望で恐縮千万ではございますが、成果報告書の締め切りをもう少し遅くしていただけますと幸いです。
- ・非常に合理的で大変に助かりました。
- ・ちょうどよい分量だと思います。

- ・申請書については概ね理解しやすいかと思うが、共同利用・共同研究経費については、どの程度まで申請できるか事前にはわからなかった。概算でよいので、請求額の指針のようなものがあると助けになるかと思う。

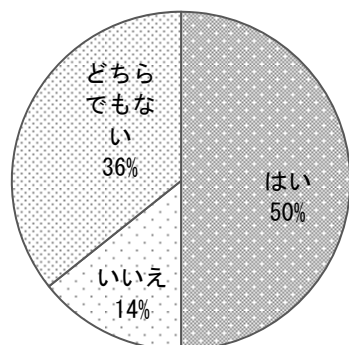
Q2. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったですか？



- ・事務手続きでは、いろいろとご迷惑をおかけいたしましたが、親身になってお世話戴きました。ありがとうございました。
- ・物品を購入した際にどのような検収システムなのかわからないことがあった。具体的には、少額消耗品を購入した際、購入者である自身の検収は不要であることを知らなかった。検収システムは所属機関によって異なるかと思うので、触れていただければと思う。
- ・Excel ファイルがわかりやすい。将来的には Web でできるといいかもしれません。

- ・事務職員の方が、とても丁寧に対応してくださり、助かりました。ありがとうございました。
- ・物品購入と検収の扱いについても送っていただく書類に記載があり助かった。また、当方に出入りの業者への説明にも役立った。実際の物品手配、旅費の処理についても大变的確に処置いただき助かっている。
- ・会議案内、予算執行状況が、適切な時期にメールで配信され、研究遂行上、役立った。

Q3. 共同研究の研究会開催を希望しますか？



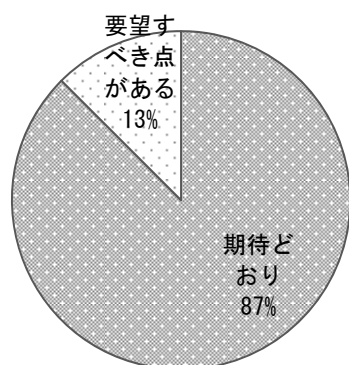
・ゼロエミッションに関する研究の重要性とその拡がり・奥行き(深化)を認識するためにも、研究に関わる多くの方々が一堂に会して幅広い分野の研究成果を聞き、意見交換ができればと思います。

・研究会は他の異分野の共同研究者と交流を持てる機会なので、全体規模の研究会は是非開催していただきたい。少数意見になるかもしれないが、関東在住の者としては、東京で開催するサテライトミーティングのようなものがあると参加しやすくなるかと思う。ただし、貴所研究者の負担にはならないように配慮していただきたい。

・私案ではあるが、テーマは「ゼロエミッションエネルギーを目指した量子制御による化学反応の高効率化:実験的アプローチおよび理論・シミュレーション」、規模、30人程度(予算規模50万円程度)、最先端で活躍される先生方による講演+院生によるショート・トークで、できるだけインフォーマルな雰囲気活発な意見交換を行いたい。

- ・現時点では考えていないが、将来的にはそういう機会が必要になると思う。
- ・秋口のシンポジウムですが、例年9月初旬は海外学会等出張が立て込んでいるため、10月ごろ(あるいは、研究所内外の先生方の一番時間の都合がよい時)に設定していただけますと幸いです。ご検討のほどよろしくお願い申し上げます。
- ・口頭発表ではある程度まとまった成果の発表が期待され、また聴衆として参加した際にも最新の研究の進展をまとめて伺える点が期待される。一方で多様な分野の研究者が集まる可能性のある場として萌芽的な成果や新しい連携を模索する場としてのざっくばらんな議論ができる研究会があればぜひとも参加してみたい。
- ・共同研究者が割愛で他部局に移動したため、研究会の開催の可否は不明。

Q4. 共同研究の研究設備・環境へは期待どおりでしたか？



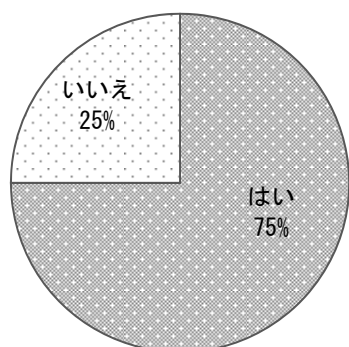
・丁寧に対応して頂き、本当に助かりました。1年で研究が飛躍的に進みました。

・共同研究の世話人をしていただいている方も重々承知なことではあるが、利用させていただいている電子ビームの安定度は改善が望まれる。現状ではマクロパルス毎のばらつきが大きく、イメージングを行うと欠損データが生じることがある。電荷量の安定化を期待したい。

・研究設備を使わせていただき、大変助かりました。ありがとうございました。

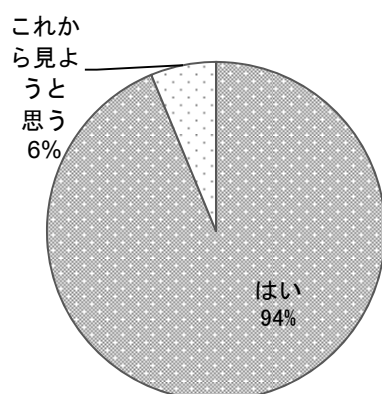
- ・加速器のマシントimeやその決定の時期が公表されていると分かりやすい。ただし、いちいち締め切りを設けて募集をかけるなどのことは要求しない。単に、あるときにユーザーがHPを見たときに、今申し込めば次にマシントimeをもらえるのがいつ頃になるのか相場観がつかめる程度で十分。
- ・申請者の現在保有しない設備、実験技術を用いた研究の展開を所内世話人との共同研究により推進できた。

Q5. 共同利用・共同研究 公募期間外臨時申請の募集は必要ですか？



- ・大変結構と思います。新年度が開始してから本研究申請に関する情報を知り、あるいは研究の必要性に目覚める場合も少なくありませんので。
- ・研究の進捗に応じて、必要になった時期に必要な装置を使用できれば理想的です。
- ・利用はしていないが、外部研究者にとっては、有りがたい制度だと思う。
- ・公募期間に応募した人にとっては関係ないが、緊急の利用希望があるときにはその要望に応えられるので、窓口を開けておくという観点からは良い。
- ・研究は計画通りには進まないこともあるので、臨時申請の制度があるのはよいことだと思います。一方で、申請書の審査や予算のことなど、臨時申請によって問題も発生するの事実だと思います。
- ・臨時申請の募集があったことは承知していなかったが、年度の途中から研究プロジェクトが立ち上がることはあるかと思うので、貴所で対応が可能であれば継続をしていただきたい。
- ・あるとうれしいです(アイデアが浮かんでいるものの、年度・装置・予算等の影響を受け、海外で同様な研究を先にやられてしまい、後手に回ってしまった経験が何回かあったため)が、現状ではそれほど重要ではございません。
- ・現在該当しなかったが、なにか研究の進展にあわせて年度半ばからでも共同研究・共同利用に関して支援する制度があると、次年度を待たず研究拠点としてスピード感をもって参画を希望する研究者を募ることができる良い制度だと思います。

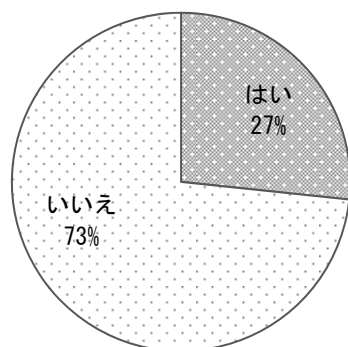
Q6. エネルギー理工学研究所のHPはご覧になりますか？



- ・施設利用を検討する際には、HP に記載されている共同利用スケジュールを参考にしている。要望としては、過去の成果報告書を容易に閲覧できるようにしていただきたい。
- ・結構と思います。
- ・カレンダーに利用装置がかいてあるとよい。
- ・先日、材料系の国際シンポジウムでもゼロエミッションという表現を目にし、本HPでもこの概念の普及に貢献していると感じた。また関連行事の開催情報を閲覧するのに役立った。
- ・シンプルですが、わかりやすいと思います。

Q7. HP をご覧になった方に伺います。

HP 掲載の共同利用・共同研究スケジュールはご活用されていますか？



【その他、意見・要望】

- ・3 年間、大変お世話になりました。申請課題(継続)は私にとって新しい研究課題でもありましたが、皆様のご指導・ご支援により世界を先導する成果を得ることができたものと思います。ありがとうございました。
- ・本研究拠点活動を実施するにあたり共同研究施設を管理される研究現場の負担は非常に大きく、ありがたいと思う。貴重な研究機会を頂いていることに感謝したい。
- ・単年度ではなく、複数年度にわたって、共同利用・共同研究できると助かります。ご検討のほど、宜しくお願いします。
- ・今後ともよろしくお願い申し上げます。
- ・大変に有益な取り組みです。限られた大学でないと行えない事業なので、このような拠点活動は続けてほしい。

