

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	229
2019 年度 活動実績	231
第三部 その他	237
2020 年度 公募案内	239
2019 年度 共同利用・共同研究推進室 アンケート調査結果	251

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. ヒドロニウム溶媒和イオン液体のプロトニック特性改善 (ZE31A-1) 14
北田 敦 京都大学大学院工学研究科
2. イオン照射場標準の開発 (ZE31A-2) 16
笠田 竜太 東北大学金属材料研究所
3. 照射ステンレス鋼における溶質クラスター形成過程の解明 (ZE31A-3) 18
福元 謙一 福井大学附属国際原子力工学研究所
4. セルロース系バイオマスの機能化のための環境調和型アミノ化手法の開発
(ZE31A-4) 20
武田 穰 横浜国立大学大学院工学研究院
5. 太陽電池級シリコン製造を目的とした液体 Si-Zn 合金からのシリコンの結晶成長
(ZE31A-5) 22
安田 幸司 京都大学大学院エネルギー科学研究科
6. 酵素活性中心に導入した光増感金属錯体の光誘起電子移動反応 (ZE31A-6) 24
高島 弘 奈良女子大学理学部化学生物環境学科
7. 高性能ナトリウム二次電池開発のための負極－電解質界面の構築 (ZE31A-7) 26
坂口 裕樹 鳥取大学学術研究院工学系部門
8. カリウムイオン電池開発のための化合物系負極の創製と熔融塩電解質との
適合性に関する研究 (ZE31A-8) 28
道見 康弘 鳥取大学学術研究院工学系部門
9. 色素－金属ナノ粒子複合膜における光特性に及ぼす磁場と金属ナノ粒子の効果
(ZE31A-9) 30
米村 弘明 崇城大学工学部ナノサイエンス学科
10. 省エネルギー型発光素子用材料の設計と開発 (ZE31A-10) 32
清水 正毅 京都工芸繊維大学分子化学系

11. 速度変調セル付属型高周波電子銃を用いた小型テラヘルツレーザー開発と
その利用に関する研究 (ZE31A-11) ……34
坂上和之 東京大学工学系研究科附属光量子科学研究センター

12. 中赤外自由電子レーザーによるバイオマス関連物質の超効率的分解反応の開拓
(ZE31A-12) ……36
川崎平康 東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター

13. 微小積層試料の熱拡散率評価手法の開発 (ZE31A-13) ……38
秋吉優史 大阪府立大学工学研究科

14. 耐酸化性ベリライドの価電子構造 (ZE31A-14) ……40
中道 勝 量子科学技術研究開発機構

15. フォトニック結晶レーザーによる光渦を用いた横方向流れの精密分析技術の検討と
計測システムの開発および実験 (ZE31A-15) ……42
比村治彦 京都工芸繊維大学電気電子工学系

16. ODS 合金の酸化物粒子照射下安定性の研究 (ZE31A-16) ……44
大野直子 北海道大学大学院工学研究院

17. 中赤外自由電子レーザーによるエネルギー機能半導体における選択的格子振動励起
(ZE31A-17) ……46
蜂谷 寛 京都大学大学院エネルギー科学研究科

18. DNA-無機ハイブリッドナノ材料を利用した光エネルギー変換システム (ZE31A-18) ……48
山名一成 兵庫県立大学工学研究科

19. 重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)を用いた核物質探知のための
放射線計測技術の開発 (ZE31A-19) ……50
三澤 毅 京都大学複合原子力科学研究所

20. シリコン膜の熔融塩電析法による安価な太陽電池製造プロセスの開発 (ZE31A-20) ……52
楊 肖 東京大学大学院新領域創成科学研究科

21. 軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への遷移現象の解析
(ZE31A-21) ……54
三瓶明希夫 京都工芸繊維大学工芸科学研究科

22. 酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果 (ZE31A-22)	56
安田和弘	九州大学大学院工学研究院
23. 核融合炉ブランケット用機能性被覆中の水素同位体透過挙動に対する 重イオンおよびヘリウム高温照射複合効果 (ZE31A-23)	58
近田拓未	静岡大学大学院理学領域
24. 核融合 Li 含有固体増殖材料の価電子構造解析 (ZE31A-24)	60
佐々木一哉	弘前大学
25. タングステン中の照射欠陥生成および水素同位体捕捉における合金元素の影響 (ZE31A-25)	62
波多野雄治	富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター
26. 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 (ZE31A-26)	64
秋山 毅	滋賀県立大学工学部
27. 先進エネルギーシステム用高延性 ODS フェライト鋼の開発 (ZE31A-27)	66
岩田憲幸	久留米工業高等専門学校材料システム工学科
28. 低放射化核融合炉材料の重照射効果に関する研究 (ZE31A-28)	68
谷川博康	量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー研究開発部門
29. 核融合炉構造材料中のバブル・ボイド形成に対する損傷速度効果のモデル計算と 実験による研究 (ZE31A-29)	70
山本琢也	University of California Santa Barbara
30. タングステン中の水素同位体挙動に及ぼす高エネルギーHe 照射影響 (ZE31A-30)	72
大矢恭久	静岡大学大学院理学領域
31. 核融合炉における間欠的プラズマ照射によるタングステン材料の水素同位体吸蔵 (ZE31A-31)	74
上田良夫	大阪大学大学院工学研究科
32. 核融合炉への応用に向けたタングステン材料の高エネルギー粒子照射効果に関する研究 (ZE31A-32)	76
長谷川晃	東北大学大学院工学研究科

33. セラミックスの腐食反応性に及ぼす格子欠陥の影響 (ZE31A-33)	78
近藤創介	東北大学金属材料研究所
34. 照射導入点欠陥クラスターの焼鈍時の安定性に関する実験的評価 (ZE31A-34)	80
實川資朗	福島工業高等専門学校機械システム工学科
35. 核融合炉用低放射化バナジウム合金の析出制御による強化と延性向上 (ZE31A-35)	82
長坂琢也	核融合科学研究所ヘリカル研究部
36. プノンペンでの系統接続太陽光システムの最大効率化に関する研究 (ZE31A-36)	84
Vannak Vai	Institute of Technology of Cambodia
37. バイオリファイナリーのためのセルラーゼ糖質結合モジュールとリグニンの 相互作用の超高感度NMRによる解析 (ZE31A-37)	86
渡辺隆司	京都大学生存圏研究所
38. 超高速時間スケールで高度な分子秩序を特徴とする、高分子結晶領域における 励起子形成と解離過程の解明 (ZE31A-38)	88
Park Jaehong	京都大学工学研究科

(B) 提案型共同利用・共同研究

39. Ribosomal Shunting 誘起法の確立 (ZE31B-1) 90
勝田陽介 熊本大学大学院先端科学研究部
40. 溶融塩を用いた水素同位体分離技術の研究 (ZE31B-2) 92
松島永佳 北海道大学大学院工学研究院
41. Bacillus 属が分泌生産する新規抗菌性環状リポペプチドの構造解析と抗菌活性評価
(ZE31B-3) 94
横田健治 東京農業大学応用生物科学部
42. 糖アルコール類相変化蓄熱材の熱的性質に関する研究 (ZE31B-4) 96
柴原 誠 神戸大学大学院海事科学研究科
43. 液体金属中の垂直円柱バンドル発熱体の自然対流熱伝達に及ぼす
ワイヤスペーサの影響 (その 2) (ZE31B-5) 98
畑 幸一 神戸大学大学院海事科学研究科
44. 磁力線情報を基にした高速カメラデータの解析 (ZE31B-6) 100
西野信博 広島大学大学院工学研究科
45. レーザーパルス最適制御による光化学反応の高効率化 (ZE31B-7) 102
大槻幸義 東北大学大学院理学研究科
46. 抗菌特性における電界紡糸型ポリ乳酸／酸化亜鉛繊維布の配向の影響 (ZE31B-8) 104
Tongsai Jamnong Faculty of science at Sriracha, Kasetsart University, Thailand
47. NMR を利用した機能性 RNA およびペプチドの開発 (ZE31B-9) 106
坂本泰一 千葉工業大学先進工学部
48. 中赤外自由電子レーザーからの超短パルス列によって実現されるプルシアンブルー
および類似化合物における架橋シアノ基の高次振動励起状態の形成 (ZE31B-10) 108
北浦 守 山形大学理学部
49. ヘリオトロン J 装置におけるニューラルネットワークを用いた He I CT 像の
再構築手法の開発 (ZE31B-11) ... 110
川染勇人 香川高等専門学校情報工学科

50. 核融合炉材料表面における水素の基本的な挙動についてのコンピュータシミュレーション
(ZE31B-12) … 112
岩切宏友 琉球大学教育学部
51. 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
(ZE31B-13) … 114
清 紀弘 産業技術総合研究所分析計測標準研究部門
52. 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 (ZE31B-14) … 116
魚住裕介 九州大学大学院工学研究院
53. デジタル ECE による微細温度構造の観測 (ZE31B-15) … 118
稲垣 滋 九州大学応用力学研究所
54. 原子炉压力容器鋼材に形成される微小クラスター - 解析 (ZE31B-16) … 120
渡邊英雄 九州大学応用力学研究所
55. ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析 (ZE31B-17) … 122
中村 卓 長浜バイオ大学バイオサイエンス学部
56. 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
(ZE31B-18) … 124
沼田宗典 京都府立大学大学院生命環境科学研究科
57. 熱変換用 BN/CNTs 放熱シートの研究・開発 (ZE31B-19) … 126
下田一哉 物質・材料研究機構構造材料研究拠点
58. 細胞内エネルギー産生システムを制御する RNA 編集技術の開発 (ZE31B-20) … 128
福田将虎 福岡大学理学部化学科
59. 薬用植物における微生物群集構造と生物農薬への応用に関する研究 (ZE31B-21) … 130
上野 誠 島根大学学術研究院環境システム科学系
60. 養殖エビの生育、品質、衛生向上における、色素生産性および非生産性バチルス属
細菌孢子投与の協同効果 (ZE31B-22) … 132
Nguyen Thi Van Anh
Key laboratory of Enzyme and Protein Technology, VNU University of Science,
Vietnam National University_Hanoi

61. 大気圧プラズマを用いた活性ラジカル生成と輸送の制御 (ZE31B-23)	134
松浦寛人 大阪府立大学研究推進機構放射線研究センター	
62. 超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発とその機構解析 (ZE31B-24)	136
大槻高史 岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科	
63. イオン照射による欠陥が非照射領域に及ぼす残留弾性歪の非破壊評価 (ZE31B-25) ...	138
柴山環樹 北海道大学大学院工学研究院	
64. イオン照射されたパイロクロア型酸化物中の He および H 捕捉過程の解明 (ZE31B-26) ·	140
土屋 文 名城大学理工学部教養教育	
65. 高強度テラヘルツ波および中赤外レーザによる材料のアブレーション閾値測定 (ZE31B-27) ..	142
橋田昌樹 京都大学化学研究所	
66. 爆発接合材 (Cu/SS) の照射効果の研究 (ZE31B-28)	144
大貫惣明 北京科技大学材料科学与工程学院	
67. イオン照射したタングステンの表面硬さに及ぼす水素の効果 (ZE31B-29)	146
佐藤紘一 鹿児島大学学術研究院	
68. RNA origami 手法を利用するグアニン四重鎖構造を介した RNA 構造・機能制御 (ZE31B-30) ..	148
萩原正規 弘前大学大学院理工学研究科	
69. 四重鎖を基盤とした遺伝子発現調節法の開発 (ZE31B-31)	150
田中陽一郎 横浜国立大学機器分析評価センター	
70. エネルギー変換デバイス応用へ向けた 2D-3D ハイブリッド量子井戸構造の創製 (ZE31B-32) ..	152
毛利真一郎 立命館大学理工学部	
71. 二次元原子層物質複合構造の物性解明 (ZE31B-33)	154
岡田 晋 筑波大学数理物質系	

72. 超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の集合構造制御：
DNA ナノ構造上への展開 (ZE31B-34) … 156
小野田晃 大阪大学大学院工学研究科
73. ミトコンドリアのエネルギー産生システムの理解を目指した細胞内温度センサーの開発
(ZE31B-35) … 158
坂口怜子 京都大学高等研究院
74. 近赤外ゼーマン分光法を用いたヘリウム原子 23S-23P 発光線強度の空間分布計測
(ZE31B-36) … 160
四竈泰一 京都大学大学院工学研究科
75. 水素化チタン粒子からの水素脱離手法の効率化に向けた研究 (ZE31B-37) … 162
梶村好宏 明石工業高等専門学校電気情報工学科
76. 細胞内エネルギー代謝に関係するタンパク質の細胞内動態観察を可能とする
基盤技術の創生 (ZE31B-38) … 164
佐藤慎一 京都大学化学研究所
77. NADPH 再生系をともなったアゾレダクターゼによるアゾ色素連続分解過程の
リアルタイム NMR 法を用いた解析 (ZE31B-39) … 166
堀内正隆 北海道医療大学薬学部
78. デジタルイメージング手法と原子分子過程を踏まえたヘリオトロンプラズマ揺動情報の抽出
(ZE31B-40) … 168
入江 克 公益財団法人電磁応用研究所
79. 選択的格子振動励起を利用した SiC の電気化学溶解によるナノポーラス化 (ZE31B-41) 170
深見一弘 京都大学大学院工学研究科
80. 高効率・高機能エネルギー変換に向けたナノ物質の基礎物性の解明 (ZE31B-42) … 172
小鍋 哲 法政大学生命科学部環境応用化学科
81. 先進ヘリカル配位における中性粒子ビーム入射を用いた高性能プラズマ生成研究
(ZE31B-43) … 174
吉川正志 筑波大学数理物質系
82. 核融合炉用低放射化フェライト鋼の照射損傷モデリング (ZE31B-44) … 176
渡辺淑之 量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー研究開発部門

83. 外部刺激応答型タンパク質集合体のデザイン・構築 (ZE31B-45)	178
鈴木雄太 京都大学白眉センター	
84. 高圧条件下における凝縮熱伝達が壁温度に及ぼす影響 (ZE31B-46)	180
山本泰功 北海道大学工学研究院	
85. 超微小引張試験法によるイオン照射された低放射化フェライト鋼の機械的特性評価 (ZE31B-47) ..	182
安堂正己 量子科学技術研究開発機構六ヶ所核融合研究所	
86. Sarawak における再生可能エネルギーによる電力供給と住民の QOL に関する研究 (ZE31B-48) ..	184
Nasrudin Abd Rahim University of Malaya, Malaysia	
87. 高規則性シリコンロッド集合体ターゲットと高強度レーザーとの相互作用による 高エネルギー密度プラズマ生成と閉じ込め (ZE31B-49) ..	186
岸本泰明 京都大学大学院エネルギー科学研究科	
88. 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 (ZE31B-50) ..	188
藤澤彰英 九州大学応用力学研究所	
89. 動的不均一相を用いたイオントロニクス素子の研究 (ZE31B-51)	190
米藏誠哲 琉球大学理学部	
90. エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発 (ZE31B-52)	192
橋本直幸 北海道大学大学院工学研究院	

(C) 共同利用

91. ベッセル様数サイクルレーザーパルスによる新奇レーザーナノ加工技術の開拓
(ZE31C-1) …… 194
宮地悟代 東京農工大学大学院工学研究院
92. 木質バイオマス循環資源化のためのリグニンおよびセルロース親和性ペプチドの開発
(ZE31C-2) …… 196
高谷 光 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター
93. KU-FEL を用いた固体の非線形効果の探索 (ZE31C-3) …………… 198
入澤明典 大阪大学産業科学研究所
94. 一軟 X 線分光分析装置を用いた液体増殖材腐食材料中のリチウム分析 (ZE31C-4) … 200
田中照也 核融合科学研究所ヘリカル研究部核融合システム研究系
95. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体負極の Al リッチ領域における過剰容量と反応機構 (ZE31C-5) …… 202
高井茂臣 京都大学大学院エネルギー科学研究科
96. 一電子入射によるシンチレーション発光過程の理解、および、暗黒物質探査用素子の
中性子応答評価 (ZE31C-6) … 204
黒澤俊介 東北大学未来科学技術共同研究センター
97. トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析 (ZE31C-7) …………… 206
永島芳彦 九州大学応用力学研究所
98. 集光色素アンテナタンパク質複合体フィコビリソームの人工再構成の試み (ZE31C-8) … 208
渡辺 智 東京農業大学生命科学部バイオサイエンス学科
99. 中赤外線 FEL 照射実験によるアメリカザリガニ複眼の生物物理学的反応 (ZE31C-9) 210
宍倉文夫 日本大学理工学研究所
100. 赤外半導体検出器の飽和現象と光源のパルス構造 (ZE31C-10) …………… 212
池本夕佳 公益財団法人高輝度光科学研究センター
101. ヘリオトロン J に於ける磁場対応ダブルプローブによる周辺計測 (ZE31C-11) ……… 214
上原和也 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所

102. コヒーレント THz アンジュレータ放射の偏光制御と計測 (ZE31C-12)	216
柏木 茂	東北大学電子光理学研究センター
103. 巻貝類 (腹足綱, <i>Gastropoda</i>) の貝殻形成促進による大気中の炭酸ガス固定増進 (ZE31C-13) ...	218
河野哲朗	日本大学松戸歯学部
104. Late blooming phase の自由エネルギーの導出 (ZE31C-14)	220
松川義孝	熊本大学大学院先端科学研究部
105. 先進発電プラント用 ODS 鋼におけるナノ酸化物粒子の TEM/STEM キャラクタライゼーション (ZE31C-15) ...	222
Peng Dou	School of Materials Science and Engineering, Chongqing University
106. 3C-SiC におけるイオン照射損傷 (ZE31C-16)	224
Bingsheng Li	Southwest University of Science and Technology

(D) 研究集会

107. 生体機能化学国際シンポジウム：生体エネルギーシステムの理解と応用に向けて (ゼロエミッションエネルギー研究会) (ZE31D-1)	226
坂口怜子	京都大学高等研究院

ヒドロニウム溶媒和イオン液体のプロトニック特性改善

北田敦¹, 深見一弘¹, 才村正幸², 永田崇², 片平正人², 邑瀬邦明¹

¹ 京都大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

我々はプロトン性イオン液体と溶媒和イオン液体の性質を併せもつヒドロニウム溶媒和イオン液体 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ について報告してきた。^{1,2} このイオン液体は、Fig. 1 に示す構造をしており、自己拡散係数測定からリガンドである 18C6 より H_3O^+ が 1.5 倍速く伝導するという特異な高速ホッピング伝導を示す。このため、ゼロエミッションエネルギーの一角を担う燃料電池の電解質材料として注目されている。燃料電池電解質材料におけるヒドロニウム溶媒和イオン液体の課題は、燃料電池の作動温度である 150°C 付近での耐熱性であり、本課題ではその改善に取り組んだ。また、従来のイオン液体にはみられない特異な伝導機構の起源解明のために、本研究では2種類の化学修飾を行った。1つ目は、ヒドロニウム溶媒和イオン液体 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ と等モルの溶媒 18C6 を加えた系 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (18\text{C6})_2]\text{Tf}_2\text{N}$ を調製し、その物性を $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ と比較した。2つ目は、ヒドロニウム溶媒和イオン液体 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ に配位子として用いた環状エーテル 18C6 を鎖状エーテル pentaglyme(G5)(Fig. 2)に変えた新規ヒドロニウム溶媒和イオン液体 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{G5}]\text{Tf}_2\text{N}$ を合成し、その物性を $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ と比較した。

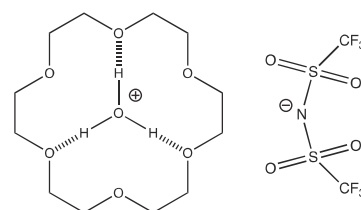


Figure 1. Schematic structure of $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$



Figure 2. Schematic structure of pentaglyme

2. 実験

試薬として、bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (99.0%, 式量 281.15, 関東化学株式会社製: 以下 HTf_2N)、18C6(99.0%, 式量 264.32, 関東化学社製)と pentaglyme(99.0%以上, 式量 266.32, 日本乳化剤株式会社製: 以下 G5)、超純水は超純水精製機 (Millipore Co., Milli-Q Reference A+: $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) によって精製したものをを用いた。 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ の作製方法を検討した結果、既報[1,2]のように水溶液から減圧乾燥して得る方法とは異なり、原料混合時の水の量を極端に減らしてモル比 $\text{H}_2\text{O}:18\text{C6}:\text{HTf}_2\text{N} = 1.5:1:1$ とした混合物から減圧乾燥して試料を得る方法を採用した。 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (18\text{C6})_2]\text{Tf}_2\text{N}$ は $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ に等モルの 18C6 を混合させることで得た。 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{G5}]\text{Tf}_2\text{N}$ は G5 と超純水をモル比 1:1 で混合し、 $\text{G5} + \text{H}_2\text{O}$ 溶液を作製し、これを -10°C に冷却した HTf_2N に滴下、混合することで得た。得られた試料について、元素分析、カールフィッシャー滴定、IR、1 次元 NMR 測定による同定を行なった。DSC、密度、粘度、導電率測定およびパルス磁場勾配スピンエコー NMR(PGSE-NMR)による自己拡散係数の測定を行い、物性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 耐熱性の改善

今回 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ の作製方法を変更したが、Fig. 3 で示すように従来の作製方法で作製したものと今回の作製方法のものとの TG の挙動に差異が生じた。従来の試料では 132°C で 5 wt% 減少が確認されたのに対し、今回の試料では 5 wt% 減少温度が 145°C に上昇した。このように耐熱性の改善に成功した。

3.2 $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (18\text{C6})_2]\text{Tf}_2\text{N}$ および $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{G5}]\text{Tf}_2\text{N}$ の合成と物性

Table 1 は得られた試料と $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$ の水分含量および物性データである。水分含量値、元素分析の結果は予想組成と矛盾しな

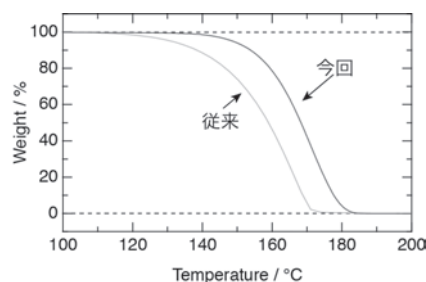


Fig. 3 TG curves for $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 18\text{C6}]\text{Tf}_2\text{N}$

かった。 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$, $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ はともに融点がみられず、 $-55\text{ }^\circ\text{C}$, $-90\text{ }^\circ\text{C}$ でそれぞれガラス転移点 T_g をもつ。 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$ の $60\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ の $25\text{ }^\circ\text{C}$ における導電率と粘度は、 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6]\text{Tf}_2\text{N}$ の $75\text{ }^\circ\text{C}$ におけるそれらと同等であった。

Table 1. Water contents and physical properties of $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$, $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ and $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6]\text{Tf}_2\text{N}$.

Ideal composition and formula weight (g mol ⁻¹)	Water content (wt%; experimental / ideal)	Transition point	Conductivity (mS cm ⁻¹)	Viscosity (mPa s)	Density (g cm ⁻³)
$[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$ (827.8)	2.15 / 2.18	$T_g = -55\text{ }^\circ\text{C}$	1.90 at $60\text{ }^\circ\text{C}$	33.9 at $60\text{ }^\circ\text{C}$	1.15 at $25\text{ }^\circ\text{C}$
$[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ (565.44)	3.16–3.23 / 3.18	$T_g = -90\text{ }^\circ\text{C}$	2.22 at $25\text{ }^\circ\text{C}$	50.2 at $25\text{ }^\circ\text{C}$	1.45 at $25\text{ }^\circ\text{C}$
$[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6]\text{Tf}_2\text{N}$ (563.48)	3.29 / 3.20	$T_m = 68\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$	2.36 at $75\text{ }^\circ\text{C}$	42.9 at $75\text{ }^\circ\text{C}$	1.32 at $70\text{ }^\circ\text{C}$

T_g : glass transition point, T_m : melting point

Fig. 4 に $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6]\text{Tf}_2\text{N}$ (at $75\text{ }^\circ\text{C}$), $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$ (at $60\text{ }^\circ\text{C}$), $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ (at $25\text{ }^\circ\text{C}$) の各化学種に対するパルス磁場勾配 NMR のスピンエコーシグナルの減衰プロットを示す。図の直線の傾きが各化学種の自己拡散係数に対応するが、 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6]\text{Tf}_2\text{N}$ の場合、 H_3O^+ が $18\text{C}6$ や Tf_2N^- に比べて大きくなっている。これは $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6]\text{Tf}_2\text{N}$ 中のプロトンは配位子を次々に交換しながら伝導しているために H_3O^+ の拡散係数が他の化学種と比べ大きくなっていると考えられる。一方で、 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$ また $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ の場合、全ての化学種の自己拡散係数が同程度になり、ホッピング伝導が抑制されることが明らかになった。 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$ では NMR 等の結果を考慮すると、添加した $18\text{C}6$ が H_3O^+ をトラップし、局所的な配位子交換が支配的になったと考えられる。 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ では、配位子として環状 $18\text{C}6$ よりも構造自由度が高い鎖状 $\text{G}5$ を用いたため、 $\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6$ 錯体と $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5$ 錯体では配位構造が異なり、プロトン伝導性に差異がみられたと考えられる[3-5]。

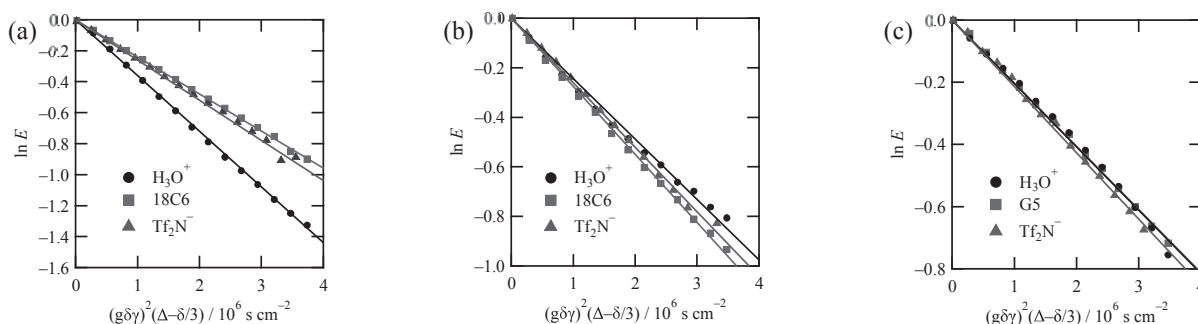


Figure 4. Plots of echo signal attenuation on the basis of the Stejskal equation for ligand ($18\text{C}6$ or $\text{G}5$), Tf_2N^- and H_3O^+ of (a) $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C}6]\text{Tf}_2\text{N}$ (at $75\text{ }^\circ\text{C}$), (b) $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot(18\text{C}6)_2]\text{Tf}_2\text{N}$ (at $60\text{ }^\circ\text{C}$), (c) $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{G}5]\text{Tf}_2\text{N}$ (at $25\text{ }^\circ\text{C}$).

4. 参考文献

- 1) A. Kitada, K. Kintsu, S. Takeoka, K. Fukami, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, H121-127 (2018). ; *ibid.*, **165**, H496-H499 (2018).
- 2) “Improvement of Protonic Properties of Hydronium Solvate Ionic Liquids, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Masayuki Saimura, Takashi Nagata, Masato Katahira, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 京都大学宇治キャンパス, 2019/09/05
- 3) 土田直輝、川田稀士、北田 敦、深見一弘、才村正幸、永田 崇、片平正人、邑瀬邦明；”ペンタグライムーヒドロニウム溶媒和イオン液体の合成と物性”；第 10 回イオン液体討論会 大阪大学豊中キャンパス 2P-43 2019/11/22
- 4) 川田稀士、土田直輝、北田 敦、深見一弘、才村正幸、永田 崇、片平正人、邑瀬邦明；”ヒドロニウム溶媒和イオン液体への溶媒添加によるホッピング伝導の消失”；第 10 回イオン液体討論会 大阪大学豊中キャンパス 2P-09 2019/11/22

イオン照射場標準の開発

笠田竜太¹, Liu Yuchen², 近藤創介¹, Yu Hao¹, 藪内聖皓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（院生）

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景と目的

当研究グループを含めて国内外の多くの原子力・核融合炉材料研究者が、京都大学エネルギー理工学研究所の DuET 施設を用いた照射効果研究を進めている。DuET 施設の最大の特徴は、2 台の加速器そのものではなく、当該施設グループが独自に開発した照射場制御技術や高温照射技術を備えた「照射効果」研究に特化した世界的にも稀有な施設であることである。このような中で、世界的な原子炉中性子照射場の枯渇の流れもあり、中性子照射を模擬するという観点において、中性子照射とイオン照射の相関論に対する興味が高まっている。従来の相関論については、損傷素過程に関する理論的なアプローチや、損傷速度の違いに着目した二次欠陥発達モデルの構築が中心となっていたが、実験現場からすると、より容易に照射場相関を確認できる「標準」の構築が実用的である。この点において、代表者が構築してきた超微小試験技術による精密な超微小硬さあるいは局所強度特性評価の結果は、標準試験片として適用できる可能性を有している。そこで、本共同利用・共同研究においては、貴研究所と代表者の有する研究技術シーズを活用して、同一の試験片（単結晶試験片を想定）の同等範囲での照射条件（dpa と温度を想定）において、同程度の照射硬化量を有することが想定される照射材に対して超微小硬さやマイクロピラー圧縮試験等を実施し、照射場標準材として用いるための要件を探索することを目的とする。

2. 研究方法

銅単結晶試料に対して、DuET を用いて照射温度 100 ± 3 °C において 5.1 MeV Cu^{2+} イオンを照射した。この時のイオン注入量に対応する弾き出し損傷プロファイルを SRIM コードによって計算したところ図 1 が得られた。照射後に照射面に対して、Nanoindenter G200 によるナノインデンテーション硬さ試験に加えて、マイクロピラー圧縮試験を行った。今回、図 1 のように非照射材およびイオン照射材の照射面上に集束イオンビーム装置によってマイクロピラーを加工し、フラットパンチ圧子を Nanoindenter G200 に装着し、歪み速度制御モードで圧縮試験を実施した。マイクロピラーは、辺の長さ $1\mu\text{m}$ の立方体形状となっており、イオンの飛程が $2\mu\text{m}$ 程度であることから、比較的均一な照射損傷領域の強度特性評価が可能となっている。

3. 結果と考察

マイクロピラー圧縮試験によって得られた単結晶銅（非照射材およびイオン照射材）の応力ひずみ曲線を図 2 に示す。ナノインデンテーション硬さの上昇で観られたように、マイクロピラー圧縮試験においても降伏応力のすなわち照射硬化が生じた。また、非照射材、照射材ともに、実用材料に比べてバラつきは抑えられているため、このような単結晶試料をマイクロピラー試験における標準材として用いることの有意性は確認された。一方、圧縮変形挙動については、マイクロピラーの高さが短く、単結晶にもかかわらず多重すべりが生じるバルク試料的なバレル変形を示した。照射材における変形機構の解明には単純なせん断すべり変形を示すように、より長尺なマイクロピラーを使用することが適切であると考えられるが、イオンビームエネルギーを増加させる必要があり、現状では困難である。一方、マイクロピラー圧縮試験によってバルク試料の強度特性を予測する点では有利であると考えている。

4. 結論

Cu 単結晶に対して DuET によるイオン照射実験を行い、マイクロピラー圧縮試験による照射硬化量の測定を実施した。得られた応力ひずみ曲線の再現性は高く、標準試験片として活用可能であることが確認された。既に BR-2 を用いた中性子照射実験を完了しており、今後研究者グループの有する管理区域内における超微小試験技術を用いた実験を進めて、標準として用いるための条件を明らかにする予定である。

5. 論文発表

[1] Y. Liu, S. Kondo, H. Yu, K. Yabuuchi, R. Kasada, “Statistical approach for understanding the effect of specimen size on the yield stress and its scattering in mechanically-alloyed Cu and ODS-Cu obtained by micro-pillar compression test”, submitted to Material Transactions.

Raw Material

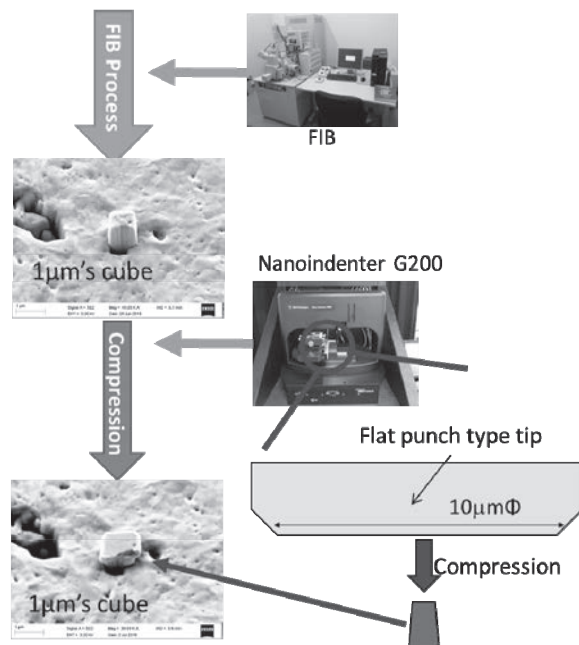


図1 マイクロピラー圧縮試験法

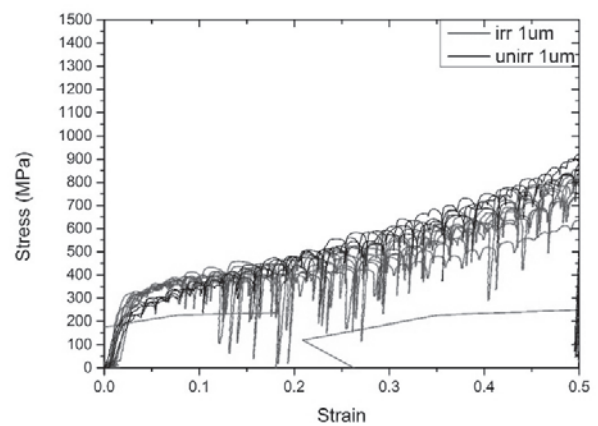


図2 非照射およびイオン照射した単結晶銅に対するマイクロピラー圧縮試験で得られた応力ひずみ曲線[1]。

原子炉構造材の強度劣化評価に資する 照射欠陥-転位相互作用の研究

福元謙一¹, 馬淵貴魁彰², 木村晃彦³, 藪内聖皓³

¹ 福井大学附属国際原子力工学研究所

² 福井大学大学院工学研究科, ³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

SUS316 鋼を含めたオーステナイト系ステンレス鋼はその優れた強度、延性、耐腐食性から構造材として軽水炉に広く使われている。原子炉の長期運転においてはステンレス鋼製炉内構造物の照射脆化は高経年化事象の一つとして問題となる。オーステナイト系ステンレス鋼の照射脆化については多くの研究がなされており、照射により形成されたフランクループやブラックドットが転位運動を障害する障害物であり、主な照射脆化要因となる。これらは透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察より得られたものであるが、近年オーステナイト系ステンレス鋼に対してアトムプローブ (APT) 観察が行われるようになり、従来の TEM 観察では確認されなかったひずみを持たない微細な溶質原子クラスタが報告された。溶質原子クラスタは TEM による観察が難しく、照射脆化への寄与も情報が少なく詳細は不明である。また照射硬化要因の検討においても従来の照射硬化メカニズムではフランクループ周辺に偏析する溶質原子クラスタの影響は考慮されていない。そこで本研究ではフランクループへの Si 偏析に着目した。Si 添加/無添加の SUS316 鋼モデル合金を用いてイオン照射を行い、超微小硬さ試験と TEM、APT による観察から溶質原子クラスタが照射硬化に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

試料は、京都大学エネルギー理工学研のアーク溶解炉で作製した Si 添加/無添加の SUS316 鋼のモデル合金 Fe-18Cr-14Ni-0.8Si と Fe-19Cr-12Ni 合金を用いた。試料片形状は、12×3×0.5mm の板状である。イオン照射をする面はバフ研磨を行い、真空熱処理炉にて 1100℃、 4×10^{-4} Pa 以下の真空度で 2 時間溶体化処理した。SRIM コード計算から飛程と損傷量を求めた。京都大学エネルギー理工研 DuET 施設にて Fe³⁺ イオンを加速電圧 6.2MeV、200℃の条件で 6.7dpa 照射した。超微小硬さ試験には、ELIONIX 製 ENT-2100 を用いた。試験条件は押し込み深さを 300nm、試験荷重は 1mN、ステップインターバルは 20msec として超微小硬さ試験を行った。HITACHI 製 NB5000 の FIB を用いて、表面から深さ 2μm 程度までの領域を切り出し、マイクロサンプリングを行い、JEOL 製 JEM-2100 の TEM で観察を行った。FIB を用いて、APT 測定用の針状の試料を作製した。APT 測定には日本原子力開発機構の原子炉廃止措置研究センター高経年分析室に設置されている CAMECA 製の LEAP3000XHR を用いた。測定は電圧パルスモードで試験温度は-223℃であった。

3. 結果・考察

3. 1 超微小硬さ試験

Si を添加した SUS316 鋼モデル合金 (Si 添加材) は Si を添加していないもの (無添加材) と比べ照射による硬化量が大きいことが確認された。図 1 に硬さ試験結果について示す。

3. 2 TEM 観察

照射した Si 添加材、無添加材における照射欠陥の数密度と大きさを測定した。フランクループの平均密度に大きな差があり、Si 添加材におけるフランクループの平均密度は「無添加」の約 1/3 であった。原因については不明であるが、Si がフランクループの形成を抑制していると考えられる。表 1 に得られた欠陥成分とその数密度および平均直径について示す。

3. 3 APT 観察

照射した Si 添加材に対し深さ 500nm、1200nm、1500nm の領域で観察を行った。それぞれ領域の損傷量は 2dpa、4.8dpa、6.7dpa である。すべての領域において Si と Ni が偏析したクラスタを確認することができた。また、クラスタの密度と大きさはどの領域でもほぼ同じであり、平均密度 $1.3 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$ 、平均直径 2.7nm であった。領域にフランクループへの Si 偏析を確認した。APT で観察できる領域に入るフランクループの数はフランクループの密度より 0.3 個程度である。

3. 4 硬化量算出

照射欠陥の数密度と大きさからオロワンの式を用いて硬化量を算出した。それぞれの硬化量は 2 乗和で足し合わせ、全体の硬化量を $\Delta\sigma = M\alpha b\sqrt{Nd}$ で求めた。ここで $\Delta\sigma$ ：照射による強度増加、 α ：障害物強度、 b ：転位のバーガースベクトル、 M ：テイラー因子、 μ ：剛性率 N ：欠陥数密度 d ：欠陥サイズである。図 2 に得られた欠陥からの硬化量による実験値と計算値の比較を示す。

3. 5 Ni-Si クラスタの障害物強度 α 算出

無添加材の値を基準とし、押し込み硬さを降伏強度に換算し、実測値として扱った。実測値と照射欠陥による硬化量の差を Ni-Si クラスタによる硬化量 $\Delta\sigma_{\text{NiSi}}$ とする。求めた Ni-Si クラスタの硬化量より障害物強度 α_{NiSi} を算出した。結果 $\Delta\sigma_{\text{NiSi}} = 263 \text{MPa}$ 、 $\alpha_{\text{NiSi}} = 0.084$ となった。

電力中央研究所の Ni-Si クラスタの障害物強度 α では中性子照射材の引張試験の実測値と TEM 観察した照射欠陥の寄与の差を Ni-Si クラスタの寄与とし算出している。この Ni-Si クラスタの障害物強度 α_{NiSi} は 0.068 であり、今回求めた値とは異なる。そこで Ni-Si クラスタの障害物強度 α_{NiSi} を 0.068 と固定し、Ni-Si クラスタ以外の照射硬化要因を考える。今回はフランクループに偏析する溶質原子がフランクループの障害物強度 α を上昇させていると仮定し、その寄与を推定した。フランクループの障害物強度 α_{FL} 、クラスタとフランクループへの偏析の硬化要因を分けて考える場合、Ni-Si クラスタの障害物 α_{NiSi} は 0.084 とすると、フランクループへの偏析硬化係数 β として 1.36 を得た。

結論として、Ni-Si クラスタの障害物 α_{NiSi} は 0.084 であった。また、クラスタとフランクループへの偏析の硬化要因を分けて考える場合、Ni-Si クラスタの障害物 α_{NiSi} は 0.068 とすると、フランクループへの偏析硬化係数 β は 1.36 となる。

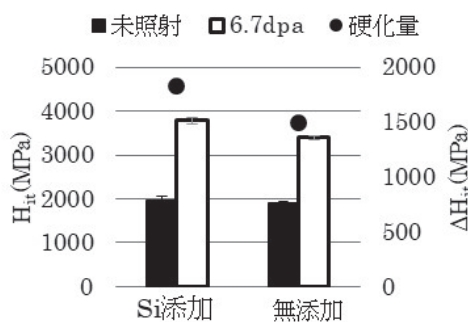


図 1：照射による超微小硬度変化

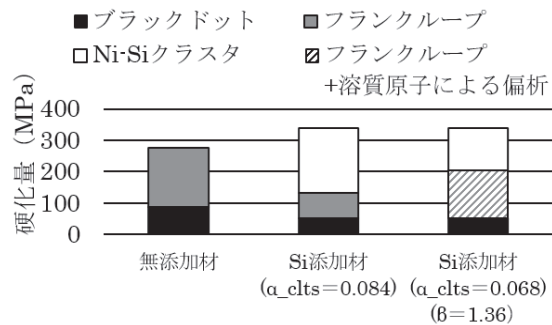


図 2：各欠陥集合体の照射硬化量寄与

表 1：TEM および APT による各種欠陥成分のパラメーター

欠陥成分	パラメーター	Si added	Si free
Black dot	平均密度 ($\times 10^{20}/\text{m}^3$)	56.5	48.8
	平均直径 (nm)	4.8	6.3
Frank loop	平均密度 ($\times 10^{20}/\text{m}^3$)	9.5	25.8
	平均直径 (nm)	19.2	17.6
Ni-Si Cluster	平均密度 ($\times 10^{24}/\text{m}^3$)	1.3	
	平均直径 (nm)	2.7	

セルロース系バイオマスの機能化のための 環境調和型アミノ化手法の開発

武田 穰¹, 河崎雄太¹, 近藤敬子², 片平正人²

¹ 横浜国立大学工学研究院

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

セルロースは主に植物の細胞壁成分として二酸化炭素からグルコース（単糖）を経て生合成されるグルコース重合体（多糖）である。植物体の約 30% を占め、地球上で最も豊富に存在する再生可能素材である。その素材としての用途は、紙、綿、再生繊維（レーヨンなど）、合成樹脂（ニトロセルロースや酢酸セルロース）をはじめとして多岐にわたる。セルロースの安定性と強靱性を活かした素材としての伝統的用途に加え、例えばアミノ基の導入による高機能材料化（反応性付与）といった試みも行われている。しかし、通常のアミノ化には有害な化学物質と多くのエネルギーの消費を伴う化学反応が不可欠であり、再生可能素材としてのセルロースの長所を危うくするという問題がある。高機能材料として有望視されているアミノ化セルロースを化学反応に頼らず生物学的に低環境負荷で調製する手法を確立することが本研究の目的である。アミノ化剤として用いるのはアミノ基を有する直鎖ヘテロ多糖（グルコース・グルコサミン交互共重合体、図 1）である。この共重合体は糸状性硫黄酸化細菌 *Thiothrix nivea*（図 2）の細胞外構造体（鞘）の主要成分として我々の共同研究によって発見に至った新規天然高分子であり、セルロースに不可逆的に吸着することで表面アミノ化セルロースをもたらす。*T. nivea* は身近な水圏に生息する安全性の高い細菌であり環境悪化の懸念はない。共重合体の活用にあたっては、①生産性の向上と②水中での挙動の解明が望まれる。そこで、これらを達成目標として研究に取り組むこととした。

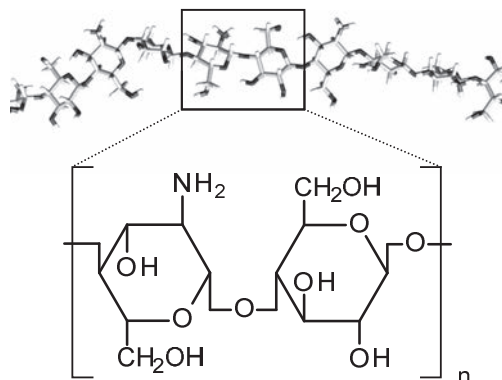


図 1 共重合体の立体構造と化学構造

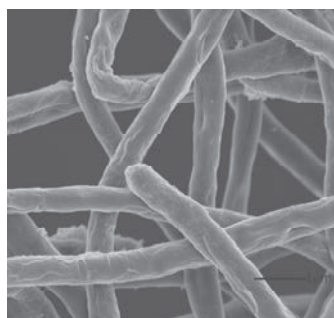


図 2 *T. nivea* の SEM 像

2. 培養条件の検討

T. nivea は混合栄養という特有の栄養形式を有しており、その増殖には還元型無機硫黄化合物（硫黄源）と低分子有機酸（炭素源）の両方がエネルギー源として必要である。そこで、両エネルギー源の種類、濃度、および添加タイミングを検討した。硫黄源としては硫化ナトリウムとチオ硫酸ナトリウムを用いた。検討の結果、初発の硫黄源としては硫化ナトリウムが不可欠であることがわかった。硫化ナトリウムは中性水中で硫化水素を生じ、これが硫黄源として取り込まれ硫酸に酸化される。硫化水素が硫黄代謝系の活性化をもたらすと考えられる。硫化水素発生的一方で水酸化ナトリウムも生じ、これが培養液の急激な pH 上昇を引き起こしてしまう。最終的には硫酸の発生により中和がもたらされるが、培養中の急激な pH 上昇が増殖に悪影響を及ぼすことが判明した。そこで、培養中の硫黄源供給は pH 変動の少ないチオ硫酸ナトリウムによって行うこととした。炭素源としては酢酸ナトリウムとピルビン酸ナトリウムを比較した。ピルビン酸ナトリウムでは酢酸ナトリウムよりも素早く利用される傾向があったものの、増殖よりも細胞内顆粒（貯蔵物質）蓄積が優先して進行するように見受けられた。これはピルビン酸の急速な分解に酸素供給が追い付かず分解物の多くが二次代謝系に流入したことを示唆している。そこで、従来のフラスコ振盪培養から、酸素供給の高いジャーファーメンター培

養へ変更した。しかし、攪拌による機械的刺激の悪影響が顕著で増殖には不向きであることがわかった。そこで、穏やかに利用される酢酸ナトリウムを炭素源とするフラスコ培養での濃度の検討を行った。最適濃度を見出した。今のところ培養中に酢酸を追加することによる増殖促進効果は確認されていないが、酢酸ナトリウム濃度を最適化しチオ硫酸の添加を行うことで共重合体の収量を従来の 16 mg/L から 35 mg/L に高めることができた。

3. 共重合体の挙動解析

共重合体によるセルロースのアミノ化は共重合体水溶液にセルロースを浸漬することに行われる。したがって、共重合を無駄なくセルロースに吸着するような効率的なアミノ化条件を見出すには水溶液中での共重合体の挙動を把握する必要がある。共重合体の分子量（ピークトップ分子量）は約 8×10^4 であることがサイズ排除クロマトグラフィーによって推算されている。共重合体の水溶液中における動的立体構造を予測すべく分子動力学計算で分子内プロトン間距離（理論値）を算出した。一方、水溶液の NMR 解析によりプロトン間距離の実験値（分子内のみでなく分子間のプロトン間距離も加味される）を得た。実験値と理論値を比較したところ、実験値の方が小さく分子の接近（会合）が予想された。すなわち、従来得られていた約 8×10^4 という予想分子量は会合体としての値であり、実際の共重合体の分子量はこれ以下である可能性が示された。そこで、共重合体の還元末端（アルデヒド基）に還元アミノ化によって芳香族原子団（ABEE）を導入し、得られた誘導体（図 3）のプロトン NMR スペクトルの相対強度解析から共重合体の数平均分子量を算出した。その値は 1.3×10^4 であり、質量平均分子量と数平均分子量の違いによるとするには大きすぎる差である。今回の分析により、約 1.3×10^4 の分子量を有する共重合体が数分子からなる会合体として水中に溶解し、会合体の状態でセルロースに吸着していることが示された。これを裏付けるため、アミノ基呈色反応を用いてセルロースに吸着した共重合体（アミノ基）量と得られたアミノ化セルロース中の反応性アミノ基量を単位重量当たりで比較した。その結果、吸着したアミノ基のうち反応性を有するもの約 9% に過ぎず、その原因は会合体としての吸着による立体障害と考えられる。したがって、高効率なアミノ化には共重合体の会合を妨げつつセルロースに吸着させることが望ましいと考えられる。そのための方策としては、より分子量の GG を調製し吸着に用いるべきと思われる。

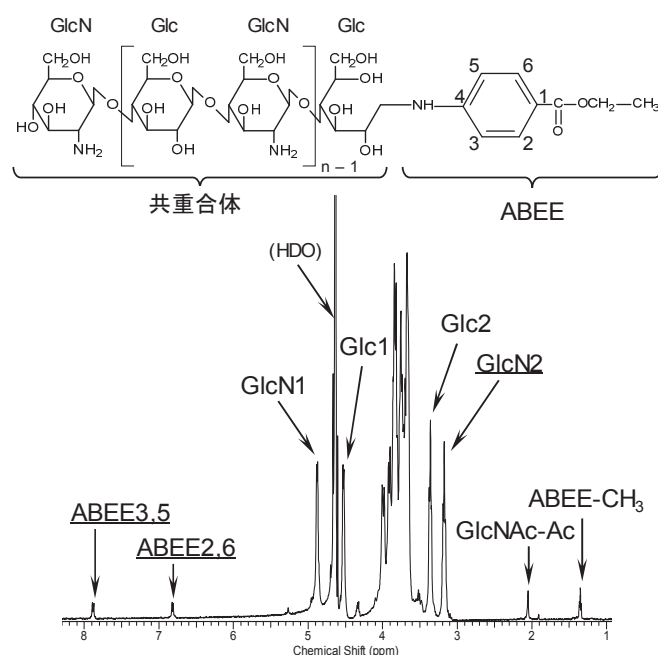


図3 誘導体の化学構造と NMR スペクトル

4. 成果発表

[口頭発表]

1. 森 帆乃未, 加藤 愛, 富永 遼, 近藤 敬子, 片平 正人, 武田 穰, “グルコース-グルコサミン β -1,4 交互共重合体の水中における挙動の解析”, 第 33 回日本キチン・キトサン学会大会, 2019 年 8 月, 藤沢
2. K. Kondo, R. Tomonaga, M. Kato, H. Mori, R. Usami, T. Murakami, M. Katahira, M. Takeda, “Aggregative property of glucosaminoglycan prepared from a sulfur-oxidizing bacterium, *Thiothrix nivea*”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 2019 年 9 月, 京都 (ポスター)
3. 宇佐美亮児, 近藤敬子, 河崎雄太, 片平正人, 武田 穰, “D-ガラクトサミンと D-グルクロン酸の α -1,4 結合を切断する新規多糖リアーゼ”, 酵素工学会 第 82 回講演会, 2019 年 11 月, 東京

太陽電池級シリコン製造を目的とした 液体 Si-Zn 合金からのシリコンの結晶成長

安田幸司^{1,2}, 野平俊之³

¹ 京都大学環境安全保健機構

² 京都大学大学院エネルギー科学研究科

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

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

固体状態と液体状態の Si が平衡する際には、不純物は液相側へ濃縮されることが多く、それゆえに液体 Si や液体 Si-Al 合金からの析出時には Si の凝固精製が可能となる。特に、Si の析出温度が低下することで固液間での不純物の分配係数が低下し、凝固精製の効果が大きくなると報告されている。最近では、Al との合金以外にも Cu 合金、Sn 合金、Fe 合金でも、Si の凝固精製が報告されている。

筆者らは近年の研究において、蒸気圧の高い Zn であっても熔融塩中へ浸漬させることにより高温における蒸発が大幅に抑えられ、液相として反応フラックスに用いることが可能であることを見出している。そこで、金属 Zn を揮発性金属フラックスに用い、安価な金属級 Si を出発原料とした、新規で高効率な太陽電池級 Si 製造法の開発を目的とした研究を行っている。昨年度までは、液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時における不純物の分配係数の熱力学計算、液体 Si-Zn 合金からの Si 析出実験、インゴット化处理による残留 Zn の除去能の実証、ならびに Si の連続回収へ向けた技術の検討を行った。今年度は、種々の面方位の Si 基板を用いて液体 Si-Zn 合金からの Si の結晶成長を行い、効率的な回収技術の確立へ向けた検討を実施したので報告する。

2. 実験方法

Zn は蒸気圧が高く、高温で液体 Si-Zn 合金を調製することは通常難しいが、筆者らの過去の研究により、熔融塩中へ浸漬した状態では蒸発が大きく抑えられることが明らかとなっているため、合金の調製と Si の析出は熔融塩中で行った。まず、グラファイトるつぼ内に、金属級 Si(純度 99.5%)、Zn および共晶 NaCl-CaCl₂(融点: 776 K)を配置し、Zn の融点以下である 653 K で真空乾燥を行った。その後、Ar 雰囲気下とし、1123 K まで昇温して熔融させ、Si 飽和の Si-Zn 液体合金を生成させた。(100)面もしくは(111)面の Si ウェーハ基板を液体合金に挿入した後、1123 K から 24 時間かけて 923 K まで降温し、923 K に 15 時間保持した後に、基板を引き上げて回収した。回収された Si 基板は、蒸留水ならびに塩酸で洗浄した後、表面へ付着した熔融塩と Zn を溶解除去し、最後にイオン交換水で表面を洗浄した。

3. 実験結果

いずれの基板においても、塩酸洗浄後には金属光沢のある Si の析出が確認された。基板の片面あたりに析出した結晶層の厚さを測ったところ、(100)面では膜厚が最大約 1000 μm 、(111)面では最大約 400 μm であった。Si のダイヤモンド構造において、{100}面上の隣接する原子から結合手がそれぞれ伸びて結晶化サイトを形成しているが、{111}面では面から伸びる結合手が互いに交わずに面上で結晶化サイトが存在しない。したがって、結晶面を拡散する原子は、{111}面よりも{100}面の方が結晶相に固定されやすく、(100)面での成長速度が大きかったものと考えられる。

次に、析出した Si の結晶方位を調べるために XRD 測定を行った。各々の実験で用いた Si ウェーハと、析出実験後の基板における XRD パターンを図 1 に示す。析出実験後の(100)面の試料では、Si の

400 回折線に対応する 69° 付近に最大ピークが得られた。また、その $K\beta$ 線に由来する 62° と、111 回折線に由来する 28° にもごく小さなピークが検出された。一方、析出実験後の(111)面の試料では、Si の 111 回折線に対応する 28° に最大ピークが得られ、また、ごく微小ではあるが、333 回折線に由来する 96° と、111 回折線の $K\beta$ 線に由来する 26° のピーク、ならびに本来は消滅則で現れないはずの 59° の 222 回折線が検出された。両方の試料において析出した Si は、基板に用いた単結晶 Si とほぼ同じパターンとなったため、エピタキシャル成長したことが確認された。

成長方向についてさらに検討するため、SEM 観察を行った。図 2 に、(100)および(111)面上に析出した Si の表面 SEM 像、結晶面の面角度から考えられる面方位の模式図、および結晶の詳細な SEM 像を示す。(a-1)から分かるように、(100)面に析出した Si の表面 SEM 像では、ピラミッド状の結晶が規則正しく配列している様子が観察された。ピラミッドの各面は、(a-2)のように $\langle 111 \rangle$ 軸方向に配向していると考えられ、他のフラックスを用いた液相エピタキシャル成長での析出形態と類似していた。さらに、(a-3)に示す高倍率 SEM 像からは、(100)面基板上の析出 Si の結晶面上にマクロステップが観察された。一方、(b-1)の(111)面の SEM 像では、正三角形を主とした層状の Si 結晶が確認された。この析出形態も、(b-2)に示すように各面が $\langle 111 \rangle$ 軸方向へ配向したと考えられる。(b-3)に示す斜め方向からの SEM 像からは、結晶粒が基板と平行に成長したことや、(111)面上の結晶が骸晶化(ホッパー成長)した様子が確認された。結晶粒が $\{111\}$ 面に配向した理由は、Si のダイヤモンド構造において、 $\{111\}$ 面は他の低指数面と比べて表面エネルギーが最小であり、熱力学的に安定な面が結晶を覆うように成長したためと考えられる。

4. 発表リスト

[口頭発表] 2 報

- (1) 「熔融塩化物を用いた液体 Si-Zn 合金からの Si の結晶成長」、馬元嘉、原口隆太郎、安田幸司、野平俊之、第 83 回マテリアルズ・テラリング研究会、軽井沢、令和元年 7 月 25 日～27 日。
- (2) 「熔融 NaCl-CaCl₂-CaO 中における溶解 SiO₂ の電解還元」、馬元嘉、安田幸司、野平俊之、第 51 回熔融塩化学討論会、北海道大学、令和元年 10 月 24 日～25 日。

[論文発表] 1 報

- (1) “Mechanism of Electrolytic Reduction of SiO₂ at Liquid Zn Cathode in Molten CaCl₂” Yuanja Ma, Akifumi Ido, Kouji Yasuda, Rika Hagiwara, Takayuki Homma and Toshiyuki Nohira, *Journal of the Electrochemical Society*, 166(6), D162–D167.

[受賞、プレス発表等] なし

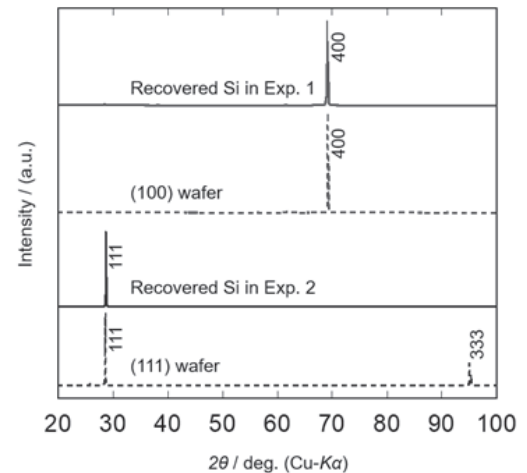


図 1 反応前後の Si 基板の XRD パターン。

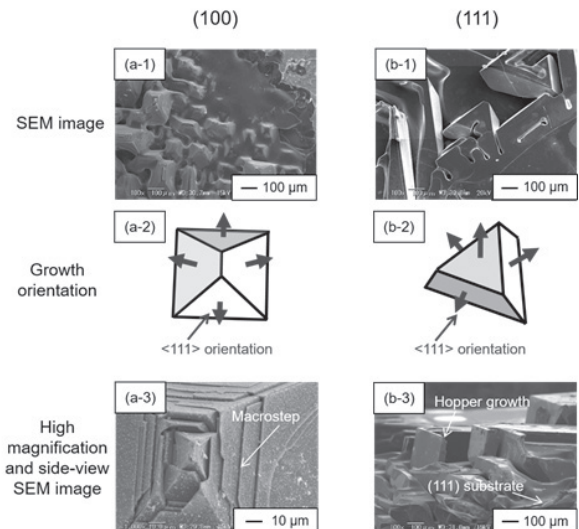


図 2 (a) Si(100)と(b) Si(111)基板上で成長した Si 結晶の表面 SEM 像ならびに結晶成長方向。

酵素活性中心に導入した光増感金属錯体の 光誘起電子移動反応

高島弘¹, 加藤なつみ¹, 木守佳那¹, 中田栄司²

¹奈良女子大学理学部化学生命環境学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

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

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

2. 実験および結果

光増感作用や発光特性を有する金属錯体の活性中心への導入と、その光電子移動・エネルギー移動反応解析を行うにあたり、金属錯体の設計と合成については、図1のような錯体を一例として、CHT への結合部位を1つまたは複数有するトリス(2,2'-ビピリジン)型ルテニウム(II)錯体をいくつか合成し、複合体形成を行った。次に、調製した CHT-金属錯体複合体に対し、メチルビオローゲン(MV²⁺)を電子受容体として用いたときの光誘起電子移動反応について検討した(図2)。10 mM リン酸緩衝液(pH = 7.0)を用いて調製した複合体水溶液に、MV²⁺を添加した。ルテニウム錯体の MLCT 吸収極大波長で光励起し、過渡吸収スペクトル測定を行った。すべてのルテニウム錯体で 450 nm に MLCT ブリーチングに由来するシグナルが観測され、その寿命から電子移動消光反応速度定数 k_q を求めた。また、410 nm 付近に CHT 中のチロシン残基(Tyr 94)から光誘起電子移動反応後に生じた Ru(III)錯体への分子内電子移動反応(IET)によるものと考えられる、蛋白質内チロシンラジカル Tyr 94^{•+}に由来するシグナルを観測した(図2)。これは最も結合部位数の多いルテニウム錯体では、複合体形成割合が増大し効率的に蛋白

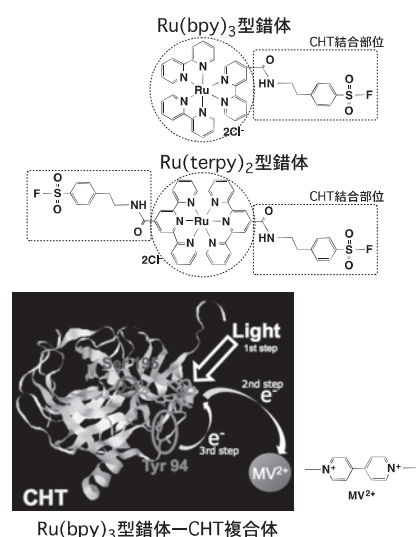


図1 光増感金属錯体と CHT 複合体図

質内電子移動反応が進行することで、チロシンラジカルの観測が可能となったためであると考えられる。

さらに、配位子自身の光特性や光励起状態の安定化を系統的に検討することを目的として、種々のターピリジン型配位子のプロトン付加体についての結晶構造解析や発光特性を調べた(図3)。この発光特性について実験のおよびDFT計算による理論的アプローチから詳細に検討し、励起状態由来の発光機構を明らかにした。

これらの成果の一部については、学会で口頭発表し、今年度の査読付き原著論文として学術雑誌に掲載した。

[共同研究との関連性]

金属錯体および調製した酵素複合体の同定については、質量分析計などによる分子量の評価が不可欠であるため、本共同研究を通じて所内の設備機器である「ラブコン製 真空凍結乾燥機 FZ-12SF」「島津製作所製 MALDI-TOF-MS AXIMA」などを利用した。これらの測定により、精製された酵素複合体全体の分子量の決定と導入したアミノ酸位置の推定が可能となった。装置の利用にあたっては、中田栄司准教授に大変多くのサポートを頂いた。また、本研究計画の遂行には、蛋白質試薬、金属錯体を合成するための一般試薬、質量分析を行う際に必要となる分析用試薬、試料溶液調製の際に必要な各種ガラス器具類が期間を通じて不足していたため、研究経費はすべて消耗品の購入に充てた。

3. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト] (査読付き原著論文)

- 1) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Natsumi Kato, Mika Sawai, Kaoru Noda, Nobuko Kanehisa, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Anion Influence of Emission Properties and DFT Calculations of Diprotonated and Triprotonated Terpyridines”, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 13284-13294.

[口頭発表リスト]

- 1) Naokazu Yoshikawa, Shoko Yamazaki, Natsumi Kato, Mika Sawai, Kaoru Noda, Nobuko Kanehisa, Tsuyoshi Inoue, Eiji Nakata, Hiroshi Takashima, “Anion influence of emission properties and DFT calculations of diprotonated and triprotonated terpyridines”, 31st Nano Congress for Future Advancements, 2019年8月29日, ロンドン
- 2) 高島弘、加藤なつみ、中田栄司, “酵素活性中心へ導入したトリスピリジン型ルテニウム(II)錯体の光電子移動反応”, 錯体化学会第69回討論会, 2019年9月21日, 名古屋大学東山キャンパス
- 3) 吉川直和、山崎祥子、金久展子、中田栄司、加藤なつみ、窪田曙、沢井美香、高島弘, “ターピリジンへのプロトンとアニオン付加による蛍光特性の変化とDFT計算”, 日本結晶学会2019年度年会および総会, 2019年11月19日, 金沢市文化ホール
- 4) 木守佳那・高島弘・中田栄司, “チロシン残基を導入したトリスピリジン型ルテニウム(II)錯体の光特性”, 日本化学会第100春季年会, 2020年3月22日, 東京理科大学野田キャンパス

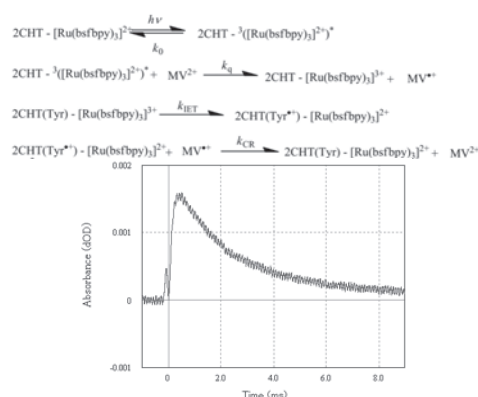


図2 光電子移動反応スキームとチロシンラジカル種の観測

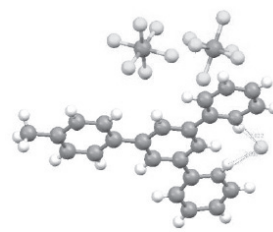


図3 発光性ターピリジン型配位子の結晶構造

高性能ナトリウム二次電池開発のための 負極－電解質界面の構築

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

¹鳥取大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. はじめに

太陽光などの再生可能エネルギーを有効に利用するには、高性能な定置用蓄電池が必須である。Li 資源とは対照的に Na 資源は海水中にほぼ無尽蔵に遍在するため、ナトリウムイオン電池 (NIB) は定置用蓄電池への応用が期待されている。その負極にハードカーボンを用いた場合には約 320 mA h g^{-1} の可逆容量が得られることが知られているが、電池の高エネルギー密度化のためにはより多くの Na を吸蔵－放出できる材料の開発が求められている。リン (P) およびスズ (Sn) はそれぞれ 2596 および 847 mA h g^{-1} もの非常に高い理論容量を有するが、充放電時の体積変化が大きく、加えて、Sn は凝集する性質を持つため¹⁾、充放電を繰り返すと容量が急激に減少する問題を抱える。これに対し、当グループは、P と Sn の化合物 (Sn_4P_3) がイオン液体電解液中で室温において優れた性能を発揮することをこれまでに見出してきた²⁻⁷⁾。アンチモン (Sb) は、P や Sn に次ぐ高い理論容量 (660 mA h g^{-1}) を有しており、金属的な電子伝導性を持つ物質である。ただし、Na 吸蔵時にその体積が 390% にまで激しく膨張してしまうため、活物質の微粉化を引き起こし、サイクル安定性に乏しいという問題を抱える。そこで、Sb 負極の性能改善を目的として In, Sn, Fe, Se および Y と合金化させ、それらの性質の違いが Sb 合金からなる電極の NIB 負極特性に与える影響を調べた。

2. 実験

In, Sn, Fe, Se および Y を Sb とともに遊星ボールミル容器に入れ、試料とボールの重量比を $1:30$ 、回転速度を 380 rpm として 10 時間のメカニカルアロイング処理を行い、InSb, SnSb, FeSb₂, Sb₂Se₃ および YSb を得た。この Sb 合金 ($70 \text{ wt.}\%$) を、Acetylene black ($15 \text{ wt.}\%$)、Carboxymethyl cellulose ($10 \text{ wt.}\%$)、Styrene-butadiene rubber ($5 \text{ wt.}\%$) と混練し Al 箔上に塗布することで合剤電極を作製した。塗工量は 1.0 mg cm^{-2} 程度とした。これを試験極とし、対極に Na 金属を用いて 2032 型二極式コインセルを構築した。イオン液体電解液に $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ ($20:80 \text{ mol.}\%$, $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}$: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) を用いた。定電流充放電試験を電位範囲 $0.005\text{--}2.000 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ 、電流密度 50 mA g^{-1} 、温度 303 K の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は種々の Sb 合金からなる電極の充放電サイクル数にともなう放電 (Na^+ 放出) 容量の推移を示す。図中の数値は、それぞれの合金の標準生成自由エネルギー ΔG である。 ΔG が極めて負に大きい YSb からなる電極の容量は非常に小さな値であったが、それ以外の Sb 合金電極は初期サイクルにおいては 400 mA h g^{-1} 以上の高容量を示すことがわかった。これは、熱力学的安定性が低い Sb 合金の場合では、充放電時に分相が起こり単体の Sb を生じたため、Sb 由来の高容量を発揮できたことによるものと推察される。ただし、FeSb₂ 電極については、Fe が Na 不活性な元素であるため低いサイクル安定性しか示さないことがわかった。一方、InSb 電極と SnSb 電極については、 Sn_4P_3 電極³⁾を上回る優れたサイクル安定性が得られた。充放電後の InSb 電極に対して実施した X 線回折測定においては、InSb だけでなく、In と Sb の回折ピークも確認されなかった。そこで、InSb が Na^+ を放出した後どのような相ができているかを確認するため、初回充放電後の InSb 電極に対して透過型電子顕微鏡観察を行った (Fig. 2)。その結果、微結晶の In 粒子が非晶質的な Sb のマトリックスの中に分散した組織を確認し

た。これは、 Sn_4P_3 ³⁾や InP ⁴⁾が形成する組織と非常に類似している。 Sb は Na^+ を吸蔵すると元の 4 倍まで膨張してしまうが、その際に生じる応力を変形しやすい In 相が緩和したために活物質の微粉化が抑制され、 InSb 電極が良好なサイクル性能を示したものと推測される。

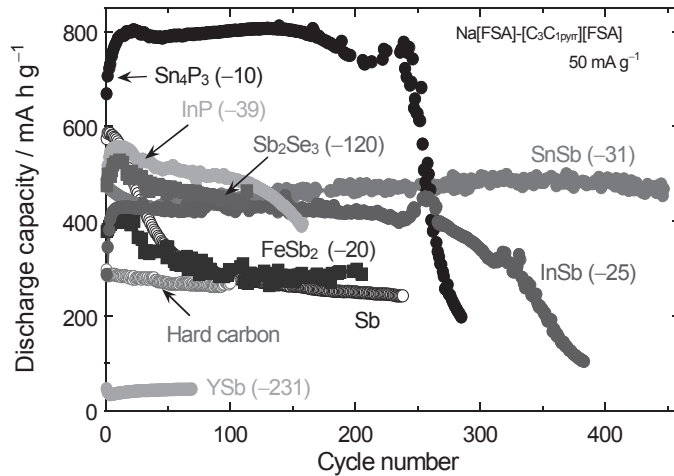


Figure 1. Dependence of discharge capacity on cycle number for various Sb alloy electrodes. Values in parentheses indicate the formation Gibbs energies ($\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$) of alloys.

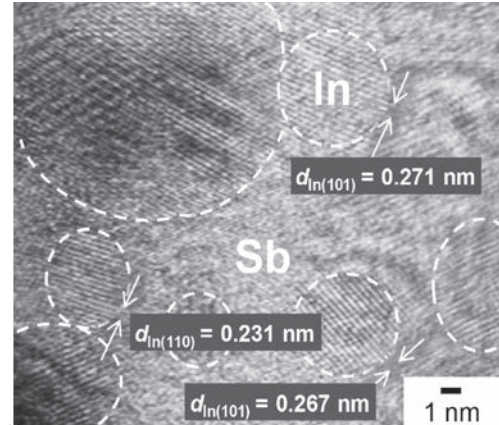


Figure 2. A TEM image of the InSb electrode after the first discharge. Nanocrystals of In were dispersed in Sb matrix.

References

- 1) H. Usui, Y. Domi, S. Ohshima, H. Sakaguchi, *Electrochim. Acta*, **246** (2017) 280.
- 2) H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **83** (2015) 810.
- 3) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, **2** (2017) 1139.
- 4) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 306.
- 5) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, H. Sakaguchi, *Green Energy & Environment*, **4** (2019) 121.
- 6) 坂口裕樹, 伊藤敏幸, 薄井洋行, 特許第 6358871 号.
- 7) 萩原理加, 野平俊之, 山本貴之, 坂口裕樹, 薄井洋行ら, 特許第 6598707 号.

4. 論文発表・口頭発表

[論文発表リスト]

- [1] K. Yamaguchi, H. Usui, Y. Domi, H. Nishida, T. Komura, T. Nokami, T. Itoh, and H. Sakaguchi, “Electrochemical Performance of Sn_4P_3 Negative Electrode for Na-Ion Batteries in Ether-Substituted Ionic Liquid Electrolyte”, *J. Electroanal. Chem.*, **845**, 66–71 (2019). 発行済み

[受賞、プレス発表等]

- [2] GSC ポスター賞 (新化学技術推進協会), 令和元年 6 月 25 日, 高田奈緒人, “種々のアンチモン合金からなる電極のナトリウム二次電池負極特性”
- [3] 令和元年度関西電気化学奨励賞 (電気化学会関西支部), 令和元年 12 月 21 日, 高田奈緒人, “種々のアンチモン合金からなる電極のナトリウムイオン電池負極特性”

[口頭発表リスト]

- [4] 高田奈緒人, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, “ナトリウム二次電池用希土類-アンチモン合金負極の創製”, 第 35 回希土類討論会, 2A-13, 令和元年 5 月 16 日, 大阪大学銀杏会館
- [5] 高田奈緒人, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, “種々のアンチモン合金からなる電極のナトリウム二次電池負極特性”, 第 8 回 JACI/GSC シンポジウム, B-5, 令和元年 6 月 25 日, 東京国際フォーラム
- [6] H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, “Degradation Mechanism of Sn_4P_3 Negative Electrode by Sodiation and Desodiation”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, ZE31A-07, 令和元年 9 月 5 日, 京都大学宇治キャンパス (ポスター)
- [7] 高田奈緒人, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, “種々のアンチモン合金からなる電極の電気化学的ナトリウム吸蔵-放出特性”, 2019 年電気化学秋季大会, 2114, 令和元年 9 月 6 日, 山梨大学
- [8] 高田奈緒人, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, “種々のアンチモン合金からなる電極のナトリウムイオン電池負極特性”, 2019 年度第 3 回関西電気化学研究会, P64, 令和元年 12 月 21 日, 京都大学

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

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

¹鳥取大学大学院工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. はじめに

風力や太陽光などの再生可能エネルギーの利用を促進するためには、資源的制約の無い元素で構成された高性能な蓄電池の開発が必須である。リチウムイオン電池 (LIB) は高い作動電圧を有するため、高エネルギー密度化に有利であるが、Li 資源が政情不安定な南米に偏在しており、資源の安定供給に不安を抱えている。他方、カリウムイオン電池 (KIB) は資源的制約が無いこと (地殻中濃度 K: 2.14%, Li: 0.0018%) に加え、作動電圧も LIB に匹敵する (標準電極電位 K^+/K : -2.94 V, Li^+/Li : -3.04 V) ため、幅広い用途の蓄電デバイスとして有望である。KIB 用炭素系負極の可逆容量は 250 mA h g⁻¹ 程と報告されているが¹、より高容量の新たな負極活物質の開発が望まれている。申請者らは単体では乏しい性能しか示さない LIB 用 Si 負極に対して、Si の欠点を補う物質とのコンポジット化および電極-電解質界面の最適化などにより 1000 mA h g⁻¹ もの高容量を 1000 サイクル以上の長期にわたり維持させることに成功してきた²。また、Sn-P 系化合物電極や LaSn₃ 電極が優れたナトリウムイオン電池 (NIB) 負極特性を示すことを明らかにしてきた^{3,4}。K 貯蔵性元素であるリン (K_3P , 理論容量: 2596 mA h g⁻¹) やスズ (K_2Sn , 理論容量: 452 mA h g⁻¹) は有望な KIB 負極活物質であるが、これらを単体で電極として用いても一般的な有機電解液中では乏しいサイクル性能しか示さない⁵。所内研究者の山本貴之助教らは熔融塩電解質の専門家であり、KIB 用熔融塩電解質 $K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ を開発している⁶。昨年度までに Sn_4P_3 負極に熔融塩電解質を適用したところ、 365 mA h g⁻¹ の可逆容量を 100 サイクルにわたり維持する優れたサイクル性能が得られることを明らかにしてきた⁷。今年度は他の化合物系活物質を合成し、熔融塩電解質中においてその KIB 負極特性を調べた。

2. 実験方法

負極活物質となる SnP_3 、 InP 、 $InSb$ および $SnSb$ 化合物はメカニカルアロイング法により調製した。各原料粉末を化学量論比となるようにそれぞれ秤量しステンレス製ポットに封入し、回転速度 380 rpm、 10 時間の条件で処理し活物質粉末を得た。結着剤には Styrene-butadiene rubber/Carboxymethyl cellulose (5/15 wt.%)、導電助剤にはアセチレンブラックを用い、活物質と結着剤と導電助剤を $70:15:15$ の重量比で混練したスラリー状混合物をデスクトップ塗工機 (宝泉製, HSCM-MJS02) により銅箔基板上に塗布し化合物電極を作製した。塗工量は 1.10 ± 0.05 mg cm⁻² とした。これを試験極とし、K 金属を対極に、 $K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ ($20:80$ mol.%、 C_3C_1pyrr : *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA: bis(fluorosulfonyl)amide) を熔融塩電解質として用い 2032 型二極式コインセルを構築した。充放電試験は電流密度 50 mA g⁻¹、電位幅 0.005 – 2.000 V vs. K^+/K 、測定温度 303 K の条件で実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は $K[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]$ 電解質中における $SnSb$ 負極の充放電曲線を示す。充電 (K 吸蔵) 側の電位平坦部の出現開始電位は 1 サイクル目において 0.5 V 付近であったが、 2 サイクル目以降では 0.7 V 以下においてショルダーとして確認された。また、放電 (K 放出) 側の電位プロファイルではサイクルにともなう反応電位の変化は確認されなかった。

Fig. 2はSnSb負極および他の化合物系負極の放電容量とクーロン効率の推移を示す。SnSb電極は 550 mA h g^{-1} と Sn_4P_3 電極の放電容量を上回る高い可逆容量を示したものの、 Sn_4P_3 電極よりも早い段階で容量が減衰してしまった。 Sn_4P_3 電極のNa吸蔵-放出反応において、Na挿入時に Sn_4P_3 が単体のSnとPに分相する反応が不可逆的に起こり、2サイクル目以降ではPにNaが吸蔵された後、Snに吸蔵される反応が起こることを申請者らは明らかにしてきた³。KIBの場合も同様のメカニズムで反応が進行していると考えられるが、単体のSn、PおよびSbの体積変化が元の5倍以上と非常に大きく、電極崩壊が比較的早い段階で起きたため乏しいサイクル性能しか得られなかったと推察される。他方、InP電極は 500 mA h g^{-1} の放電容量を100サイクル以上にわたり維持する優れたNIB負極特性を示すが⁴、KIBの場合は数十 mA h g^{-1} の乏しい容量しか得られなかった。また、InSb電極の容量は 250 mA h g^{-1} と高くは無いが、その容量を安定して維持する優れた性能が得られた。今後、透過型電子顕微鏡により分相の進行など詳細な反応メカニズムを調べる予定である。

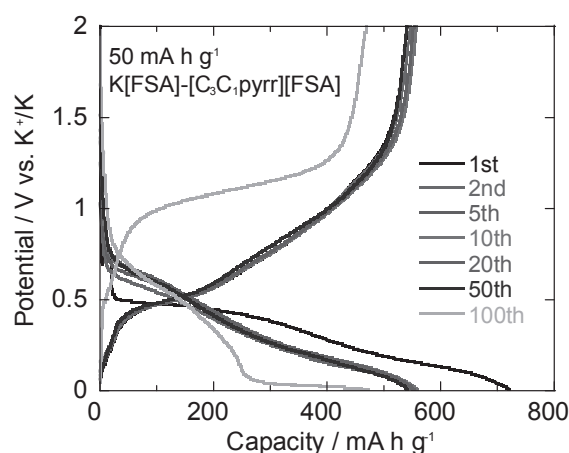


Fig. 1 Charge-discharge curves of SnSb electrode in $\text{K}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (20:80 mol.%) electrolyte at current density of 50 mA g^{-1} .

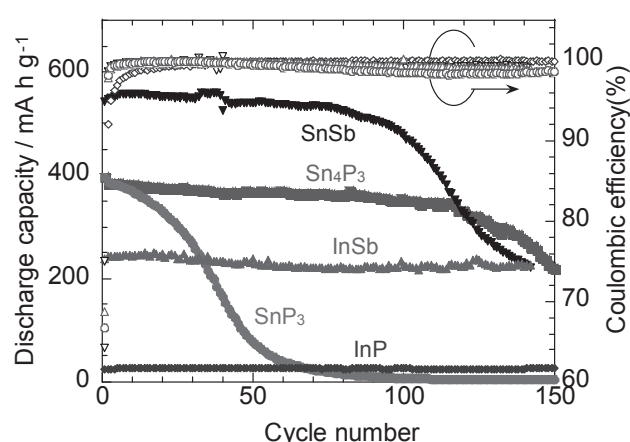


Fig. 2 Cycling performance of various compound-based electrodes in $\text{K}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (20:80 mol.%) electrolyte at current density of 50 mA g^{-1} .

References

- 1) Z. Jian, W. Luo, X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 11566–11569.
- 2) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, H. Sakaguchi, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A3208–A3213.
- 3) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 1139–1143.
- 4) H. Usui, Y. Domi, R. Yamagami, K. Fujiwara, H. Nishida, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*, 306–311.
- 5) W. Zhang, J. Mao, S. Li, Z. Chen, Z. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 3316–3319.
- 6) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Toshiyuki Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 18450–18458.
- 7) Y. Domi, H. Usui, E. Nakabayashi, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **2019**, *87*, 333–335.

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

[1] Y. Domi, H. Usui, E. Nakabayashi, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi, “Potassiation and Depotassiation Properties of Sn_4P_3 Electrode in an Ionic-Liquid Electrolyte”, *Electrochemistry*, **2019**, *87*, 333–335. 発行済み

[口頭発表リスト]

[1] E. Nakabayashi, Y. Domi, H. Usui, T. Yamamoto, T. Nohira, H. Sakaguchi, “Charge-Discharge Properties of Sn-P Negative Electrode in an Ionic-Liquid Electrolyte for K-Ion Battery”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 令和元年9月5日, 京都大学 宇治キャンパス (ポスター発表)

色素－金属ナノ粒子複合膜における光特性に及ぼす磁場と金属ナノ粒子の効果

米村弘明¹, 始良大樹¹, 江副コスモ¹, 坂口浩司²

¹ 崇城大学工学部ナノサイエンス学科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

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

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

一方、1 重項励起子分裂（SF）とは、1 重項励起子と基底状態の分子から半分以下のエネルギーをもつ 3 重項励起子を 2 つ生成する現象である。吸収された光子 1 個に対して励起状態を 2 個発生できるため、理論上光電変換効率が 200%の有機薄膜太陽電池が作製できると期待されている。実際に、一重項励起子分裂に基づく有機薄膜太陽電池において 100%を超える 109%の外部量子効率が報告されており、有用性が確かめられている。また、有機 EL においても SF を用いて 100%を超える励起子生成効率が報告されている。

そこで、我々は SF による有機薄膜太陽電池の光電変換効率の向上を図るために、ルブレン（Rub:

図 1）ポリマー複合膜における 1 重項励起子分裂に対する磁場の効果を検討し、AgNP による SF 効率の向上が観測され LSPR の有用性を示してきた。本年度では AgNP より大きな増強電場が発生する銀ナノプレート（AgPL）を用いて SF 効率の向上を図ったので報告する。

2. 実験

グローブボックス内で溝付きガラス基板に Rub-PMMA クロロホルム溶液に AgPL クロロホルム溶液を混合した溶液を入れ、溶媒を蒸発させ複合膜を形成させた。カバーガラスで覆い封止してサンプル基板を作製した（Rub-AgPL 基板）。参照として、AgPL クロロホルム溶液を混合しない薄膜も作製した（Rub 基板）。作製した Rub-AgPL 基板と Rub 基板の消失スペクトルと蛍光スペクトルを測定した。また、印加磁場を変化させながら Rub の蛍光スペクトル測定を行い、印加磁場による蛍光強度の変化を観測した。励起光には CW レーザー(532 nm)を用いた。磁場効果は、磁場を印加したときの蛍光のピーク強度 ($I(B)$) と無磁場下での蛍光のピーク強度 ($I(0)$) を用いて、式(1)により評価した。

$$Q(\%) = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} \quad (1)$$

3. 結果と考察

Rub-AgPL 基板と Rub 基板の蛍光測定を行い、Rub の蛍光強度を比較した。AgPL 添加した場合は Rub の蛍光強度が増大した（図 2）。AgPL の LSPR による吸収と Rub の吸収に重なりがあることより、AgPL の LSPR による増強電場によって Rub の $S_0 \rightarrow S_1$ 励起過程が促進されたためと考えられる。

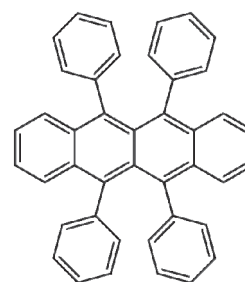


図 1 Rub の化学構造式

次に、Rub-AgPL 基板と Rub 基板を用いて Rub の蛍光強度に対する磁場効果を測定した (図 3)。どちらの基板においても、Rub の蛍光強度が増加する正の磁場効果 ($Q>0$) が観測された。SF 過程の中間体である T-T 対の多重項のエネルギー準位がゼーマン分裂することで、SF 過程が抑制された結果として Rub 蛍光が増大する機構で説明できた。さらに、 Q 値の磁場依存性は AgPL の有無によって変化しなかった (Fig. 3)。

以上の結果から、AgPL を添加すると、AgPL の LSPR による増強電場によって Rub の励起過程が促進され、一重項励起子の生成量を増加させることで、SF により生成する三重項励起子も増加することがわかった。

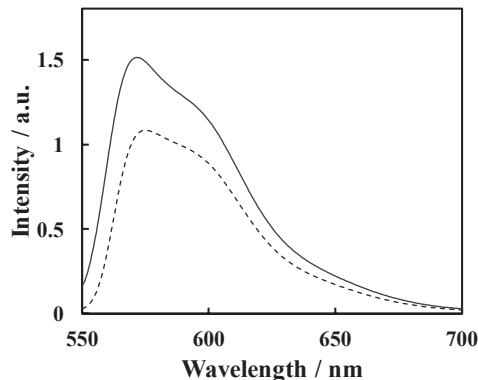


図2 Rub の蛍光強度 ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$) に及ぼす AgPL の効果 [Rub 基板 (点線) と Rub-AgPL 基板 (実線)]

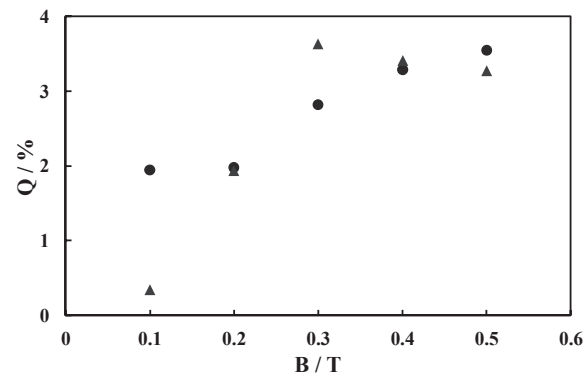


図3 Rub の蛍光強度における Q 値に対する磁場効果 [Rub 基板(●)Rub-AgPL 基板(▲)]

[論文発表リスト]

- 1) H. Yonemura, D. Aira, N. Asakura, K. Ezoe, H. Sakaguchi, "Effect of silver nanoplate on singlet exciton fission in rubrene polymer-composite films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59, SDDDB03(1-7) (2020).
- 2) Y. Noda, F. Shibata, S. Fukuda, G. S. Y. Lee, H. Sakaguchi, H. Yonemura, "Synergetic effect of silver nanoplate and magnetic field on photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation in polymer system", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59, SDDDB04(1-8) (2020).

[口頭発表リスト]

- 1) 米村弘明、江副コスモ、始良大樹、"ルブレン薄膜における 1 重項励起子分裂に対する磁場と銀ナノプレートの効果", 第 14 回日本磁気科学会年会, 令和元年 11 月 11-13 日, シティーホールアオーレ長岡
- 2) 米村弘明、本村健斗、"金属ナノ粒子を活用した一重項酸素の効率的生成", 2019 光化学討論会, 令和元年 9 月 10-12 日, 名古屋大学 (ポスター)
- 3) H. Yonemura, D. Aira, N. Asakura, K. Ezoe, H. Sakaguchi, "Effect of Silver Nanoplate on Singlet Exciton Fission in Rubrene Films", 20 件、10th International Conference on Molecular Electronics & BioElectronics, June 25-27 2019, (Nara Kasugano Intl. Forum, Nara, Japan) (ポスター).
- 4) Y. Noda, S. Fukuda, G. S. Y. Lee, F. Shibata, H. Sakaguchi, H. Yonemura, "Synergetic Effect of Silver Nanoplates and Magnetic Field on Photon Upconversion based on Sensitized Triplet-Triplet Annihilation in Polymer System", 20 件、10th International Conference on Molecular Electronics & BioElectronics, June 25-27 2019, (Nara Kasugano Intl. Forum, Nara, Japan) (ポスター)..
- 5) Y. Noda, S. Fukuda, G. S. Y. Lee, F. Shibata, H. Sakaguchi, H. Yonemura, "Synergetic Effect of Silver Nanoplates and Magnetic Field on Photon Upconversion based on Sensitized Triplet-Triplet Annihilation in Polymer Thin Films", The 9th SOJO-UTP Joint Seminar on Nano and Bio Researchs, SOJO University (ポスター)
- 6) H. Yonemura, D. Aira, K. Ezoe, H. Sakaguchi, "Effects of Magnetic Field and Metal Nanoparticles on Photoproperties of Dye-Metal Nanoparticle Composite Films", The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University (ポスター)

省エネルギー型発光素子用材料の設計と開発

清水正毅¹, 坂口浩司²

¹ 京都工芸繊維大学分子化学系

² 京都大学エネルギー理工学研究所

はじめに

自発光、高速応答、薄型、軽量、広視野角、低電圧駆動、高輝度、高視認性など、有機 EL 素子には表示素子・照明光源として理想的な特徴が数多く備わっている。さらに自発光であることから、有機 EL 素子の電力効率は現在表示素子として汎用されている液晶のそれをはるかに上回る。有機 EL 素子を光源とする照明機器は、極薄、軽量、大面積、フレキシブル、面発光光源であることなど、無機 LED とは異質のポテンシャルを有するとともに、白熱灯より高い電力効率、蛍光灯には必ず含まれる水銀が不要など、環境に優しい特徴をいくつも備えている。したがって、有機 EL 素子の革新は、トータルで消費電力の低減化をもたらすので、ゼロミッションエネルギーに直結する重要課題の一つである。現在活発に開発が進められている有機 EL 素子用発光材料は燐光材料であり、その主役はイリジウムを中心金属とする錯体化合物である。イリジウムの重原子効果が項間交差と燐光放射の両方の過程を同時に促進するからである。しかし、イリジウムは希少元素であるため、その供給を産出国に依存せざるをえない戦略元素であり、またその獲得には大きなコスト・エネルギーを必要とする。そのため、イリジウムを含まない燐光材料を創製することは、ゼロエミッションエネルギーの観点から極めて重要な課題である (M. Shimizu, in *Principles and Applications of Aggregation-Induced Emission* (Eds.: Y. Tang, B. Z. Tang), Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 43–76)。

我々はこれまでに、2,5-ビス(シリルメチルオキシ)-1,4-ジアロイルベンゼン **1** (図 1、A = C(O)Ar) の結晶が、室温において極めて効率よく緑色の燐光を発光することを明らかにしている (*Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 347)。このイリジウムを含まない分子が高効率で室温燐光を発するのは、シリルメチルオキシ基からアロイル基への分子内電荷移動で生じる励起一重項状態から項間交差を経て生じる励起三重項状態において、エーテル酸素のオキシラジカルがシリルメチル基の炭素-ケイ素 σ 結合と $\sigma \rightarrow n$ 共役により安定化を受けているためと考察している。今回、希少金属を含まない室温燐光材料の拡張をめざして、分子内電荷移動を受ける電子受容基をジアリールホスフィニル基とする 2,5-ビス(シリルメチルオキシ)-1,4-ビス(ジアリールホスフィニル)ベンゼン **2** (図 1、A = P(O)Ar₂) を設計し、その光物性を精査した。

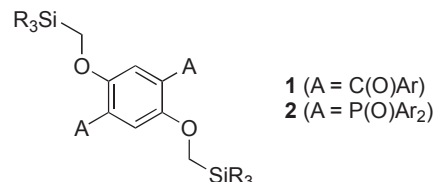
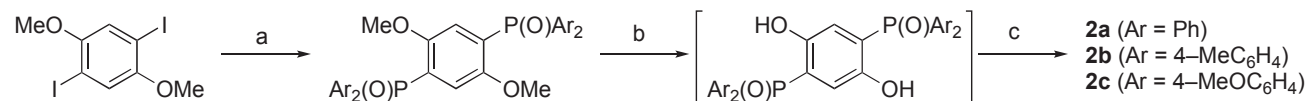


Figure 1. Molecular structures of **1** and **2**.

結果と考察

ジアロイルベンゼン **2** の合成は、スキーム 1 に示すようにおこなった。まず、銅触媒を用いて 1,4-ジメトキシ-2,5-ジヨードベンゼンに対応する HP(O)Ar₂ をカップリングさせ、続いて BBr₃ を用いて脱メチル化をおこない、最後に PhMe₂SiCH₂Cl を用いてシリルメチル化することにより目的の化合物を合成した。



a) HP(O)Ar₂, CuI, TMEDA, toluene, reflux; b) BBr₃, CH₂Cl₂, -78 °C to r.t.; c) PhMe₂SiCH₂Cl, K₂CO₃, DMF, 90 °C

スキーム 1. ジホスフィニルベンゼン **2** の合成

ジホスフィニルベンゼン **2** の固体状態での発光スペクトルを図 2 に示す。いずれの化合物も、室温真空下では蛍光 (λ_{em} : 382 nm for **2a**, 371 nm for **2b**, 365 nm for **2c**) と燐光 (λ_{em} : 475 nm for **2a**, 445 nm for **2b**, 452 nm for **2c**) の二重発光を示すことが明らかになった。また、**2a–2c** の発光量子収率はそれぞれ 0.51, 0.33, 0.33 であった。また **2** を PMMA 薄膜に分散した状態での室温真空下における発光スペクトルを図 3 に示す。固体状態と比べて蛍光に対する燐光の強度比は小さくなるものの、高分子薄膜に分散した状態であっても **2** は蛍光–燐光二重発光することがわかった。青色から黄色の領域にまたがっての発光は、単一発光団からの白色発光の実現に繋がる可能性を示しており、固体状態、ホスト分子に分散した状態のいずれにおいても同様の幅広い発光が得られた点は、大変興味深い。

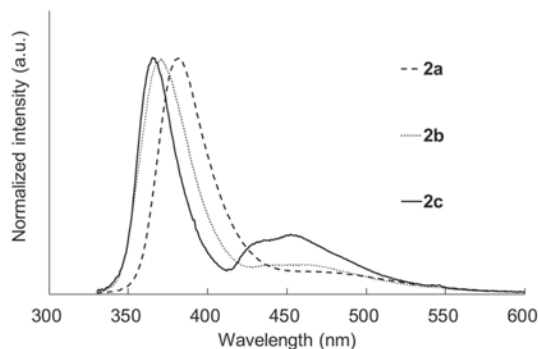


Figure 2. Photoluminescence spectra of **2** in the solid state at room temperature under vacuum.

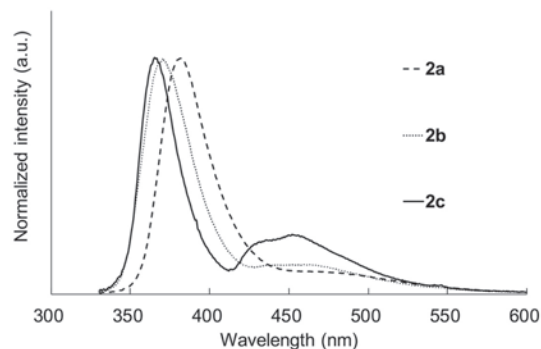


Figure 2. Photoluminescence spectra of **2** in the solid state at room temperature under vacuum.

蛍光–燐光を同時発光する材料は、燐光が酸素分子により消光することを利用して、酸素濃度のレシオメトリックセンシング用プローブとしても有用である。そこで、**2c** の発光スペクトルを酸素濃度ごとに測定し (図 4)、蛍光最大強度に対する燐光最大強度を酸素分圧に対してプロットすると決定係数 0.9672 が得られ (図 5)、精度良く酸素センシングできることを明らかにした。

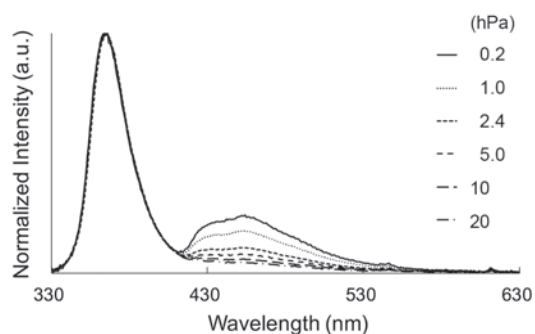


Figure 4. Photoluminescence spectra of **2c** in the presence of O_2

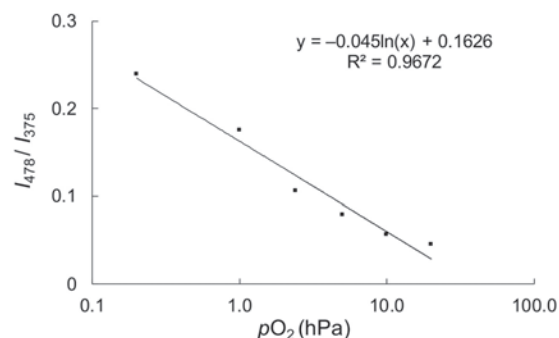


Figure 5. Intensity ratio between at 375 nm and 478 nm vs partial oxygen pressure

[口頭発表リスト]

- 1) 清水正毅, “希少金属を含まない室温燐光材料”, 2019 年光化学討論会 シンポジウム 1, 2019 年 9 月 10 日、名古屋大学
- 2) Masaki Shimizu, Sho Nagano, and Hiroshi Sakaguchi, “Substitution Pattern Effect of Bis(diarylphosphinyl)-bis(silylmethoxy)benzenes on Luminescent Properties”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science ~Beyond the Decade of Zero Emission Energy~, 2019.09.05, Kyoto University (Poster)
- 3) 長野翔・清水正毅, “ビス (ジアリールホスフィニル) ビス (シリルメチルオキシベンゼン) の置換様式と発光の関係性”, 日本化学会秋季事業第 9 回 CSJ 化学フェスタ 2019, 2019 年 10 月 17 日、タワーホール船堀 (ポスター): 優秀ポスター発表賞受賞

速度変調セル付属型高周波電子銃を用いた 小型テラヘルツレーザー開発とその利用に関する研究

坂上和之¹, 小柴裕也², 蓼沼優一², 大塚誠也², 全炳俊³, 大垣英明³

¹ 東京大学工学系研究科附属光量子科学研究センター

² 早稲田大学理工学術院

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

物質の振動や回転の振動数に一致する周波数帯であるテラヘルツはその有用性から様々な光源の開発や利用が推進されている。高ピーク強度のテラヘルツパルスによる選択的な物質の改変をターゲットとして、小型且つ電子銃単体で極短電子バンチ(fs オーダー)が生成可能な速度変調セル付属型高周波電子銃(ECC-RF-Gun)と低エネルギー電子ビーム用に開発されたアンジュレータを組み合わせによる大強度テラヘルツパルスの発生とその評価を実施した。本研究は本年度より開始であり、新たな進行方向に収束されながら進行する電子ビームを利用することから、これによる大強度テラヘルツパルスの評価と今後の開発指針を得るための基礎データの取得を目的として、実施した。

2. 実験セットアップ

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

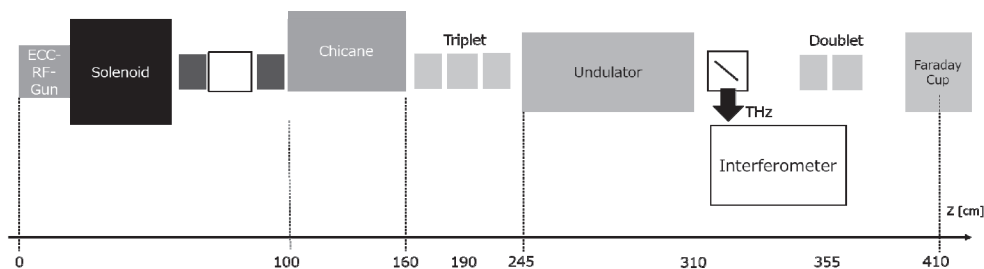


図1 電子ビームからのアンジュレータ放射によるテラヘルツパルス生成セットアップ

されており、約 3m の位置において、進行方向に圧縮され、300fs 程度のパルス幅となる。これよりも十分に長い波長の光をコヒーレントに生成することが可能である。生成された電子ビームはソレノイド電磁石で補正され、シケインを通過することによって、進行方向収束位置の調整を受ける。その後、Triplet 電磁石によって収束され、アンジュレータを通過することによってテラヘルツパルスを生成する。生成されたテラヘルツパルスはアンジュレータ直後に設置されたミラーを用いて取り出され、干渉計及び検出器へ輸送され、発振周波数、スペクトル幅、パルス幅及び強度を評価する。

3. 結果と考察

まずテラヘルツ光のスペクトルを評価するために、マイケルソン干渉計を用いた干渉縞計測を行った。その結果を図 2(干渉縞)及び図 3(スペクトル)に示す。0.09THz から 0.4THz までアンジュレータの Gap を変化させることで中心周波数を変えることができる。それぞれのスペクトル幅は概ね 10% 程度であり、アンジュレータの周期数から想定される値と合致しているとともに、十分な準単色な高強度パルスが得られていることがわかる。この光周波数から算出される電子ビームエネルギーは 3.3MeV 程度と少し低く、これを改善することで、0.2~0.8THz 程度をカバーする非常に利用価値の高い準単色高強度パルスの生成が可能である。図 4 には電子銃の加速位相とテラヘルツ強度の関係を示した。電子ビームの性能は加速位相で大きく変化し、本 ECC-RF-Gun においてはビームの始まりから

30 度程度の位相で最適な加速ができるよう設計されている。図 4 を見てわかる通り、テラヘルツ強度も同様の挙動を示しており、本システムが想定通りに動作していることが確認できる。最後に図 5 に電子ビームの電荷量とテラヘルツ強度の関係を両対数でプロットした。テラヘルツ強度は校正された検出器を用いて絶対値を測定し、電子ビームは最下流に設置したファラデーカップで電荷量を計測している。位相のそろったコヒーレントな放射においては、電荷量の 2 乗に比例した放射強度が得られる。実際に放射強度が 2 乗に比例していることがわかる。電子ビームからのテラヘルツ光の放射効率を計算すると、どの周波数においても概ね 0.1% 程度であった。より Gap が狭い方が放射の効率は高くなるが、周波数が低くなると回折によって放射が発散し、取り出し効率が減少することになり、現状の効率が得られているものと想定している。ただし、0.1% という効率は高く、さらに効率改善の余地があることから、高強度かつ準単色なテラヘルツ光源として、非常に高い可能性を見出した。

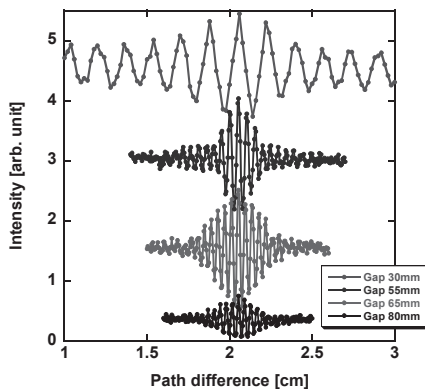


図 2 アンジュレータの Gap を変化させた際のテラヘルツパルス干渉パターン

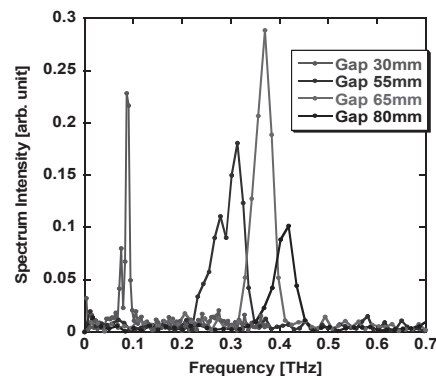


図 3 アンジュレータの Gap を変化させた際のテラヘルツスペクトルの変化

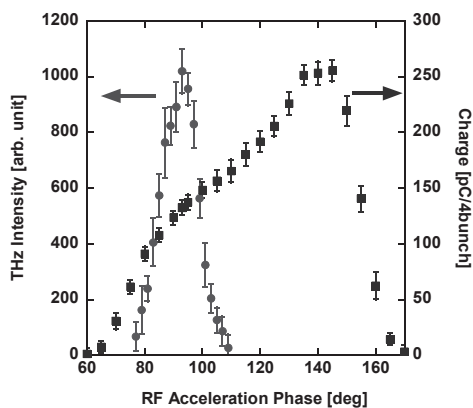


図 4 電子銃の加速位相とテラヘルツ光強度及び電子ビーム電荷量の関係 (0.3THz)

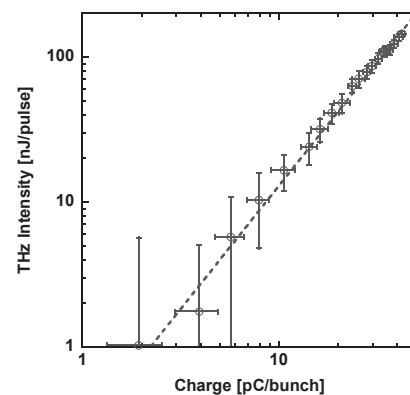


図 5 電子ビーム電荷量とテラヘルツ光強度の関係 (0.3THz)

4. まとめと今後の展望

極短パルスの電子ビーム生成に特化した、ECC-RF-Gun とアンジュレータの組み合わせにより、高強度準単色テラヘルツパルスの生成に成功した。波長可変性や準単色性を評価し、効率も非常に高いことを確認した。今後の展望として、今年度明らかになった課題である、電子ビームエネルギーとビーム電荷量の増強により高周波領域のテラヘルツ光発生とさらなる高効率テラヘルツパルス生成を実証し、この特徴的なテラヘルツパルスを利用した材料改質へと展開していく予定である。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

該当なし 共同実験実施日が 1 月にずれ込んだため、成果発表は次年度を予定している。

中赤外自由電子レーザーによるバイオマス関連物質の 超効率的分解反応の開拓

川崎平康¹, 全炳俊²

¹ 東京理科大学総合研究院赤外自由電子レーザー研究センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

近年、人類の社会繁栄と生活水準の向上とに反比例するかのよう、地球環境の悪化と汚染の問題が深刻化している。環境破壊を引き起こす要因の一つとして、木質系バイオマスのリグニンやセルロースなどの炭化水素系高分子が有効に活用されず森林伐採が繰り返され二酸化炭素排出を招いている点にあると考えられる。昨今、これらのバイオマスのリサイクルと高分子ポリマー類の有効利用を目的とした国の政策、ベンチャー企業等による研究開発が活発であり、今後ますます効率的なバイオマスの利活用方法の開発が強く望まれる。そこで本研究では、バイオマスに対するこれまでにない画期的な分解方法を物理化学的観点から提案することを目的とする。

2. 実験方法

セルロース粉末を市販品から入手し、赤外吸収スペクトルを測定して FEL の照射波長を決定した。試料を京都大学エネルギー理工学研究所に持参し、KU-FEL を試料に対して照射した。照射波長は、グルコシド結合に含まれる C-O 伸縮振動に相当する 9.1 μm とした。照射エネルギー約 10 mJ のレーザー光を約 10 分間試料に照射した後、東京理科大学に試料を持ち帰り、ESI 質量分析を実施した。

3. 結果及び考察

ESI-MS 測定結果から、中赤外自由電子レーザーを照射したセルロースの可溶性画分にはセロビオースが含まれていることが判明した。このことは、FEL による振動励起によってグルコシド結合が解離したものと考えられる。

MS chromatogram of Cellobiose
from Cellulose powder

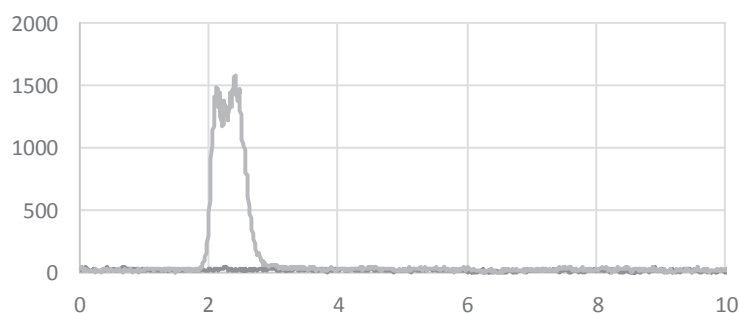


図1 cellobiose ($m/z=342$)に着目したマスキロマトグラム
青：非照射 緑：照射物

ZE31A-12

4. [口頭発表リスト]

・川崎 平康、全 炳俊、若松 一雅、伊藤 祥輔

“赤外自由電子レーザーを用いたイカ墨化石の分析”

第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム

2020 年 1 月 10 日（金）～ 12 日（日）ウイנקあいち

・ Takayasu Kawasaki; Heishun Zen; Akinori Irizawa; Koichi Tsukiyama; Kazuhiro Nakamura

“Application of Infrared-Free Electron Laser for Amyloidosis Therapy”

44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)

1-6 Sept. 2019

Paris, France (ポスター)

微小積層試料の熱拡散率評価手法の開発

秋吉優史¹, 安藤太一¹, 檜木達也²

¹大阪府立大学工学研究科, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

核融合炉開発を行う上で、ダイバータ材料の開発が急がれている。ダイバータは $10\text{MW}/\text{m}^2$ を超える極めて高い熱負荷を中性子照射環境で受けるなど、材料にとって非常に過酷な要求をされている。現在はタングステン材料と、SiC などのセラミックス材料が候補として考えられているが、熱物性評価は極めて不十分である。さらに、タングステンと SiC といった異なる材料間の界面に於ける熱抵抗についても重要で、熱流束に対して垂直に界面が存在する場合界面の熱抵抗が支配的となる可能性もある。積層資料の熱物性評価は日米科学技術協力事業核融合分野での FRONTIER プロジェクトにおいても重要性が認識されており、その評価が急がれている。その一方で放射能を低減する必要性、さらに照射中の γ 発熱を抑えて照射温度をコントロールする観点からも、試料の体積を減らす必要があり、様々な物性試験に対する微小試験片化が進められている。熱拡散率測定においては、 $\phi 3 \times 0.5\text{t}$ (D3TH) という TEM disk サイズの微小試料を用いて熱拡散率測定を行う事を昨年の共同研究に於いて提案し、概ね目標を達成する事が出来たが、米国の装置に於いては高温での微小試験片測定時に周期的なノイズが乗る問題が解決できておらず、照射後試料の測定が停止している状態である。このため、積層試料の測定に先立ち、微小試料の高温測定時の問題について検討を行った。

2. 実験方法、結果

微小試験片の測定の技術的な可否を検証するために、まず表面を黒化処理する必要のない SiC 試料を用いて、D10T2, D10TH, D3TH, 4x4TH (4mm 角 0.5mm 厚) の異なるフォームファクターの試験片について Netzsch LFA-467HT Hyper Flash 測定機を用いて熱拡散率測定を行った。150°C から 500°C までの温度範囲に於いて、大きさの異なるこれらの試料は非常に良い熱拡散率の一致を見た (図 1)。LFA-467HT で使われている赤外線センサーは InSb であり室温付近では S/N が良くないが、MCT センサーを用いた LFA-467 であれば室温以下でも良好な精度での測定が可能である。さらに、金属光沢を持ち黒化処理の必要がある D10T1, D10TH, D6T2, D6T1 タングステン試験片について、一般的に用いられているグラファイトスプレーを用いてコーティングを施し、測定を行った。

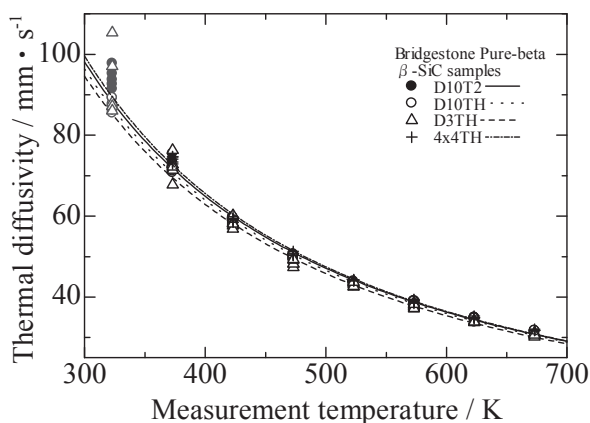


図 1 Bridgestone Pure Beta β -SiC の未照射試料を用いたフォームファクタの異なる試験片の LFA-467HT による測定結果の比較

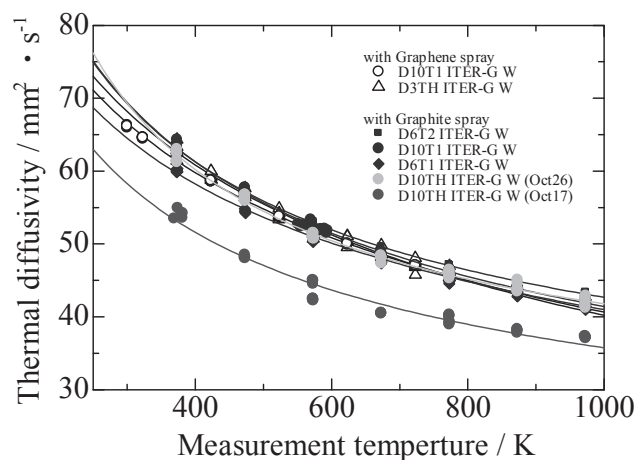


図 2 グラファイトスプレーを用いて黒化処理した純タングステン試料の LFA-467HT による測定結果

その結果、1mm 以上ある試料においては標準試験片と同等の値が得られているが、0.5mm 厚の試験片においてはグラファイトスプレーコーティングの厚みが無視できなくなり、塗布条件により低い値が出るのが明らかとなった。このため、東京都立産業技術研究センター開発で NETZSCH Japan が販売しているグラフェン・ナノプレートレット配合スプレーを用いて、きわめて薄くかつまばらな塗布により測定値に影響を与えずに測定できることを検証した。

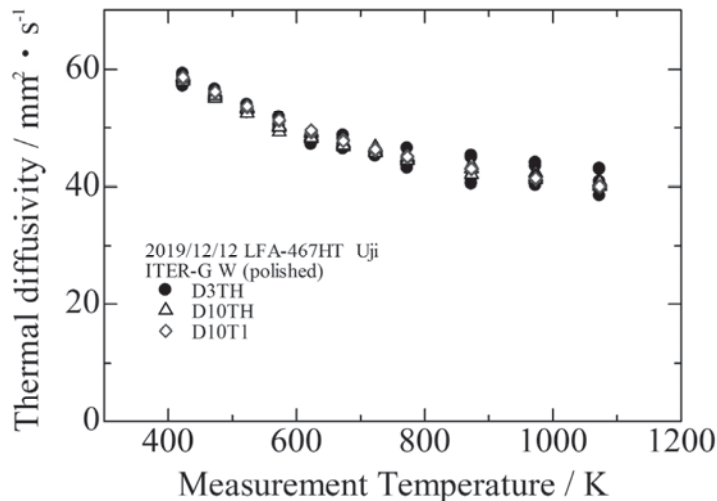


図3 異なるフォームファクターの純タングステンの800℃までの測定結果の比較

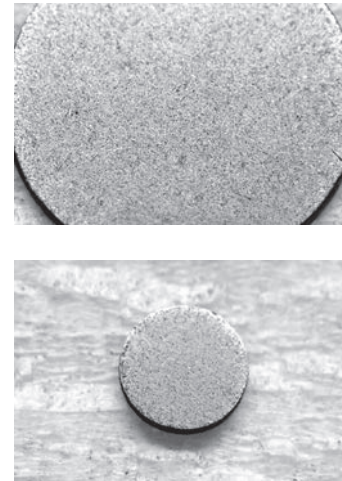


図4 グラフェンスプレーによる表面黒化処理。上 φ10, 下 φ3 試料

その結果、D10T1の試料および厚さは0.5mmであるD10TH(直径10mm, 厚さ0.5mm)の試料では、800℃まで問題なく測定できることが明らかになったが、D3TH 試料においては高温で赤外線検出器からの出力信号が大きく波打つ、oscillation 現象が見られ、測定値が大きくばらついた。より厚くコーティングを施すことにより、500℃までは良好な波形を得られているが、それ以上の温度域において oscillation が発生している。今後、いかにこの現象を抑えて正確な測定を行うかの技術開発が必要である。

[口頭発表リスト]

- The 19th International Conference on Fusion Nuclear Materials (ICFRM-19) (La Jolla, California, USA, Oct. 27 - Nov. 1, 2019)
- *Masafumi Akiyoshi, Lauren M. Garrison, Josina W. Geringer, Hsin Wang, Akira Hasegawa, Shuhei Nogami and Yutai Katoh, Thermal diffusivity of tungsten and tungsten-Re alloy irradiated in thermal-neutron reduced HFIR 19J capsule. (Oral & Poster)
- *Hirokazu Ando, Masato Yamawaki, Tetsuya Hirade, Xunxiang Hu, Masafumi Akiyoshi, Advanced fast pals system for irradiated single miniature specimen. (Poster)
- *John Echols, Lauren M. Garrison, Yutai Katoh, Masafumi Akiyoshi, Electrical resistivity of irradiated tungsten. (Poster)
- *Lauren M. Garrison, Yutai Katoh, Wilna Geringer, Masafumi Akiyoshi, Takeshi Miyazawa, Xiang Chen, John Echols, Tim Graening, Akira Hasegawa, Tatsuya Hinoki, Xunxiang Hu, Takaaki Koyanagi, Eric Lang, Chad Parish, Nathan Reid, Hsin Wang, Mechanical and thermal property changes in irradiated tungsten. (Invited Oral & Poster)

耐酸化性ベリライドの価電子構造

金宰煥¹, 中道勝¹, 向井啓祐², 笠田竜太^{2,3}, 藪内聖皓², 小西哲之²

¹ 量子科学研究開発機構核融合部門六ヶ所研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東北大学金属材料研究所

1. 研究背景と目的

核融合炉の水冷却固体増殖方式のブランケットではベリリウムの中性子増倍反応によりリチウム酸化物の燃料トリチウムの生産を促進し、燃料自己自給性を実現する。ベリリウム化合物は事故時に高温水蒸気酸化によってスウェリングや水素発生などが生じるため、耐酸化特性の高いベリリウム化合物の開発が進められている。現在、開発が進められているベリリウム金属間化合物（ベリライド）は、ベリリウムに比べ、耐酸化性が優れており、先進中性子増倍材としての利用が期待されているが、これらの特性変化が生じる原因として、価電子構造の観点からアプローチする研究はない。

本研究では、ベリライドの耐酸化性について、第一原理計算によって電子構造計算を行い、価電子構造に起因するベリライド金属間化合物の反応性の変化を明らかにすることを目的とした。また、フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8500F)に搭載された軟X線分光器(SXES)によって試料の観察・分析を行い、その結果を計算値と比較することによって、ベリライド金属間化合物の耐酸化特性への影響を明確にすることにした。

2. 研究手法

試料は、Be バルク、Be₁₂Ti バルク、Be₁₂V バルク、BeO 粉末を用いて、プラズマ焼結で合成した。また、Be₁₂V バルク試料は水蒸気酸化（1000 °C、24 時間）を行ったものを用いた。試料は導電性の樹脂に埋め込み、JXA-8500F に搭載された SXES によって試料の観察・分析を行った。また、密度汎関数法（DFT）に基づく第一原理計算によって Be-p 価電子状態を計算し、SXES 実験結果との比較により、ピーク同定を行った。

3. 結果考察

図 1 に SXES による Be₁₂V と BeO 試料の解析結果と DFT 計算による DOS(Be 2p)結果を示す。酸化物試料 BeO では内殻準位の化学シフトにより、ピーク位置が約 4eV の低エネルギー側に移動し、88.5eV と 117.5eV に新たなピークが観測された。これらのピーク分布は、DFT 計算のよる結果と比較した結果、このシフトが化学シフトによって生じることを確認し、低エネルギー側の新ピークは BeO 中の Be 2p と O 2s の混成に起因することが確認された。このピーク分布において、DFT のエネルギーの 10% 過小評価を考慮すると、117.5 eV のピークは伝導帯 (Conduction band)の電子に由来するピークと同定される。これは顕微鏡観察中に、電子線照射によって伝導体に励起した電子の内殻遷移に起因すると考察できる。更に、このケミカルシフトを利用し、水蒸気酸化された Be₁₂V 中の化学状態分布 (BeO と Be₁₂V のマッピング) の可視化にも成功し、SXES マッピングの結果 (Be のみ) と 9 点 SXES スペクトルを図 2 に示す。Be の分布を可視化でき(a)、酸化層内の Be も確認できた。酸化物中で Be 強度が減少する原因は、酸化によるイオン化 (Be²⁺) で価電子を失ったためと考えられる。SXES スペクトルにおいては、2~4 の測定点で BeO ピークが 105eV で認められ、これは DFT 計算より、BeO の Be2p-O2p の混成ピークであることが確認された。また、測定点 6~9 は 108.5 eV にピークを持つスペクトルが観測された。これは試料内部が Be₁₂V 相であることを示し、WDS 分析結果と一致した。測定点 5 では、BeO と Be₁₂V の混成したピークが検出されたことから、本測定点は酸化皮膜と母相の境界に位置すると考えられる。

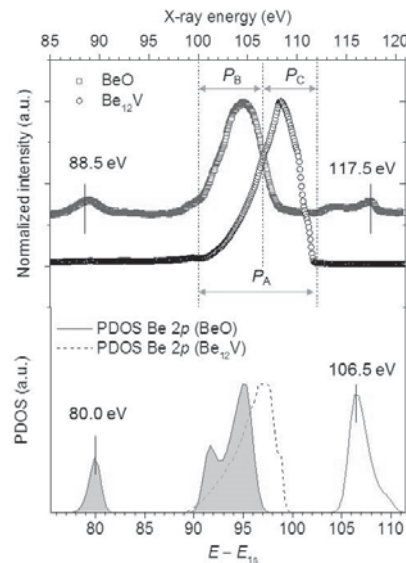


図 1 SXES による Be_{12}V と BeO 試料の分析結果（上部）と DFT 計算結果（下部）

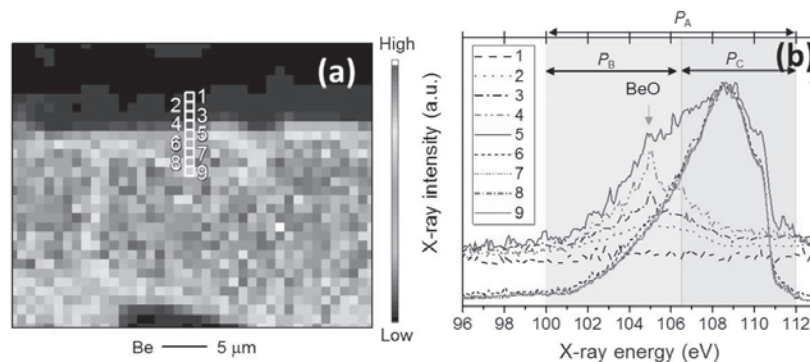


図 2 水蒸気酸化させた Be_{12}V 試料の (a)Be 元素マッピング, (b)ラインスキャン結果

4. 結論

本研究では軟X線分光法によって、 BeO の $\text{Be-K}\alpha$ は低エネルギー側にケミカルシフトを示し、このケミカルシフトを利用することによって水蒸気酸化された Be_{12}V 中の化学状態分布（ BeO と Be_{12}V のマッピング）の可視化に成功した。更に、価電子構造の情報を明らかにすることにより、EPMA-SXES/WDS を用いた Be を含む軽元素物質の解析（＝軽元素マッピングと化学状態マッピング）が可能であり、耐酸化ベリライドの開発に役に立つと考えられる。

5. 論文発表・発表

- Jae-Hwan KIM, Masaru NAKAMICHI, Ryuta KASADA, Keisuke MUKAI, Kiyohiro YABUUCHI, Satoshi KONISHI. International symposium of advanced energy science ZE31-14, Sept. 4-6, 2019, Kyoto, Japan（ポスター発表）。
- Keisuke MUKAI, Ryuta KASADA, Kiyohiro YABUUCHI, Satoshi KONISHI, Jae-Hwan KIM, and Masaru NAKAMICHI “Chemical state analysis of steamed Be_{12}V beryllides by soft X-ray emission spectroscopy” The Nineteenth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-19) 30th October 2019(ポスター発表)
- 向井啓祐, 笠田竜太, 藪内聖皓, 小西哲之, 金宰煥, 中道勝, ベリリウム金属間化合物の化学状態分析の解析にはじめて成功、TRACER、Isotope News, No766、2019 年 12 月号、11-14.

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

比村治彦¹, 北澤美紀², 北村恭子¹, 門信一郎³

¹ 京都工芸繊維大学電気電子工学系

² 京都工芸繊維大学大学院電子システム工学専攻

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

トポロジカルチャージを持つ光渦の応用は、光ピンセットなど、理工学の様々な分野に広がっている [1]。光渦は光の進行方向の周りに位相情報を持つので、光の進行方向に対して横方向の流れをその位相情報から測定できることが原理的に示されている [2]。この測定法が実現できれば、光軸に対して横方向の流れを測定することができる。この適用先は広く、流れを横方向からのみ測定できるセットアップに対してさえも有効である。京大エネ研での具体的な応用としては、荷電粒子ビームの進行方向に対して、真横からのビーム速度モニター機の実現に繋がる。これを発展させて、核融合プラズマのダイバーターに流れ込む流速測定用の横方向からの受動的モニター機が実現できれば、ダイバーターへの負荷を逐次制御する CW プラズマ運転法が確立できるかもしれない。これらの研究のゴールはどれもゼロエミッションエネルギー研究の目的達成に寄与するものである。

しかしながら、光渦を用いた横方向のドップラーシフト測定は、開発の端緒についた精密測定技術であり、確立されてはいない。そこで、この測定技術の開発を京都工繊大のプラズマ基礎工学研究室（比村）、光渦（先進センシング）研究室（北村、北澤）、京大エネルギー理工学研所ヘリオトロングループ（門）が共同で、光渦ビーム源と専用分光器の開発を進める。横方向ドップラーシフト測定法を確立し、実機の開発に目途をつけるためには、横方向のプラズマ高速流を作り出せる装置での検証実験が不可欠になる。この実験のために、ヘリオトロ装置や RELAX 装置、その他を用いる。

2. フォトリック結晶レーザーからの光渦ビームを用いる場合のシフト量の検討結果

図 1 は、光渦ビーム（OVB）をエンドオンから観測した時に見える強度分布と、位相特性を表わしている。視覚的に明らかなように、それらはトポロジカルチャージ (ℓ) の値に依存している。また、OVB の位相は、進行方向に対して方位角方向に空間分布を有している。この特性により、OVB の進行方向に対して横方向の流れ場が存在する場合、その流れ場によって OVB の角振動数がドップラーシフトする。この原理は Allen 等によって古くに示されており [2]、デカルト座標系での解析解は標準的な光学の教科書に詳しい説明が書かれている。しかし、多くのプラズマ流のように、系が軸対称の場合、円柱座標系での解析解になるが、この詳細が示されている文献が見当たらない。このため、円柱座標系での OVB に関する文献では、トポロジカルチャージの符号や解の形

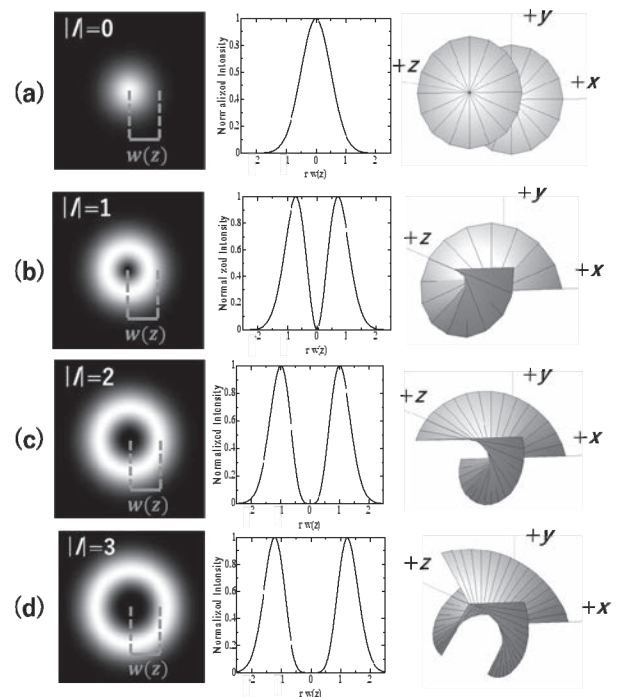


図 1 トポロジカルチャージの違いによる光渦ビームの強度分布変化。トポロジカルチャージが大きいほど、ビーム中心の暗領域が大きくなる。

が統一されていない。これを解決ために、Allen 等が導出した計算過程とは異なり、光子の運動量とエネルギーの保存を用いて、解析解を完全に導出した文献を現在国際学術雑誌に投稿している。

その投稿中の論文では、ドップラーシフト量等に対する定量的検討も行っている。波長が 945 nm のフォトニック結晶レーザーを用いる場合、 $\ell=2$ が計測システムには最良となり、プラズマ流速 $\sim 10^5$ m/s に対しては OVB の半径を $< 60 \mu\text{m}$ とすればよい。

3. ミラーレンズを用いた分光計測システムの開発

図 2 のように、フォトニック結晶レーザーから光渦を射出する分光計測システムは、ミラーレンズを用いることで、コンパクトに作れそうである。そこで、図 3 の ICCD カメラに結像させるために、ミラーレンズ光学系のテストを実施した。図 4 がそのためのコンポーネントである。実験では、白色 LED パネルを背景にして、方眼ターゲット (1 mm) を撮影することで、撮像可能領域と結像状態を確認した。その結果、レンズ間の距離を 30 cm 以内とすれば、ケラレを抑えつつ、方眼紙視野 (15 mm) 程度に広げられることが明らかになった。これは、図 3 の ICCD の有効径 18 mm と同程度であり、現実的な値である。フォトニック結晶レーザーについては、連続発振可能で高出力タイプの製作に入っている。これらを組み合わせることで、令和 2 年度は、ミラーレンズを用いた分光計測システムの構築を完了する。そして、実際にプラズマ高速流の測定に適用し、原理を検証する。

[参考文献]

[1] 吉村信次 他、光渦の原理と応用研究の現状、プラ核学会誌 **94**, 121 (2018). [2] S. Franke-Arnold, L. Allen, M. Padgett, Laser and Photonics Reviews (2008), <https://doi.org/10.1002/lpor.200810007>.

[論文発表]

Miki Kitazawa, Haruhiko Himura, Takuya Mine, and Kyoko Kitamura, “Revisit : Principle of Transverse Flow Measurement by using Optical Vortex Beam in Cylindrical Coordinate”, (投稿中)

[口頭発表]

○北澤美紀, 北村恭子, 比村治彦, “光渦ビームを用いたプラズマ流速測定の理論解析”, 2019 年第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月 18 日, 北海道大学札幌キャンパス, 18p-E204-5.

○北澤美紀, 北村恭子, 野田進, “光渦ビームを生成する表面加工フォトニック結晶レーザーの開発”, 国際光デーシンポジウム 2019, 2019 年 6 月 28 日, 日本学術会議講堂.

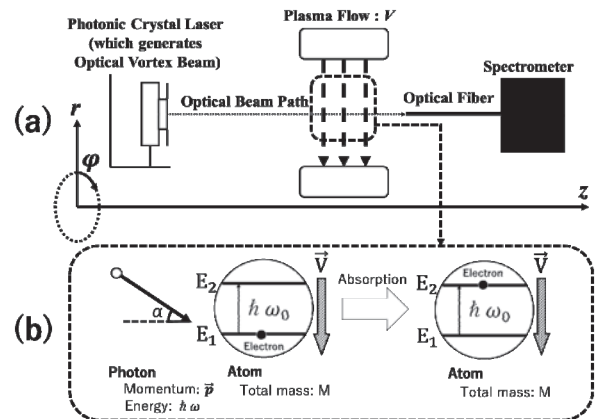


図 2 (a) 光渦ビームを用いたプラズマ流速測定システムの概念図. (b) プラズマ中での光吸収は、プラズマが光子を吸収した後、電子が励起されることで生じる。

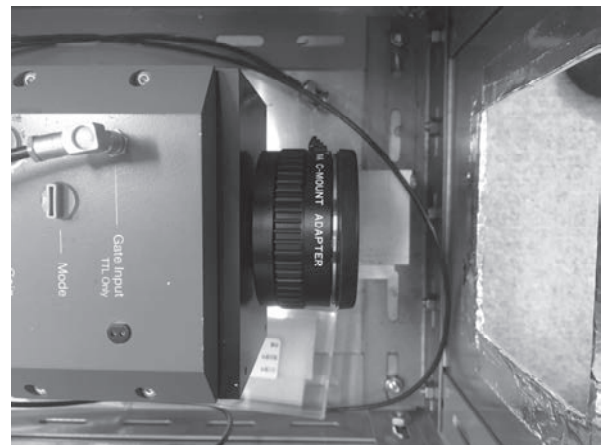


図 3 京都工芸繊維大学プラズマ基礎工学研究室所有の ICCD カメラ. このカメラに結像させられる分光システムとしてミラーレンズを用いた分光器を構築する。

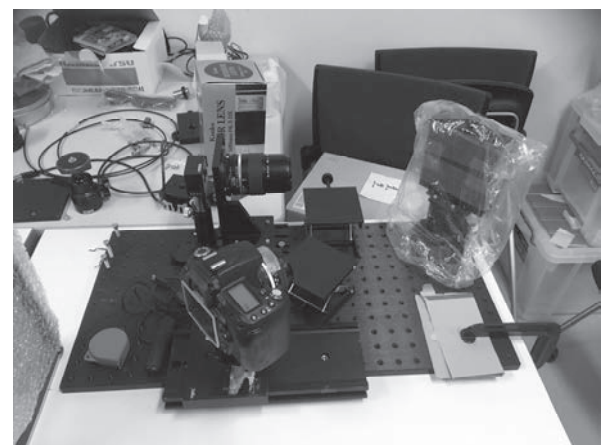


図 4 京都大学エネルギー理工学研究所で構築中のミラーレンズを用いたコンパクトな分光器。

ODS 合金の酸化物粒子照射下安定性の研究

大野直子¹, 藪内聖皓², 橋富興宣^{1,2}

¹ 北海道大学大学院工学研究院

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

ODS 合金は、合金中に熱的に安定な数～数十 nm サイズの酸化物粒子を緻密に分散させることで優れた高温強度を発揮した先進材料であり、次世代高速炉・軽水炉燃料被覆管や核融合炉構造材料の有力な候補材として、我が国のみならず世界各国で鋭意開発が進められている。しかしこれらの合金中における酸化物粒子は照射下において成長または縮小するという報告があり、その安定性は未だ明らかでない。本研究では DuET 施設でのイオン照射試験及びその後の微細組織解析から、FeCrAl-ODS 合金の照射下安定性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

供試材の組成は Fe-Fe-12Cr-6Al-0.5Ti-0.4Zr-0.5Y₂O₃ (Ex. O = 0.25, 単位は wt. %) で、メカニカルアロイング(MA : 10D アトライター、Ar 雰囲気、220rpm、48h)→1100℃熱間押出によって作製した。押出棒から約 1.5mm×20mm×1mm のスティック状試験片を切り出し、鏡面研磨した後、京大 DuET において 6.4MeV Fe³⁺イオンを 400℃、最大 33.0dpa(照射表面から深さ 1450nm、平均 9.17×10⁻⁴dpa/s)の条件で試料表面に照射した。照射後の試験片から収束イオンビーム(FIB)を用いて断面深さ方向の観察用試験片を作製し、低エネルギーイオンミリングを用いて FIB 加工により導入された表層ダメージを除去した後、酸化物粒子のサイズ・数密度および結晶構造を、透過型電子顕微鏡(TEM, FE-TEM)を用いて解析した。得られた結果を 2018 年に行った DuET 及び JANNuS(フランス CEA サクレ研究所)の照射結果と比較した。表 1 に 2018 年度、2019 年度の照射試験の概要を示す。

表 1 本年度及び 2018 年度のイオン照射試験の概要

照射施設	DuET (2019 年度)	DuET (2018 年度)	JANNuS (2018 年度)
イオン	6.4MeV Fe ³⁺	6.4MeV Fe ³⁺	10MeV Fe ⁺
照射温度 [℃]	400	500	600
最大損傷速度 [dpa·s ⁻¹]	9.17×10 ⁻⁴	1.58×10 ⁻³	1.68×10 ⁻³
最大損傷量 [dpa]	33.0	62.5	312

3. 実験結果・考察

図 1 は照射・非照射域の酸化物粒子の高分解能電顕(HRTEM)像とその高速フーリエ変換(FFT)像である。表面から深さ方向に損傷勾配がついているため、概ね 12dpa, 17dpa, 33dpa に相当する深さでそれぞれ撮影を行った。非照射域の高分解能像は Fe イオンの侵入深さよりも更に深い位置(3μm 以上)で撮影したものである。2018 年度の酸化物粒子格子像解析から、この試料では Y-Ti, Y-Al, Y-Zr 複合酸化物粒子が混

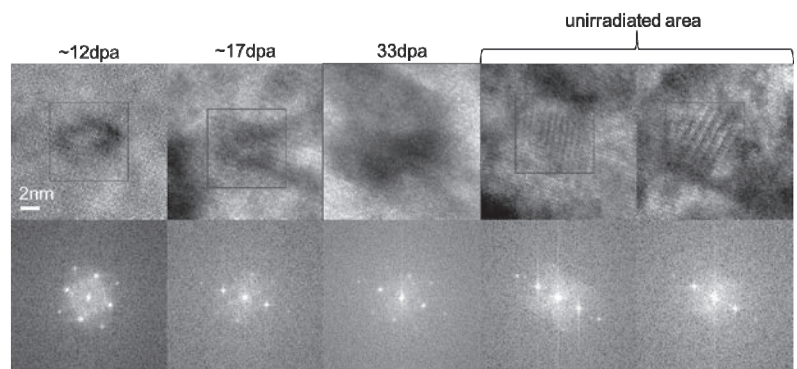


図 1 400℃照射後の照射・非照射域の HRTEM 像(上)とその FFT 像(下)

在することが分かっている。図1から、非照射域では酸化物粒子と合金母相の重なりによるモアレ縞が生じており、FFT像にもこれに対応した斑点が見られる。一方で、12dpa以上の照射域においてはいずれも酸化物粒子と合金母相の境界は不明瞭で、FFT像からも酸化物粒子の結晶構造を判別することは難しかった。損傷量も損傷速度も本年度より多い2018年度DuETの500℃照射後試料では、損傷域における酸化物粒子の結晶構造をHRTEM及びFFT像から確認できたため、本年度の結果は照射温度が低いことが主な原因であるといえる。

図2は33.0dpaにおける酸化物粒子のサイズ分布を照射前・2018年度DuETおよびJANNuS照射の結果と比較したものである。400℃照射においては全体的に数密度が低下し、特に2nm以下の小さな粒子の消失が著しい。しかし500℃、62.5dpa→600℃、312dpa温度・損傷量が上昇するとともに小さな酸化物粒子の数密度が上昇する。これは、弾き出しによって酸化物粒子から合金母相に流出した酸化物構成元素が、元の酸化物粒子や既存の他の酸化物粒子に拡散するよりも、母相内で再析出する傾向にあることを示唆している。

4. 今後の方針

照射施設ごとの artifact が存在しないことを確認するため、DuETにおいて600℃照射を行い、JANNuS照射の結果と比較したいと考えている。両者が純粋に照射温度と損傷量のみで比較できることを確認するとともに、Frost & Russellが提唱したマトリクス中の析出物粒子構成元素の最大濃度[1]に基づき、粒子の分解と再析出を定量的に見積もる予定である。

参考文献：

[1] Frost, H. J., & Russell, K. C. (1982). Particle stability with recoil resolution. *Acta Metallurgica*, 30(5), 953–960. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90202-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90202-4).

[口頭発表リスト]

- 1) N. OONO-HORI et al., “Irradiation Response of FeCrAl-ODS steel with Zr addition”, Fifth International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS-5), July 8-11, 2019, Kyoto (ポスター).
- 2) N. OONO-HORI et al., “STABILITY OF OXIDE PARTICLES IN ODS STEELS UNDER IRRADIATION”, 19th International Conference of Fusion Reactor Materials (ICFRM-19), October 27-November 1, 2019, San Diego.

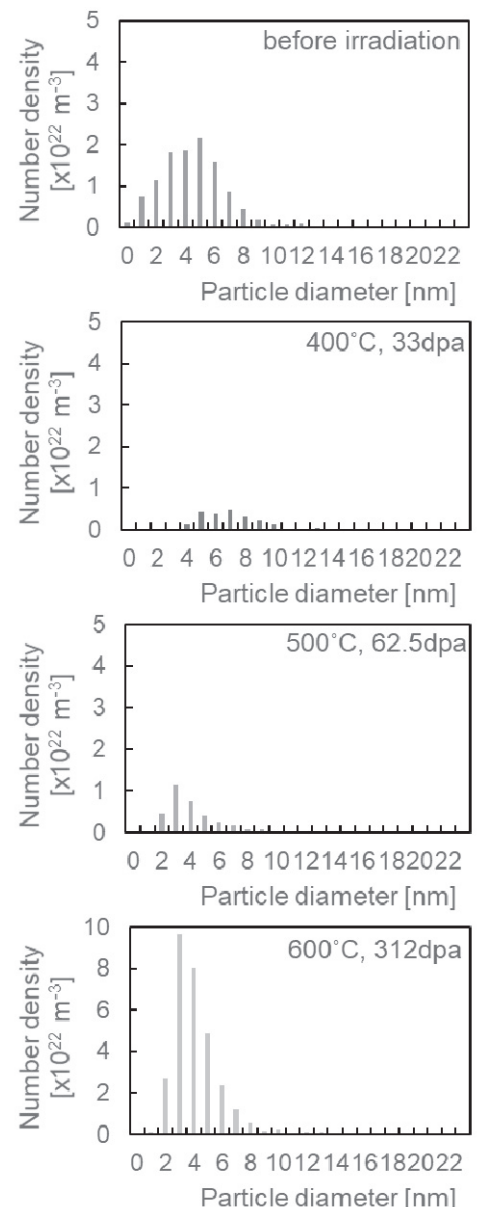


図2 照射による合金中酸化物粒子サイズ分布の変化

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

蜂谷寛¹, 大垣英明², 佐川尚¹, 全炳俊², 吉田恭平³, 赤瀬川怜¹

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ CBMN, University of Bordeaux

1. 背景と目的

近年、「フォノンエンジニアリング」という概念が創生され、熱制御の重要性の再認識とともに、新たなアイデアをもとにした活発な研究が行われている。光エネルギー利用半導体をはじめとする結晶固体の格子振動特性を統一的に理解して革新的な材料開発に生かし、より高効率なエネルギー生成と、より省電力・エネルギーロスの少ないエネルギー伝達のため、格子における熱と材料との関わりであるという立場である。

本申請では、中赤外自由電子レーザー光源 KU-FEL を利用した新しいフォノン分光の確立を目指すことを主たる目的とする。本来、通常の励起法では、熱統計と選択則にしたがって、同時に多数のフォノンモードが励起され、物性・機能の発現の決め手となっている特定のモードがいずれかはわからない。そのため、熱的なフォノン励起に代わる技術が必要となる。そこで、中赤外領域の光が固体における代表的な光学フォノンの吸収領域に対応していることに着目し、中赤外自由電子レーザーによる新しいフォノン励起法を用いることにした。波長可変な KU-FEL で光学的（非熱的）にフォノン励起を行い、さらにアンチストークス・ラマン散乱測定法を用いて、選択的フォノン励起を直接的な手法で実証する。

これまでの一連の研究では、KU-FEL を用いた SiC と GaN における特定のフォノンモードの選択励起とその直接観測に成功した。これらはいずれも赤外活性モードの一光子励起による励起であるが、単結晶ダイヤモンドにおける赤外不活性な T_{2g} 振動モード ($1,332\text{ cm}^{-1}$) の選択励起には二光子励起が必要である。このモードは、ホウ素ドープ・ダイヤモンドにおける超伝導の発現に関与すると考えられているため、特定のフォノンモードが物性に及ぼす影響の解明と共に、FEL を用いたモード励起が可能な光学過程が増大する。既報のとおり、FEL 照射時のみ $1,300\text{ cm}^{-1}$ 付近で ASRS 光が観測された。ASRS 光強度が FEL のエネルギーに対して二次の応答を示すことから、 T_{2g} モードの二光子励起に成功したと考えられる。しかしながら、電子顕微鏡観察によれば、レーザー照射を行った面には照射痕として脆性破面が生じており、これが観測されたモードの赤方遷移の原因であると考えられる。

本年度はまず、このレーザー照射による破壊とそれに伴うモードの赤方遷移を防ぐべく、測定条件の見直しを行った。

2. 実験方法

極低温に冷却した試料に目的のフォノンの波長に調整した FEL 光照射で選択的にフォノンを励起した。Nd:YVO₄ レーザー (532 nm) をプローブ光とし、アンチストークスラマン散乱(ASRS)光として励起フォノンを検出した。 $1,332\text{ cm}^{-1}$ の T_{2g} モードを二光子励起するため、FEL を 666 cm^{-1} に対応する波長に調整し、極低温 (7 K) で単結晶ダイヤモンドに照射した。

3. 実験結果

破壊の起こった昨年度の条件、ポンプ光 (FEL レーザー) のパルス強度 6.5 mJ , プローブ光 (Nd:YVO₄ レーザー) のパルス強度 $230\text{ }\mu\text{J}$ から、それぞれ 5.2 mJ , $65\text{ }\mu\text{J}$ として同程度の信号強度が観測されるまで光路調整を行ったものを図 1 に示す。ピーク位置は $1,327\text{ cm}^{-1}$ となり、赤方遷移が軽減された。

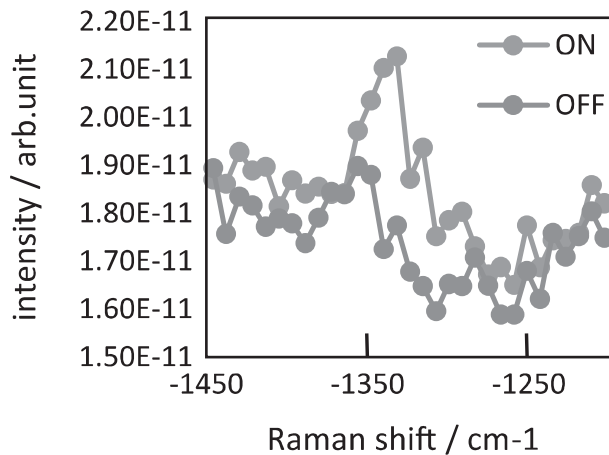


Fig. 1 ASRS spectra with KU-FEL irradiation ON and OFF at 7 K.

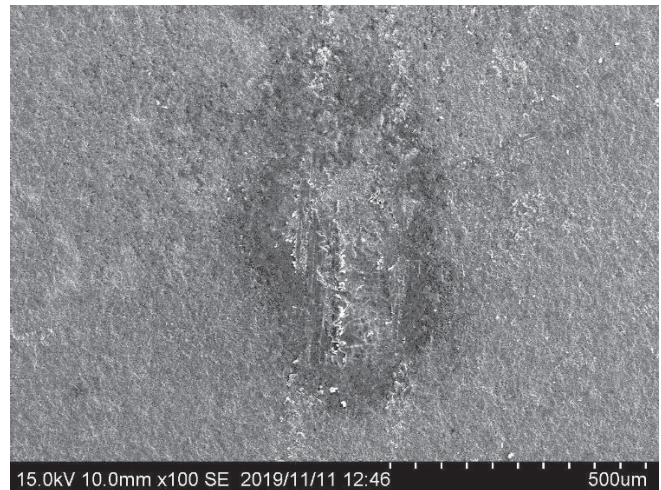


Fig. 2 An FE-SEM image of the sample surface of the laser irradiations.

走査型電子顕微鏡による試料面を図 2 に示す。照射痕とみられる黒変は見られるが、脆性破面は認められない。

[論文発表リスト]

Oji Sato, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takuya Goto, Takashi Sagawa, Hideaki Ohgaki, "Two-photon selective excitation of phonon-mode in diamond using mid-infrared free-electron laser" Physics Letters A, (2020) 印刷中

[受賞、プレス発表等]

日本赤外線学会論文賞(日本赤外線学会)、2019/05/31、吉田恭平, 桂山 翼, 村田智哉, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣 英明, “中赤外パルスレーザーを用いた選択的格子振動励起の直接的観測と和周波要素の分離”, 日本赤外線学会誌, Vol.28 No.1, pp. 62-69 (2018)

[口頭発表リスト]

K. HACHIYA, R. AKASEGAWA, K. YOSHIDA, H. ZEN, T. SAGAWA, H. OHGAKI, “Mode-selective phonon excitation in semiconductors of energy functionality with mid-infrared free-electron laser”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science – Beyond the Decade of Zero-Emission Energy –, Sept. 4-6, 2019, 京都大学宇治キャンパス, 京都府宇治市 (ポスター)

赤瀬川 怜, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 後藤琢也, 佐川 尚, 大垣英明, “中赤外自由電子レーザーによる赤外不活性フォノンモードの選択励起”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020 年 3 月 12-15 日, 上智大学四谷キャンパス, 東京都千代田区

DNA-無機ハイブリッドナノ材料を利用した 光エネルギー変換システム

山名一成¹, 高田忠雄¹, 森井孝²

¹ 兵庫県立大学工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

光エネルギー変換デバイスや分子エレクトロニクスを開発を目的として、高効率な光捕集、高速エネルギー移動や電子伝達を可能とする機能性ナノ材料の構築に関する研究が広く行われている。目的とする機能を実現するためには、機能性分子やナノ粒子の組織化を制御し、ナノメートルスケールで精密に配置する基盤技術が必要である。二重らせん構造を持つ DNA は分子の自己集合、組織化の足場として有用な生体分子であり、生体高分子材料として広く応用されている。我々の研究グループでは、機能性分子を有する DNA 構造体を作製し、分子間の空間配置や配列（距離や配向）を制御することで高効率な光誘起電子移動が可能であることを実証してきた。さらに DNA 構造を基盤とした分子の組織化法の開発を進め、それらの光応答機能や光エネルギー変換に応用する研究を行ってきた。¹⁻⁴ 本研究では、DNA を利用して金ナノ粒子(AuNP)の自己組織化膜を電極表面に作製し、金属ナノ粒子(AuNP)と光の相互作用によって生じる粒子表面の局在電場による光電流発生システムの開発を行った。(図 1)

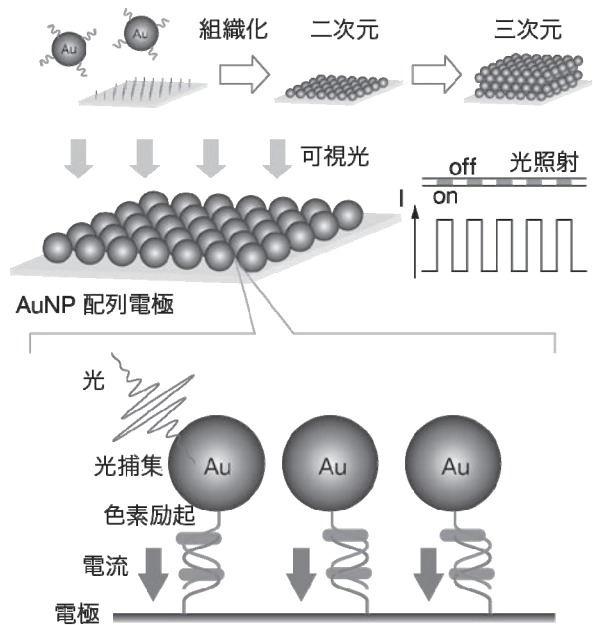


図 1 DNA ハイブリダイゼーションを利用した金ナノ粒子(AuNP)の組織化と近接場光による光電流発生の様式図

2. 結果と考察

チオール(SH)を末端に修飾したアデニン 30 量体(A30)の DNA を化学合成し、Au-S 結合形成によって AuNP 表面に DNA を修飾した。また、同様に Au 電極表面に相補的なチミン 30 量体(T30)の DNA を修飾し、DNA のハイブリダイゼーションによって AuNP を電極表面に固定化した(図 2)。表面修飾効率を見積もるため、電極を加熱し、表面からの解離によって溶液中に回収された AuNP の量を吸収スペクトル測定から求め、修飾効率は 80%以上と見積もられ、表面に密に AuNP が固定化されていることが示された。

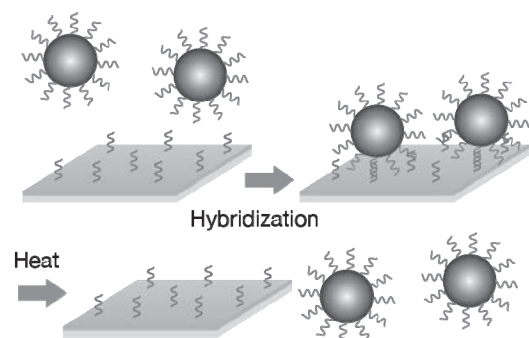


図 2 AuNP/DNA の Au 電極への固定化と熱解離

次に、光応答分子としてペリレンジイミド(PDI)を用い(図 3a)、AuNP/DNA 修飾電極の光電流計測を行った。AuNP の 520 nm のプラズモン吸収と PDI の光吸収帯は重なっているため、520 nm の光照射によって AuNP 表面近傍に生じる近接場光によって PDI の励起状態($^1\text{PDI}^*$)が形成される。溶液中に電子ドナーとしてアスコルビン酸(Asc)を存在させることで、電子移動反応によって PDI の還元体(PDI^-)が生じ、その後電子が電極へと移動することで電流が生じると考えられる(図 3b, c)。Asc の存在下、520 nm の光を電極に照射したときの電流発生を測定した(図 4a)。A30、T30/A30 の電極と比較して、AuNP を固定した T30/A30-AuNP の系では光電流応答が大きく増加した。T30/A30-AuNP では AuNP と光の相互作用によって生じる局在電場によって PDI の励起効率が大幅に増加したことに起因すると考えられる。照射光波長を変えて生じる電流を観測し、アクションスペクトルを得た(図 4b)。

3. 結論

DNA のハイブリダイゼーションによって AuNP の単分子膜を作製し、AuNP の近接場光を用いることで光電流を著しく増加させることが可能であることが示された。DNA を用いた金属ナノ粒子の組織化が、光変換効率の高いデバイスを構築する手法として有用であることが実証された。

References

- (1) Takada, T.; Ido, M.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Yamana, K. *ChemBioChem* **2016**, *17*, 2230.
- (2) Takada, T.; Ashida, A.; Nakamura, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yamana, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6814.
- (3) Takada, T.; Iwaki, T.; Nakamura, M.; Yamana, K. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 18258.
- (4) Takada, T.; Ishino, S.; Takata, A.; Nakamura, M.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yamana, K. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8228.

[論文発表リスト]

Takada, T.; Syunori, K.; Nakamura, M.; Yamana, K. *Analyst* **2019**, *144*, 6193.

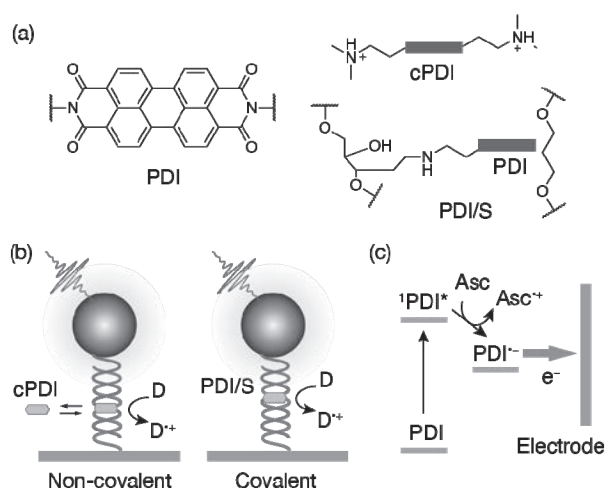


図 3 (a) 光増感分子ペリレンジイミド。(b, c) 光照射による光電流発生機構。

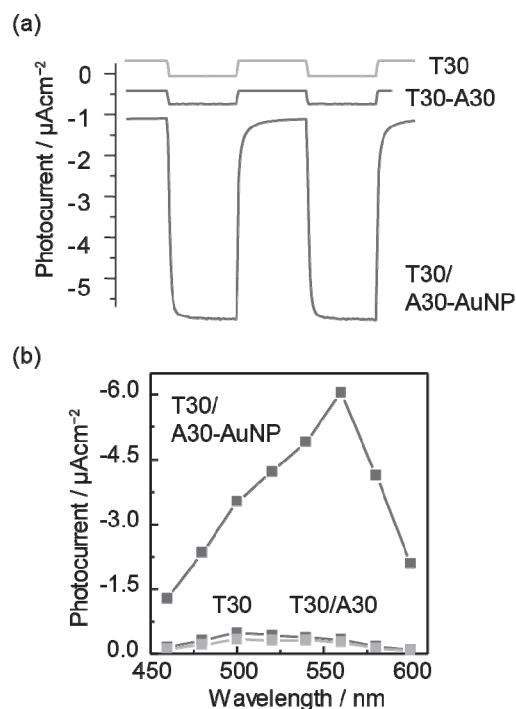


図 4 (a) 520 nm の光を照射したときの電流応答。(b) 光電流アクションスペクトル。

重水素プラズマ慣性静電閉じ込め装置(IEC)を用いた核物質探知のための放射線計測技術の開発

三澤毅¹, 北村康則¹, 高橋佳之¹, 肖翔², 小西哲之³, 向井啓祐³

¹ 京都大学複合原子力科学研究所, 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. 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トリチウムなどの放射性物質を用いない高出力中性子源として広く利用されることが期待されている。IECを用いた中性子と γ 線の計測に関する研究は、地雷探知計測システムの開発から始まり、その後「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」の共同利用として平成23年度より研究を行ってきた。これまでにIEC装置の特性測定、地雷探知システムの開発、核物質探知のための液体シンチレーション検出器を用いた新しい中性子検出技術の開発、He-3検出器を用いた中性子雑音測定技術の開発などを行い、爆薬探知や核物質探知といった新しい探知装置の研究開発に関する知見を得てきた。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(中性子とガンマ線)を計測し隠匿された核物質を探知するための核セキュリティ関連の技術開発を行っている。IEC装置の改良により現在では、定常運転に加えてパルス運転が可能となった。また、検出器の開発も進み、中性子エネルギーを弁別して測定することができる新しい検出器(張力準安定性流体検出器、TMFD)が開発されており、その検出器を核物質探知に用いることを検討しているが、TMFDは高価でありまた検出効率が低いという欠点がある。

本研究では、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DD中性子源装置としてのIEC装置を用いた核物質探知の開発のために、従来から利用している中性子と γ 線の弁別が可能な液体シンチレーション検出器を用いることを検討し、そのための問題点である信号のパイルアップを防ぐための信号処理方法の改良を行うことを目的とする。

2. 液体シンチレーション検出器を用いた実験

コンテナやスーツケース等に隠匿された核燃料物質を検知する方法として、外部から中性子を照射して核燃料の核分裂反応を引き起こし、それに伴って放出される放射線を計測する手法がある。申請者らは閾エネルギー中性子解析法(Threshold Energy Neutron Analysis法、TENA法、図1)を考案した。この手法ではDD中性子より発生する2.45MeV以上のエネルギーの中性子を計測することで核分裂により発生する中性子を確認し、核物質を探知するという手法である。これまでにIECを用いたDD中性子源と張力準安定性流体検出器(TMFD, Tension Metastable Fluid Detector)と呼ばれる新しい検出器、及びウランを組み合わせた実験を実施してきた。しかしTMFD検出器は検出効率が低いという欠点があるため、液体シンチレーション検出器を用いて計測を行うことを検討した。

液体シンチレーション検出器は高速中性子の測定に広く用いられてきた検出器で、比較的安価で中性子と γ 線の弁別が可能であり中性子のエネルギー情報も測定することができるが、計数率が高い場合に信号のパイルアップが生じてしまい(図2)、それが2.45MeV以上のエネルギーの中性子を測定する上での誤信号となってしまいTENA法の利用が難しかった。

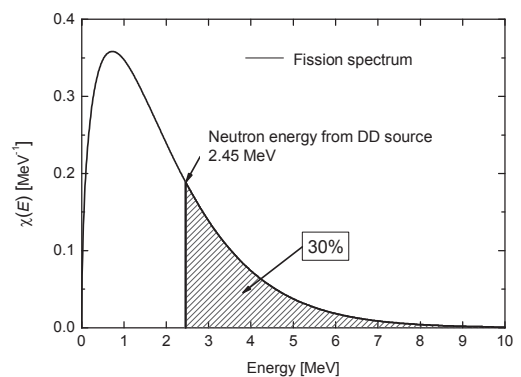


図1 TENA法

3. 波形弁別

そこで、近年利用できるようになってきた検出器の信号の形状をすべて取り込むことができるデータ収集装置を用いて信号からのパルス波形を取り込み、パイルアップを除去する方法の検討を行った。

今回は液体シンチレーション検出器からの信号処理を行う準備として別の B-10 塗布型中性子比例検出器からの信号波形を解析した。波形信号としてはプリアンプ回路の CR-(RC)³ を考慮して時間の指数関数と時間の 3 乗の波形を仮定したところ、測定された波形形状をよく再現できることが判ったので、この関数を用いてパイルアップする前の波形をフィッティングして得られた信号を除去することでパイルアップした次の波形信号を除去することを行った。その結果を図 3 に示す。ここでは検出器のプリアンプからの測定信号（黄色）から赤色の最初の信号波形をフィッティングして除去することにより元々パイルアップしていた次の青色の信号を取り出すことができた。

この手法により核物質探知の TENA 法以外の手法である雑音解析法（Feynman- α 法）でデータを処理したところ、検出器の不感時間の影響を少なくすることができることが判り、今回の信号のパイルアップ除去方法の妥当性を確認することができた。

4. まとめと今後の課題

IEC 中性子源と液体シンチレーション検出器を用いて TENA 法による核物質探知装置を開発するための実験における信号のパイルアップ除去方法の検討を行った。信号を連続的に取り込むことができるデジタル波高収集装置を用いてデータを収集し、信号波形の関数形を仮定することで信号のパイルアップを除去できることが確認できた。これにより、TENA 法で 2.45MeV 以上のエネルギー領域に現れるパイルアップによる誤信号を除去することができ、TENA 法の測定精度を大きく向上させることができると考えられる。今後は IEC 中性子源と核物質を用いた実験を行い、TENA 法の精度について検証を行なう予定である。

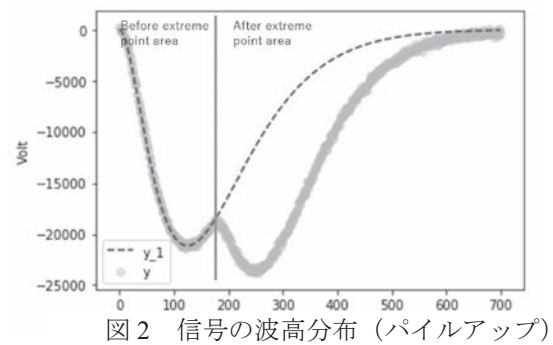


図 2 信号の波高分布（パイルアップ）

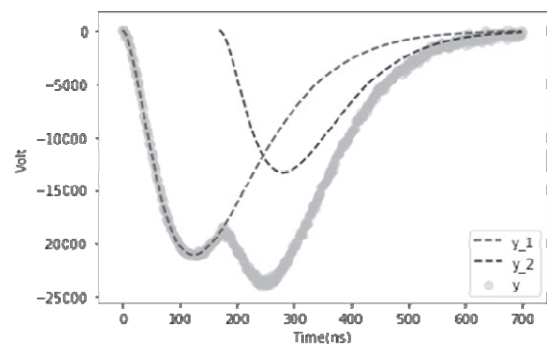


図 3 パイルアップ信号の除去

シリコン膜の溶融塩電析法による 安価な太陽電池製造プロセスの開発

楊肖¹, 安田幸司^{2,3}, 野平俊之⁴

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科

² 京都大学環境安全保健機構

³ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. Introduction

Photovoltaic (PV) technology for electricity generation has received tremendous attention. As the major component of PV systems, crystalline silicon shows an outstanding advantage in technological reliability and natural availability. However, current manufacturing cost for Si solar modules is still at a high level. In order to make solar-based electricity competitive, reducing the manufacturing costs for Si solar cells by developing new technologies is desirable.

One promising approach is direct fabrication of Si films from molten salts via electrochemical techniques. Molten CaCl_2 offers several technical advantages as a high temperature electrolyte: comparable high solubility of O^{2-} ions, non-corrosive nature, and high solubility in water. In this work, dissolution behavior of solid SiO_2 in molten $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ at 1123 K was investigated. Electrodeposition of high quality Si films from molten $\text{CaCl}_2\text{--CaO--SiO}_2$ was demonstrated.

2. Experimental

To study the dissolution behavior, SiO_2 rods (diameter 6.5 mm) were immersed into molten $\text{CaCl}_2\text{--CaO}$ (about 120 g) contained in an Al_2O_3 crucible under Ar atmosphere at 1123 K. Prior to experiment, CaCl_2 was dried under vacuum at 773 K for more than 24 h to remove the residual moisture. The apparatus is shown in Figure 1 (a). Weight changes of the rods after reaction were measured. Molten salt electrodeposition was conducted in a SiO_2 crucible at 1123 K. The apparatus is shown in Figure 1 (b). The electrolyte bath was a mixture of reagent grade CaCl_2 and CaO (about 80 g). SiO_2 nano particles (size: 10 to 20 nm) were added as the Si precursor. The working electrode is a graphite plate (diameter 6 × thickness 1 mm, 2.5 cm immersion in electrolyte) while the counter electrode is a graphite rod (diameter 6 mm, 2.5 cm immersion in electrolyte). The post-electrolysis samples were rinsed in hydrochloric acid (0.1 M) for 1 h and later in distilled water for 1 h to remove the residual salt. The deposited Si films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Impurity concentrations were analyzed by glowing discharge mass spectrometry (GDMS).

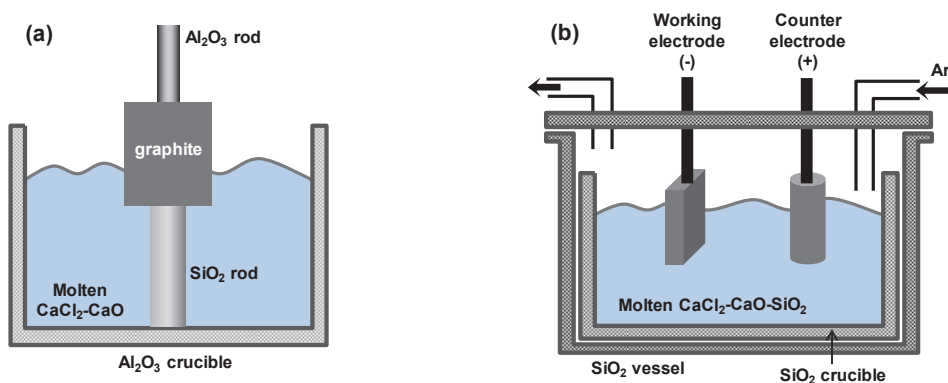


Figure 1. Schematic drawings of the setup for the (a) immersion experiment and (b) electrochemical experiments in CaCl_2 -based molten salt at 1173 K.

3. Results and discussion

Figure 2 shows photographs of a SiO_2 rod before and after immersion in molten CaCl_2 -5mol%CaO at 1123 K for 5 h. The immersion depth is about 2 cm. As can be seen, diameter of the rod decreases apparently after immersion because of dissolution into the molten salt. Analysis by SEM/EDS indicates the formation of new phases such as CaSiO_3 or Ca_2SiO_4 on the rod surface after immersion. Figure 3 shows the diameter change of SiO_2 rods versus immersion time. Dissolution is fast at the initial period, yet gradually slows down with the elapse of immersion time. Further study indicates that dissolution rate increases with the increase of CaO content in the molten salt.

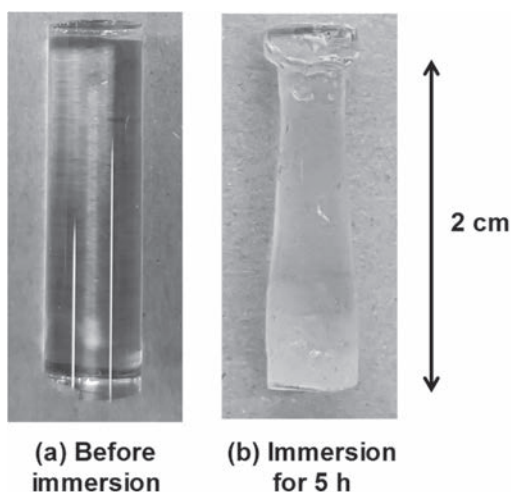


Figure 2 Photographs of a SiO_2 rod (a) before and (b) after immersion in molten CaCl_2 -5mol%CaO at 1123 K for 5 h.

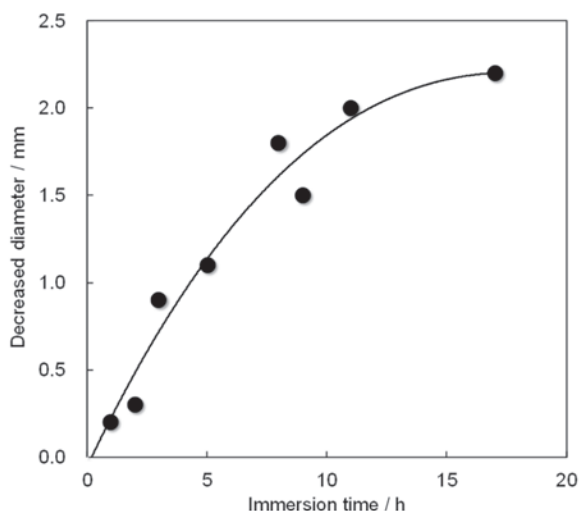


Figure 3 Diameter change of SiO_2 rods versus immersion time in the molten salt.

By optimizing molten salt composition and electrochemical conditions, dense crystalline Si films were successfully deposited onto a graphite substrate by constant current electrolysis. Figure 4 shows the SEM image of a Si film electrodeposited at a constant cathodic current of 15 mA cm^{-2} for 2 h in molten CaO -4.8mol%CaO-3.9mol% SiO_2 at 1123 K. XRD characterization indicates formation of crystalline Si. The chemical composition of a deposited Si film was analyzed by GDMS. The result indicates low impurity concentrations. B and P are 0.9 ppm and 0.6 ppm, respectively. Other impurities except Ca and Cl are all less than 10 ppm. We consider that residual CaCl_2 on the film surface due to insufficient rinsing is the major source of Ca and Cl. Other impurities may also derive from CaCl_2 or the SiO_2 crucible. We believe that there is large room for further improvement by using high-purity raw materials and optimizing the operation. This result indicates good prospects of high-purity Si production via electrochemical techniques using CaCl_2 -based molten salts.

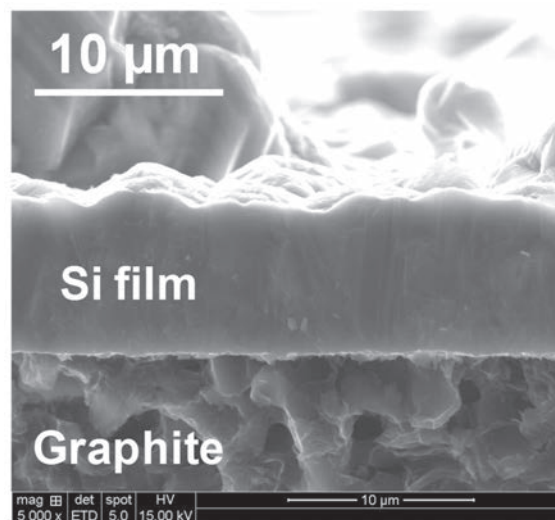


Figure 4 A SEM image of the Si film electrodeposited at a constant cathodic current of 15 mA cm^{-2} for 2 h in molten CaO -4.8mol%CaO-3.9mol% SiO_2 at 1123 K.

4. Publication list

Xiao Yang, Toshiyuki Nohira, Il Sohn, “Electrochemical preparation of water-reactive silicon with potential applications in hydrogen generation” *Journal of the Electrochemical Society*, 167 (2), 2020, In press.

軸対称トーラスからヘリカル軸トロイダルプラズマ配位への遷移現象の解析

三瓶明希夫¹, 門信一郎², 比村治彦¹, 甲斐栄策¹, 正道有¹, 長崎百伸², 岡田浩之², 政宗貞男³

¹ 京都工芸繊維大学工学科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所, ³ 中部大学工学部

1. 目的

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

2. 方法

低アスペクト比RFP装置RELAXで実現されているヘリカル配位RFPの内部構造を明らかにする為に、磁気計測および光学計測を適用する。磁気プローブアレイを挿入し、内部磁場分布を取得する。この結果を緩和理論と比較するとともに、RELAXの軸対称配位を初期状態として、非線形シミュレーションコードMIPSによる計算を行い、3-D ヘリカル配位への遷移現象の解析を行う。ヘリカル配位RFP、並びにヘリオトロンJの流れ構造を計測するために分光器の製作を行い、ヘリカル配位への遷移現象に対する流れの寄与を明らかにすることを目指す。

3. 磁場計測とMHDシミュレーション

図1は低アスペクト比RFP装置RELAXの軸対称配位を初期状態とした、MIPSコードの計算結果を示している。リコネクションの結果、大きな磁気島が生じ、ヘリカル配位が形成されることが予測された。このヘリカル変形時に予測される磁場揺動分布は、磁気プローブアレイによって実験的に得られた磁場揺動と良く一致することが確認された。

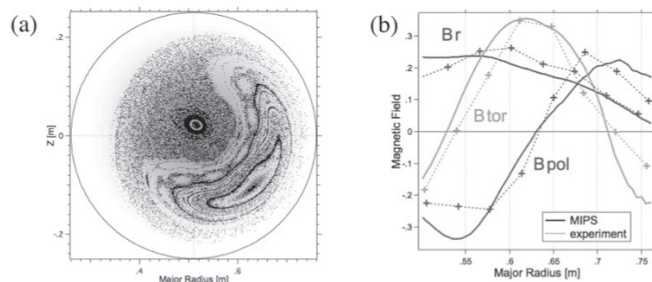


図1 (a)MIPSによるヘリカル配位のポアンカレマップ (b)実験結果とMIPSによる磁場揺動分布の比較

4. 分光器の製作と予備実験

要求仕様は以下の通りである。

i) 高分散： 焦点距離 500mm 以上、回折格子刻線数 1200 grooves/mm 以上。 ii) 低 F 値。 iii) できるかぎりコンパクトで可搬性が高いこと。カスタマイズ可能であること。 iv) スリット方向にマルチチャンネル（ポリクロメータであること）。 v) 光ファイバー入力が可能であること。 vi) パルス放電に対応できること。

i)ii)iii) の両立は通常困難であり、F 値を小さくすると大型の光学系を導入することになる。 ii), iii) の課題を解決するため、写真レンズを採用した分光器がしばしば開発されている。しかしながら、低 F 値の望遠レンズは極めて高額となる。 iv) 一般的な高分散分光器では凹面鏡を用いた場合は非点収差があり、トロイダル鏡を用いても、軸外光の球面収差が避けられず、スリット高さ方向の結像を得るのが

難しい。

本研究では、カセグレン方式の写真レンズ（ミラーレンズ）の適用可能性を検討した。

(1)レンズ:500 mm のレンズを用いた場合、スリットから回折格子までの距離は少なくとも 600-700 mm 程度必要であるが、ミラーレンズは全長 122mm であるので、概ね 300-400 mm に納めることが期待でき、軽量化、可搬性において極めて有効といえる。ただし、向かい合わせの光学配置にした場合に、周辺部のケラレ（口径食）に留意しておく必要がある。

(2)スリット：旧式のモノクロメータは、入口スリットへの光の導入にレンズを用いることが通例であった。ところが、レンズによる結像では、色収差、F マッチング、可搬性など、再検討が必要な部分が多い。最近では、光ファイバーアレイを入口スリット位置直前に配置して分光器に導入するのが主流になっている。その場合、従来のスリットでは、ネジなどの突起や直前に設置される高さ制限スリットのためにスリットに接近させることができない (iv)。そこで、共同研究者（門）の基本設計による大口径（32 mm）、無突起、黒塗り、十字方向位置調整機能付の入口スリットを採用することとした。

(3)検出器：vi) パルス放電中のドップラーシフトしたスペクトルを測定するために、古いゲート付きイメージインテンシファイアの再利用を試みる。可変スリットの採用により、ICCD への光の導入はスリット幅で制限できる。

上記の基本方針に基づき、選定した光学素子を用いて、ケラレの評価（レンズ間距離の最適化）、回折格子を含むマウントの検討、検出器実装について検討を行った。図 2 に予備実験の様子を示す。この結果、レンズ間距離は 300mm 程度が妥当であることが判明した。取得したスループットから、ピークの半値程度のスループットが得られる領域は 15mm 程度であり、色収差についても良好な結像特性を示すことが確認され、上記の要求を満たした設計が可能であると判断した。今後は分光器の配置や ICCD との取り扱い等に加え、回折格子ホルダ、回折格子、回転角と波長の較正データ取得、逆線分散の導出等の光学特性の評価検討を行い、分光器の完成と実験装置への適用を目指す。

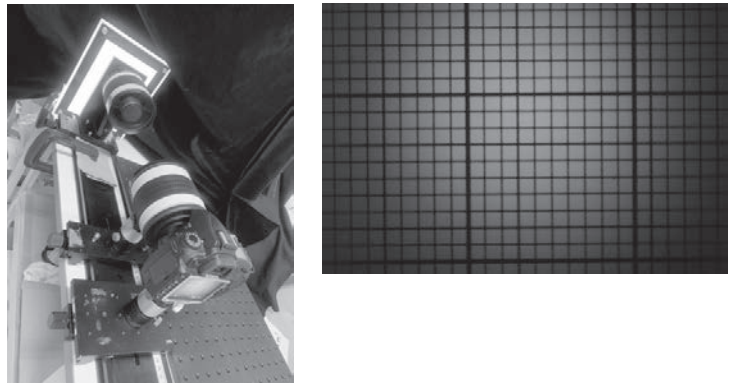


図 2 左図：実際に用いるミラーレンズのケラレの程度を測定する光学配置。分光器は向かい合わせのレンズの間に回折格子（反射型）が挿入される。右図：レンズ間距離 300mm での撮像結果。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」

[論文発表リスト]

[1] R. Paccagnella, S. Masamune, I. Predebon, A. Sanpei “The effect of toroidicity on relaxed states at low aspect ratio”, JPSJ 投稿中

[口頭発表リスト]

[1] A. Sanpei, et al. “Relaxation models for helical reversed field pinch RFP at low aspect ratio and associated characteristics of turbulent fluctuations”, The 5th UNIST-Kyoto U. Workshop, 2019/04/22-23 Busan

[2] R. Paccagnella, et al, “Cylindrical vs toroidal Single Helical states in the low aspect- ratio RELAX device”, the 46th EPS Conference, 2019/07/8–12, Milan (poster).

[3] 三瓶明希夫, “インテグラルフォトグラフィーとデコンボリューションによるプラズマ発光分布の三次元計測”, 画像計測研究会 2019, 2019/09/18-20, NIFS

酸化物/窒化物セラミックスの電子/格子励起同時効果

安田和弘¹, 塘中宏樹¹, 吉岡聡¹, 松村晶¹, 藪内聖皓²

¹九州大学工学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

蛍石型酸化物は面心立方格子を組んだ金属イオンの四面体中心位置を酸素イオンが占有する対称性の良い構造であり、これまでの研究により耐照射損傷性に優れることが報告されている。蛍石構造の立方晶安定化ジルコニア(YSZ)は、長寿命核種の核変換材料として使用が期待されており、中性子や核分裂片などエネルギーや線質の異なる放射線環境下で使用される。これらの放射線は物質中で核的あるいは電子的阻止能によってエネルギーを失い、はじき出し損傷や電子励起損傷を誘起する。照射下微細構造は、種々の放射線照射によって生じた欠陥同士が複雑に相互作用しながら発達していく。

Bhuiyan ら⁽¹⁾は、200 MeV Xe イオンを照射した YSZ 試料に 300 K にて 3 MeV の電子を照射した時の微細組織変化を観察している。高密度電子励起損傷によって形成されたイオントラックを含む試料中には、電子照射のみの場合とは異なる性状や密度の照射欠陥が形成されることを報告しているが、放射線照射によって生じた異なる性状の欠陥がどのように相互作用して微細組織が発達していくかは明らかになっていない。本研究では高速重イオン照射によって損傷を受けた CeO₂ と YSZ 試料に透過型電子顕微鏡を用いて電子を照射し、孤立した点欠陥の形成下での欠陥の形成・成長過程を電子顕微鏡内「その場」観察により明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

CeO₂ 焼結体, 8 mol%Y₂O₃-ZrO₂ 焼結体および 9.8 mol%Y₂O₃-ZrO₂ 単結晶試料に日本原子力研究開発機構のタンデム加速器を用いて 200 MeV Xe イオンを室温にて照射した。これらのイオン照射に伴う電子的阻止能は、観察を行った試料表面近傍において 27 keV/nm である。照射試料を電子顕微鏡観察に適する薄膜試料に加工した。これらの試料に九州大学超顕微解析研究センター内の透過型電子顕微鏡 JEM-2100HC および JEM-1300NEF を用いて 200 keV および 1250 keV の電子を照射しながら、微細組織変化を「その場」観察した。電子線照射に伴う電子線束密度は TEM に装備されたファラデーカップを用いて測定した。

2. 結果および考察

図 1(a)および(b)は 200 MeV Xe を照射した CeO₂ 試料を同一視野にてフォーカス条件を変化させて撮影した時の TEM 明視野像である。画面中央付近の線状のコントラストがイオントラックである。イオントラックは不足焦点では白色のコントラストとして観察され、過焦点では黒色のコントラストとして観察されるフレネルコントラストとして表れている。次に図 1 の(c)および(d)は 200keV 電子を

7.7×10^{21} (e/cm²) 照射した後の TEM 明視野像である。画像中の黒いコントラストが転位ループである。また、McKinley-Feshbach の式を用いた計算から 200 keV~1250 keV のエネルギーを持つ電子照射においては CeO₂ 中では酸素イオンのみにはじき出し損傷が誘起されることがわかっている。CeO₂ 試料中に形成された転位ループは酸素イオンのみによって形成された不定比性転位ループであると考えられる。これらの画像から、転位ループはイオントラックの上やその付近に形成されており、電子を照射した後のイオントラックのコントラストは薄くなっていることがわかる。

次に 200 MeV Xe を照射した CeO₂ 試料に 300 K で 200 keV 電子を照射し、微細組織の時間変化を観察した。それぞれの試料中に形成された転位ループの大きさを比較すると 200 keV の電子を照射した試料に大きな転位ループが形成されていることがわかった。また、転位ループの密度に注目すると 1250 keV の電子を照射した試料の方が転位ループの密度は高くなっているということが分かった。

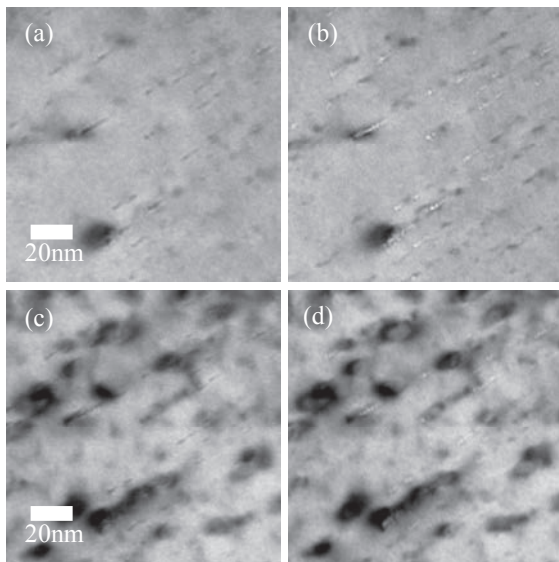


図 1 200 MeV Xe を照射した CeO₂ 試料に 200 keV 電子を照射する前後を同一視野にてフォーカス条件を変化させて撮影した時の TEM 明視野像。(a),(b):電子照射前、(c),(d):電子照射後

図 4 は図 2 の試料の時間経過による転位ループのサイズ変化である。200 keV の電子を照射した試料は、照射量が増加するに従い転位ループのサイズが増大している。一方 1250 keV の電子を照射した試料は、フォーカス条件を合わせる際にも電子線が試料に一定時間当たってしまったため、観察を始めてから照射量が増加しても転位ループのサイズに大きな変化は表れなかった。

(1) AKM S. I. Bhuian:”博士学位論文”(九州大学 ,2016)

[口頭発表リスト]
なし

核融合炉ブランケット用機能性被覆中の水素同位体透過挙動 に対する重イオンおよびヘリウム高温照射複合効果

近田拓未¹，中村和貴¹，木村圭佑¹，赤星江莉加¹，遠藤理帆¹，中澤章太¹，藪内聖皓²

¹ 静岡大学大学院総合科学技術研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景・目的

現在、次世代エネルギー源として研究が進められている D-T 核融合炉では、燃料として重水素とトリチウムを利用する。これらの水素同位体は、高温下において構造材料中を著しく速く拡散することが知られており、特に放射性物質であるトリチウムの透過漏洩が懸念されている。そこで、構造材料にトリチウム低透過性の被覆を施すことが検討され、これまでに研究代表者らによって酸化エルビウムや酸化イットリウム (Y_2O_3) 等のセラミックス被覆が優れた水素同位体透過低減性能を示すことが明らかにされている。近年では、セラミックス被覆に対する照射影響の解明も進められており、 Y_2O_3 被覆に対する最大 20 dpa の Fe 照射試験により、照射に伴う微細構造変化の進展が明らかにされている。また実機環境により近い条件下で被覆に対する照射効果の調査を行うために、中性子の核反応やトリチウムの壊変によって生成する α 粒子による照射を模擬した Fe/He 同時照射実験が実施され、He バブルの形成や水素同位体透過挙動の変化が確認された。本研究では Y_2O_3 被覆試料に対して、Ni 単独照射および Ni/He 逐次照射を実施し、その後の試料分析を通して、より詳細な照射効果を調査した。

2. 実験

低放射化フェライト鋼 F82H 平板に、マグネトロンスパッタリング法にて膜厚 650 nm 程度の Y_2O_3 を非加熱状態で蒸着した。その後、不純物除去と被覆の粒成長及び結晶化を促進するために、高真空下で 600 °C、24 時間の熱処理を実施した。その後、室温下で 6.0 MeV の Ni^{2+} を損傷密度が 0.32 dpa となるまで照射した試料と、 Ni^{2+} 照射後に 100 keV の He^{2+} を最大 4000 appm まで注入した試料を作製した。照射後試料に対して、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた微細構造分析を行った後、ガス透過法による重水素透過試験を実施した。重水素透過試験は、導入圧力を 10～80 kPa、試験温度を 300～550 °C の範囲で行った。

3. 結果・考察

図 1 に照射後試料の断面 TEM 像を示す。いずれの試料でも結晶層中にボイドが生成し、基板界面付近にアモルファス層が形成した。また結晶層とアモルファス層の間にボイドをほとんど含まない領域が確認された。それぞれの結晶層を拡大したものを図 2 に示す。微細構造に有意な差はみられず、バブルの形成等、He 注入に由来する構造変化は確認できなかった。続いて、昨年度報告した Fe/He 照射試料を含む各試料の重水素透過試験の結果を図 3 に示す。300 °C から 450 °C の温度領域において、Ni 単独照射試料と比較して、Ni/He 逐次照射試料は高い透過フラックスを示した。一方、Fe 単独及び Fe/He 同時照射試料においては、後者の透過フラックスがより小さかった。Fe/He 同時照射試料では He バブルの形成が確認されており、重水素透過経路に存在する He バブルが重水素拡散を阻害したとみられるが、

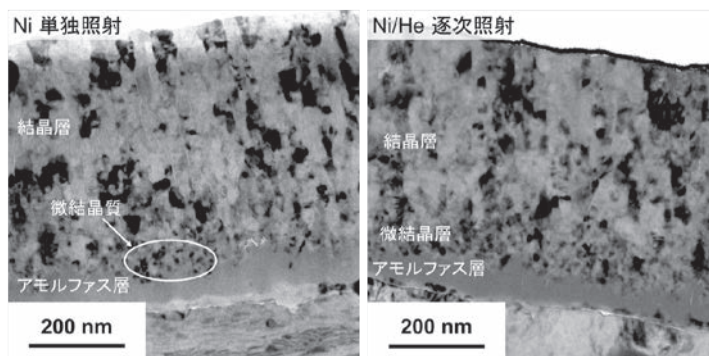


図 1 Ni 単独照射および Ni/He 逐次照射された Y_2O_3 被覆試料の断面 TEM 像 (300 万倍)

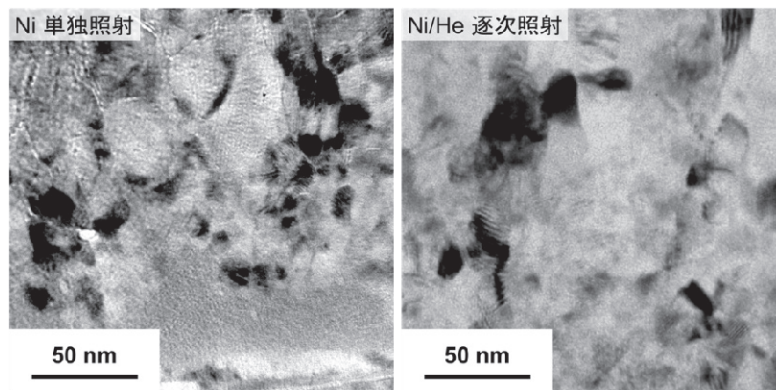


図2 Ni 単独照射および Ni/He 逐次照射された Y_2O_3 被覆試料の断面 TEM 像 (1200 万倍)

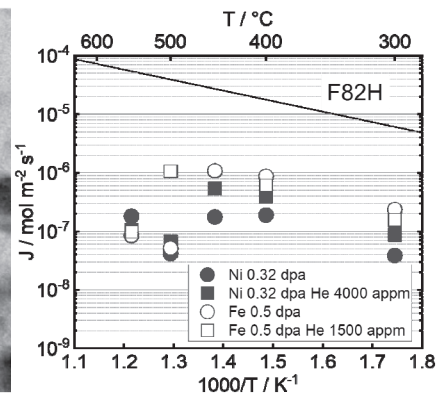


図3 照射後試料の重水素透過フラックスの温度依存性

Ni/He 逐次照射試料では He 注入量が比較的多いものの、He バブルの形成量が少なく、多くのヘリウムが脱離したため、重水素拡散を抑制する効果が得られなかったと考えられる。また、Ni 照射によって乱された結晶構造が、その後の He 照射によりさらに乱されたことで、Ni/He 逐次照射試料中の重水素透過経路が増加したと考えられる。その後、500 °C において逐次照射試料では単独照射試料と同様に、結晶粒成長に起因するとみられる透過フラックスの大幅な減少が確認された。この試験温度では、既に注入された He 原子のほとんどが消失していたために、重イオン照射のみの効果が現れたと考えられる。一方で、Fe/He 同時照射試料では 550 °C で初めて透過フラックスの大幅な減少が確認されたことから、He バブルはボイドに比べて熱的に安定であることが示唆された。また、He バブルは逐次照射では欠陥回復のためにほとんど形成しない一方で、同時照射環境下で形成しやすいことが示された。

[論文発表リスト]

1. Kazuki Nakamura, Hikari Fujita, Jan Engels, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Kiyohiro Yabuuchi, Sosuke Kondo, Sho Kano, Takayuki Terai, Takumi Chikada, “Iron-ion irradiation effects on microstructure of yttrium oxide coating fabricated by magnetron sputtering”, *Fusion Engineering and Design* 146(B) (2019) 2031–2035.
2. Kazuki Nakamura, Hikari Fujita, Jan Engels, Masayuki Tokitani, Yoshimitsu Hishinuma, Kiyohiro Yabuuchi, Sho Kano, Takayuki Terai, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata, Takumi Chikada, “Effects of helium implantation with heavy ion irradiation on deuterium permeation in yttrium oxide coating” *Journal of Nuclear Materials*, submitted.

[受賞]

1. Takumi Chikada, Miya-Abdou Award for Outstanding Technical Contributions to the Field of Nuclear Technology, 26th September, 2019.

[口頭発表リスト]

1. 中村和貴、藤田光、Jan Engels、時谷政行、菱沼良光、藪内聖皓、叶野翔、寺井隆幸、居波渉、川田善正、近田拓未、“酸化イットリウム被覆中の重水素透過に対する重イオン照射及びヘリウム注入効果”、プラズマ・核融合学会「第36回年会」、2019年12月1日、中部大学春日井キャンパス

Li 含有固体増殖材料の価電子構造解析

佐々木一哉¹, 新村潔², 向井啓祐², 笠田竜太³

¹ 弘前大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 東北大学金属材料研究所

1. 研究背景と目的

固体増殖方式の核融合ブランケットでは固体増殖材（リチウム酸化物）を用いて、主に ${}^6\text{Li}(n,t)$ 反応で燃料トリチウムを製造する。現状、固体増殖材の候補として、リチウム酸化物 Li_2O や三元系リチウム酸化物（ Li_2TiO_3 , Li_4SiO_4 など）が検討されている。核融合炉の実用化には高い Li 原子密度と実使用環境下での化学的安定性に優れたトリチウム増殖材料の開発が必要であり、多くの高 Li 原子密度材料が研究開発されている。

2016 年度以降、申請者らは、従来の候補材料であるメタチタン酸リチウム（ Li_2TiO_3 ）比で、より高い Li 原子密度を有する Li 過剰添加チタン酸リチウム（ $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ ）の特異的な化学的安定性解明の基礎とすべく、 Li_2TiO_3 および $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ 中の Li の結合電子（価電子）のエネルギー状態を EPMA-SXES にて直接分析する検討を行ってきた。その結果、チタン酸リチウムの Li 原子密度が小さいにもかかわらず、適切な条件での分析によれば Li 原子由来のピークを観測できた。また、そのピークは金属 Li や Li_2O 由来のピークとは異なる特異なエネルギー帯に出現することから、チタン酸リチウム中の Li の価電子のエネルギー状態を反映していることが推定された。しかし、エネルギー状態の特定には、類似のリチウムを主体とする複合酸化物の分析結果に加え、計算によるピーク同定が不可欠となる。そこで、各種 Li 酸化物の価電子構造を EPMA-SXES で分析し、第一原理計算との直接比較により、価電子構造を明らかにすることを目指した。

2. 研究手法

実験には金属 Li（三津和化学）、 Li_2O_2 、 Li_2O 、 Li_2TiO_3 （高純度化学）の粉末試料を用いた。フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ（JXA-8500F）に搭載された軟 X 線発光分光装置（SXES）によって試料から生じる特性 X 線を分析した。また、密度汎関数法に基づく第一原理計算（Vasp コードを使用）によって状態密度を計算し、実験結果との比較により、ピーク同定を行った。状態密度の計算は擬ポテンシャル法によって行われ、Li; $1s^2, 2s^1$; O; $2s^2, 2p^4$; Ti; $3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$ 電子を検討した。検出エネルギー範囲の異なる 2 種類の回折格子（JS50XL と JS200N）を使用し、軟 X 線の検出を行った。

3. 結果考察

図 1 に金属 Li、 Li_2O_2 、 Li_2O のリチウムの部分状態密度の計算結果を示す（横軸：フェルミ準位基準のエネルギー eV）。計算結果から、酸化物では内殻準位(1s)が高エネルギー側にシフトすることが予測された。SXES 分析では、 Li_2O 試料では 49.5 eV にピーク幅の広い Li-K α ピークが発現した。これは金属リチウムの Li-K α (54 eV) よりも約 4.5 eV 低エネルギー側にシフトしており、金属 Li の酸化に伴うケミカルシフトに起因すると考えられる。第一原理計算の結果は、Li-1s バンドの中心エネルギーを基準として図示しており、 Li_2O の Li-K α ピークは 42 eV に発現すると計算された。これは実験結果よりも 7.5 eV (約 15%) 過小評価しており、GGA-PBE 法によるバンドエネルギーの過小評価に起因すると考えられる。これらの実験と計算による Li-K α は状態密度 (DOS) の形状の非常によい一致を示した。酸素のスペクトルでも同様に、2 つの O-K α ピークが検出され、酸素の 2p 軌道の状態密度計算結果とよい一致を示した（図 1 右）。 Li_2TiO_3 試料では Li の発光ピークが弱く、計算結果との比較は困難であった。測定後の試料には還元による色の変化（白色→濃青色）が確認されたことから、Ti の還元（ Ti^{4+} から Ti^{3+} ）によって酸素欠損が生じ、酸素の電子状態が変化したことが一因であると考えられる。図 2

は自然酸化した金属リチウム試料の Li-K α 発光分布（軟 X 線エネルギー範囲：52～55 eV）を示す。図 2b 右端では金属 Li に由来する Li-K α ピークが、図 2b 左端では酸化物に由来する Li-K α 発光が観測された。酸化された部分のスペクトル情報から、Li₂O であることが確認され、Li₂O₂ の生成は確認されなかった。軟 X 線スペクトルからリチウム化合物の化学状態を特定でき、価電子構造の変化を利用したリチウムの酸化状態の分布が調べられることが示唆された。

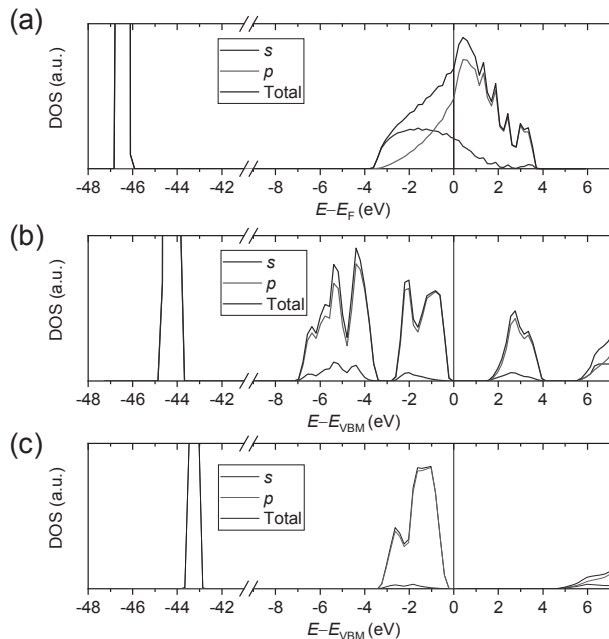


図 1 (a)金属リチウム、(b)Li₂O₂、(c)Li₂O のリチウムの電子構造
(E_F : フェルミ準位、 E_{VBM} : 価電子バンドの上端)

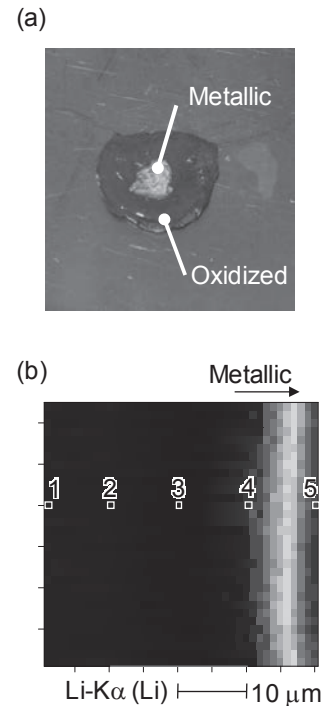


図 2 金属 Li の自然酸化試料(a)と Li-K α の分布(b)

4. 結論

本研究では軟 X 線発光分光によって Li 化合物の Li-K α 発光スペクトルを測定し、第一原理計算との比較によって価電子構造解析を実施した。Li₂O では、Li と O の価電子ピークはそれぞれ 49.5 eV と 170 eV で観測され、Li₂O₂ ではケミカルシフトによるピークのシフトが観測された。また、これらのスペクトルは Li-2*p* と O-2*p* の占有電子の状態密度とよい一致を示した。一方、Li₂TiO₃ では、Li のピークが弱く、また、還元に起因すると考えられる電子構造の変化が確認された。今後の研究では、測定条件を最適化した価電子状態の分析と、全電子計算による詳細なピーク比較によって、固体増殖材試料の価電子構造の理解を深める。

5. 論文発表・口頭発表

K. Mukai, R. Kasada, K. Sasaki, S. Konishi (2019) “Analysis of valence electron structure of Li metal/oxides by soft X-ray emission spectroscopy” in R. Knitter (Ed.) Proceedings of the 20th International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions pp. 51-59 (プロシーディングス) .

K. Mukai “Analysis of valence electron structure of Li metal/oxides by soft X-ray emission spectroscopy” Karlsruhe Institute of Technology (KIT) Campus North 18-20 September 2019 (口頭発表)

タングステン中の照射欠陥生成および水素同位体捕捉における合金元素の影響

波多野雄治¹，汪京¹，廣瀬耀²，Lee Sun Eui²，檜木達也³

¹ 富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター

² 富山大学大学院理工学教育部

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

核融合炉のダイバータおよび第一壁を構成する材料として、プラズマ対向材料であるタングステン (W)、構造材料である低放射化フェライト鋼 (F82H 鋼等)、冷却材配管材料である銅合金等があげられる。本研究グループでは、核融合炉真空容器中のトリチウム蓄積量を評価するための基礎データとして、これまでに W[1]や低放射化フェライト鋼[2]について、水素同位体の滞留挙動と、それに及ぼす照射欠陥形成の影響を調べてきた。その結果、W では照射欠陥、特に空孔型欠陥が水素同位体を強く捕捉することで照射により水素同位体保持量が著しく増大するものの、5%のレニウム (Re) を添加すると、500 °C以上の高温では照射の影響を著しく低減できることを見出した[1]。これは、空孔およびその集合体の形成が抑制されたためであることが確認されている[1]。Suzudo と Hasegawa[3]が行った DFT 計算によると、Re は W 自己格子間原子とクラスタを形成し、自己格子間原子の移動度を低減する。このため、W に Re を添加した上で高エネルギー粒子の照射を行うと、空孔と W 自己格子間原子の再結合が促進され、空孔形成が抑制されるとの説明がなされている[3]。しかし、提案されている機構の妥当性は未だ明らかになっていない。一方で、Suzudo ら[4]は他の合金元素と W 自己格子間原子との相互作用も DFT 計算で予想し、Cr は Re と同様に W 自己格子間原子と引力的に相互作用するものの、Mo はほとんど相互作用せず、Ta 等は逆に斥力的に相互作用すると予測している。

そこで申請者らは、上述の Re による空孔形成抑制メカニズムを調べる研究の一環として、DFT 計算で W 自己格子間原子との相互作用が大きく異なると予想される W-M 二元系合金 (M は合金元素) について、京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置 DuET を用いて系統的に照射実験を実施することを着想した。今年度は W、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金、W-3%Cr 合金 (濃度表示は at.%) について照射実験を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験

試料には W、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金棒材から切り出した板材 (10×10×0.5 mm) および W-3%Cr 合金のディスク材 (φ6×t 0.5 mm) を用いた。ラップ研磨により表面を鏡面に仕上げたのち、研磨時に導入された歪を除去すると共に、不純物として試料中に存在する軽水素 H を除去するため、真空中 (10⁻⁵ Pa) で 1000 °C に 1 時間加熱した。これらの試料を DuET に装着し、800 °C で 6.4 MeV の鉄 (Fe) イオンを 0.5 dpa および 2.5 dpa (ブラッグピーク位置) まで照射した。照射温度を 800 °C としたのは、先述のように 500 °C 以上の温度領域で Re の添加効果が顕著であったからである。照射後の試料を富山大学に持ち帰り、100 kPa の重水素 (D₂) ガスに 400 °C で 10 時間曝露した。そののち、D 保持量を昇温脱離法で評価した。

3. 結果および考察

図 1 に 0.5 および 2.5 dpa まで Fe イオンを照射した W 試料からの D の昇温脱離スペクトルを、非照射 W 試料の結果とあわせて示す。D₂ 分子と HD 分子の放出速度を測定し、D 原子の数を合計した。大部分の D は D₂ 分子として放出された。照射により D 放出量が約 1 桁増大しており、照射欠陥に D が捕捉されていたことがわかる。2.5 dpa 照射した後も 0.5 dpa の場合とほとんど変化が見られず、本照射条件下では、0.5 dpa で照射欠陥の濃度がほぼ飽和に達していたことがわかる。W-5%Ta 合金および

W-2.5%Mo 合金についても、0.5 dpa と 2.5 dpa の間で顕著な差異は見られず、0.5 dpa で照射欠陥濃度が飽和に達していたことが示唆された。図 2 に Fe イオンを 0.5 および 2.5 dpa 照射した W-3%Cr 合金からの D の昇温脱離スペクトルを非照射試料のものとあわせて示す。W-3%Cr 合金の D 保持量は、非照射の状態でも純 W と比べ明らかに大きかった。この結果は、W-Cr 合金中に intrinsic な D 捕捉サイトが存在することを意味している。不純物が D を捕捉していた可能性を考え X 線回折法による分析を行ったが、不純物相に起因する回折ピークは見られなかった。一方で、W-3%Cr 合金では Fe イオンを照射しても D 保持量の明確な増大は見られなかった。今後、透過電子顕微鏡法による分析を実施し、これらの原因を調べる。

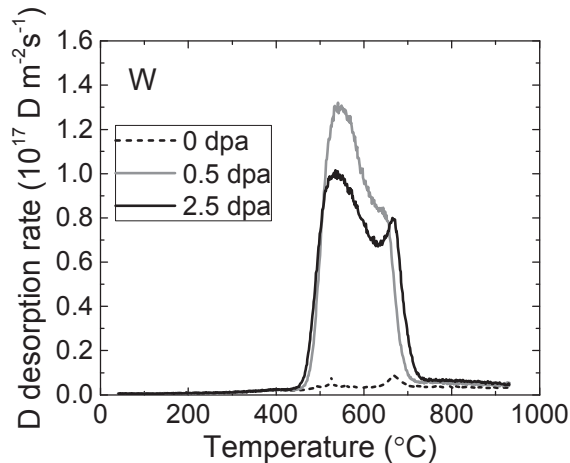


図 1 DuET で 6.4 MeV の Fe イオンを 800°C にて 0.5 および 2.5 dpa まで照射した W 試料および非照射 W 試料からの重水素 D の昇温脱離スペクトル。D の放出速度は D₂ および HD 分子の放出速度より求めた。

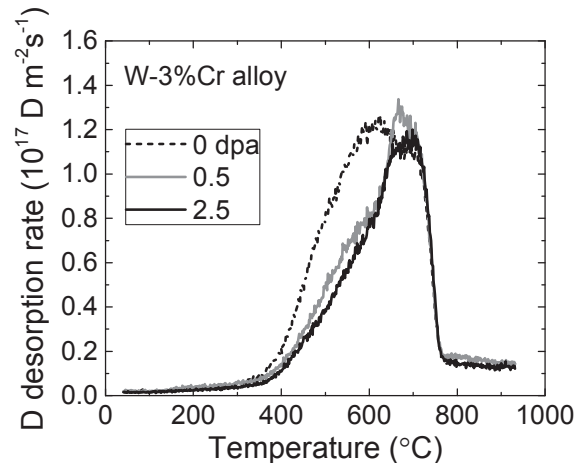


図 2 DuET で 6.4 MeV の Fe イオンを 800°C にて 0.5 および 2.5 dpa まで照射した W-3%Cr 合金および非照射試料からの D の昇温脱離スペクトル。D の放出速度は D₂ および HD 分子の放出速度より求めた。

謝辞

純 W、W-2.5%Mo 合金、W-5%Ta 合金試料の調製をご担当いただいたクルチャトフ研究所の A. Spitsyn 博士に謝意を表する。

文献参考

- [1] Y. Hatano, K. Ami, V.Kh. Alimov, S. Kondo, T. Hinoki, T. Toyama, M. Fukuda, A. Hasegawa, K. Sugiyama, Y. Oya, Y. Oyaidzu, T. Hayashi, Nucl. Mater. Energy, **9**(2016)93-97.
- [2] V. Kh. Alimov, Y. Hatano, S. Kondo, T. Hinoki et al., Fusion Eng. Design, **113**(2016)336.
- [3] T. Suzudo, A. Hasegawa, Sci. Rep., **6**(2016)36738.
- [4] T. Suzudo, T. Tsuru, A. Hasegawa, J. Nucl. Mater., **505**(2018)15-21.

【口頭発表リスト】

- [1] Y. Hatano, X. Xin, P. Shi, V. Kh. Alimov, T. Toyama, N. Ebisawa, S. Kondo, T. Hinoki, Isotope effects on hydrogen retention, trapping and permeation in copper-based materials, 19th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Oct. 27-Nov. 1, 2019, La Jolla, CA, USA. (招待講演)
- [2] J. Wang, Y. Hatano, T. Hinoki, A. V. Spitsyn, N. P. Bobyr, S. Kondo, T. Toyama, H. T. Lee, Y. Ueda, Deuterium retention in W and binary W alloys irradiated with high energy Fe ions, 19th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Oct. 27-Nov. 1, 2019, La Jolla, CA, USA. (ポスター)
- [3] 廣瀬 耀, 波多野 雄治, 田口 明, 檜木 達也, 照射欠陥を持つタングステンからのトリチウム放出, 日本原子力学会 2020 年春の年会, 2020 年 3 月 16 日～18 日, 福島市. (口頭発表)

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，小山奈津季²，満川翔太²，宮祐介²，坂口浩司³

¹ 滋賀県立大学工学部，² 滋賀県立大学大学院工学研究科

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

有機薄膜太陽電池は軽量かつフレキシブルな太陽電池となり得、現在広く普及している太陽電池では対応が困難なニーズを満たすデバイスとして期待されている。有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、有機半導体材料の開発が重要であり主に分子化学の視点から活発に研究が展開されてきた。一方、プラズモニックな金や銀などの貴金属ナノ粒子が光を吸収すると、その周囲のナノ空間に増強された電場（局在表面プラズモン共鳴）が生じる。この電場は光と同様に光活性な物質を励起可能であることから、分光分析の高感度化や、太陽電池の高効率化にも適用可能である。以上の背景から、本研究では有機薄膜太陽電池の高効率化に寄与するナノ粒子複合材料・複合膜の開発を目的とした検討を進めてきた。同時に、ナノ粒子複合材料・複合膜自体が示すユニークな光化学特性について評価と検討を続けてきた。昨年度までに酸化チタン-金ナノ粒子複合材料やこれを用いた有機薄膜太陽電池への応用について検討を進め、報告を行ってきた（図1）。

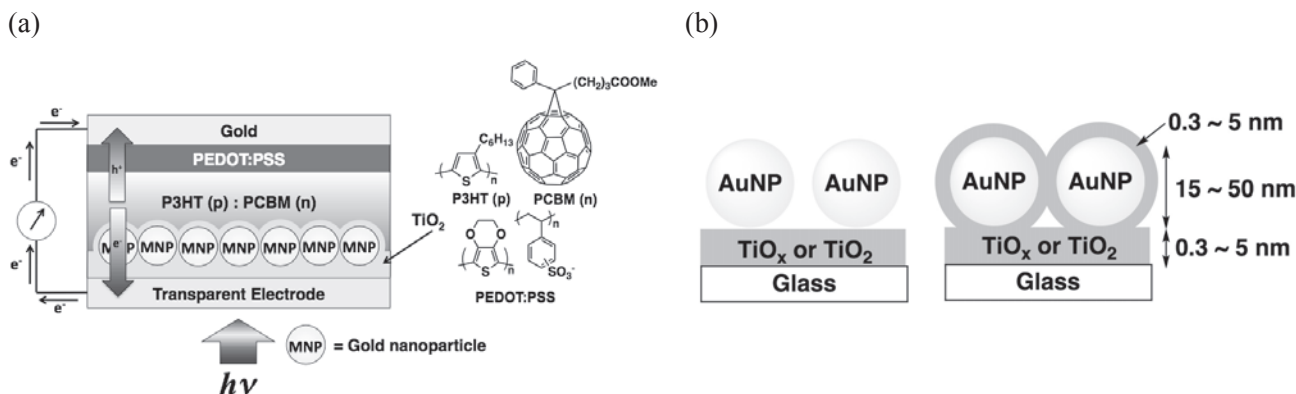


図1 (a)電子輸送層にナノ粒子を組み込んだ逆型有機薄膜太陽電池、(b)酸化チタン-金ナノ粒子複合超薄膜

本年度は、図1aの電子輸送層部分、あるいは図1bの展開研究に相当する酸化チタン-銀ナノ粒子複合膜について、その光化学特性に着目した検討を行った。特に、液-液界面製膜法と表面ゾル-ゲル法を組み合わせたチタン酸化物-銀ナノ粒子複合超薄膜について詳細な検討を行った。

2. 実験

まず、記法に従い、硝酸銀水溶液とクエン酸3ナトリウム水溶液を還流して銀ナノ粒子コロイド水溶液を得た。清浄なガラスを基板として用い、チタンアルコキシドの溶液に浸漬した。つづいて、これらの基板を取り出し、物理吸着したチタンアルコキシドを洗浄除去し、乾燥させた。このあと、水に浸し、加水分解反応を行ったのち、乾燥を経てチタン酸化物超薄膜修飾基板(Ti(O)/Glass)を得た。前述の銀ナノ粒子のコロイド水溶液と疎水性有機溶媒からなる界面にメタノールを勢いよく加え、界面に銀ナノ粒子の集合体薄膜を形成させた。この薄膜を、Ti(O)/Glassの表面にすくい取り、銀ナノ粒子修飾基板 AgNPs/Ti(O)/Glassを得た。引き続き、Ti(O)超薄膜を前述のプロセスと同様に数回繰り返して修飾し、チタン酸化物を最外層に持つ Ti(O)/AgNPs/Ti(O)/Glassを得た。

それぞれの複合材料の構造と特性は、吸収スペクトル、原子間力顕微鏡、X線光電子スペクトル、

走査型電子顕微鏡などで評価を行なった。また、蛍光およびラマン散乱の増強効果については、テトラカルボキシフェニルポルフィリン TCPP をプローブとして複合膜表面に修飾して評価した (TCPP/Ti(O)/AgNPs/Ti(O)/Glass or TCPP/AgNPs/Ti(O)/Glass)。

3. 結果と考察

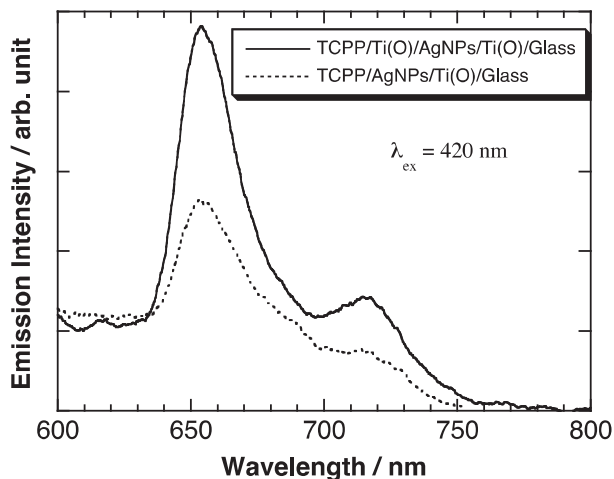


図2 チタン酸化物-銀ナノ粒子複合超薄膜表面に修飾したポルフィリンの蛍光スペクトル

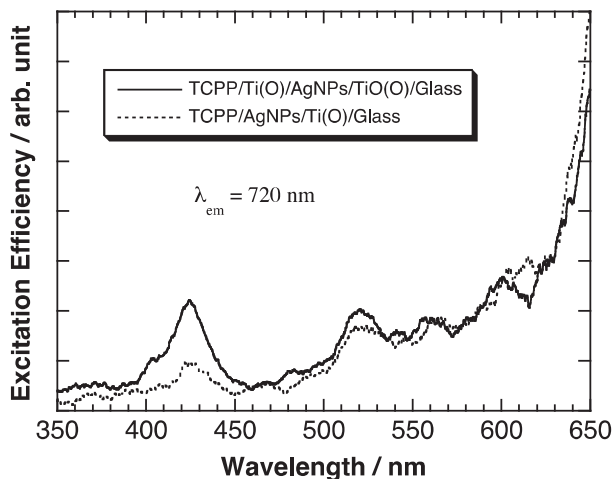


図3 チタン酸化物-銀ナノ粒子複合超薄膜表面に修飾したポルフィリンの励起スペクトル

TCPP/Ti(O)/AgNPs/Ti(O)/Glass および TCPP/AgNPs/Ti(O)/Glass の蛍光発光スペクトルを図2に示す。TCPP と AgNPs 薄膜の間にスペーサーとしてナノメートルオーダーの膜厚を持つ Ti(O) 薄膜が存在すると、発光強度が顕著に高くなることが明らかとなった。これは TCPP が AgNPs の局在増強電場に含まれ励起効率が向上し、かつ TCPP が金属表面からいくらか離れ、励起状態の失活が抑制されたものと考えるとよく説明できる。図3にはそれぞれに対応する励起スペクトルを示す。孤立した AgNPs のプラズモン共鳴吸収帯に相当する 400 nm 付近の領域では、スペーサーとしての Ti(O) が存在する場合、TCPP の励起効率が顕著に向上しているのに対して、励起波長が長波長になるに従って、励起効率の増強の程度が減っていることがわかる。このことから、AgNPs に生じる局在増強電場が TCPP の励起に寄与していることが示唆される。一方、TCPP のラマン散乱強度は、スペーサーとしての Ti(O) が存在する場合には減じている結果が得られており、本系における蛍光とラマン散乱の機構の相違と強く関連しているものと考えられる。

[論文発表リスト]

1) Shota Mitsukawa, Tsuyoshi Akiyama*, Mikiya Hinoue, Kaho Shima, Takao Takishita, Suguru Higashida, Natsuki Koyama, Kosuke Sugawa, Makoto Ogawa, Hiroshi Sakaguchi and T. Oku, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **2020**, <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05214-w> (available on web, 印刷中)

[口頭発表リスト]

- 1) Tomoyuki Shimasaki, Tsuyoshi Akiyama, Takeo Oku, "Incorporation of Plasmonic Nanoparticles into Organic Solar Cells and Its Effects on Photovoltaic Performances", 15th International workshop on supramolecular nanoscience of chemically programmed pigments, 立命館大学、滋賀 (ポスター) (2019. 6)
- 2) 小山 奈津季、秋山 毅、奥 健夫「液-液界面製膜法を利用した高密度充填銀ナノ粒子薄膜の作製と光化学特性」第16回プラズモニクスシンポジウム (2019.6)
- 3) 小山 奈津季、秋山 毅、奥 健夫「チタン酸化物超薄膜をスペーサーとして用いたプローブ分子-銀ナノ粒子間の距離制御および光化学特性の評価」第38回固体・表面光化学討論会 (2019.11)

先進エネルギーシステム用高延性 ODS フェライト鋼の開発

岩田憲幸¹, 森園靖浩¹, 鈴木茂和², 木村晃彦³, 藪内聖皓³

¹久留米工業高等専門学校材料システム工学科

²福島工業高等専門学校機械システム工学科

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

原子力や核融合による発電は、運転中に二酸化炭素や有害ガスを排出しないため、エネルギーや地球環境問題の解決に寄与する重要なゼロエミッションエネルギー源として期待されている。酸化物分散強化 (ODS) フェライトは、微細結晶粒からなる鉄鋼材料に、ナノスケール酸化物粒子を高密度、且つ均一に分散させた合金であり、優れた高温強度や耐照射性を有しているが、唯一の課題は高温での耐食性が不十分なことであった。しかしながら、近年では耐食性改善の観点からの Al の添加をはじめ、その副作用によって招いた高温強度の劣化を防ぐための第三元素添加を用いることで、先進エネルギー材料としての要件を満たす ODS フェライト鋼が開発されており、国際熱核融合実験炉の建設や先進原子力システムの実現に不可欠な高温構造材料の最有力候補となっている。一方、その製造工程は汎用の鉄鋼材料の製造時に適用される通常の溶解法とは異なり、メカニカルアロイング (MA) や熱間押出、熱間等方圧プレスなどによる熱間固化成形を組み入れた粉末冶金法を基本プロセスとしているため、均質な鋼組織を得ることが容易ではない。本研究では、当該鋼の粉末プロセスで使用する雰囲気ガスに着目し、通常使用されない活性ガスを MA 処理に適用することで、優れた延性を有する ODS フェライト鋼を創製することを目的とした。

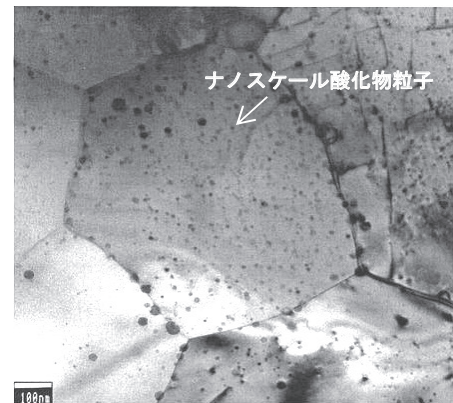


図1 ODS フェライト鋼の微細組織

2. 実験方法

2.1. 鋼の作製

先ず、 $\text{Fe-16Cr-2W-4Al-0.8Zr-0.35Y}_2\text{O}_3$ を目標組成として、高純度アルゴン (Ar) ガスを雰囲気としたグローブボックス中で各種金属元素粉末および Y_2O_3 粉末を秤量し、直径 10 mm の粉砕ボールとともに同材質の粉砕容器に充填、密封した。次に、真空ポンプを用いて容器内のガスを脱気し、直ちに容器付属のバルブを通して高純度 Ar ガスまたは高純度水素 (H) ガスを充填した後、遊星型ボールミルを用いて原料混合粉末の MA 処理を行った。この処理条件としては、ミリング時間を 48 h、回転速度を 180 rpm、粉砕ボールと原料混合粉末の重量比を 15:1 とした。MA 粉末はそれぞれ、真空ホットプレス (VHP) を用いて 400°C 、 $\sim 10^{-2}$ Pa の真空中で 3 h 脱気後、さらに 1150°C 、61 MPa、 $\sim 10^{-3}$ Pa の真空中で 2 h の熱間固化成形を施すことにより、2 種の鋼材を作製した。

2.2. 鋼材の評価

2.1. で得られた鋼材から試験片を採取し、研磨後の固化体断面の光学顕微鏡 (OM) 観察およびマイクロビッカース硬さ測定を行った。また、両鋼材のミニチュアサイズ試験片 (SS-J2) を作製し、室温での引張試験を実施した。この試験条件として、引張速度はクロスヘッド変位制御により、0.2 mm/min 一定とした。なお、試験片平行部における歪み速度は $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ に換算される。

3. 結果と考察

Ar ガスおよび H ガスを雰囲気とした粉末プロセスにより MA 粉末をそれぞれ製造し、これらを VHP して作製した固化体の微細組織や機械的特性を評価するため、まずは先行してそれらの化学成分分析を行った。その結果、いずれの鋼材も主要合金成分はほぼ目標値どおりであったが、炭素 (C)、酸素 (O)、窒素 (N) 量は比較的高く、中でも O 量と N 量はかなり高い値を示すことがわかった。また、H 雰囲気中 MA 処理 (MA/ODS-H) 鋼は、Ar 雰囲気中 MA 処理 (MA/ODS-Ar) 鋼よりも C, O, N 量が有意に低い値を示した。これに加えて、各鋼材の MA 粉末中および固化体中の O, N 量は、VHP による熱間固化成形プロセス前後で変化しないことが確認されたことから、活性ガスである H ガスを雰囲気とした粉末プロセスは、固化体中の C, O, N 量の低減に効果的であることが確認された。一方、両鋼材とも H 量は 0.4 ppm と極微量しか存在しておらず、各粉末プロセスで適用された雰囲気ガスの違いの影響は認められなかった。

固化体断面の OM 観察を行ったところ、各鋼材の旧粉末粒界や結晶粒内には析出物粒子が存在し、MA/ODS-H 鋼中の析出物粒子は、MA/ODS-Ar 鋼中の析出物粒子よりも明らかに微細であることがわかった。また、マイクロビッカース硬さ測定を行った結果、MA/ODS-Ar 鋼および MA/ODS-H 鋼の平均硬さはそれぞれ HV534, HV540 であった。本研究で作製した ODS フェライト鋼の室温での引張試験結果を図 2 に示す。両鋼材とも引張強度に有意差は認められないが、MA/ODS-H 鋼の引張延性は MA/ODS-Ar 鋼を大きく上回ることが判明した。これらのことから、H ガスを雰囲気とした粉末プロセスを経て ODS フェライト鋼を作製した場合では、MA 粉末中に取り込まれた H が鋼中析出物を微細化させるなど、鋼組織の改善に寄与し、その結果として硬さの向上にはほとんど影響しないが、室温での伸びが大幅に向上したことが示唆された。

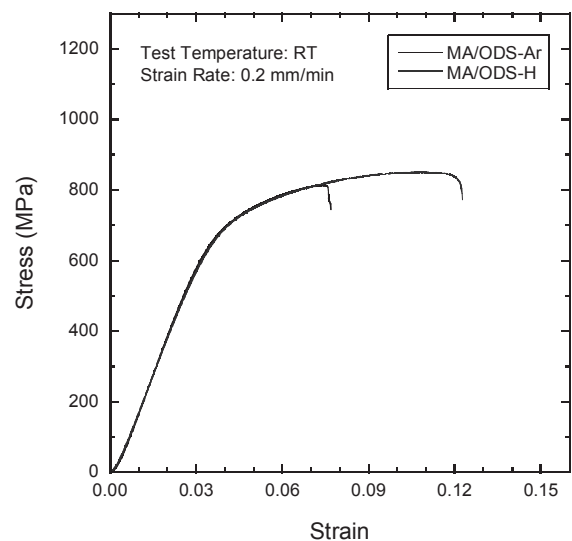


図2 ODS フェライト鋼の室温引張試験結果

4. まとめ

高純度 Ar ガスおよび高純度 H ガスを雰囲気とした MA 処理を行い、Fe-16Cr-2W-4Al-0.8Zr-0.35Y₂O₃ を目標組成とする ODS フェライト鋼の MA 粉末を製造した。これらの粉末に、真空ホットプレスを用いた熱間固化成形を施して固化体を作製した結果、Ar 雰囲気中 MA 処理鋼は H 雰囲気中 MA 処理鋼に比べ、室温での引張伸びが大きく増大することが確認された。

[口頭発表リスト]

- 1) 岩田憲幸, 森園靖浩, 鈴木茂和, 藪内聖皓, 木村晃彦, “真空ホットプレス法により固化成形した Al 添加 ODS フェライト鋼の微細構造と室温引張特性”, 第 29 回日本 MRS 年次大会, 2019.11.27-11.29, 横浜情報文化センター (ポスター)
- 2) Noriyuki Y. Iwata, Yasuhiro Morizono, Shigekazu Suzuki, Kiyohiro Yabuuchi, Akihiko Kimura, “Development of high ductile ODS ferritic steel for advanced energy system”, 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 2019.9.4-9.6, Uji Obaku Plaza, Kyoto University (ポスター)

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, 安堂正己¹, 檜木達也², 森貞好昭³, 藤井英俊³

¹量子科学技術研究開発機構

²京都大学エネルギー理工学研究所

³大阪大学接合科学研究所

1. 背景と目的

核融合中性子照射下における弾き出し損傷と核変換ヘリウム生成の同時効果が材料に与える影響を明らかにすることは、炉内構造物材料の開発において非常に重要である。本研究では炉内構造物中で重照射を受ける低放射化フェライト鋼の接合部を対象として、その微細組織・特性安定性に着目した実験を進める。特に、摩擦攪拌接合 (Friction Stir Welding : FSW) は溶解プロセスを伴わない接合法であり、さらに条件最適化により変態点 (A_1 点) 以下での鋼の接合が可能な手法である[1]。低放射化フェライト鋼の強度因子であり且つ耐照射性の要となる析出物の状態を母材と同じ状態に保持しえる接手法として期待される。

そこで今年度は A_1 点以下での FSW による接合に成功した低放射化フェライト鋼 F82H の照射応答性確認を目的として、イオン照射実験及びミクロ組織観察による評価を実施した。

2. 実験方法

供試材として用いたのは、低放射化フェライト鋼 F82H (Fe-8Cr-2W-0.2V-0.04Ta-0.1C) である。FSW 接合は厚み 1.5mm の F82H 薄板に対して WC-Co 製 ϕ 12mm FSW ツールを用いてツール回転速度 100rpm 印加荷重 2t の条件で実施し、 A_1 点以下での接合に成功した FSW 接合材を照射試料として用いた[2]。これらの接合材に対して 1.5 mm \times 7 mm \times 0.25 mm¹ の大きさの短冊片を面の法線がツール進行方向と並行になるように切出し、機械研磨後、電解研磨にて仕上げた。イオン照射実験は複合ビーム・材料実験装置 DuET を利用して 6.4 MeV Fe³⁺ イオンおよび 1MeV He³⁺ で行なった。照射条件は照射温度 300 °C、照射量は表面深さ 700nm にて 20dpa 8×10^{-4} dpa/s、2 重照射の場合は 10appmHe/dpa とした。照射後試験は、量研の集束イオンビーム (FIB) 加工装置 (FB-2100) にて、30 μ m \times 15 μ m 四方のミクロ組織観察用薄膜試験片を薄膜がイオン注入方向に並行となるように作成した後、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 TEM (JEM-2100F) STEM モードでミクロ組織観察を行った。また、エリオニクス社製 ENT-1100a を用いて照射方向に並行に 300nm までのナノ押し込み試験を実施し、照射硬化を評価した。

3. 結果と考察

図 1 に、F82H の母材 (BM) および FSW 接合部の照射前およびシングル・デュアル照射後の 20dpa 照射領域の明視野 STEM 像を示す。FSW 接合部の結晶粒は 500nm から 1 μ m 程度の粒径を示し、且つマルテンサイト組織を示していない。また、BM の焼戻しラスマルテンサイト組織と比べると初期転位密度が高い傾向にあることが見て取れるが、攪拌による強加工を受けた硬化を示した組織としては転位密度が低いことがわかる。照射後組織は、BM と FSW 接合部とでは顕著な差が観察される。すなわち BM 部では 300°C 照射で典型的に観察されるブラックドット状の転位ループが多く観察されるのに対し、FSW 接合部ではほとんど観察されない。He 同時照射を行った組織を比較すると、BM はシングル照射組織と比べると転位組織発達が進んでいる傾向が確認される。一方、FSW 接合部はシングル照射組織と大きく異ならない、転位ループの無い低転位密度組織を示すことが確認された。

図 2 に、F82H BM および FSW 接合部の 20dpa までの 300°C シングル照射後ナノ押し込み試験結果を示す。FSW 接合部は非照射の段階で BM よりも 10% 程度硬く、照射硬化率も BM より若干大きくなる傾向を示した。非照射硬さの差は摩擦攪拌による結晶粒微細化で説明出来ると考えられるが、照射硬化量の違いは、BM の照射後組織が FSW 接合部より明らかに顕著な照射硬化を示唆する組織となって

いる点と矛盾する。

この点については微細組織の定量的解析および超微小引張による評価をすすめ、今回示された矛盾点について分析をすすめる予定である。

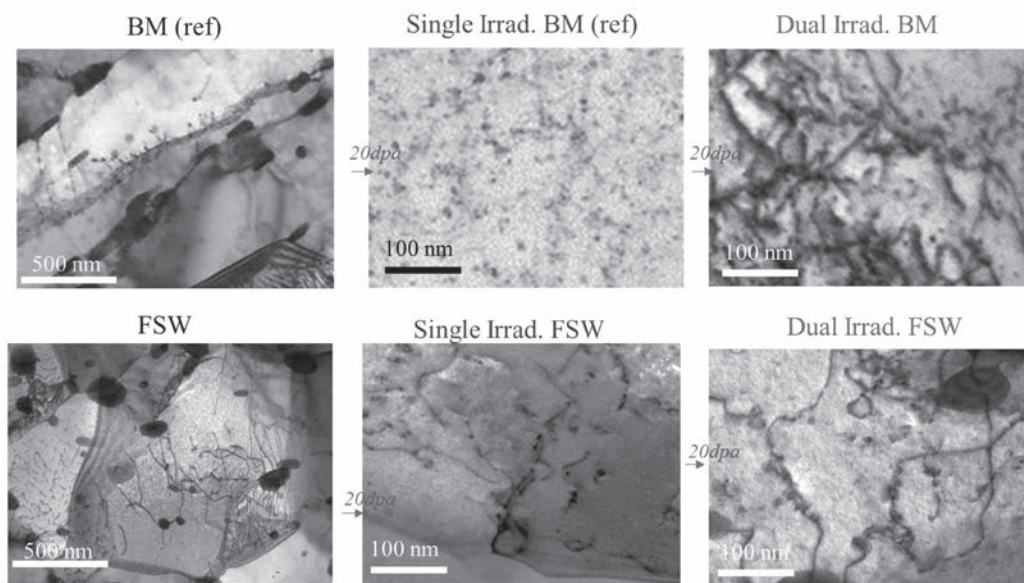


図1 300℃ 20dpa までシングルおよびデュアル照射された F82H 母材部および FSW 接合部の STEM 像

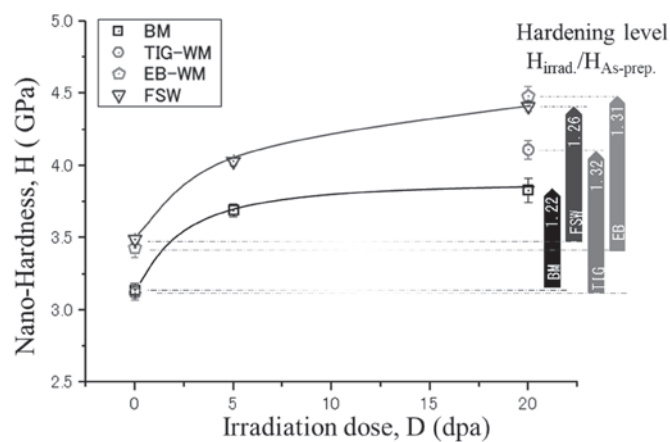


図2 300℃ 照射された F82H FSW 接合部ナノ硬さの照射量依存性。比較のため、QST 高崎研 TIARA 照射施設で 10.5MeV Fe^{3+} イオン照射によって得られた 15mm 厚 F82H の TIG および EB 溶接部データを示した。

4. 発表リスト

[口頭発表リスト] H.Tanigawa, M. Ando, et al., “Current Status and Technical Issues of Welding and Joining Technologies of Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel F82H”, Oral presentation, ISFNT14, 22-27 Sept 2019, Budapest, Hungary

5. 参考文献

- [1] H. Fujii, et.al., Welding in the World, 52 (2008) 75
- [2] S. Noh et.al., J. Nucl. Mater. 478 (2016) 1

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

山本琢也¹，藪内聖皓²，呉源¹，G. Robert Odette¹，J. Haley³，橋富興宣²

¹ University of California Santa Barbara

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ University of Oxford

1. 緒言

ゼロエミッション社会のエネルギー源の要となる核融合炉の実現に向け、その過酷な使用環境に耐え得る構成材料の開発が急務となっている。特に構造材料中では、高エネルギー中性子による核変換によって大量の He 原子が生成し、結晶粒界へのバブル状析出やボイド形成の促進によって、材料破壊靱性の著しい低下やスウェリングが引き起こされ、材料寿命を左右する一因となっている。材料中の He の挙動は、He 生成量・生成速度、照射損傷量、損傷速度、He 対損傷量比、照射温度などの照射環境条件や材料の微細組織に依存して複雑に変化し、その依存性は、未だ十分に解明されていない。設計条件はもとより、位置、時間によって大きく変化する実際の照射環境における材料中の He 挙動の予測には、系統的に変化させた条件下の He 挙動を実験的に把握し、それらの結果を包括的に記述できる予測モデルを開発することが必要不可欠である。そこで、DuET 装置を利用した Fe-He イオン同時照射実験により、広範な変位損傷及び He 注入条件下でのフェライト系構造材料中の組織変化を明らかにし、特に He/損傷量比と損傷速度へのスウェリング量依存性を明らかにすることが、本研究の第一の目的である。同時に、バブル形成による降伏応力の増加や結晶粒界強度の低下などの機械的特性の変化を明らかにすることを第二の目的とする。

2. 実験方法

核融合炉構造材候補フェライト鋼 F82H の 2 種類のヒート材について、DuET 装置を用いた Fe イオン (6.4MeV)–He イオン (1MeV) 同時照射実験を、500℃ にて実施する。図 1 に、SRIM2008 コードによる計算の例を示すように、フェライト系材料中に、各イオンにより、約 1.5μm と 1.1μm のそれぞれにピークを持つ変位損傷(dpa)分布と He 注入量分布が得られる。図には、それらの比(He/dpa)を緑点線で示しているが、約 600nm 深さ付近から 1100nm 付近まで、この比がほぼ一定になるように、エネルギーデグレダを用いて He 分布が調節されている。この He/dpa 比が 15、30、45 のそれぞれのケースで、損傷速度を 5×10^{-4} dpa/s と 2×10^{-3} dpa/s 付近を狙って設定した条件での照射実験を行う。その照射後の試料から、FIB 加工により、深さ 0~2μm 領域に渡るサンプルを切り出して、透過型電子顕微鏡観察を行い、その深さ方向に 100nm 間隔で区切った領域毎に、キャビティ組織のサイズと数密度を求め、そのキャビティの体積分率をスウェリング量とする。各 100nm 領域での損傷と He 量は、SRIM2008 による評価値の深さ範囲での平均とする。

本年度は、以前に照射表面から 600nm 位置での値で、51dpa、2330appmHe までの照射を行って微細組織を観察した試料について、追加のデュアルイオン照射を行い、合計照射量 81dpa、He 量 3750appm 条件での微細組織観察を行った。

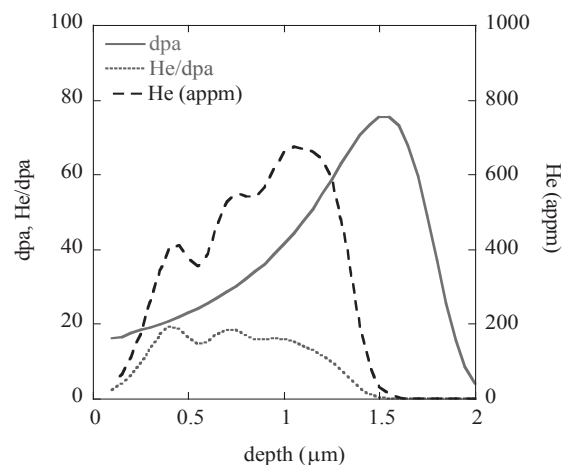


図 1 フェライト鋼中に形成、注入される変位損傷とヘリウム量分布の一例

3. 実験結果

図1に 81dpa、3750appmHe までのデュアルイオン照射を行った F82Hmod.3 試料の微細組織と、そのキャビティ体積分率の試料深さ依存性、及びそれに対応する照射条件（変位損傷量(dpa)と He 注入量(appm)）を示す。この観察位置では、損傷量や He がピーク値に達するそれぞれ約 $1.5\mu\text{m}$ と $1.1\mu\text{m}$ よりもはるかに手前でキャビティの体積分率 (f_v) が最大値に達している（図2上図、青ダイヤモンド）。また、この照射条件の他の観察位置（同、赤丸）では、むしろ He ピーク位置付近で体積分率が最大になったが、その観察位置での体積分率は全体的に低い。このような局所的な体積分率（スウェリング）の増加は、試料中微細組織の局所的特徴に依存すると予想されるが、この2つのエリア間の特徴的な違いは、図2下の場合、深さ $0.8\mu\text{m}$ 付近にイオン照射方向と交差するように結晶粒界が存在していることである。最近、Garner らが実験と計算によって示しているように、入射する Fe 原子が損傷ピーク付近に注入されて格子間原子(SIA)となり、それによりボイドの成長が抑制される効果は、SIA の拡散が速いことも手伝って、かなり広範囲に渡る。しかし粒界を超えて拡散しないため、その影響が及ばずに、ボイドが抑制されずに大きく成長できたためと考えるのが妥当であろう。このように入射粒子方向を横切るような粒界の前方でスウェリングが大きくなる例は、他にも観察されており、こうした局所的影響を考慮してデータ全体の解析を進めること、さらには SIA の影響を受けないように積極的な工夫を施した試料形状開発の必要性を示している。

実際、高いスウェリングのケースでは、 $0.15\sim 0.65\mu\text{m}$ (50~90dpa)の範囲で f_v の増加率が約 0.1%/dpa と、この種の材料で観察される典型的な dpa 依存性を示しており、SIA の影響を排除することで、材料特性をより適切に評価し得る可能性を示唆している。

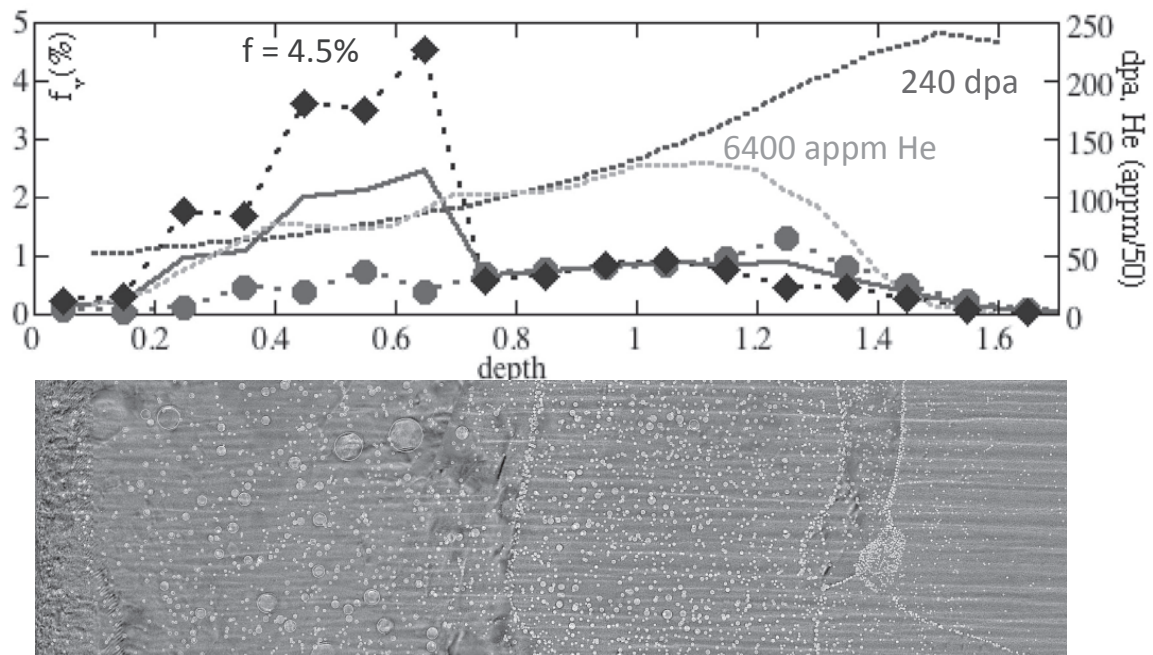


図2 (上)微細組織から求めたキャビティ体積分率（スウェリング、 $f_v(\%)$ ）の深さ依存性（2つのエリアごとに青ひし形と赤丸で、その平均を紫実線で）、各深さにおける変位損傷量（dpa、緑点線）および He 注入量(appm、橙点線）。(下)高スウェリングに対応する微細組織の電子顕微鏡写真。

4. 論文及び口頭発表

[招待講演]

T. Yamamoto et al, "Synergistic Effects of Displacement Damage and Helium in Fusion Reactor Structural Materials," ICFRM19, Oct.27-Nov.1, 2019, San Diego, USA.

タングステン中の水素同位体挙動に及ぼす 高エネルギーHe 照射影響

大矢恭久¹, 孫飛², 仲田萌子³, 山崎翔太³, 和田拓郎³, 小池彩華³, 趙明忠⁴,
近藤創介⁵, 檜木達也⁶

¹ 静岡大学大学院理学領域

² 静岡大学理学部

³ 静岡大学大学院総合科学技術研究科

⁴ 静岡大学創造科学技術大学院

⁵ 東北大学金属材料研究所

⁶ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

核融合炉内のプラズマ対向材は、高フラックス・低エネルギーの水素同位体やヘリウムに曝される。プラズマ対向材には直接水素同位体が照射され、材料内部へ拡散することにより滞留量が増加する可能性が危惧されており、燃料リサイクリングや安全運転の観点から材料中の水素同位体滞留挙動を理解することが重要な課題となっている。また、核融合炉プラズマはヘリウムを含むため、水素同位体とヘリウムとの相互作用についても明らかにする必要がある。先行研究では低エネルギーヘリウムイオン照射により材料表面における水素同位体滞留量が減少することが報告されているが、バルク中でのヘリウム滞留が水素同位体挙動に及ぼす影響については理解されていない。実機環境では 14 MeV の中性子照射により原子空孔、空孔クラスター、また特に高温ではボイドなどの様々な欠陥が生じ、これらの欠陥が水素同位体を捕捉することで滞留量が増加する。また、バルクでは材料表面より拡散したヘリウムに加え、(n, α)反応やトリチウムのβ壊変などによりヘリウムが滞留する。そこで本研究では、高温にてタングステンに高エネルギーヘリウムおよびFe³⁺イオンを同時照射し、昇温脱離法(TDS)により水素同位体滞留挙動及びそのヘリウム影響を評価した。

2. 実験手順

本研究ではA.L.M.T.社製の99.99 wt%の多結晶タングステンロッドを切断し、直径6 mm、厚さ0.5 mmのディスクとして使用した。これを鏡面仕上げし、平均表面粗さを約50 nmとした。製造過程で生じる損傷や残留ガスを除去するため、1173 Kで30分間、約10⁻⁶ Paの高真空中での加熱処理を行った。高エネルギーHe⁺照射及び重イオンによる核融合炉内環境を模擬した損傷試料作製のため、これらの試料を京都大学エネルギー理工学研究所のタンデム加速器施設(DuET)にて、6.4 MeV Fe³⁺照射とHe⁺照射を以下のパラメーターで行った。バルク内でのHe分布を均一にするため、201、467、737、1000 keVでのHe⁺照射を22.4、14.6、12.3、9.0%の比率で行った。SRIMコードにより、2.17×10¹⁸、7.25×10¹⁸ Fe³⁺ m⁻²のフルエンスでそれぞれ0.3、1.0 dpaの損傷量と計算された。また、Heのフルエンスは6.62×10¹⁸ – 2.20×10¹⁹ He⁺ m⁻²と見積もられ、Heと損傷量の比は平均で100 appm He / dpaとした。静岡大学にてこれらの試料にフラックス1.0×10¹⁸ D m⁻² s⁻¹、フルエンス1.0×10²² D m⁻²にて1 keV D₂⁺照射を行い、次にQMSを使用し、0.5 K s⁻¹の昇温速度で室温から1173 Kまで昇温脱離分析(TDS)を行った。

3. 結果・考察

図1にW1試料(高エネルギーHe⁺、100 appm、室温照射)のD₂並びにHeのTDSスペクトル及び比較のためのW0試料(損傷なし)でのD₂のTDSスペクトルを示す。390 Kおよび570 K付近に2つの主要な脱離ピーク(それぞれピーク1、2とする)が確認された。これまでの研究から、ピーク1は試料表面吸着または転位ループに捕捉されたDの脱離に起因し、ピーク2は空孔に捕捉されたDに対応する。ピーク1では、W1とW0の両方でほぼ同じ脱離量であり、ピーク1として放出するDは

ほぼ飽和していると考えられる。一方、ピーク 2 において、W1 試料では広範囲に大きな脱離がみられた。弾き出し損傷のしきいエネルギー ($E_d = 50$ eV) よりも高い照射エネルギーのため、高エネルギー He^+ 照射中に空孔などの弱い捕捉サイトが形成されたと考えられる。さらに、700 K 付近の高温側でも小さな脱離が見られ、これは空孔クラスターやボイドなどの安定な捕捉サイトが形成されたことを示唆している。

W1 の全 D 滞留量は、W0 の約 3 倍であった。したがって、高エネルギー He^+ 照射によって安定に D が捕捉されたと考えられる。

図 2 に W2 (Fe^{3+} , 0.3 dpa, R.T.), W3 (Fe^{3+} , 0.3 dpa, 1073 K), W4 ($\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$, 0.3 dpa, 1073 K), W5 ($\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$, 1.0 dpa, R.T.), W6 ($\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$, 1.0 dpa, 1073 K) の TDS スペクトルを示す。室温での Fe^{3+} 単独照射試料(W2)での主な放出ピークは 663 と 771 K に位置しており、単欠陥が安定な捕捉サイトである空孔集合体やボイドに成長していることを示している。しかし、高温照射試料(W3)では主な放出ピークは 580 K に位置しており、多くの D は空孔に捕捉されていると考えられる。一方で、700 K 以上で D の脱離が見られなかったことから、1073 K 照射時のアニーリングにより空孔クラスターやボイドが回復したことが示唆された。高温の $\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$ 同時照射試料(W4)では、 Fe^{3+} 単独照射試料(W3)と比較して 390 および 590 K における D の脱離が減少した。さらに、700-900 K における D 脱離も見られなかった。全 D 滞留量はそれぞれ 1.54×10^{20} D m⁻² (W3), 1.39×10^{20} D m⁻² (W4)であり、高温および $\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$ 同時照射によって全 D 滞留量も減少した。これは He によって重水素の内部拡散が抑制されたためであると考えられる。照射温度の違いについて見ると、800 K における D 脱離ピークは W5 のみで見られたが、1073 K 照射した W6 ではこの脱離ピークが見られず、D 脱離は 700 K 以下となった。また、損傷量の低い W4 と比較すると、W6 では 400-600 K における D 脱離量が増加した。

以上の結果から、実機環境における高温下の照射欠陥と He 存在の影響により、重水素滞留量は減少することが示唆された。

[論文発表リスト]

- 1) F. Sun, et al., Synergistic effects of high energy helium irradiation and damage introduction at high temperature on hydrogen isotope retention behaviors in plasma facing materials, J. Nucl. Mater. (under review).

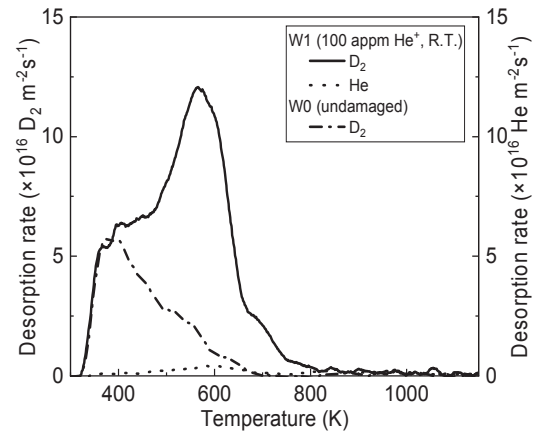


図 1 W1 (高エネルギー He^+ , 100appm, R.T.), W0 (非損傷)における D_2 及び He TDS スペクトル

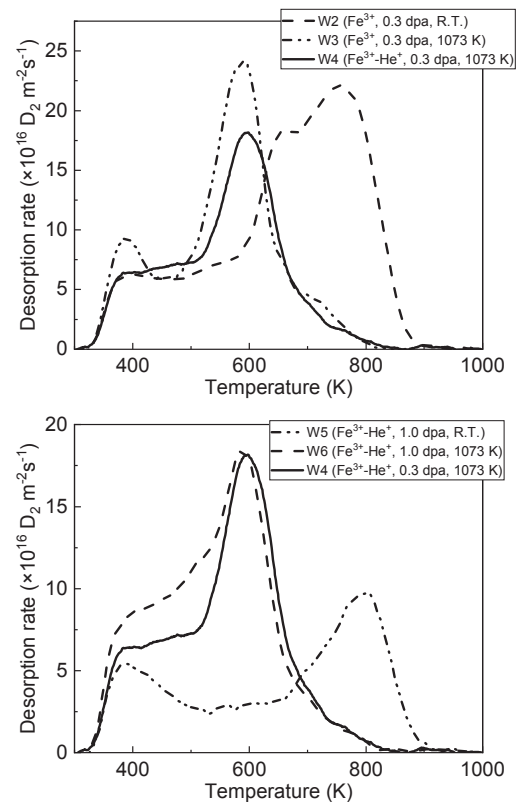


図 2 W2 (Fe^{3+} , 0.3 dpa, R.T.), W3 (Fe^{3+} , 0.3 dpa, 1073 K), W4 ($\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$, 0.3 dpa, 1073 K), W5 ($\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$, 1.0 dpa, R.T.), W6 ($\text{Fe}^{3+}\text{-He}^+$, 1.0 dpa, 1073 K) における D_2 TDS スペクトル

核融合炉における間欠的プラズマ照射による タングステン材料の水素同位体吸蔵

上田良夫¹, リハンテ¹, 河原竜也¹, ハティンブランドン¹, 檜木達也²

¹大阪大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序論

DT 反応を利用する核融合炉は、プラズマからイオンや電子、中性子などが入射し粒子負荷や熱負荷を受ける。そのため、プラズマ対向壁であるダイバータ部には、高温・高密度プラズマの核融合炉環境での耐性に優れた材料を用いること、放射化やトリチウム吸蔵量の低減が求められる。タングステンは低損耗、高融点、中性子による放射化が起こりにくいなどの特徴を持つため、タングステンがダイバータの候補材として考えられている。重水素・三重水素（トリチウム）プラズマが照射される炉内環境下での、タングステン中のトリチウム挙動の解明、及びその知見に基づく材料の最適化研究はまだ不十分であり、今後精力的に進めることが核融合炉の実現のために必須である。特に、周辺のプラズマ不安定性に起因する間欠的なプラズマ照射がトリチウム挙動に与える影響についてはよくわかっていない。そこで本研究では、プラズマが間欠的にタングステンに入射した場合の水素同位体挙動について研究を行うものである。

2. 実験方法

W 試料については、焼結圧延材を用い、1573 K で 1 時間熱処理を行い、転移等の欠陥がほぼ消滅しているものを用いる。D プラズマ照射は、ECR プラズマ装置を用い、イオンエネルギーは 220 eV、イオンフラックスは $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ （平均的なフラックス）で、照射フルエンスは $1.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ である。また、照射温度は 567 K である。

プラズマの間欠性を模擬するため、ECR プラズマ生成の際のチューナーの調整により、図 1 のように高周波の揺動を除き、ほぼ一定のフラックスが照射される場合と、約 16 ms の周期でフラックスが変動する場合について、プラズマ照射実験を行った。プラズマの変動はその周波数や振幅などほとんど変化せずに必要な照射が可能であった。ELM のパルス幅（0.1~1.0 ms）の完全な模擬にはなっていないが、この実験の程度の変調がリテンションに及ぼす影響を調べたのはこの研究が初めてである。なお、W 試料中の D 吸蔵量については、昇温脱離法（0.1 K/s）で調べた。

3. 実験結果

これまでの実験により、 $1 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ のフルエンス照射を行った際に、連続照射の場合（総照射時間～7000 秒）と、途中で～1000 秒程度のインターバルを挟んで間欠的に照射した場合に、同じフルエンスを照射しても、間欠照射の場合にリテンションが減少することがわかっている[1]。通常 W に水素同位体イオンを照射した場合に、その昇温脱離スペクトルは 600 K 近傍と 800 K 近傍に特徴的なピーク

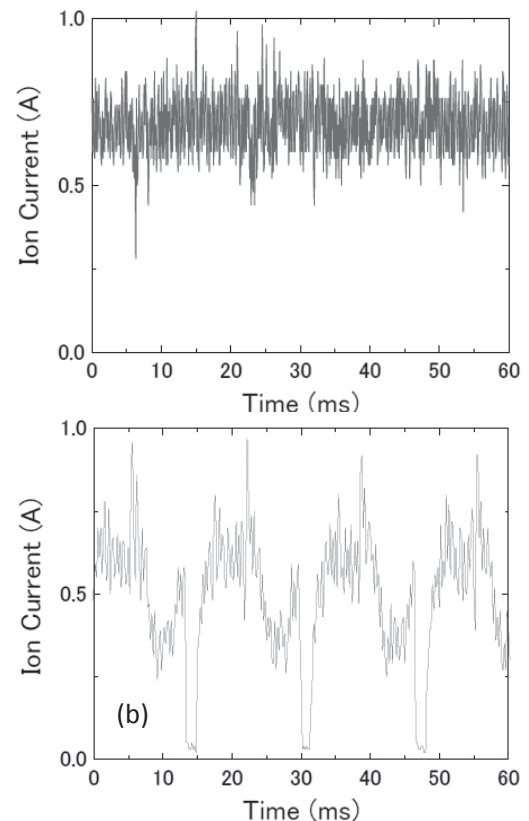


図 1 試料へのイオン電流（イオンフラックスに対応）。(a)安定時、(b)変動時

が現れることが知られている。600 K 近傍のピークは、空孔もしくはそれに類する欠陥に捕捉された場合であり、800 K 近傍のピークはボイドに捕捉された場合と考えられている。間欠的照射でリテンションが変化する理由を調べるため、現在、予備的にリテンションのフルエンス依存性を調べている。これによると、特にフルエンスが少ない場合には、リテンションはフルエンスに比例せず、リテンションの増加は少ない。ある程度以上のフルエンスを照射するとリテンションは急に増加するようになる。特に、フルエンスの増加に対して、800 K 付近のピークが急激に増えることがわかっており、このことは、ある程度のイオンが入射されることで、ボイド様の欠陥が新たに生成されるという可能性を示唆している。

本研究では、これをさらに短いパルスについて調べた。なお、本研究の温度条件では、600 K 近傍のピークは明確に確認できず、800 K 近傍のピークのみが観測されると想定された。実際に測定で得られたスペクトルを図 2 に示す。安定的なプラズマ照射の場合(a)は、800 K 付近の脱離ピークが明確に観測されるが、間欠的照射の場合(b)は、ほとんど重水素が吸蔵されていないことがわかる。このことは、重水素イオンが安定して照射される状況においてのみ、ボイド様の欠陥が形成される可能性を示唆しており、これは新たな発見であると言える。また、本共同研究の成果より、プラズマ照射フラックスが短い時間(1~2 ms)であっても大きく低下する場合には、ボイド様の欠陥の形成が抑制されることがわかった。このことは、ボイド様欠陥がプラズマ照射により形成される過程では、短時間であってもイオン照射が途切れると、欠陥の形成が阻害されることを示唆しており、この欠陥の形成メカニズムの解明につながる成果である。

今後はさらにイオンのエネルギー、パルス幅、及び試料を温度を変化させて系統的なデータを得て、欠陥形成のメカニズムを検討する。

[参考文献]

- [1] Y. Oya et al., "Effect of periodic deuterium ion irradiation on deuterium retention and blistering in Tungsten", Nuclear Materials and Energy, 12, (2018) 674.

[学会発表リスト]

- (1) 河原竜也、他、「重水素-ヘリウム同時照射下におけるタングステン-レニウムの重水素吸蔵量特性」、第 36 回プラズマ・核融合学会年会、2019 年 11 月、講演番号 01P74

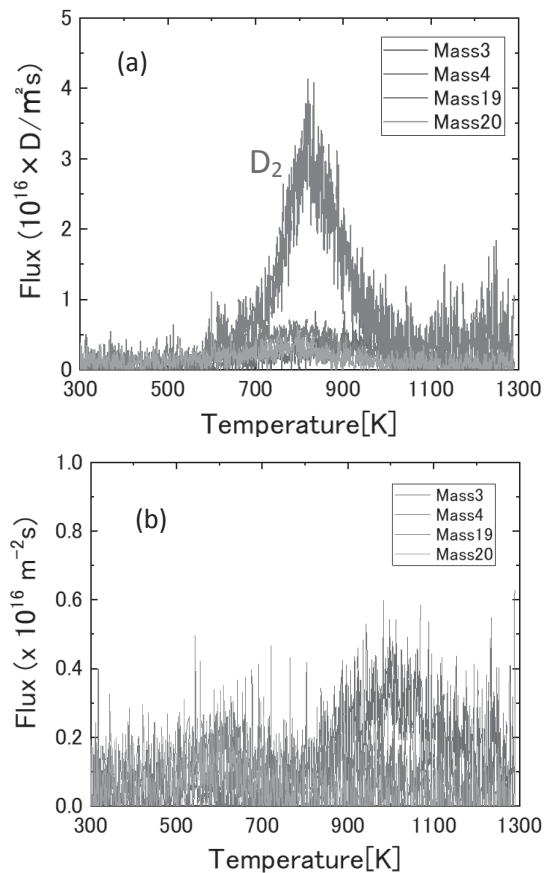


図 2 プラズマ照射後の W の昇温脱離スペクトル。(a)安定時、(b)変動時。縦軸が (b) では、1/5 になっている。

核融合炉への応用に向けたタングステン材料の高エネルギー粒子照射効果に関する研究

長谷川晃¹, 西村星弥¹, 宮澤健¹, 野上修平¹

藪内聖皓², 木村晃彦², 橋富興宣², 大村高正²

¹ 東北大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景・目的

核融合炉プラズマ対向機器の候補材料としてタングステン(W)が期待されている。タングステン(W)は核融合炉のダイバータ用の材料として注目され、原子炉による中性子照射や加速器によるイオン照射による損傷の微細組織発達や機械特性に関する研究が進められてきた。しかしながら、中性子照射と自己イオン照射とでは、照射速度が3桁程度異なるために両者の損傷組織発達には相違があった。そこで本研究では、自己イオン照射と近いオーダーの照射速度で欠陥を導入できるプロトンを照射した純Wの微細組織発達を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

供試材はアライドマテリアル社によって粉末焼結と熱間圧延にて製造された純W板材を使用した。プロトン照射実験には、東北大学工学部高速中性子実験室のダイナミトロン加速器によって2MeVの H_2^+ イオン及び3MeVの H^+ イオンを用いた。自己イオン照射実験には、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のタンデム加速器によって18MeVの W^{6+} イオンを用いた。照射温度は共に800℃とした。SRIM計算により、プロトン照射では損傷量が一定と見なせる $2\mu m$ - $10\mu m$ の深さにおける損傷量の平均値を、自己イオン照射では損傷ピークの半分の深さにおける損傷量をそれぞれ公称値とした。照射後の試料に対しては、照射表面及び断面における硬さ測定及び透過型電子顕微鏡(TEM)による微細組織観察を実施した。京都大学エネルギー理工学研究所のTEM(JEM-2010)を用いた。

3. 結果と考察

図1に純Wにおけるプロトン照射材と自己イオン照射材の微細組織観察結果を示す。0.2dpaのプロトン照射材の損傷組織は転位ループのみであり、ボイドは観察されなかった。転位ループの数密度と平均サイズはそれぞれ $0.1 \times 10^{21}/m^3$, 40.5nmであった。0.5dpa及び1dpaのプロトン照射材の損傷組織では転位ループは観察されず、ボイドのみであった。純Wのプロトン照射材においては、損傷量が1dpaにいたるまでに僅かな硬さの上昇(約20HV)は見られたが、測定誤差を加味すると照射前後で硬さの有意な差はないと考えられる。

表1にそれぞれの照射条件における照射欠陥の数密度とサイズをまとめる。0.5dpaの自己イオン照射材の損傷組織では、ボイドは観察されず、転位ループのみであったことから、イオン種による損傷組織の違いが示唆された。しかしながら、本プロトン照射実験では、電流値が

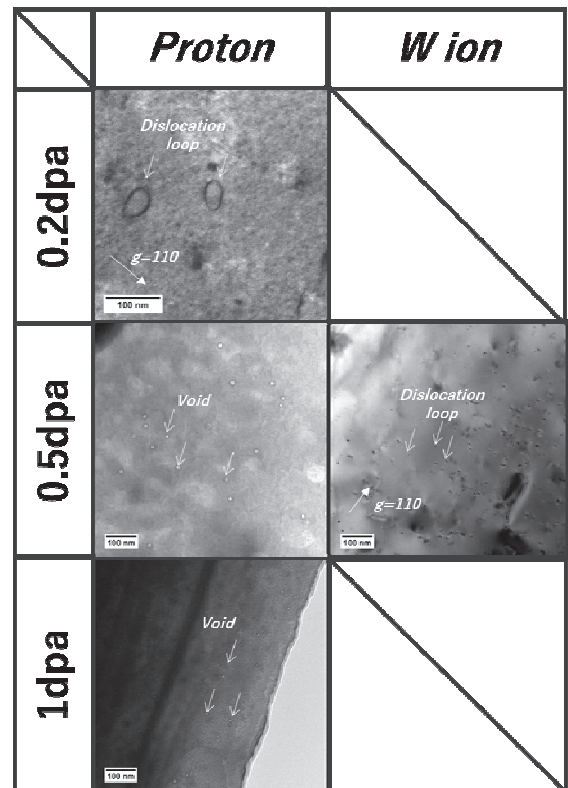


図1 プロトン照射材及び自己イオン照射材の微細組織観察結果

数 μA 程度であり、イオン加速器照射においては大電流であり、ビームヒーティングの影響が強く、照射温度が 1000°C を超えている可能性がある。照射温度が 800°C よりも高い場合においては、ボイド形成と成長が促進されることから、本結果にて得られた損傷組織の違いが生じた可能性が考えられる。 1000°C における自己イオン照射実験を行い、微細組織発達の照射温度依存性を明らかにする必要がある。

表 1 純 W の照射欠陥の観察結果

		Voids		Dislocation loops	
		Number density [$10^{21}/\text{m}^3$]	Size [nm]	Number density [$10^{21}/\text{m}^3$]	Size [nm]
Proton	0.2dpa/ 800°C (1MeV)	—	—	0.2	40.5
	0.5dpa/ 800°C	0.2	14.3	—	—
	1.0dpa/ 800°C	8.0	5.9	—	—
W ion	0.5dpa/ 800°C	—	—	4.6	5.2

[口頭発表リスト (ポスター発表)]

Seiya Nishimura, Shuhei Oizumi, Takeshi Miyazawa, Shuhei Nogami and Akira Hasegawa “Proton irradiation effects on the microstructural development of tungsten” The 5th Structural Materials for Innovation Nuclear Systems, 8-11 July 2019, Kyoto, Japan

西村星弥, 宮澤健, 三輪 美沙子, 兪周炫, 安堂正己, 谷川博康, 野上修平, 長谷川晃 “タングステン-レニウム合金の微細組織発達に及ぼすイオン照射による影響”, 第 36 回プラズマ・核融合学会年会, 2019 年 12 月 1 日, 中部大学春日井キャンパス

セラミックスの腐食反応性に及ぼす格子欠陥の影響

近藤創介¹, 関航太郎², 余浩¹, 笠田竜太¹, 檜木達也³

¹東北大学金属材料研究科, ²東北大学機械知能航空工学科, ³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

原子炉の事故耐性を高めるため、事故時も溶融しにくい炭化ケイ素 (SiC) を炉心部材とする試みがある。しかし、中性子照射に晒される環境では、元来共有結合に由来するセラミックスの高い化学的安定性が失われ、高温高压水腐食が顕著になることについて本課題を通して報告してきた。照射による SiC の腐食加速について、その原因の学術的解明を目的として継続的な共同利用を推進している。前年度までに、京大エネ理工研が所有するイオン照射設備 (DuET) を用いて中性子に晒された状況を模擬した SiC を利用して研究を行ってきた。既に結晶格子中に形成される照射欠陥の導入量と腐食速度の相関を得ており、腐食速度の増加は欠陥蓄積量の増加に一見比例する傾向がみられている。しかしながら、単純なフレンケル対のみならず、格子間原子や空孔の集合体も相当に形成されるため欠陥蓄積量の測定は精度が乏しく (現段階では欠陥により格子に導入される歪を欠陥蓄積量に換算している)、腐食と欠陥の 1 対 1 の関係が明らかになっていない。また、腐食量の測定も腐食試験後の重量減だけでは、わずかな欠陥量の差異に敏感に反応する (かも知れない) 腐食量の評価法としては心もとない。本年度は、これらの照射した試料に対し、電気化学試験 (CV: cyclic voltammetry) を室温フッ酸中で実施し溶解曲線を調べたところ、カソード電流および腐食電流が照射欠陥量の増大に伴い増加する傾向を明確に捉えた。一方で欠陥がクラスタリングするような高温で照射した試料では、腐食が顕著でなかった。この要因を明らかにするため、照射によって形成される結合欠陥 (不對共有電子) の量に注目し、それが腐食速度といかなる関係があるのかを調べた結果をここで報告する。

2. 実験方法

用いた試料は化学気相蒸着で作製した多結晶の立方晶 SiC である。これを 10×10×2 mm の板状に加工し両面を鏡面状態になるまで研磨し、コロイダルシリカによって照射前の最終処理を施した。これらの試料に対し、DuET によって 5.1MeV Si イオンを照射温度 400℃, 800℃を目標温度に設定しそれぞれ 3nA/mm² の電流密度で照射した。照射温度は放射温度計により計測したが、温度の制御にやや手間取ったため、照射の開始後 5 分間は最大で±80℃程度の温度誤差が生じてしまったが、それ以降は±2℃程度で推移した。導入した欠陥は図 1 で示した SRIM 計算結果に類似した分布をしていると予測されるが、残存している欠陥種や量については上述したように照射後の拡散があるため明確ではない。照射した試料はフッ化水素酸中での CV による電気化学評価 (北斗電工 HD7000 システムおよび自作のノイズ超低減テフロン電気化学セルによる) を行った。電気化学手法に関する詳細は参考文献[1, 2]に詳述してある。ESR は東北大学工学部化学・バイオ系が保有する JEOL X330 を用いた。標準的な測定条件はマイクロ波周波数: 9431MHz, マイクロ波出力: 1mW, 測定磁場: 336mT, 変調磁場幅: 0.2mT, 掃引時間: 1min の室温測定である。

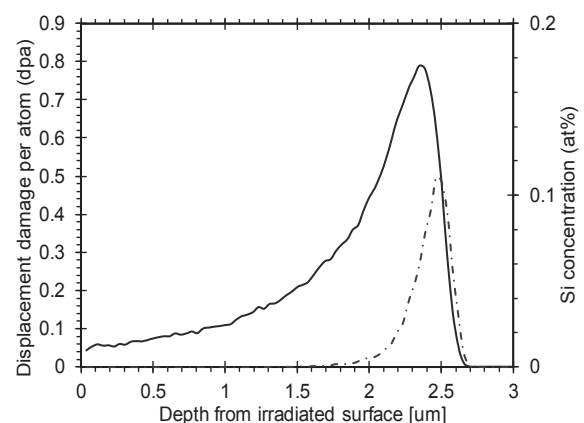


図 1 SRIM2008 により計算した SiC 中の Si イオンの飛程 (1 点鎖線) と弾き出し損傷分布 (実践)。

3. 結果および考察

図2に示したように400℃照射材では照射によって腐食速度が著しく加速おり、それに伴って照射時間に依存する腐食電流の増加として観測できた(800℃照射材では照射による変化は顕著でなかった)。これは、800℃では拡散による欠陥の離合集散によって欠陥残存数が低下していることによると考えられる。一方で、TEM観察では数nm程度の欠陥近傍での顕著な腐食は認められなかった。

両照射温度で最も異なるのは、上記の欠陥組織の形態と、空孔濃度である。このことから、我々は空孔周辺の不對結合の観測をESRで行った。照射まま材のESRの結果、Si位置の原子空孔に局在化した不對共有電子由来のシグナルが得られたが、不對電子濃度自体は照射温度によってほとんど差がなかった。一方で、400℃照射材では800℃照射材に比べて、局在のバリエーションが多岐に亘っており、導入された欠陥が不對電子の置かれる環境に大きく影響を及ぼしていることが示唆された。電気化学試験の結果からは、照射により特に400℃照射材でカソード電流が顕著に増加していることがわかった。すなわち、表面の腐食反応性は不對電子の数に単純に依存するわけではないが、不對電子の局在化の程度に敏感に反応する可能性が高いということが現時点での結論である。

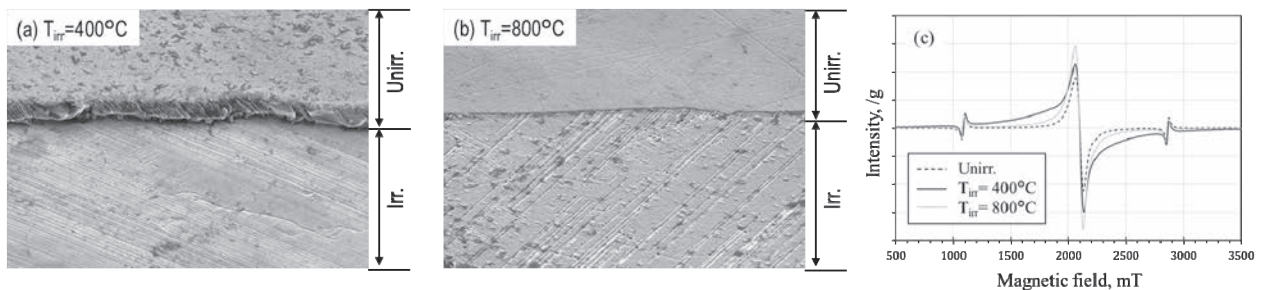


図2. (a, b)イオン照射により損傷を導入した後に高温高压水にて腐食試験を実施した後の試料表面。イオン照射部のみで加速腐食が認められる。(c)照射後のESR結果。400℃照射によって(約2.5μmの損傷深さであるにも関わらず)スピンの局在バリエーションが顕著に増加している。

4. 結言

本研究では、照射によって多量の格子欠陥が導入されたSiCの腐食加速について、その原因の学術的解明をめざした。電気化学測定から照射時間(照射線量)の増加に伴い、腐食電流も増加していることが明らかとなった。一方で、欠陥量だけでなく欠陥の種類も重要であることがESRの結果から示唆された。ESRで測定できるのは不對共有電子の密度であるが、腐食速度は単純に欠陥に局在する不對電子の密度に依存するわけではないことが示された。

5. 成果発表

- [i] 近藤 創介, 関 航太朗, 余 浩, 笠田 竜太, 前田 有輝, 深見 一弘, 檜木 達也, “照射によるSiC結合異常と材料物性への影響,” 材料照射研究会, 東北大学, 東北大学, 2020年1月10日
- [ii] 近藤 創介, 関 航太朗, 余 浩, 笠田 竜太, “照射欠陥が及ぼすSiCの腐食反応性への効果,” 日本金属学会春の年会, 東京工業大学, 日本金属学会 2020年3月18日

6. 参考文献

- [1] Y. Maeda, K. Fukami, S. Kondo, et. al., “Irradiation-induced point defects enhance the electrochemical activity of 3C-SiC: An origin of SiC corrosion,” *Electrochemistry Communications* 91 15-18 (2018).
- [2] S. Kondo et. al., “Role of irradiation-induced defects on SiC dissolution in hot water,” *Corrosion Sci.* 112 402-407 (2016).

照射導入点欠陥クラスターの 焼鈍時の安定性に関する実験的評価

¹ 實川資朗, ¹ 鈴木茂和, ² 檜木達也

¹ 福島工業高等専門学校

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

原子炉炉内機器材料は中性子などによる照射損傷を受け、微細組織の変化を生じる。このような機器材料が、例えば、冷却水喪失事故、過酷事故などの際に、熱履歴を受けるであろう。この場合、特徴的な微細組織を形成する結果となり、すなわち、微細組織から熱履歴などが推定できる可能性がある。これは福島第一原発などでの過酷事故の解析に有用と考えている。また、硬さなどを通じ、炉内機器の残存強度推定の手がかりにもなろう。この手法の可能性について検討する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料には 6mm×3mm×0.75mm の短冊状の 316 鋼を用いた(Kobelco 製)。この 316 鋼の化学組成は、0.013C-0.47Si-17.4Cr-12.6Ni-1.55Mn-2.5Mo-0.025P-0.001S-0.1N-Fe である。試料を 1100℃で溶体化処理し、表面をバフ研磨、電解研磨(リン酸-硫酸-メタノール)にて仕上げ、照射などに供した。

2.2 照射

原子力機構の高崎研究所 TIARA 施設にて、10MeV の 3 価の鉄イオンと、1MeV のヘリウムイオンを照射した。照射温度は主に 300℃とした。照射量は、主に鉄イオンによる弾き出し損傷量を 1dpa とし、ヘリウムイオンの量は、弾き出し損傷速度との関係で約 10appmHe/dpa とした。なお、ヘリウムイオンの注入は、中性子照射下で生じる、¹⁰B と熱中性子の反応、あるいは、⁵⁸Ni(n,γ)⁵⁹Ni(n,α)⁵⁶Fe の 2 段反応による核変換生成ヘリウムの影響を考慮したものである。

2.3 焼鈍

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

2.4 透過電子顕微鏡観察

FIB(JIB4000)にて電子顕微鏡用薄膜試料を作製した。これを 200kV の加速電圧の透過電子顕微鏡(JEOL200FXII)で観察を行った。格子間原子型転位ループなどの観察は、主に、g=<200>で行った。

3. 結果及び考察

3.1 微細組織の像

図 1(左)に照射したままの微細組織を示す。数密度にして、 4×10^{23} 個/m³ 程度の、主に格子間原子型転位ループと思われるクラスターが観察される。像には、試料の FIB 加工時に導入された欠陥集合体のコントラストも含まれるはずであるが、形状などからは区別が困難である(他の試料も同様であるが、焼鈍材に FIB 加工のみを行なった試料中に観察されるコントラストは弱く、かつ微細である)。

照射後 650℃及び 750℃で、300 秒保持した試料の微細組織を示すが、明瞭に焼鈍温度に従って、転位ループなどの数密度が低下し、ループの大きさが増加した。なお、観察された転位ループと思われるクラスターの数密度及び平均の大きさ(直径)は、焼鈍温度 650℃及び 750℃の場合に、それぞれ、 8.5×10^{22} 個/m³ 及び 11nm、 2.3×10^{22} 個/m³ 及び 18nm であった。

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

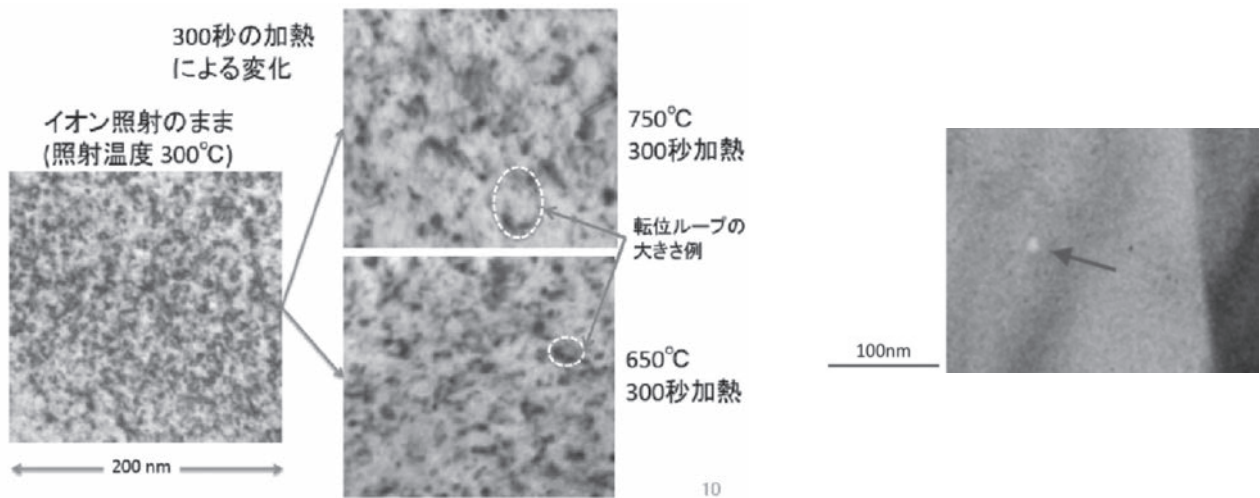
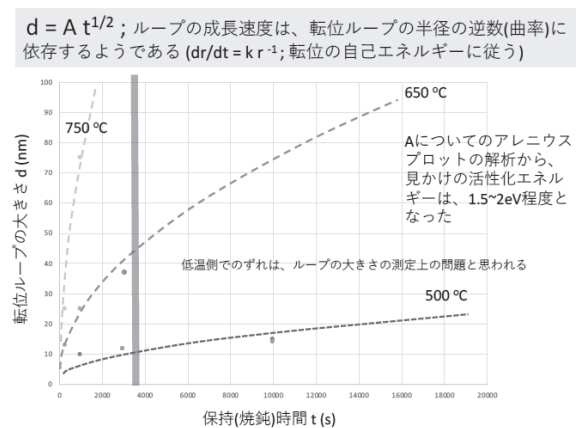


図1 試料の明視野像

(左)照射まま、照射後 650℃及び 750℃で焼鈍(300s 保持)、(右)照射後 1050℃(3000s 保持)

図2に、焼鈍温度 400℃から 750℃、焼鈍時間 300s から 10000s の範囲の照射後焼鈍を行った場合に観察された転位ループの大きさの変化を示す。

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



3.2 欠陥集合体の密度及び大きさの変化

図1などの結果をまとめると、転位ループの数密度は、照射したままの時の 4×10^{23} 個/ m^3 程度から 1×10^{22} 個/ m^3 程度に減少し、それに伴って、転位ループの大きさは 6nm 程度から 200nm 程度に増加した。より高い温度範囲では、転位ループはアニールアウトして観察が困難になるが、代わりに、キャビティの生成が観察されるようになる。この大きさ及び数密度と焼鈍条件の関係も、転位ループの場合と同様に、単純なものになると推定している(焼鈍温度及び時間の増加につれて、キャビティの大きさは増すが、数密度は減少する)。

事故履歴推定について触れる。最近の事故履歴解析から、温度が上がっていた期間が、主にジルカロイ-水反応が盛んであった数時間(3時間程度)に限られるとされている[例えば、溝上伸也「福島第一原子力発電所における炉心・格納容器内の状況推定について」、H29 9月6日、NDF シンポジウム]。従って、得られた挙動などをもとに、微細組織から機器が経験した温度を推測できることになる。

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

高純度低放射化バナジウム合金の低温延性に及ぼす クロム濃度とチタン濃度の効果

長坂琢也¹, 申晶潔¹, 齋藤千貴², 山崎樂², 姜少宇³, 藪内聖皓⁴, 橋富興宣⁴, 大村高正⁴

¹核融合科学研究所

²総合研究大学院大学

³齊魯工業大学

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序論

核融合は二酸化炭素ガスゼロエミッションの基幹エネルギーである。核融合炉用バナジウム合金（V-4Cr-4Ti 合金）は、高温強度、耐照射性、リチウムとの共存性に優れることからブランケット構造材料として期待されている。さらに、中性子照射後の放射能の減衰が早く、崩壊熱が小さいので安全性の高い材料でもある。V 合金は侵入型不純物、すなわち炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）が固溶すると延性が低下するため、V よりもこれらの不純物と親和力が大きく、析出物を形成してスカベンジング効果を発揮する Ti が合金元素として添加されている。一方 Ti は、核融合炉における中性子照射環境で放射化してカリウム（K）の同位体 ⁴²K となることで、V 合金の低放射化特性を劣化させるため、その添加量は最小限に抑える必要がある。従来の研究では C, N, O の不純物合計が 600 mass ppm の合金を用いてチタン濃度の最適化が行われ、その値は 4 mass%とされている。これに対し、最近核融合科学研究所で開発がすすめられている高純度 V 合金 NIFS-HEAT 中の C, N, O 濃度合計は 300 mass%以下と低いために、従来よりも低 Ti 濃度で必要な延性を確保できる可能性がでてきた。これを踏まえ、本研究では Ti 濃度を系統的に変化させた V 合金を試作し、低温延性に及ぼす影響を明らかにする。さらに、Ti 濃度減少に伴う強度の低下を Cr の増量で補うことも検討する。本研究の目的は、これまで不純物の多い合金で求められた合金元素濃度を見直し、強度と延性を保ちつつ、高純度かつ低放射化特性に優れた合金を見出すことである。

2. 実験方法及び研究計画

核融合科学研究所において、高精製金属 V の試作開発を行った。低放射化 V 合金共通試料（V-4 mass% Cr-4 mass% Ti 合金 166 kg 溶解試料）NIFS-HEAT-2（NH2）に使用されている工業製品の高純度メタバナジン酸アンモニウム（NH₄VO₃）を出発材料とし、最終的に 2 kg の高精製金属 V を得た。この高精製 V に市販高純度 Cr, Ti を添加し、濃度をそれぞれ 4-12 mass%、0-4 mass% で系統的に変化させた V-Cr-Ti 合金を作製した。表 1 に試作合金の化学分析結果の例を示す。熱間鍛造プレス、冷間圧延を経て微小引張試験片、硬さ測定用試験片、及び微細組織観察用試験片を採取した。最適な最終熱処理温度を探るため、真空中で 600-1100℃×1 h の熱処理を行い、再結晶挙動と硬さの回復の調査を行った。再結晶と硬さの回復挙動にもとづき、1000℃の熱処理で最も材料が軟化し、良好な延性が見込めることがわかった。SSJ 型、ゲージサイズ 5×1.2×0.25 mm の微小試験片を用いて引張試験を行った。エッチング後に結晶粒組織の観察及び、電解研磨後に透過型電子顕微鏡観察を行った。

3. 結果と考察

図 1 に室温の引張試験の結果を示す。例として Cr 濃度を 4 mass% に固定し、Ti 濃度を変化させた場合の降伏応力、最大引張強さ、一様伸び、全伸びを示している。降伏応力、最大引張強さは Ti 濃度ともに上昇した。結晶粒径は Ti 濃度ともに低下した。電子顕微鏡観察によると Ti 濃度 1 mass% 以上の合金で Ti のスカベンジング効果により形成された Ti-CON 析出物が確認された。Ti 濃度とともに析出物のサイズは大きくなり、一方で数密度は減少した。オロワン型の強化機構を仮定して、サイズと数密度から析出物による降伏応力への寄与を見積もると 2~3 mass% がピークとなるもののその大きさは 50 MPa 程度であり、Ti 濃度依存性はそれほど大きいわけではないことが明らかとなった。次に結晶粒径

からホール・ペッチの関係を用いて粒界による強化を見積もったところ、これも 50 MPa 程度で Ti 濃度によって結晶粒径がさほど変わらないために、濃度依存性は大きくはなかった。これらのことから、Ti 濃度とともに強度が上昇するのは主に Ti による固溶強化のためと考えられる。一方、一様伸び、全伸びにおいては、Ti 濃度依存性は小さかったので、Ti 濃度上昇による析出物の粗大化は本研究の範囲では延性低下には寄与しないことも明らかとなった。

バナジウム合金の低放射化特性をさらに向上させるために、Ti 濃度を減らすと主に固溶強化が失われて強度が低下することが明らかとなった。これを補うためには、もうひとつの合金元素である Cr の増量が考えられる。Cr 濃度を変化させて同様に引張試験を行ったところ、例えば Ti 濃度を 1 mass% まで低下させると、室温の強度を回復するためには 12 mass% の Cr が必要であることが分かった。今後は高温強度も評価していくとともに、照射スウェリングや腐食等、他の重要な特性についての研究も統合し、合金組成の最適化をすすめていく予定である。

表 1 試作合金の化学分析結果

	Cr	Ti	C	N	O	C+N+O	Al	Ni	Co	Nb	Mo
NH2	4.02	3.98	69	148	122	369	59	7	0.7	0.8	24
H44	4.11	3.89	80	30	180	290	330	6.5	0.36	2.9	2.3
H81	7.83	1.00	80	30	150	260	300	6.5	0.35	6.3	2.5

Cr, Ti: mass%, その他: mass ppm,

C: 燃焼赤外線吸光分光法, N, O: 融解 He 搬送熱伝導度法, Cr, Ti: ICP-OES, その他: GD-MS

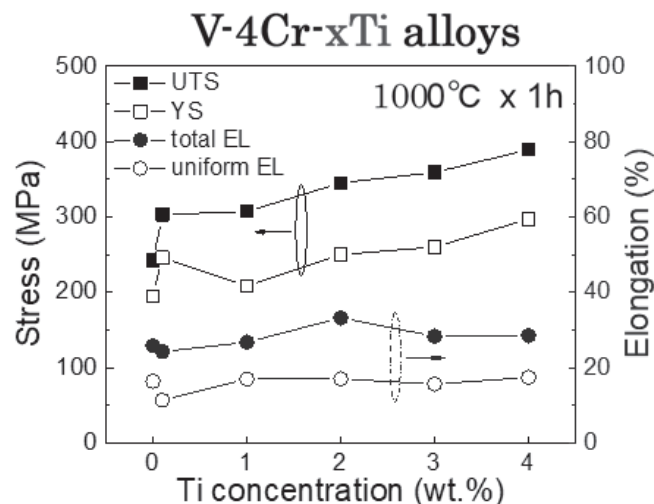


図 1 Ti 濃度を変化させたバナジウム合金の引張特性値

UTS: 最大引張強さ、YS: 降伏応力、total EL: 全伸び、uniform EL: 一様伸び

4. 本年度 発表リスト

[1] T. Nagasaka, J. J. Shen, T. Muroga, K. Yabuuchi, A. Kimura, Mechanical properties of a high-purity low-activation vanadium alloy NIFS-HEAT-2 for fusion reactors, 5th International Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems, Jul., 8-11, 2019, Kyoto, Japan.

[2] T. Nagasaka, J. J. Shen, T. Tanaka, M. Kobayashi, T. Muroga, A. Sagara, K. Saito, V. Tsisar, K. Fujita, K. -i. Fukumoto, T. Toyama, T. Sugawara, K. Yubuta, R. Kasada, Y. Yamauchi, K. Yabuuchi, A. Kimura, S. Sakurai, K. Nomura, H. Yoshinaga, No More Than Ten Years for Vanadium Alloy Recycling after the Use in Fusion Reactors, 19th International Conference on Fusion Reactor Materials, Oct. 27-Nov. 1, 2019, La Jolla, USA.

Maximizing Energy Production from a Household Grid-Connected PV System in Phnom Penh, Cambodia

Vannak Vai¹, Oudaya Eth¹, Long Bun¹, and Hideaki Ohgaki²

¹Electrical and Energy Engineering, Institute of Technology of Cambodia, Phnom Penh, Cambodia

²Institute of Advanced Energy (IAE), Kyoto University, Kyoto, Japan

1. Introduction

The Feed-In Tariff for rooftop PV systems has not yet been adopted in Cambodia. The utility thus does not purchase excess power by reverse power flows from PV. Also, only unidirectional energy meters are used even in the capital city. The objective of this project is to propose a concept for maximizing energy production from the grid-connected PV system. Two alternative solutions have been proposed to cope with these issues. The first solution uses a reverse power relay (RPR) to remove the PV from the grid while the PV is higher than the load. The second solution proposes with battery energy storage (BES) to charge/discharge so as to cancel the reverse power flow into the grid.

2. Methodology

This project purposes to maximize energy production from the households grid-connected PV system. The following works are conducted to achieve the objectives: 1) to insert data of the site, 2) to model the grid topology, 3) the impact of integrated PV into the grid, and 4) to deploy the proposed solutions to maximize energy production, and finally performance of the grid without/with PVs, RPR and BES is provided. The several steps of the proposed methods are illustrated in figure 1.

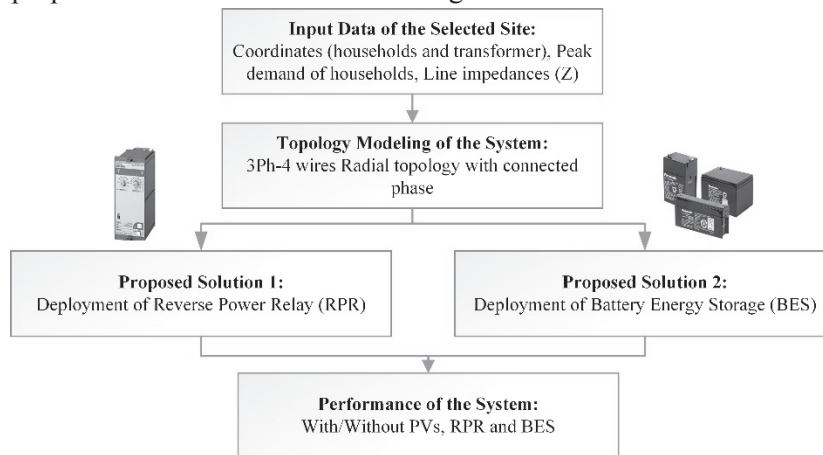


Figure 1: Steps of the proposed method of the project

2.1. Deployment of Reverse Power Relay (RPR) and battery energy storage (BES)

The RPR is proposed to set up at household PV connection. This relay will trip the PV from the grid if the $P_{net}(t) = P_{load}(t) - P_{PV}(t)$ is lower than zero, and it will not trip the PV otherwise. BES is proposed also to install at a PV-household. This battery is to charge the energy when power flows to the main source and to discharge when the main source is required.

3. The pilot of the selected site and Simulation results

The residential low voltage system has been selected, where is situated in Borey Mungkul Phnom Penh, Sangkat Veal Sbov. Normal distribution for energy meter with a mean of 7 kW and STD of 0.5 KW has been applied. The total active power of the system is about 250 kW with a power factor of 0.9 pf. The classical conductor size is 4x70 mm² from mainline and 4 mm² from energy meter to households. In this project, there are three 1ph households grid-connected PVs with 1.5 kWp which located at bus 32, 40 and 41. The load curve is taken from local measurement at the selected site and is used as the normalized curve, and the NASA source is used for the PV curve.

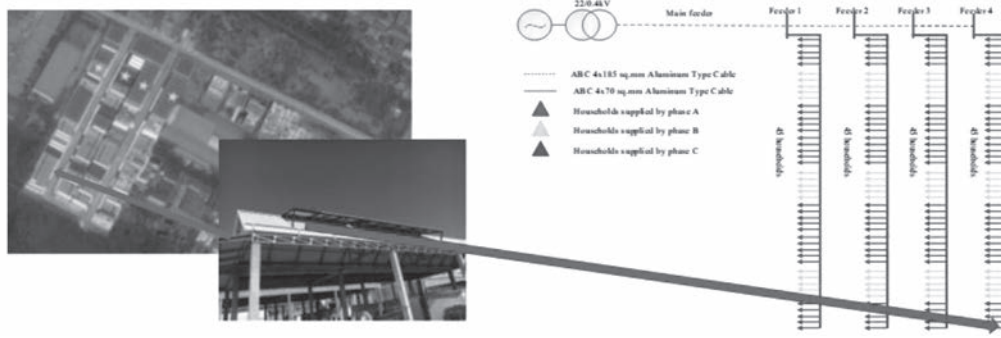


Figure 2: Topology model of the selected site

The load profile for each household (i.e. 32, 40 and 41) without/with PV, RPR and BES are provided in Fig. 3. As given in the figure, a reverse power flow has occurred at the time the PV system connected to the grid. Without bi-directional energy meter and feed-in-tariff, that reverse power means that the power consumption for each household has increased. However, these unused power consumptions have been completely removed from the household with RPR uses, which is due to those relays have tripped the PVs from the grid. Also, the power consumption of each household has decreased notably thanks to BES. In addition, the indicators of the system performance are given in Table I. With these two proposed solutions, integration of BES into the household grid-connected PV is more useful.

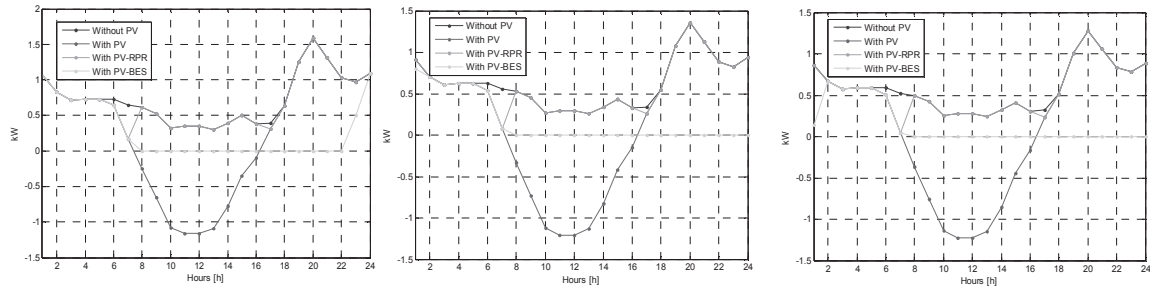


Figure 3: Load profiles of households (32, 40, and 41)

Table 1: Indicator of the system performance

Items	Without PV	With PV	With PV-RPR	With PV-BES
Sizing of PV [32,40,41] (kWp)	0	[1.5, 1.5, 1.5]	[1.5, 1.5, 1.5]	[1.5, 1.5, 1.5]
Sizing of BES [32,40,41] (kWh)	0	0	0	[8.25, 8.92, 9.15]
Energy used (kWh/day)	3083.16	3053.50	3080.95	3043.23
Energy losses (kWh/day)	294.77	292.58	294.50	287.80
Energy bill [32,40,41] (kWh/day)	[17.46, 14.97, 14.09]	[19.67, 18.25, 17.74]	[16.81, 14.32, 13.44]	[6.47, 3.98, 3.10]

4. Conclusions

The modeling of low voltage distribution in the pilot of the selected site, Borey Mungkul Phnom Penh, Sangkat Veal Sbov has been developed in MATLAB. Two proposed solution by using reverse RPR and BES has been proposed to solve the problem of grid-connected PV which are currently faced with a one-directional energy meter and non-feed-in-tariff. The BES is proposed to avoid the reverse power flow from the PV system. Also, the deployment of RPR has reduced not much energy consumption for household compared with BES.

5. Acknowledgment

This work is supported by the “ Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (ZE31A-36).”

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

渡辺隆司¹, 西村裕志¹, 徳永有希¹, 岸本崇生², 永田崇³, 片平正人³

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

1. 概要

木質バイオマスの主成分、リグノセルロースからバイオ燃料や化成品を生産するうえで、セルラーゼを用いた酵素糖化は重要な変換プロセスとなっている。しかしながら、そのセルラーゼがリグニンに吸着することで糖化効率が下がることが問題となっており、この非生産的な吸着の分子機構の解明が急務となっている。リグニンへの吸着には真菌由来セルラーゼの多くが有する糖質結合モジュール (CBM) が強く関与することが知られている。我々は、工業的に重要な糸状菌 *Trichoderma reesei* 由来セロビオヒドロラーゼ (Cel7A) の CBM1 に着目し、これまで、リグニン-*TrCBM1* 間の相互作用を超高感度 NMR により解析してきた。昨年度は、¹³C, ¹⁵N 標識化した *TrCBM1* に対して他核多次元 NMR 法を適用し、*TrCBM1* 上のリグニンまたは糖との結合部位を同定した (Tokunaga *et al.*, Scientific Report, 9, 1977, 2019)。今年度は、¹³C 標識化した β -O-4 結合型リグニンオリゴマーのモデル化合物を合成し、全ての非交換性 ¹H と ¹³C に関する NMR シグナルを帰属するとともに、NMR 高次構造解析を行うことで、リグニンオリゴマーモデルの溶液中構造を明らかにした。

2. 方法

β -O-4 型リグニンオリゴマーモデルの合成：バニリンをアセトンに溶解し、*t*-ブチル-2-ブロモアセテート、K₂CO₃ 及び KI 存在下で 2 時間還流した。反応物を酢酸エチルで抽出、溶媒留去し得られた画分を THF に溶解、LDA を加えて窒素雰囲気下 -30°C で 60 分、氷浴で 90 分反応した。反応物を酢酸エチルで抽出、溶媒留去し得られた画分を *t*-ブチルアルコールに溶解し、NaBH₄、メタノール存在下で 7 時間還流した。酢酸エチル/メタノール混合液 (20:1, v/v) で反応物を抽出後に溶媒留去し、シリカゲルクロマトにより β -O-4 型リグニンオリゴマーモデルを分離精製した。

NMR 測定及び解析：得られた β -O-4 型リグニンモデルを 300 μ L の DMSO-*d*₆ または DMSO-*d*₆/酢酸バッファー (D₂O, pH 5.0) 混合液 (1:9, v/v) に溶解し、クライオプローブ装着 Bruker Advance III 600 を用いて各種 NMR スペクトルを測定した。1D ¹H NMR、1D ¹³C NMR、2D ¹H-¹³C HSQC、2D ¹H-¹³C HMBC、及び 2D ¹H-¹³C HSQMBC スペクトルにより NMR シグナルの帰属を行い、2D ¹H-¹H ROESY スペクトルにより距離に関する情報を得た。

3. 結果及び考察

今回合成した β -O-4 結合型リグニンオリゴマーモデル (Mw: 553-964) は、DMSO-*d*₆ と D₂O の 2 つの溶媒条件下で NMR 測定に供した。得られたスペクトルを解析した結果、A、B、C 環に含まれる全ての非交換性 ¹H と ¹³C に関するシグナルの帰属に成功した。また、ROESY スペクトルでは、DMSO-*d*₆ 及び D₂O のいずれの溶媒条件においても、A 環 H- β 位と C 環 H-5 位間、または A 環 H- β 位と C 環 H-6 位間に ROE が観測された。このように構造式上離れている A 環と C 環の間に ROE が観測されたことから、いずれの溶媒中においても、リグニンモデルがやや丸まった高次構造を持つことがわかった。一方、C 環由来のいくつかの原子について、HSQC 及び ROESY のシグナルが二組ずつ観測された。これは、他の環に対する C 環の相対配置が異なるコンフォメーションが、少なくとも 2 種類存在することを示唆している。一方、D₂O 条件下においては、分子内 ¹H-¹H 間では観測されそうにない ROE が存在した。すなわち、水環境ではリグニンモデルは分子間相互作用により凝集する可能性が高い。

今後は、今回得られた β -O-4 結合型リグニンオリゴマーモデルと *TrCBM1* との NMR 結合実験を行い、NMR 化学シフト摂動法により β -O-4 結合型リグニンオリゴマーモデル上の *TrCBM1* 結合部位を同定する。その際、今回得ることに成功した ^1H と ^{13}C シグナルの帰属情報と高次構造情報を活用する。そして、昨年度報告した *TrCBM1* 上の β -O-4 結合型リグニンオリゴマーモデル結合部位の情報と総合することで、*TrCBM1* とリグニンモデル間の吸着の分子機構について原子レベルの分解能で議論する。将来的には得られた知見に基づいて、リグニンによる CBM-セルロース間相互作用の阻害を抑制することで、セルロースを有効に活用する方法を開発する。

4. 口頭発表リスト

- 1) 徳永有希、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司、セルラーゼ糖質結合モジュールに対するリグニンモデル吸着部位の解析, 第 33 回セルラーゼ研究会, 2019 年 8 月 20 日-21 日, 長野県佐久平プラザ 21 (ポスター), 受賞「ポスター賞 第一等」
- 2) Watanabe, T., Tokunaga, Y., Ohshiro S., Nishimura, H., Kishimoto, T., Nakamura, M., Kondo, K., Nagata, T., Katahira, M., Interaction analysis between cellulase carbohydrate-binding module and lignin by ultra-high sensitivity NMR for biorefinery, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 2019 年 9 月 4-6 日, 京都大学宇治キャンパス (ポスター)
- 3) Watanabe, T., Tokunaga, Y., Oshiro, S., Saito, K., Okano, H., Nishimura, H., Nagata, T., Kondo, K., Katahira, M., Isozaki, K., Takaya, H., Nakamura, M., Strategy of lignocellulose conversion using catalysts with controlled affinity to lignin, 第 64 回リグニン討論会, 1st International Lignin Symposium, 2019 年 9 月 13-15 日, 北海道大学 (口頭)
- 4) Tokunaga, Y., Nagata, T., Kondo, K., Katahira, M., Watanabe, T., NMR study on Binding Sites of ^{13}C -Lignin Oligomer Models with Carbohydrate Binding Module of Cel7A from *Trichoderma reesei*, 第 64 回リグニン討論会, 1st International Lignin Symposium, 2019 年 9 月 13-15 日, 北海道大学 (ポスター)
- 5) Tokunaga, Y., Nagata, T., Kondo, K., Katahira, M., Watanabe, T., NMR Analysis for Molecular Insight into the Interaction between Lignin and Carbohydrate Binding Module of Cel7A from *Trichoderma reesei*, The 20th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry, 2019 年 9 月 9-11 日, 東京大学 (ポスター)
- 6) 徳永有希、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司, 安定同位体標識リグニンオリゴマーモデルを用いたセルラーゼ糖質結合モジュールとの相互作用解析, 第 9 回先進素材開発解析システム (ADAM) シンポジウム, 2019 年 12 月 18 日, 京都大学 (ポスター)
- 7) 徳永有希、永田崇、近藤敬子、片平正人、渡辺隆司, リグニンオリゴマーモデルとセルラーゼ糖質結合モジュール間の相互作用を原子・分子レベルで可視化するための NMR 解析, 第 70 回日本木材学会大会, 2020 年 3 月 16 日-18 日, 鳥取大学 (口頭)

高度な分子秩序を特徴とする、高分子結晶領域における 励起子とキャリアの解明

Elucidation of exciton/carrier dynamics in highly-ordered polymer crystalline domain

JaeHong Park¹, 篠北啓介², 松田一成²

¹ 京都大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. Introduction and purpose

The dynamics of excitons and charge-carriers (free electrons and holes) in organic solid-structures are fundamentally important subjects to learn organic materials can overcome intrinsic low-dielectric disadvantage. Crystalline structures in organic structures serve as a key element on generating free-carriers through delocalization of excitons. Previously, we have established a protocol to prepare regioregular poly(3-hexylthiophene) polymer particles, featuring long-range (100 nm) crystalline order. Moreover, stable polymer particle dispersion can be prepared in organic solvent. This crystalline polymer particle could be a great model to investigate the role of crystalline structure on exciton/carrier in organic materials. For example, this structurally pure crystalline polymer particle resulted in probing the spectroscopic signatures of exciton and polaron in rr-P3HT crystalline domains.¹ Utilizing this polymer particle preparation protocol, we aim to prepare polymer particles possessing photoactive electron donor(rr-P3HT)/acceptor units and to investigate exciton/charge carrier dynamics using ultrafast pump-probe spectroscopy.

2. Experiments

1) Highly-crystalline electron donor/acceptor polymer particle preparation

Donor/acceptor polymer particles (P3HT-PDI PPs, Figure 1b) containing regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT, Figure 1a left) as an electron donor and N,N'-substituted perylenediimide (PDI; N,N'-Dihexyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide,

Figure 1a right) as an electron acceptor were prepared to the similar procedures in the previous protocol, utilizing a antisolvent slow-diffusion method

(Figure 1d).¹ Previously, this method has shown to produce crystalline rr-P3HT particles with >100 nm crystalline ordering (Fig 1d).

2) Ultrafast pump-probe spectroscopy

Excited-state dynamics of the resulting P3HT-PDI CP dispersion in organic solvent (toluene+hexane+MeOH) were examined using femtosecond pump-probe spectroscopy in a 2 mm optical cell. Briefly, a ~200-fs pump pulse having a center wavelength of 640 nm (λ_{ex}) was generated by an optical parametric amplifier from the output of a femtosecond laser with a repetition rate of 1 MHz. A probe pulse of ~350 fs was generated by a nonlinear process in yttrium-aluminum-garnet crystals, and the probe wavelength was chosen to be either 1100 nm or 1350 nm using an appropriate bandpass

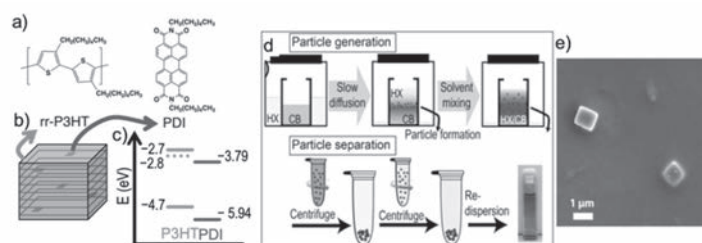


図 1。 Highly-crystalline electron donor/acceptor polymer particle preparation using antisolvent slow-diffusion method and SEM image of the particle

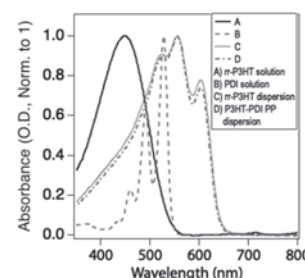


図 2。 UV-vis spectra

filter. The probe light, transmitted through the sample was detected with an InGaAs detector after passing through a monochromator. The electrical signal from the transmittance change induced by the pump-pulse was fed into a lock-in amplifier at a chopping frequency of ~ 800 Hz.

3. Results

The electronic absorption spectra of rr-P3HT solution in chlorobenzene (solid), PDI solution in toluene (dashed), rr-P3HT particle dispersion (dotted), P3HT-PDI PP dispersion (dash-dot), shown in Figure 2, probe that the PDI concentration is dilute in P3HT-PDI PP, and also the presence of PDI does not significantly perturb the rr-P3HT particle structure. Given the energy level consideration shown in Figure 1c, and the excitation wavelength ($\lambda_{\text{ex}}=640$ nm), the following photoinduced electron transfer processes is presumed upon the photoexcitation:



Previous transient absorption spectroscopic studies of the thin-film or polymer particle dispersion for rr-P3HT have identified the spectroscopic signature of singlet-exciton ($^1[\text{rr-P3HT}^*]$) of a rr-P3HT crystalline domain at ~ 1320 nm whereas that of polaron ($[\text{rr-P3HT}^{++}]$ or $[\text{rr-P3HT}^{--}]$) at around 1070 nm (Figure 3).^{2,3} The comparative transient absorption decay signals ($\Delta T/T$) of rr-P3HT and P3HT-PDI at $\lambda_{\text{pr}} = 1100$ are shown in Figure 4. The transient decay signal of P3HT-PDI particles (Figure 4 solid circle) exhibits biexponential decay behavior with each time constant of $\tau_1=28$ ps ($a_1=42\%$) and $\tau_2=400$ ps ($a_2=58\%$). The minor fast component (τ_1) is ascribed to the decay of residual $^1[\text{rr-P3HT}^*]$, while the slower component (τ_2) is ascribed to the decay time constant of $[\text{rr-P3HT}^{++}]$ polaron species as a result of ($[\text{P3HT}^{++}\text{-PDI}^-] \rightarrow [\text{P3HT-PDI}]$) charge recombination. On the other hand, the transient decay signal of rr-P3HT reference dispersion exhibits a faster decay time constant ($\tau_1=2.6$ ps ($a_1=38\%$)), possibly due to exciton-exciton annihilation or exciton-dissociation. More details of the origin of this fast dynamics will be examined through the future excitation power-dependent experiments. The lack of polaron rise component is possibly due to the ultrafast $[\text{P3HT}^*\text{-PDI}] \rightarrow [\text{P3HT}^{++}\text{-PDI}^-]$ electron transfer process within our instrumental response function (~ 400 fs). Further transient absorption experiments will be carried out to confirm the electron transfer and charge-recombination processes by monitoring the recovery of ground-state bleaching signals at the visible spectral window.

4. Summary

Regioregular P3HT-based electron donor/acceptor particle (P3HT-PDI) is successfully prepared in organic solvent dispersion. Ultrafast two-color pump-probe spectroscopic results in P3HT-PDI contrast to show slower transient decay ($\tau_1=28$ ps) as a result of photoinduced electron transfer and sufficiently long-lived polaron ($\tau_2=400$ ps). This long-lived charge-separated ($[\text{P3HT}^{++}\text{-PDI}^-]$) species, dispersible in organic solvent will be further investigated for more details, and can be examined for photocatalyst applications.

5. References

- 1) W.-Y. Cha, J.-y. Lee, Ji. Park, Y. H. Koo, Ju. Park, S. Seki, W.-S. Kim, JaeHong Park, "Facile Preparation of Crystalline Poly(3-hexylthiophene) Particles, Featuring Long-range Ordering" (*submitted*)
- 2) W.-Y. Cha, Z. Widel, M. J. Therien, JaeHong Park, "Excited-state dynamics of Crystalline Poly(3-hexylthiophene) Particles, Featuring Long-range Ordering" (*manuscript in preparation*)
- 3) J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, "Near-IR Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of Ultrafast Polaron and Triplet Exciton Formation in Polythiophene Films with Different Regioregularities." *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16869–16880.

6. [口頭発表リスト]

JaeHong Park, "Facile fabrication and excited-state dynamics of highly ordered regioregular-P3HT particles", American Chemical Society National Meeting, 2020 年 3 月 22 日~26 日, Philadelphia, USA (*Scheduled & accepted*)

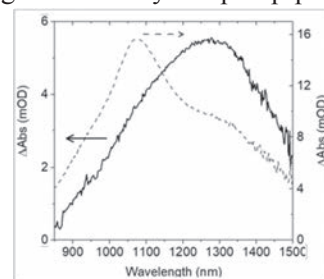


図 3。Transient absorption spectroscopic signature of dominant (solid) exciton and (dash) polaron species (ref. 2)

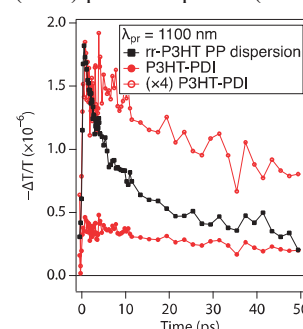


図 4。ΔT/T decay profiles

Ribosomal Shunting 誘起法の確立

勝田陽介¹, 中田栄司², 佐藤慎一³, 森井孝²

¹熊本大学大学院先端科学研究部, ²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学化学研究所

現在、細胞内における複数の内在性タンパク質を自由自在に結合させる技術は存在しない。一部、化合物を用いてタンパク質間相互作用 (PPI) の安定性向上させるといった手法が存在しているものの、その標的は限られている。本来結合する複数のタンパク質を制御するまたは本来結合するはずのないタンパク質を自由自在に結合させることができれば、医薬品としてもツールとしても非常に意義深いものになるであろう。

そこで申請者は細胞内において非標準型 RNA 高次構造を人工的に形成させ、Ribosome を転送する技術 (Ribosomal shunting) を確立することでタンパク質をライゲーションする手法を考案した (Fig.1)。

Staple 核酸による G-quadruplex 構造の構築は、G-quadruplex 構造に結合すると蛍光シグナルを発することが知られている Thioflavin T を指示薬として用いて評価した (Fig. 3(a))⁹。この実験では、100 塩基のループ配列の両末端に近接したグアニン連続配列が 2 つ存在するモデル DNA 配列 (2+2 100nt 型) を設計・使用した。また、コントロールとして、グアニン連続配列のグアニンをアデニンに変異させた DNA (2+2 100nt mutA 型) を用いた (Fig. 2)。これらの DNA 配列に対して Staple 核酸を加えた結果、2+2 100nt 型の DNA は Staple 核酸の存在下でのみ Thioflavin T の蛍光シグナルが増大した。一方で、2+2 100nt mutA 型では Staple 核酸の有無にかかわらず、顕著な蛍光シグナル増大を確認することはできなかった。この結果は、Staple 核酸が 2+2 100nt 型上に G-quadruplex 構造を誘起した可能性を示唆している。

次に、Staple 核酸による RNA G-quadruplex 構造形成能を、逆転写酵素による cDNA 合成により評価した (ストップアッセイ)。Staple 核酸非存在下において、設計した鋳型 RNA からは、逆転写反応により完全長 cDNA を得ることができる。しかし、Staple 核酸を加えると RNA G-quadruplex 構造が形成され、逆転写酵素の DNA 伸長反応は停止し、不完全長の cDNA が合成される。得られた cDNA サンプルをシーケンシングで解析することで、RNA G-quadruplex 構造形成部での逆転写反応の停止が確認できる (Fig. 3(a))。本検討においては、100 塩基のループ配列の両末端に近接したグアニン連続配列が 2 つ存在するモデル RNA 配列 (2+2 100nt RNA 型) と、4 種の短鎖 DNA (inside loop 1, outside loop, dimer, inside loop 2) を設計・利用した。Staple 核酸として機能する inside loop 1, outside loop, dimer の 3 種類を加えた時、RNA G-quadruplex 構造の構築を示すピークが観察された。一方



Fig.1 Ribosomal Shunting の概念図。短鎖核酸を導入することで狙った遺伝子から発現するタンパク質をライゲーションする。

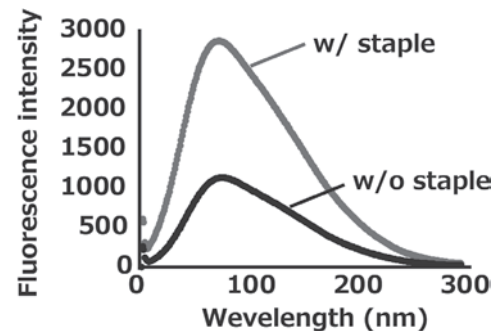


Fig.2 ThT を利用した RNA G-quadruplex 形成の確認実験。Staple 核酸存在下において Thioflavin T の強い蛍光シグナルが確認できる。

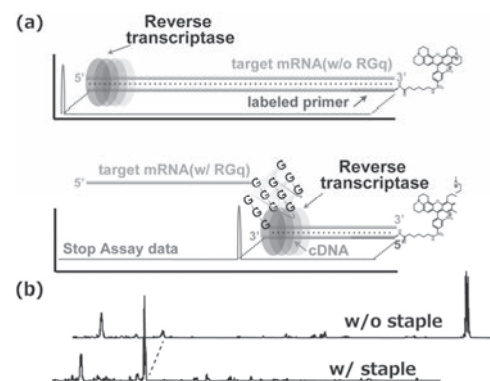


Fig. 3 StopAssay の概要。(a)RGQ が存在しない場合は逆転写酵素が鋳型 RNA の 5'末端まで到達するため完全長の cDNA ができる。(b)一方で、Staple 核酸の導入により RGQ 形成が誘導されると逆転写酵素の DNA 伸長反応が停止し、不完全な cDNA が合成される。マーカーと照らし合わせることで設計した位置で RGQ が形成されているか確認することが出来る。

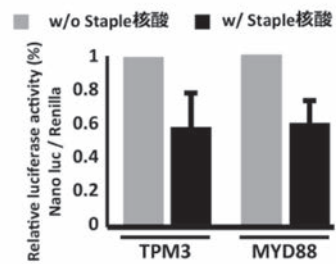
で、Staple 核酸として機能しないと予想していた inside loop 2 は RNA G-quadruplex 構造を構築せず、完全長の cDNA のみが得られた (Fig. 3(b))。

RNA G-quadruplex 構造は逆転写反応のみならず、タンパク質翻訳反応も抑制することが知られている⁶。Staple 核酸を用いて標的 mRNA 上に人為的な RNA G-quadruplex を構築することができれば、標的遺伝子のタンパク質発現を抑制できるため、医薬品応用の可能性も広がると考えられる。そこで 2+2 100nt RNA 型 5'-UTR 領域としてその下流に Firefly ルシフェラーゼ遺伝子が導入されている mRNA (2+2 100nt RNA 型_Firefly) を作製し、無細胞タンパク質翻訳システムを用いて staple 核酸の有無によるタンパク質合成量を定量的に評価した (Fig. 4)。その結果、inside loop1 が存在する場合には下流に存在する Firefly Luciferase タンパク質の発現量が低下した。一方、inside loop 2 存在下ではタンパク質発現量が低下していないことから単に staple 核酸が標的 mRNA に結合してアンチセンス効果を発揮しているのではなく、RNA G-quadruplex を構築することで遺伝子発現抑制効果を示していることが示唆される。またストップアッセイに用いた 2+2 63nt RNA 型_Firefly、2+2 140nt RNA 型_Firefly、1+3 63nt RNA 型_Firefly、1+3 100nt RNA 型_Firefly、1+3 140nt RNA 型_Firefly についても同様の検討を行ったところ、いずれの場合においても RNA G-quadruplex 構造を形成できる inside loop 1 を加えた場合のみ、Firefly ルシフェラーゼの発現量が減少することを示せた。この結果は、Staple 核酸による RNA G-quadruplex 構造の人為的誘起と誘起された RNA G-quadruplex 構造によるタンパク質翻訳反応の抑制に対する一般性を示すことに成功した。以上の結果より細胞内において staple 核酸導入による RNA G-quadruplex 形成が確認できたことから、次に、Ribosomal Shunting の評価を行った。

本検討においては mRNA 配列情報をそのまま翻訳すると、偽開始コドンから翻訳され、luciferase 遺伝子が持つ本来の開始コドンがずれるが、Ribosomal shunting を誘発することで偽開始コドンがバイパスされレポーター遺伝子が発現する遺伝子を作製し検討を行った。その結果、Staple 核酸の導入により 15 倍程度の遺伝子発現向上に成功した (Fig.5)。

以上より、Ribosomal Shunting システムはある程度確立できたといえる。しかし、タンパク質発現に関しては改善の余地がある。Ribosomal Shunting の効率が悪かった大きな要因としてコドン読み枠のズレが生じていると考えている。今後は Shunting を誘導する Staple 核酸導入の位置を微調整することでコドン読み枠のズレを補正し標的とするライゲーションタンパク質を最大量得ることが可能な Staple 核酸の配列設計ルール確立を目指す。

細胞内過剰発現タンパク質発現評価



内在性タンパク質発現評価

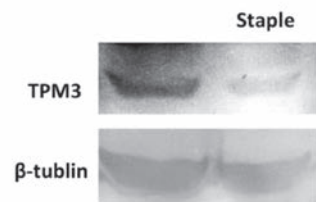


Fig. 4 上図は TPM3 および MYD88 の 5'UTR を持つレポーター遺伝子を作製し、Staple 核酸を加えてタンパク質発現抑制評価を行った結果。下図は内在性 TPM3 発現に対して短鎖核酸による TPM3 発現抑制評価を行った結果。

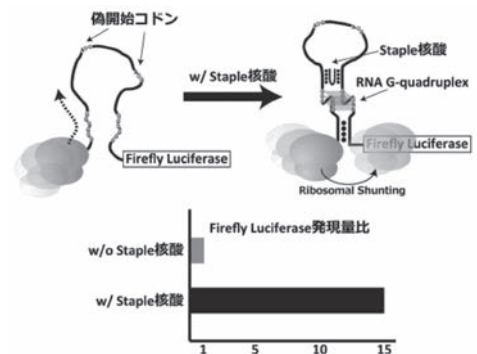


Fig. 5 SNAtype2 予備実験の結果。Staple 核酸を加えない場合は、偽開始コドンから翻訳が開始されるため、コドン読み枠のズレが生じ、Firefly Luciferase が合成されない。しかし Staple 核酸存在下では Ribosomal Shunting が誘発され、Firefly Luciferase が翻訳される。予備実験では Staple 核酸の非存在下と比較すると、Staple 核酸を加えることで約 15 倍のルシフェラーゼ発現を示した。

溶融塩を用いた水素同位体分離技術の研究

松島永佳¹, 原田健児¹, 法川勇太郎², 野平俊之²

¹北海道大学大学院工学研究院

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

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

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

そこで本研究では、分離係数がより高い手法を開拓するため、溶融塩電解を用いた方法を検討した。

2. 実験方法

本研究では LiCl-KCl 溶融塩系で実験を行った。LiCl と KCl をそれぞれ 773 K で 24 時間真空乾燥させたのち、LiCl:KCl = 58.8:41.2 mol% になるように混合し、723 K で溶融させた。電極は 2 種類の作用極(Pt および Mo)を用いて、対極に Al、参照極に Al-Li 合金を使用した。H および D 源として、LiH を 0.2~1.6 mol%、LiD を 0.8 mol% になるようにそれぞれ添加した。ポテンショスタットを用いて種々の走査速度にてサイクリックボルタンメトリーを行い、H および D の酸化還元反応における違いを検討した。なお実験は、Ar ガス雰囲気中で行った。

3. 結果および考察

Mo を作用極として実験を行ったとき、0.8 mol% の LiH を添加すると、溶融塩浴中の水分との反応に消費され、H₂/H⁻由来の酸化還元反応が観測できなかった。この理由として、LiH 塩を添加すると、浴中でのガス発生が目視で確認されたことから $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}(\text{OH}) + \text{H}_2$ の反応が起こったと考えられる。そこで LiH 塩を 1.6 mol% まで十分に添加すると、浴中の水分は先の反応により消費され H₂/H⁻の酸化還元反応に起因する電流が観測された。そのとき得られた、サイクリックボルタモグラムを図 1 に示す。図から、酸化還元反応の電位は、Li⁺/Li の平衡電位に対して約 0.6 V~0.8 V で観察された。

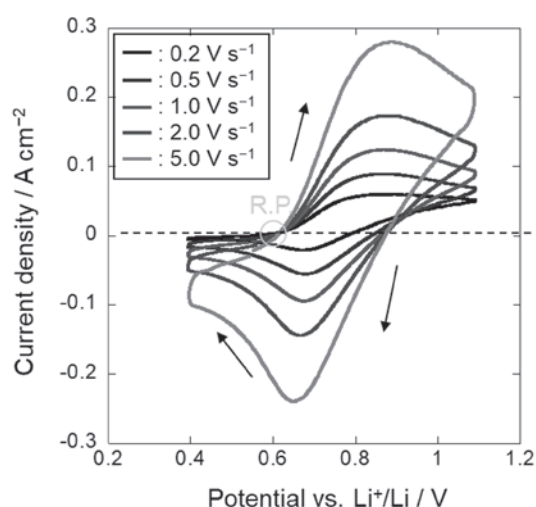


図1 LiCl-KCl-LiH 浴中での各電位走査速度における電位-電流の関係 (作用極:Mo)

ここで、0.2~5.0 V/s の範囲で電位走査速度を速くすると、走査速度に応じて電流密度が大きくなり、より明確なピークが得られた。その後、同じ熔融塩浴中に 0.8 mol% の LiD をさらに添加し、H⁻および D⁻の混合溶中で電位走査を試みたが、先に得られた H₂/H⁻のピークがブロードかつ大きかったので、D₂/D⁻に由来する新たなピークを確認するのは困難であった。

Pt を作用極とし、LiH 塩を添加したときの結果を図 2 に示す。この実験では、電位走査速度を 0.5 V s⁻¹ に固定した。図 1 で観察された H⁻の酸化反応に起因するピーク電流 (0.85 V 付近) が、図 2 では半分近くまで小さくなった。これは、電極を Mo から Pt に替えるときに電解浴が大気と触れたために、浴中の LiH が水分により消費されたためと考えられる。また電位を 0.6 V よりも卑な方向に走査すると、図 1 で見られた物質移動律速に伴う電流値の低下は見られず、むしろカソード電流が急激に増加した。Pt と Li の 2 元系状態図から、今回設定した温度域では Pt-Li 合金相が存在するため、その形成反応が起きたと思われる。なお LiD 塩を添加しても、Mo 電極を使用したときと同様に、D₂/D⁻に由来すると特定できるピークは観察されなかった。以上より、水溶液中で一般的に使用されている Pt 電極は、今回使用した熔融塩浴では不向きであることが分かった。

今後は LiH 塩が浴中の水分と反応して消費されないよう、実験の全工程を点検し、Ar 雰囲気グローブボックス内で行う予定である。また、ある一定の比率で LiH および LiD の混合塩を供給し、合金を形成しない Ni や Mo 電極を用いて電解することで、発生したガスを四重極型質量分析計(Qmass)で分析し、実際に分離係数を算出する予定である。

[口頭発表リスト]

1. “Novel Application of Hydrogen Energy Devices for Hydrogen Isotope Separation”, Hisayoshi Matsushima, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science - Beyond the Decade of Zero Emission Energy - (Invited Presentation), Uji, Japan, 4-6 September, 2019.
2. “Study of Hydrogen Isotope Separation Technology by Molten Salt”, Kenji Harada, Yutaro Norikawa, Hisayoshi Matsushima, Toshiyuki Nohira, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science - Beyond the Decade of Zero Emission Energy – (Poster Presentation), Uji, Japan, 4-6 September, 2019.

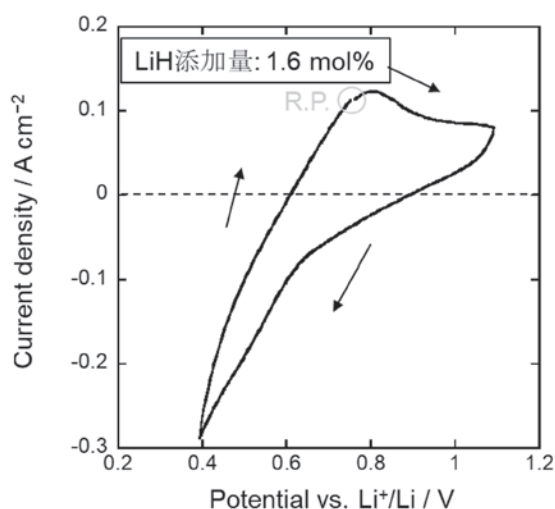


図 2 LiCl-KCl-LiH 浴中での各電位走査速度における電位－電流の関係 (作用極:Pt)

Bacillus 属が分泌生産する新規抗菌性環状リポペプチドの構造解析と抗菌活性評価

横田健治¹，原富次郎²，高塚由美子²

¹ 東京農業大学応用生物学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

Bacillus 属細菌には植物伝染性病害の生物防除活性を示す菌株が存在し、それらの殆どが病原菌に対して強力な抗菌活性を示す。この抗菌活性には環状リポペプチドが主体的な役割を演じることが知られる。*Bacillus* 属が生産する環状リポペプチドは、その基本骨格や生合成遺伝子の構造などにより surfactin や iturin、fengycin の 3 つのファミリーに大別される。そして、二次代謝産物であるが故に、脂肪酸部位の構造やペプチド部位のアミノ酸の置換など、各ファミリー内で多種多様な類縁体が生合成されることが知られている。

B. subtilis YAE51 株は、共同研究者である原らにより分離され、水稻伝染性病害抑制効果をしめす有用菌株である。これまでに本菌株が生産する環状リポペプチド類の高速液体クロマトグラフィータンデム型質量分析計による解析から、本菌がユニークな構造を示す新規な fengycin 様物質を分泌生産することが予想された。そのユニークな構造とは、fengycin の脂肪酸部位の分子量が 2 異なる、β-ヒドロキシ不飽和脂肪酸もしくはデヒドロキシ脂肪酸から構成されることが予想される（図 1）。

環状リポペプチドは類縁体間で抗菌活性に相違が見られることが知られており、新規の環状リポペプチドが既知の物質よりも高い比活性を示すことも十分に予想される。

そこで本研究では、YAE51 株が生産する新規の環状リポペプチドの構造決定ならびに植物病原菌に対する抗菌活性を評価することを目的とした。併せて、我々が分離、保有する他の fengycin 生産菌株についても研究対象である新規な fengycin 様物質の生産性を比較した。

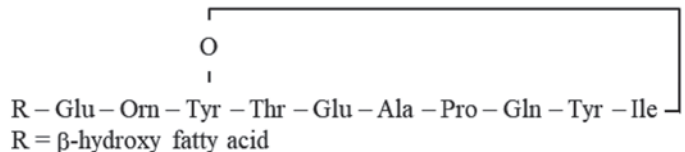


図1 Fengycinの構造

2. YAE51 株の培養条件と新規な fengycin 様物質の精製条件の検討

2.1 培養条件の改良

Bacillus 属の環状リポペプチド高生産培地である No.3S 培地（1L 当たり、10 g Polypeptone S（日本製薬）、10 g グルコース、1 g KH_2PO_4 、0.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）により、ジャーファーメンターを用いて YAE51 株を 30 °C、4 日間通気攪拌培養した。培養中、界面活性をもつ環状リポペプチドは培養液上に泡を形成するため、その泡を捕集することで効率的に環状リポペプチドを回収することが可能となった。

2.2 新規 fengycin 様物質精製条件の検討

前項で回収した泡画分を HCl で pH2.0 とし、環状リポペプチドを沈殿させ、沈殿を酢酸エチル-メタノール（9:1 v/v）混合溶媒へ溶解して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。酢酸エチル-メタノール（1:1 v/v）混合溶媒でシリカゲルカラムから溶出させ、溶出画分を 50% v/v メタノールへ再溶解後、ODS カラムクロマトグラフィーへ供した。100% メタノールで ODS カラムから溶出し、溶出画分の純度を検定したところ、fengycin ホモログ混合精製物として 97%であった。なお、本方法での fengycin ホモログ混合精製物は培地 1L 当たり、約 20 mg であった。Fengycin ホモログ混合精製物を LC-MS によりホモログの種類を解析したところ、少なくとも 18 種類のホモログが検出され、そのうち、本研究の目的物質である 738 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ 及び 745 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ は合計で少なくとも 6 つのホモログとして検出された（図 2）。また、目的物質の存在比は全 fengycin ホモログ中約 30%に相当した。

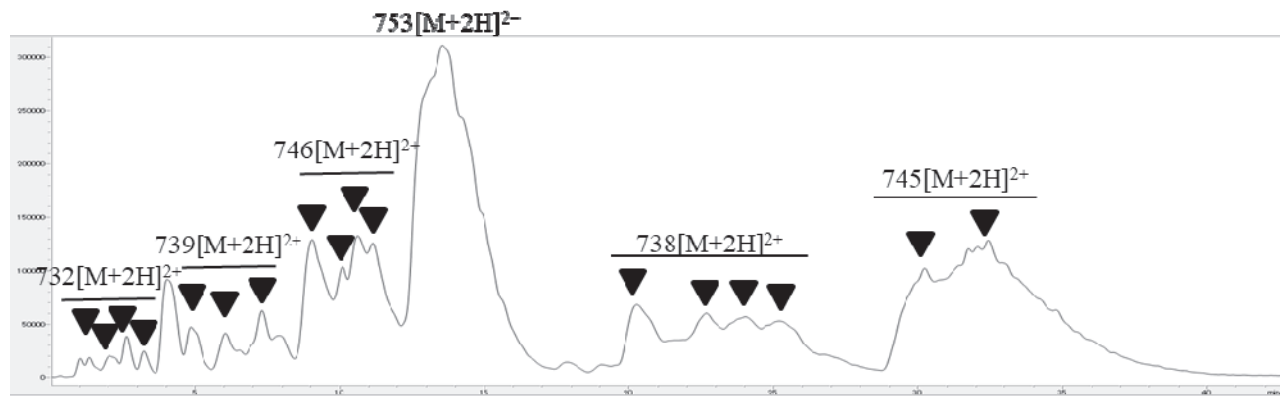
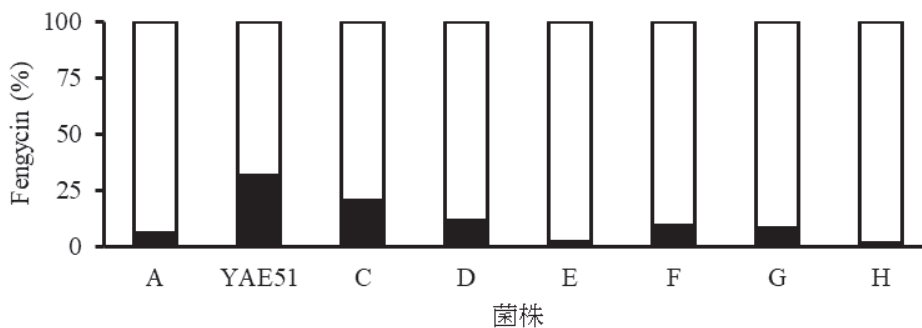


図2 Fengycinホモログ混合精製物のマスキロマトグラム

目的とする 738 $[M+2H]^{2+}$ 及び 745 $[M+2H]^{2+}$ の新規 fengycin 様物質の分取を分取クロマトグラフィー（ODS カラム 20 ID×250 mm）により分画したが、ホモログ単分子の分取には至らなかった。今後、引き続き精製条件を調整し、目的物質を精製し、構造決定ならびに抗菌活性を評価する。

3. Fengycin 生産菌株間での新規 fengycin 様物質の生産性の比較

YAE51 株を含む fengycin 生産菌株 8 菌株について、分泌生産される全 fengycin 中の新規 fengycin 様物質の占める割合を比較した。No.3S 培地で 25 °C、2 日間、振盪培養後、培養上清中の環状リポペプチドを 1-ブタノールで抽出し、抽出物をメタノールへ置換して LC-MS で分析した。新規 fengycin 様物質の占める割合は菌株間で異なり、低い菌株では 2%未満とほとんど生産しないが（図 3 菌株 E、H）、YAE51 株では約 30%であった（図 3）。今回明らかにした菌株間での新規 fengycin 様物質の生産比の相違は、今後、新規 fengycin 様物質の構造を決定した後、その生合成経路を特定する上で、重要な基礎的知見となる。



図● 新規fengycinの生産比
■新規fengycin □既知fengycin

[口頭発表リスト]

招待講演

Kenji Yokota, Function of cyclic lipopeptides derived from *Bacillus* spp. in biological control against plant diseases, The10th International Symposium of Advanced Energy Science ~Beyond the decade of Zero Emission Energy~, 2019 年 9 月 5 日, 京都大学宇治キャンパス

ポスター発表

Takatoshi Tsurumi, Takahiro Fujimaki, Yumiko Takatsuka, Tomijiro Hara, Kenji Yokota, Identification and characterization of novel antimicrobial cyclic lipopeptides derived from *Bacillus* sp., The10th International Symposium of Advanced Energy Science ~Beyond the decade of Zero Emission Energy~, 2019 年 9 月 4~5 日, 京都大学宇治キャンパス

糖アルコール類相変化蓄熱材の熱的性質に関する研究

柴原誠¹, 檜木達也²

¹ 神戸大学大学院海事科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

集光型太陽熱発電システムは、集光された太陽光を熱源とした蒸気タービン発電であり、二酸化炭素を排出しない環境調和型の発電システムである。集光型太陽熱発電システムでは、発電に必要な熱源を維持するために大型の蓄熱タンクを設置し、夜間における電力供給の安定化を図る仕組みである。高温の過熱蒸気と熱交換する蓄熱タンクの蓄熱材には主として熔融塩が使用されるが、熔融塩の下限温度の制約により中低温における熱回収が不十分であることから、余剰蒸気の熱回収には課題が残る。

近年、糖アルコール類を相変化蓄熱材として応用する研究報告が増加し、基礎的な実験から実証実験まで幅広く研究が行われている。糖アルコール類はパラフィンなどの有機物系蓄熱材や水和塩系蓄熱材に比べて潜熱量及び融点が高く、集光型太陽熱発電システムにおける中低温熱回収に適している。

糖アルコール類の熱的性質を理解することは蓄熱タンクの設計に重要であるが、未だ不明な点が多く、特に熱伝導率などの物性値に関する温度依存性が明らかにされていない。そこで本研究では、中低温域の相変化蓄熱材として糖アルコール類の相変化蓄熱材に着目し、糖アルコール類の熱的性質を明らかにすることを目的に、密度、比熱および熱伝導率の温度依存性について調べた。また、実験データに基づき、種々の温度における相変化蓄熱材の各物性値に関する相関式を作成した。

2. 測定装置および測定方法

本研究では、ゼロエミッションエネルギー研究拠点の共同利用設備である全自動レーザーフラッシュ法熱定数測定装置（アルバック理工 TC-7000 型）を使用し、糖アルコール類（D-mannitol）の固相における熱拡散率を測定した。試料は D-mannitol をハンドプレスにより直径 10mm、厚さ 3mm で製作し、各周囲温度における熱拡散率を測定した。比熱測定については、真空理工製の比熱測定装置を用いて、断熱連続法による固相から液相までの比熱測定を実施した。また、密度測定については、Micromeritics 社の AccupycII1340 を使用し、ガス置換法により固相時の密度を測定した。一方、液相においては A & D 社の電子天秤（A & D FZ-500i）および K-type シース型熱電対を用いて、次式に示すアルキメデス法により密度測定を実施した。本測定では、密度の温度依存性を調べるために、電子天秤および熱電対をデータロガーに接続し、測定データを連続的に記録した。

$$\rho_l = \frac{|m_{air} - m_l|}{V} + \rho_{air} \quad (1)$$

ここで、 ρ_l [kg/m³]、 ρ_{air} [kg/m³]、 m_{air} [kg]、 m_l [kg] および V [m³] は、それぞれ液相における D-mannitol の密度、大気密度、大気中の浮き子の質量、液中の浮き子の質量および浮き子の体積である。また、熱伝導率は、計測された比熱、密度、熱拡散率を用いた次式から算出した。

$$\lambda_s = \rho_s c_{p,s} \alpha_s \quad (2)$$

ここで、 λ_s [W/mK]、 ρ_s [kg/m³]、 $c_{p,s}$ [J/kgK] および α_s [m²/s] は、それぞれ固相の熱伝導率、密度、比熱および熱拡散率である。

3. 測定結果

図 1 は、アルキメデス法を用いた密度の測定結果である。測定範囲（440K～475K）における密度は、液温が増加するにつれ減少し、その差は約 2.3% であった。一方、固相の密度は、周囲環境温度（300K）において 1480.7 kg/m³ であった。測定結果に基づき、次式に示す密度（液相）と液温の相関式を求めた。

$$\rho_l = 1.478 \times 10^3 + 4.415 \times 10^{-1}T - 1.618 \times 10^{-4}T^2 \quad (3)$$

図2は、D-mannitol（質量：1.81g）への熱入力が0.8Wにおける比熱変化を示している。本測定は、断熱連続法による比熱測定であるため、比熱は温度上昇と共に増加し、固相から液相にかけて増加する。約440K以降における比熱のピークは、潜熱による比熱変化であるため、このピークを越えた領域が液相における比熱となる。

図3は、D-mannitol（質量：161.8mg）の熱拡散率を示す。熱拡散率は、周囲温度が増加するにつれ減少することが判明した。測定データに基づき、(4)式の相関式を求めた。また、図4は、D-mannitolの熱伝導率を示している。熱伝導率は(2)式により算出し、最小二乗法により(5)式を求めた。

$$\alpha_s = 9.511 \times 10^{-7} - 2.792 \times 10^{-9}T + 2.051 \times 10^{-12}T^2 \quad (4)$$

$$\lambda_s = 4.032 - 1.467 \times 10^{-2}T + 1.406 \times 10^{-5}T^2 \quad (5)$$

ここで、 α_s [m²/s]、 λ_s [W/mK]および T [K]は、それぞれ熱拡散率、熱伝導率および温度である。

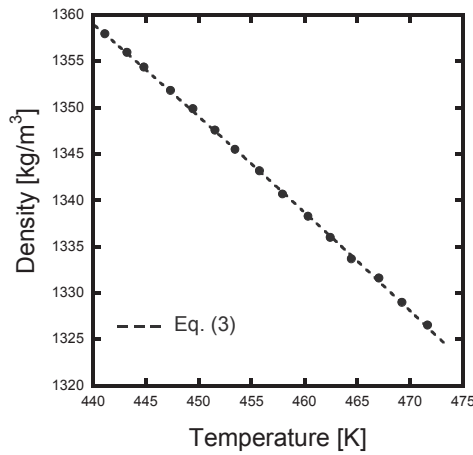


図1 密度（液相）の温度依存性

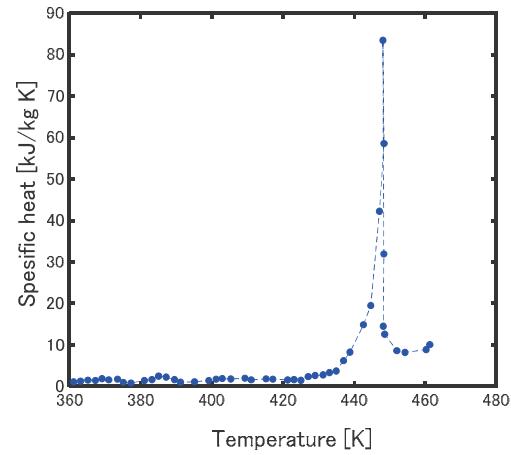


図2 断熱連続法による比熱変化

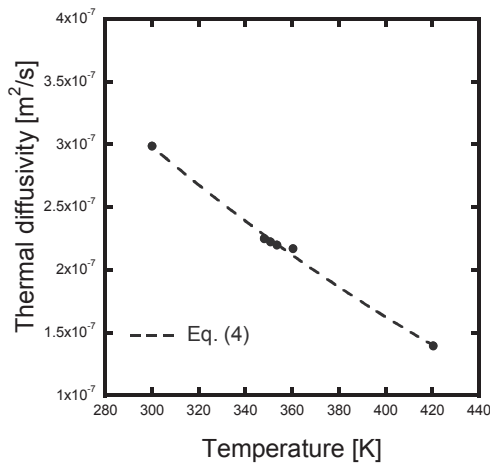


図3 熱拡散率と周囲温度の関係

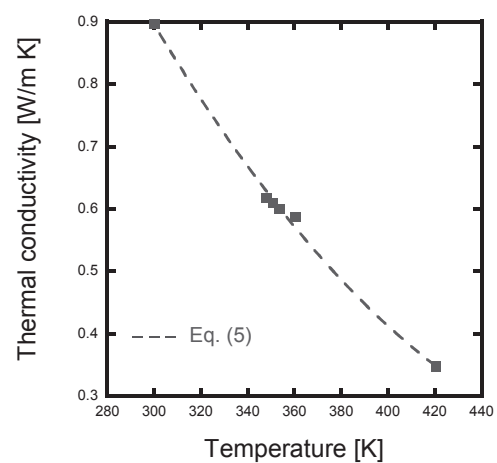


図4 熱伝導率の温度依存性

4. 結論

本研究では、中低温域の相変化蓄熱材として、糖アルコール類の相変化蓄熱材に着目し、D-mannitolの熱的性質を明らかにした。また、D-mannitolの密度、比熱、熱伝導率の温度依存性について調べ、種々の温度におけるD-mannitolの物性値に関する相関式を作成した。

〔口頭発表リスト〕

M.Shibahara, T.Hinoki, “Thermal properties of sugar alcohol phase change material”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, Sep.4-6, 2019, Kyoto University, (Poster) .

液体金属中の単一垂直円柱発熱体の自然対流熱伝達に及ぼす グリッドスペーサの影響

畑幸一¹, 劉秋生¹, 中嶋隆²

¹ 神戸大学大学院海事科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

液体金属中のワイヤスペーサ W-S、グリッドスペーサ G-S を付加した $N_x \times N_y$ 本組垂直円柱バンドル発熱体における自然対流熱伝達に及ぼす W-S、G-S の影響の正確な理解は、液体金属冷却高速炉の正常運転時及び強制循環ポンプ停止時の崩壊熱除去過程時において、炉心及び垂直円管構造を持つ熱交換器の受動安全評価や設計等に重要である。2018 年度、W-S を付加した単一垂直円柱発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式を導出した⁽¹⁾。本報は、G-S を付加した単一垂直円柱発熱体の自然対流熱伝達を記述し得ることを確かめた理論モデルを用いて、広い発熱率の範囲で自然対流熱伝達に及ぼす G-S、燃料ピンと G-S の隙間、高さ、厚さ、材質の影響を計算機実験により解明し、G-S を付加した単一垂直円柱発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式を導出する。

2. 単一垂直円柱発熱体、W-S を付加した単一垂直円柱発熱体における自然対流熱伝達

著者は、単一垂直円柱発熱体、W-S を付加した単一垂直円柱発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式⁽²⁾を先ず示す。この表示式は、理論解析結果を -2.74~20 % 以内の誤差で表示可能である。

・単一垂直円柱発熱体自然対流熱伝達表示式⁽²⁾

$$Nu_{av} = \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86(Ra_L^*)^{0.2}} \left(\frac{L}{D} \right)^{0.86} \right] Ra_{f,L}^{0.2}(1), \quad C = 0.85 \left(\frac{Pr}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr} \right)^{-0.2} \quad (2), \quad Ra_L^* = Gr_L^* Pr \quad (3), \quad Gr_L^* = \frac{g\beta q L^4}{\lambda \nu^2} \quad (4), \quad Ra_{f,L} = \frac{Gr_L^* Pr^2}{4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr} \quad (5)$$

・W-S を付加した単一垂直円柱発熱体自然対流熱伝達表示式⁽¹⁾

$$(Nu_{av})_{w-s} = C_I \times (Ra_{f,L})_{w-s}^n \times \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86(Ra_L^*)_{w-s}^{0.2}} \left(\frac{L}{D} \right)^{0.86} \right] (Ra_{f,L})_{w-s}^{0.2} \quad (6), \quad \text{where } C_I = 0.8704 \quad (7), \quad n = 0.003095 \quad (8)$$

3. 理論解析

理論解析体系 G-S を付加した単一垂直円柱発熱体の配置図を Fig. 1 に示す。発熱体直径 $D=7.6$ mm、加熱部長さ $L=200$ mm、 $L/D=26.32$ 、燃料ピンと G-S の隙間 gap (0.15~0.5 mm)、高さ h (20, 30, 50 mm)、厚さ t (0.2, 0.3, 0.5 mm)、材質 *material* (SUS304, SUS316, 断熱) において、熱流束 $q=1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^6$ W/m² の等熱流束条件で、層流自然対流理論モデルを用いて理論解析を行った⁽¹⁻⁵⁾。発熱体に接する第 1 セル巾 $(\Delta r)_{out}$ には 0.05 mm、計算格子数には (60, 53, 144) を与えた⁽¹⁻⁵⁾。

4. G-S を付加した単一垂直円柱発熱体における局所発熱体表面温度

代表例として、G-S ($d_i=8.2$ mm, $d_o=8.6$ mm, $gap=0.3$ mm, $h=30$ mm, $t=0.2$ mm and SUS316) を付加した単一垂直円柱発熱体について、熱流束 $q=2 \times 10^5, 1 \times 10^6, 2 \times 10^6$ W/m² の理論解析結果を局所発熱体表面温度の液温から上昇分 $\{(T_s)_{\theta,z}\}_{g-s} - T_L$ と加熱長さ z の面上に q 、加熱部周角度 θ をパラメータとして Fig. 2 に示す。G-S を付加しない単一垂直円柱発熱体の理論解析結果も比較の為に●付黒実線で示す。 q を固定すると、 $\theta=3^\circ$ ($i_x=1$) の局所発熱体表面温度は、 z が長く成る程大きく成り、上昇割合は加熱開始点から 30 mm までは急峻であるがそれ以後は緩やかである。この表面温度分布は、G-S を付加しない分布とほぼ一致している。 z が 75mm に至ると発熱体表面近傍に G-S が現れる為に突如急上昇し始め(狭隘流路による熱伝達)、 $z=80$ mm で最大値を取り減少し $z=110$ mm までほぼ一定値と成り、その後 z が長く成る程緩やかに大きく成る。G-S を通過後の表面温度分布は、G-S を付加しないものと比較すると G-S に依る浮力駆動流れの乱れにより多少小さく成る。 θ が大きく成ると、表面温度分布には角度依存性の傾向は無くほぼ一致している。G-S 近傍で再び急上昇する温度巾は、 q が大きく成る程大きい。 $q=1 \times 10^6$ W/m² の理論解析結果で $z=25, 100, 195$ mm の $r-\theta$ 面の液温コンター図を Fig. 3 に示す。垂直円柱発熱体周りの液温は、発熱体から離れる程低く、 z が長く成る程高く成る事が観察される。

5. G-S を付加した単一垂直円柱発熱体における平均ヌッセルト数 $(Nu_{av})_{g-s}$

G-S ($d_i=8.2$ mm, $d_o=8.6$ mm, $gap=0.3$ mm, $h=30$ mm, $t=0.2$ mm and SUS316) を付加した単一垂直円柱発熱体について、修正レーリー数 $(Ra_{f,L})_{g-s} = [(Gr_L^*)_{g-s} Pr^2 / (4 + 9Pr^{1/2} + 10Pr)] = 3.06 \times 10^4 \sim 3.13 \times 10^7$ ($q=1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^6$ W/m²) で理論解析を行い、 $(Nu_{av})_{g-s}$ を $(Ra_{f,L})_{g-s}$ に対して Fig. 4 の面上に×印で示す。G-S を付加しない単一

垂直円柱発熱体の理論解析結果 Nu_{av} を○印、(1)式から求まる値を○付赤破線で示す。G-S を付加した理論解析結果 $(Nu_{av})_{g-s}$ は、G-S を付加しない単一垂直円柱発熱体表示式(1)式から求まる値より大凡 7.23% 低く、理論解析結果○印とほぼ一致している。G-S を付加した単一垂直円柱発熱体の理論解析結果は次式で表示出来る。

$$(Nu_{av})_{g-s} = C_f \times \left[\frac{1}{0.8} + \frac{C}{0.86 \left\{ (Ra_L^*)_{g-s} \right\}^{0.2}} \left(\frac{L}{D} \right)^{0.86} \right] (Ra_{f,L})_{g-s}^{0.2} \quad (9), \text{ where } C_f = 0.9277 \quad (10)$$

この表示式(9)は、G-S を付加した単一垂直円柱発熱体の理論解析結果 $(Nu_{av})_{g-s}$ を広い範囲の $(Ra_{f,L})_{g-s} = 3.06 \times 10^4 \sim 3.13 \times 10^7$ において、-4.41~2.18% 以内の誤差で表示する。

6. $(Nu_{av})_{g-s}$ に及ぼす G-S の $gap, h, t, material$ の影響

G-S を付加した単一垂直円柱発熱体について、 $q = 1 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ の等熱流束条件で、G-S の gap (0.15~0.5 mm)、 h (20, 30, 50 mm)、 t (0.2, 0.3, 0.5 mm)、 $material$ (SUS304, SUS316, 断熱) において理論解析を行った。Figs. 5~8 に示す様に、G-S を付加した単一垂直円柱発熱体の理論解析結果 $(Nu_{av})_{g-s}$ は、G-S を付加しない単一垂直円柱発熱体の理論解析結果 Nu_{av} よりも 0.17~42.38% 小さい。

7. G-S の偏心の影響

1 つ計算格子中 2 つの物性、固体でカットされた流体セルについて解析するカットセル法のプログラム開発中。

8. バンドル発熱体に及ぼすスペーサの影響

次年度プログラム開発する予定。

9. 結言

G-S を付加した単一垂直円柱発熱体、 $D=7.6 \text{ mm}$ 、 $L=200 \text{ mm}$ 、 $L/D=26.32$ で、 gap (0.15~0.5 mm)、 h (20, 30, 50 mm)、 t (0.2, 0.3, 0.5 mm)、 $material$ (SUS304, SUS316, 断熱) において、 $q = 1 \times 10^4 \sim 7 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ の等熱流束条件で、層流自然対流理論モデル(1-5)を用いて理論解析を行い、G-S を付加した単一垂直円柱発熱体の一般的自然対流熱伝達表示式(9)を導出した。

参考文献

[1] Hata, K., et al., *Nuclear Engineering and Design*, **341**, pp. 73-90, 2019. [2] Hata, K., et al., *Mechanical Engineering Journal*, **1**, (1), pp. 1-12, 2014. [3] Hata, K., et al., *Mechanical Engineering Journal*, **3**, (3), pp. 1-16, 2016. [4] Hata, K., et al., *Journal of Heat Transfer*, **139**, pp. 032502-1-11, 2017. [5] Hata, K., et al., *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*, **5**, pp. 021002-1-15, 2019.

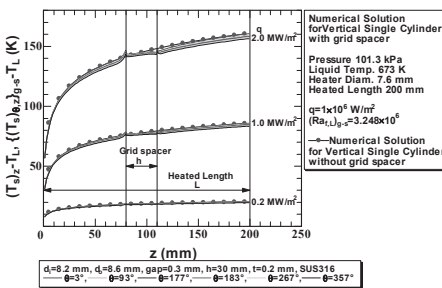


Fig. 2 $\{(T_s)_{\theta z}\}_{g-s} - T_L$ vs. z with $\theta = 3^\circ \sim 367^\circ$ at $q = 0.2, 1$ and 2 MW/m^2 .

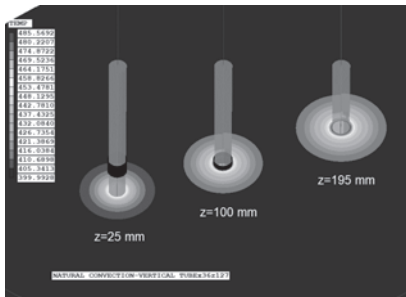


Fig. 3 Contour of liquid temperature of the r - θ plane on $z=25, 100$ and 195 mm at $q = 1 \times 10^6 \text{ W/m}^2$.

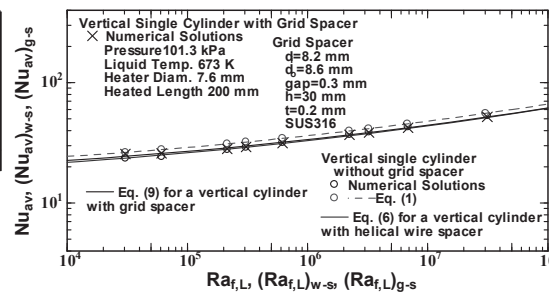


Fig. 4 $(Nu_{av})_{g-s}$ for a vertical single cylinder with grid spacer and Eq. (9), and Nu_{av} for authors' correlation, Eq. (1).

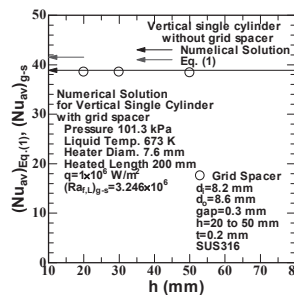


Fig. 6 $(Nu_{av})_{g-s}$ vs. h at $(Ra_{f,L})_{g-s} = 3.246 \times 10^6$.

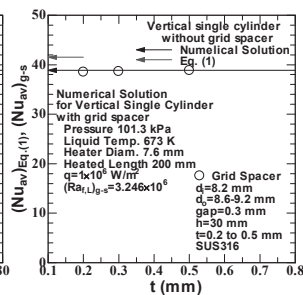


Fig. 7 $(Nu_{av})_{g-s}$ vs. t at $(Ra_{f,L})_{g-s} = 3.246 \times 10^6$.

Fig. 1 Schematic diagram of a test vessel with a heated cylinder with grid spacer.

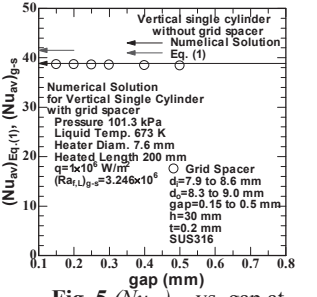


Fig. 5 $(Nu_{av})_{g-s}$ vs. gap at $(Ra_{f,L})_{g-s} = 3.246 \times 10^6$.

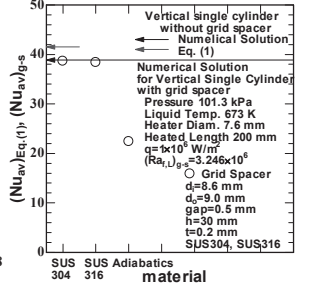


Fig. 8 $(Nu_{av})_{g-s}$ vs. $material$ at $(Ra_{f,L})_{g-s} = 3.246 \times 10^6$.

磁力線情報を基にした高速カメラデータの解析

西野信博¹, 永戸亜間¹, 鈴木琢斗¹, 岡田浩之², 川染勇人³

¹ 広島大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 香川高等専門学校情報工学科

1. 緒論

周辺プラズマ揺動は磁場閉じ込めプラズマの閉じ込め性能に大きく影響している。この揺動の計測には静電プローブ、磁気プローブ、マイクロ波反射計などがある。報告者は高速カメラを用いて揺動計測をヘリオトロン J において 10 年以上続けている。しかし、高速カメラで得られるデータは 2 次元データであり、実際の揺動は 3 次元構造である。そこで、本研究では多くの揺動が磁力線に沿った長い構造をしていることを利用し、高速カメラの画像中の揺動と磁力線の投影図と比較することにより、揺動の 3 次元位置情報を得ることを目的とした。

2. Heliotron J 装置と高速カメラについて

高速カメラ (SA-5、フォトロン製) は、Heliotron J の #10.5 ポートに取り付けている (図 1 参照)。高速カメラは磁場に極めて弱いイメージファイバー (4×4mm) を使用して、コイルから離している。対象とするプラズマは High Intense Gas Puff 実験 (HIGP) を行った放電とした。その理由は、トロイダル電流が比較的小さく、ガスパフの最中は明るいプラズマで揺動観測が容易だからである。撮影スピードは 100,000FPS、解像度は 256×224pixel であった。

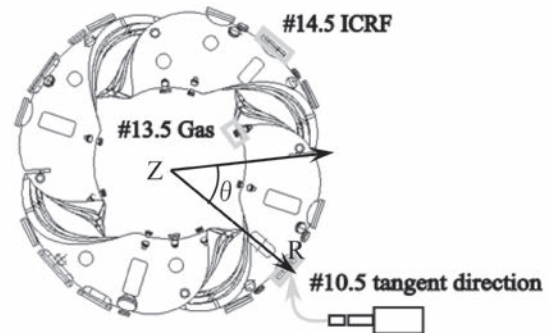


図 1. Heliotron J の平面図

高速カメラは #10.5 ポートから撮影

3. 方法と結果

揺動の 3 次元情報を得るために、高速カメラの画像に真空磁場の磁力線の投影図を重ね、目視で揺動に一致する磁力線を探し、時間ごとに HIGP が行われている #13.5 ポートでの位置と ICRF アンテナが設置されている #14.5 の位置を記録した。

最初にカメラのレンズ位置を確認するために、ECH 放電初期のプラズマと磁気軸を比較した。図 2 は、放電初期の Heliotron J プラズマの画像を示す。図 3 は図 2 の画像に磁気軸の投影図を重ねた図で、プラズマの領域と磁気軸の投影図が良く一致することがわかる。

高速カメラのレンズは接線方向に向いており、図 1 の座標での位置は

$(R, \theta, z) = (1.78\text{m}, -3^\circ, -0.07\text{m})$ で視線のトロイダル方向の向きと仰角はそれぞれ $(137.5^\circ, 3.5^\circ)$ となっている。位置精度は $\pm 5\text{mm}$ 、角度で ± 0.1 度であった。

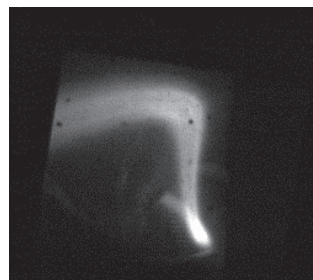


図 2. 放電初期の画像

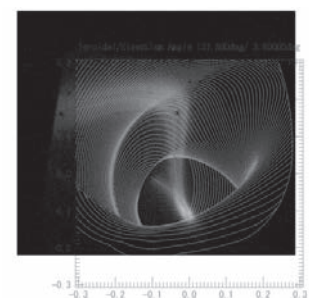


図 3. 放電初期の画像に磁気軸の投影図を重ねた図

磁力線の計算には NAKASUGA コードを使用した。この計算コードはコイルに流れる電流を入力することで、ADAMS 法によって磁力線を追跡している。磁力線追跡の初期位置は#13.5 と #14.5 の磁気面上の点をとった。磁気面は半径が約 20cm なので径方向に 20 等分し、それぞれ一番上の X ポイントから 1cm 毎に点を取った。

図 4 に HIGP 中の高速カメラの原画像を示す。ガスパフは #13.5 にあり、

その付近でプラズマが強く光っている。図 5 は、揺動の高周波成分を強調するため、図 4 の画像を時間的な High-Pass filter を通した画像である。フィラメント状の揺動がある事が分かる。

図 6,7 は解析結果の一例である。それぞれ、揺動の位置を #13.5 セクションの磁気面上にプロットしたものである。揺動がポロイダル方向に移動する様子が分かる。また、時間帯により、回転方向を変えていることも分かった。

今後、揺動の挙動を閉じ込め特性との関連性を考慮するうえで、大きなステップと言える。

4. 結論

高速カメラで観測したフィラメント状揺動の 3 次元での位置を磁力線情報に基づいて確認することができた。本手法を応用することにより、カメラ画像の解析をさらに勧めることができると思われる。

5. 今後の課題

使用した磁力線の計算には真空磁場を用いたが、トロイダル電流の大きな放電では磁気軸を含む磁気面全体が影響するため、トロイダル電流効果を含めた計算を別途する必要がある。理想的には、自由境界 VMEC や HINT コードを使った平衡計算であるが、簡便な方法としては、磁気軸にトロイダル電流を流す方法であり、今後行いたい。

6. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表]

N.Nishino, *et. al.* Nuclear Materials and Energy **20** (2019) 100678

[口頭発表]

永戸亜間, 他, プラズマ核融合学会第 36 回年回、ヘリオトロン J における高速カメラを用いた周辺揺動の追跡、ポスター

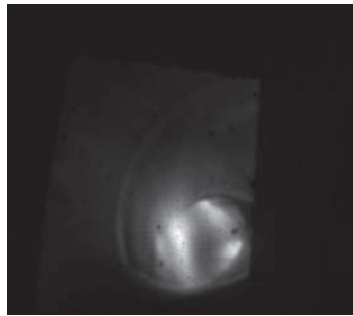


図 4. 高速カメラの元画像

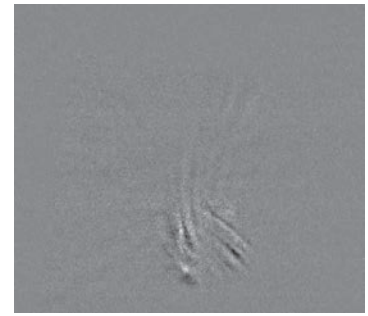


図 5. High-Pass filter 処理後

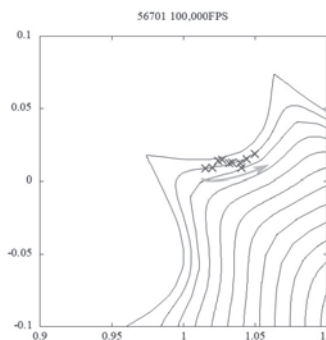


図 6. #56701 の t=236.07~236.25ms の間の揺動の位置

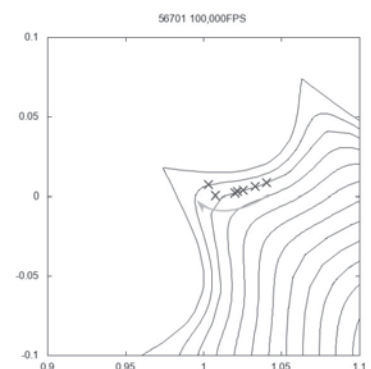


図 7. #56701 の t=242.33~242.45ms の間の揺動の位置面

レーザーパルスの最適制御による 光化学反応の高効率化

大槻幸義¹, 中嶋隆²

¹ 東北大学大学院理学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 序

光化学反応の高効率化において「分子の向き」の制御は重要なステップである[1]。ゼロエミッションに向けた基盤技術としての確立を目指し、2019年度も昨年度に引き続きレーザーパルスを用いた分子の向き（以下、分子整列とよぶ）の制御に関して共同研究を進めた。昨年度は、 C_{2v} 対称性を持つ非対称コマ分子として SO_2 に着目し、最適シミュレーションから実験で実現しやすい最適モデルパルス列を導いた。その結果、長年議論されてきた偏光条件に対して、互いに直交する直線偏光パルス列が3D整列に有利であることを明らかにできた[2]。更に、 C_{2v} 対称性を持つ分子は、回転運動を特徴づける慣性主軸系と相互作用を特徴づける分極率主軸系が一致するため、回転励起と整列度合いとを合わせて制御機構を説明できた。本年度は、 C_{2v} 対称性を持たない一般の非対称コマ分子として、図1に示すL-アラニンを取り上げ、3D整列に最適な制御機構をシミュレーションで解析した。なお、アラニンはキラル分子であり、最終的にはキラル選択的な3D配向制御を目指す予定である。

最適化シミュレーション法は分子ハミルトニアンのみに基づく第一原理シミュレーションであり、目的を最大確率で実現するパルスを設計する。しかし、しばしば計算量の多さが問題となるため、簡便な制御シミュレーション法の開発が求められてきた。そこで本共同研究では、線形相互作用下での局所制御法を拡張することで、分極相互作用などの非線形相互作用を扱うことを目指した[3]。局所制御法を用いると、最適制御の半定量的または定性的な機構解析にも有効である。更に、局所制御パルスを初期パルスとすることで、最適化シミュレーション法の計算時間の大幅な短縮化も期待できる。

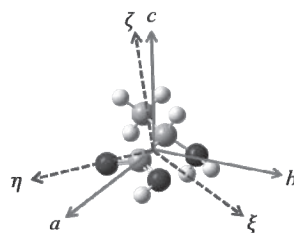


図1 L-アラニンの最適化構造と慣性主軸(abc-軸)と分極率主軸($\xi\eta\zeta$ -軸)

2. 非線形局所最適制御法の開発 [3]

説明を具体的にするために非共鳴レーザーパルスと相互作用する剛体分子を考え、相互作用に関してはサイクル平均を仮定する。回転ダイナミクスを表す密度演算子を $\rho(t)$ とすれば、運動方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H(t), \rho(t)] = [H_0 - \frac{1}{4} \alpha [\varepsilon(t)]^2, \rho(t)] \quad (1)$$

と表される。 H_0 は自由回転のハミルトニアン、 α は分極率であり回転角演算子の関数である。 $\varepsilon(t)$ はレーザーパルスの包絡線関数であり、ここでは簡単のために直線偏光を仮定した。

制御目的を表すターゲット演算子を W とする。最適制御法は、 W の期待値を目的時刻 t_f で最大にするパルス进行を設計し、かつ最適なダイナミクスをシミュレーションする。電場エネルギーの抑制を表すペナルティ項を導入すれば、最大化すべき汎関数（目的汎関数）は

$$F[\varepsilon^2(t)] = \text{Tr}\{W\rho(t_f)\} - \int_0^{t_f} dt \frac{[\varepsilon^2(t)]^4}{2\hbar A(t)} = \int_0^{t_f} dt \left\{ \frac{d}{dt} \text{Tr}\{W\rho(t)\} - \frac{[\varepsilon^2(t)]^4}{2\hbar A(t)} \right\} + \text{Tr}\{W\rho(0)\} \quad (2)$$

とできる。ここに、正の関数 $A(t)$ はペナルティの重みを与える関数であり入力パラメータである。(2)式に変分法を適用し、最大化条件を数値的に解くのが最適制御シミュレーション法であり、分子3D整

列制御への適用例を次セクションで示す。

一方、局所制御法では (2) 式の最右辺の積分の被積分関数に着目する。制御は被積分関数の時間依存性 (制御経路) で決められていることが分かる。すなわち、制御に意味のある経路を仮定することで新たな制御法が導かれると期待できる。例えば、制御経路が常にゼロである場合を考える。これはペナルティが目的期待値の増加量に等しいことを表しており、物理的に意味のある経路と考えられる。実際、この条件から

$$\varepsilon^2(t) = \begin{cases} -A(t) \operatorname{Im} \operatorname{Tr}\{W\alpha\rho(t)\} & \geq 0 \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (3)$$

なる新たな制御パルスが導かれ、有効性を数値的に示すことができた[3]。

3. 結果：L-アラニン分子の3次元整列制御

電子状態計算 (Hartree-Fock 計算, 6-31G**) により L-アラニンの最適構造を決定した。更に、この最適構造を仮定して、CCSD(T)+cc-pVDZ 基底関数を使い分極率を計算した。図1に最適構造と慣性主軸 (abc -軸) と分極率主軸 ($\xi\eta\zeta$ -軸) を示す。なお、分極率の主軸成分は $\alpha_{\xi\xi}=47.6$ au, $\alpha_{\eta\eta}=44.6$ au, $\alpha_{\zeta\zeta}=35.3$ au と求められた。便宜上、以下では回転周期 $T_{\text{rot}}=1/2(B+C)=91$ ps を単位に時間を測る。

レーザーパルスの偏光ベクトルは空間固定 XY 平面上にあると仮定する。最適制御シミュレーションに当たって、陽に制御すべき分子軸や制御時間は自明ではない。そこで分極率成分の値が大きな・小さな2つの主軸 (ξ, η), (η, ζ), 制御時間としては 1.0, 1.5, 2.0 (T_{rot} 単位) を試みた。その結果、十分に低い回転温度において、整列度合いはターゲット分子軸に対する依存性は大きくないが、十分な制御達成度の実現には 2.0 T_{rot} 程度の時間が必要であることが分かった。

図2に最適制御シミュレーションの結果を示す。最適パルスは互いに直交する直線偏光パルスであることが分かる。 SO_2 分子 (C_{2v} 対称性) に対する我々の以前の報告と合わせて考えると、多くの非対称コマ分子において最適な 3D 整列制御パルスは直線偏光パルス列であることが期待できる。また、整列度合いは主にパルスフルエンスに依存し、形状の詳細には殆ど依存しないことも分かる。この結果は 3D 整列制御の実現において極めて有用である。すなわち、レーザーパルスの精密な整形は不要であり、強度比と遅延時間の2つのパラメータを調整すれば高い 3D 整列度合いが実現できる。

このように最適制御シミュレーションの知見から、最適な 3D 整列パルスは互いに直交する直線偏光パルスでよく近似できることが予想される。しかし、非対称コマ分子のダイナミクスの複雑さから、ここまで単純化しても総当たりで探索することは困難である。更に、異なった温度ごとにパルスタイミングを決めることは計算量的にほぼ不可能である。そこで我々は、ランダムに選んだサンプルに対してだけ計算を行い、それを訓練データとして畳み込みニューラルネットワーク (機械学習の一種) を適用すれば制御達成度のランドスケープ図を得ることができることを明らかにした[4]。

4. 参考文献

- [1] Y. Ohtsuki et al., Chap. 4, pp. 65-79 in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science XIV*, edited by K. Yamanouchi et al. (2018) およびそこでの参考文献.
- [2] M. Yoshida, N. Takemoto, and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **98**, 053434 (8 pages) (2018).
- [3] Y. Ohtsuki and T. Namba, *J. Chem. Phys.* **151**, 164107 (2019).
- [4] T. Namba and Y. Ohtsuki, *to be submitted*.

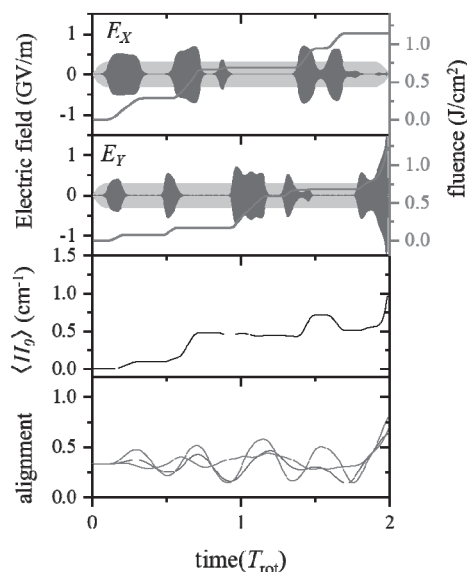


図2 上から最適パルスの X, Y 電場成分, 回転エネルギー期待値, 3つの分極主軸と空間固定軸の間の方向余弦の2乗期待値

Effect of the orientation of poly(lactic acid)/zinc oxide electrospun fibers on the antimicrobial properties

Tongsai Jamnongkan¹, Tomijiro Hara² and Yumiko Takatsuka²

¹ Department of Fundamental Science and Physical Education, Faculty of Science at Sriracha, Kasetsart University, Thailand

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Japan

Recently, renewed interests have been growing in nanofibers due to their unique physical, chemical properties, high volume-to-area and small pore size when compared to flat films [1]. It is well known that the nanofibers can be produced using several techniques including melt blowing, flash spinning and melt spinning. Among these, electrospinning has received a lot of attention in recent years because it is an effective method for the production of polymeric nanofibers. In addition, this technique has attracted interest over the last decade due to potential application, low cost and high production rate, for nanofibers in such areas as reinforced components in nanocomposites.

In order to use as biomedical applications, human safety concerns are of paramount importance. Poly (lactic acid) (PLA) is one of biopolymers have attracted attraction from several researchers due to it is a very versatile compostable polymer derived from natural source, high modulus and high optical transparency [2]. With regarding to expect the PLA shows antimicrobial properties. Recently, it was found that the several numerous researchers have indicated that the use of inorganic materials for retarded the antimicrobial growth in polymers. Among the metallic or metal oxide nanofillers, ZnO nanoparticles are interesting since they possess a large surface area. Therefore, ZnO nanoparticles was selected to composited with PLA. Due to its exhibit antibacterial property, low cost and low toxicity to human when compared with other metal oxide particles [3].

Therefore, in this study, we intent to fabricate the orientate nanofiber mats of biocomposite PLA with ZnO nanoparticles, by using the electrospinning techniques. The morphology surface and chemical structure of electrospun fibers were studied by SEM and FTIR, respectively. It was found that the PLA did not have any chemical reaction with ZnO nanoparticles. We found that the all the composition of biocomposite can produced the uniformly smooth of nanofiber mats. The average fiber diameter exhibited in the range of 120 – 250 nm, depending on the process parameters, i.e. voltage and tip-collector distance. Besides, we also investigated the photocatalytic activity of nanofiber mats for the degradation of methylene blue dye under room-light at the ambient condition and the results shows it is a good photocatalytic materials, and it depend on the contact time between nanofiber mats and aqueous methylene blue solution (See Fig. 1). Finally, the biocomposite fiber mats of PLA/ZnO, at various concentration, exhibited good antibacterial both in Gram positive and Gram Negative, see in Fig. 2. From these results, we suggest these the orientation biocomposite fibers mats can be used as a potential material in the production of wound dressing.

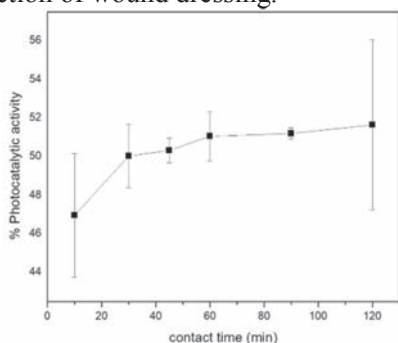


Fig 1. Photocatalytic activity of PLA containing ZnO nanoparticles.

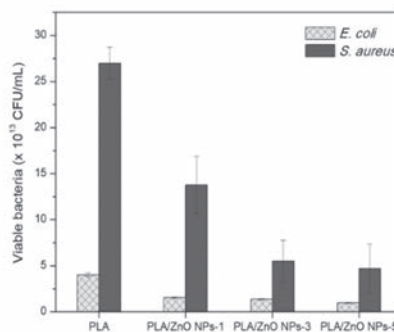


Fig 2. Effect of ZnO concentration on the viable bacteria cell.

Reference:

1. Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna: *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003), p. 2223.
2. N. Herrera, A. Mathew, and K. Oksman: *Compos. Sci. Technol.* 106 (2015), 149-155.
3. T. Jamnongkan, S.K. Sukumaran, M. Sugimoto, T. Hara, Y. Takatsuka, and K. Koyama: *J. Polym. Eng.* 35 (2015), 575-586.

Lists of papers and oral presentations

1. A. Khankhuan, W. Kuratsameethong, N. Waiyakoon, M. Sukwilai, C. Kongmueang, B. Damrongsak, H. Tomijiro, Y. Takatsuka and T. Jamnongkan. “Effect of the orientation of poly(lactic acid)/zinc oxide electrospun fibers on the antimicrobial properties” presented at The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 4-6 September 2019, Kyoto, Japan.

2. Nitchakan Waiyakoon, Monthakan Sukwilai, Chalita Kongmueang, Budsarin Damrongsak, Tomijiro Hara and Tongsai Jamnongkan. “Poly(lactic acid)-nanofiber hybrid fiber mats for improved mechanical and antibacterial performance” presented at The 2nd International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University, 17-20 December 2019, Yonezawa, Japan.

3. Aksaraphak Yosta, Budsakorn Thanesthakul, Tomijiro Hara, Masataka Sugimoto, Rattanaphol Mongkholrattanasit and Tongsai Jamnongkan. Effect of ZnO nanoparticles on the physical and antibacterial properties of PLA/PBS biocomposite films. *Fibers & Textile in Eastern Europe*, 2019, Submitted.

NMR を利用した機能性 RNA およびペプチドの開発

熊谷紀志¹, 関川湧斗¹, 鈴木拓也¹, 神庭圭介², 万里²,

永田佳代子³, 高折晃史³, 片平正人², 永田崇², 坂本泰一¹

¹千葉工業大学先進工学部,

²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学大学院医学研究科

1. 背景

近年、機能性の人工 RNA や人工ペプチドを用いてタンパク質や RNA などの生体高分子の働きを抑制したり、制御したりする試みが注目されている。人工 RNA や人工ペプチドによって生体高分子の働きを制御できれば、植物や菌を改変することが可能になる。この技術は、ゲノムの遺伝子改変とは異なり、遺伝しない安全な技術である。そこで本研究では、ゼロエミッションエネルギーの達成を目標とした植物や微生物の改変を視野に入れ、生体高分子の働きを制御する人工 RNA や人工ペプチドを開発することを目的としている。

今回、人工 RNA によるタンパク質の機能制御のモデルケースとして、HIV-1 の Virion infectivity factor (Vif) タンパク質を含む複合体の働きを抑制する人工 RNA を開発することとした。Vif は、CBFβ, ELOB, ELOC および CUL5 とよばれるタンパク質と複合体 (Vif complex) を形成し、宿主タンパク質である APOBEC3G (A3G) をポリユビキチン化することが知られている。A3G は、シチジン脱アミノ化活性をもつ抗ウイルスタンパク質である。逆転写反応によって HIV-1 のゲノム RNA から一本鎖 DNA (マイナス鎖 DNA) が生成されると、A3G は DNA の dC を dU に変換する。その結果、プラス鎖 DNA に G から A への変異が導入され、アミノ酸の変異や停止コドンの出現により新たなウイルスの複製が抑制される。従って、Vif complex の働きを阻害することができれば、ポリユビキチン化による A3G の分解を抑制することが期待される。

本研究では、Vif complex の働きを制御する人工 RNA を開発し、その制御機構について原子座標レベルで明らかにすることを目的とした。人工 RNA による Vif complex の認識メカニズムを解明することによって、人工 RNA を設計するための分子基盤を確立できると考えている。

2. 方法

人工 RNA を取得するための SELEX 実験では、はじめに His タグ付き Vif complex を調製した。その調製では、大腸菌を用いた大量発現系を用い、数段階のカラムクロマトグラフィーによって精製した。次に 40 残基のランダムな配列を含む template DNA を合成し、T7 RNA ポリメラーゼを用いた *in vitro* 転写反応により RNA プールを調製した。転写反応の際、天然型の RNA、また C および U のリボースの 2' 位を F 化した RNA を調製した。さらに His タグ付き Vif complex を Ni²⁺ または Co²⁺ ビーズに固定化し、ビーズと RNA プールを混ぜた後に固相と液相を分離することによって、Vif complex に結合する RNA 分子を選別した。その後、RT-PCR によって選別した RNA から template DNA を再生した。この一連の操作を 8 回

行った後、次世代シーケンサー MiniSeq (Illumina 社) を用いて、濃縮した RNA 配列を解析した。

得られた人工 RNA と Vif complex の相互作用について、Biacore X (GE Healthcare 社) を用いて解析

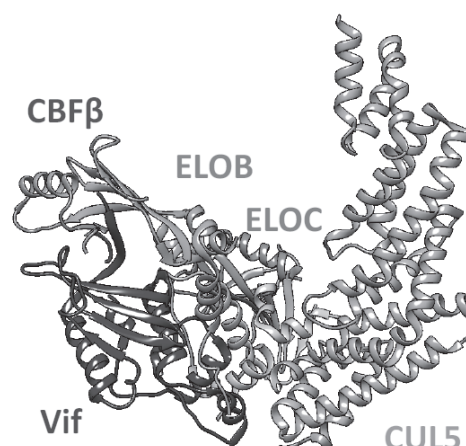


図1 RNA アプタマーの標的とした Vif-CBFβ-ELOB-ELOC-CUL5 複合体

した。Sensor Chip SA にビオチン化した polydT を固定化し、さらに polyA を付加した人工 RNA を固定化した。この人工 RNA を固定化した Sensor Chip に Vif complex を流すことにより、結合速度定数および解離速度定数を解析し、解離定数を算出した。

3. 結果および考察

天然型 RNA プールを用いた SELEX 実験の過程を次世代シーケンサーで解析したところ、8 ラウンドの選別により、Vif complex に結合する人工 RNA が濃縮されたことが明らかとなった。これらの人工 RNA と Vif complex との親和性を Biacore を用いて解析したところ、最も濃縮された RNA (VN1) の解離定数は約 50 nM であった。その他の人工 RNA についても Vif complex との親和性を調べたところ、最も高い親和性をもつ RNA (VN39) の解離定数は約 10 nM であることが明らかとなった (図 2)。一方、C と U を F 化した RNA プールを用いた SELEX 実験からは、2 種類の人工 RNA (VF1 および VF2) を取得することができた。VF1 と VF2 の解離定数を調べたところ、それぞれ約 4 nM と約 25 nM であることが明らかとなった。また、これらの人工 RNA の二次構造を予測したところ、VN1 の二次構造は異なったが、VN39, VF1 および VF2 は共通する特徴的なヘアピン構造をもち、さらにそのループ部分に共通する配列があることが明らかとなった。

人工 RNA をタンパク質の機能制御に応用する際に、人工 RNA の最適化は必要である。そこで、87 残基の VN39 および VF1 について、共通配列を保存する形で短鎖化を試みた (図 3)。その結果、VN39 および VF1 は、それぞれ 33 残基と 29 残基に短鎖化しても Vif complex との親和性を保持することを明らかにした。人工 RNA の短鎖化に成功したので、今後、これらの人工 RNA が Vif complex の機能を制御することを確認する。さらに、NMR を用いて立体構造解析を行い、人工 RNA が Vif complex の機能を制御するメカニズムを明らかにする計画である。

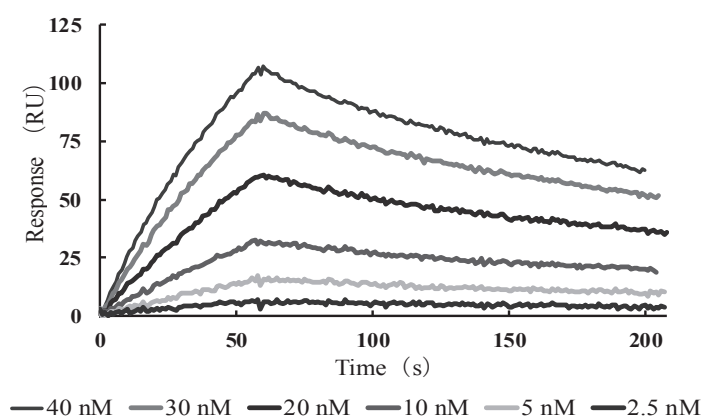


図 2 Biacore による解離定数の測定

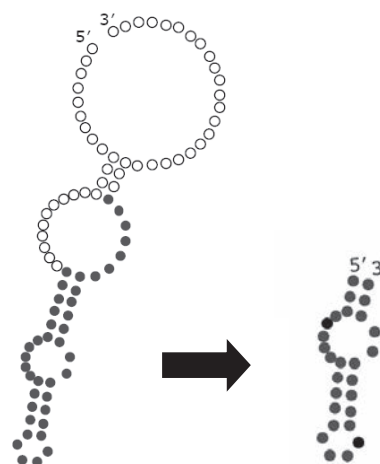


図 3 人工 RNA の二次構造と短鎖化

4. 口頭発表リスト

- 1) 関川湧斗, 横山達摩, 河村伶美, 神庭圭介, 万里, 永田佳代子, 高折晃史, 片平正人, 永田崇, 坂本泰一, Vif - CBF β - CUL5 - ELOB - ELOC 複合体と 2'F 修飾 aptamer の相互作用解析, 第 42 回日本分子生物学会年会, 2019 年 12 月, 福岡, ポスター
- 2) 熊谷紀志, 鈴木拓也, 関川湧斗, 神庭圭介, 万里, 永田佳代子, 高折晃史, 片平正人, 永田崇, 坂本泰一, Vif - CBF β - CUL5 - ELOB - ELOC 複合体に結合するアプタマーの解析, 第 42 回日本分子生物学会年会, 2019 年 12 月, 福岡, ポスター

中赤外自由電子レーザーからの超短パルス列によって 実現されるプルシアンブルーおよび類似化合物における 架橋シアノ基の高次振動励起状態の形成

北浦守¹, 全炳俊², 石崎学¹, 大西彰正¹

¹ 山形大学理学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

遷移金属フェロシアン錯体(プルシアンブルー: PB)は遷移金属イオンがシアノ基で架橋されたジャングリングムの格子構造を持つ[1]。この物質は温度や圧力、光などの外場の変化によってスピントロニクスオーバー現象を示す[2]。これまでの研究では可視光によって遷移金属イオンの吸収帯を励起して電子状態変化や構造変化が調べられている[3]。一方、遷移金属イオンを架橋するシアノ基の伸縮振動による吸収は中赤外領域の 2080cm^{-1} 付近に現れるので、高強度の中赤外光でシアノ基が関わる特定の振動モードを励起すれば、遷移金属イオンに対する配位子場を直接変化させることができる。その結果、電子状態を動的に制御することによりスピントロニクスオーバー現象などの物性制御が行える可能性がある。そこで、シアノ基の伸縮振動モードを自由電子レーザーからの中赤外光を用いて励起して高次振動励起状態が形成されるときに、①3価鉄の基底状態が低スピン状態から低スピン状態へと転移する臨界次数を理論的に探ること、②高次振動励起状態が形成されるかどうかをアンチストークスラマン散乱から実験的に探ること、を目的として研究を行った。PB では、シアノ基の伸縮振動モードは赤外活性のみならずラマン活性でもあるので、本研究ではラマン散乱の測定を採用した。

2. 理論計算

高次振動励起状態が形成される場合、3価鉄を取り巻く配位子であるシアノ基が大きく変位すると予想される。変位量が変わると3価鉄-シアノ基の距離が変わるとみなせば、配位子場強度が低下するので、3価鉄の基底状態は低スピン状態の $(t_{2g})^5$ 配置から高スピン状態の $(t_{2g})^3(e_g)^2$ 配置へと移り変わるはずである。そこで、3価鉄とシアノ基からなる $\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6$ クラスタを構築して3価鉄の基底状態を、多重項計算を行って調べた。多重項計算には非相対論第一原理配置間相互作用法(非相対論 DV-ME 法[4])プログラムを利用した。計算結果の一例を図1に示す。高次振動励起状態が形成されると、3価鉄の高スピン配置と低スピン配置の基底状態がクロスオーバーする。その臨界点は2次と3次の振動励起状態の間に位置する。つまり、3次の振動励起状態が形成されるときに、スピン転移が観測されると予想される。そこで、本研究では、自由電子レーザーからの中赤外光パルスを使ってシアノ基の3次の振動励起状態が形成できるかどうかを調べることにした。

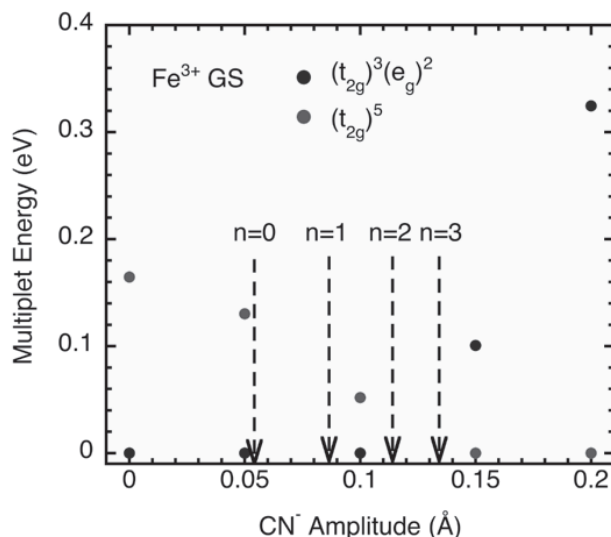


図 1: PB 膜中シアノ基の振動変位と 3 価鉄基底状態の多重項エネルギーの関係。

3. 実験

PB 膜はスピンコートによってホウ珪酸ガラス基板とフッ化リチウム基板に成膜した。約 650 nm に現れる電荷移動(IVCT)吸収帯の光学密度から

見積もられる PB 膜の膜厚は約 200nm であった。作製法から想定される PB の組成は $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot 0.35\text{Na}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ である。実験前には PB 膜を 100°C で乾燥させて吸着水を除去した。PB 膜をコートした基板をクライオスタットに取り付けて真空排気した後で 10K まで冷却した。実験では、自由電子レーザーからの中赤外光パルスポンプ光として、キセノンフラッシュランプからの可視光パルスをプローブ光として用いた。FEL-MIR 光のパルスエネルギーは約 10mJ であった。PB 膜を透過したプローブ光を光電子増倍管で検知してデジタルオシロスコープに取り込み、その信号出力を平均して中赤外光の照射によるスペクトル変化を得た。ラマン散乱の実験では、YAG レーザーシステムからの 532nm 光をプローブ光として用いた。散乱光はノッチフィルタを通して分光器の入り口スリットに導き分光して光電子増倍管で検知した。

4. 結果と考察

昨年の研究では、中赤外光パルス励起によって IVCT 吸収帯が著しく変化することを見出した。この吸収帯の変化がシアノ基の高次振動励起状態の形成と関係するかどうかを調べるために、基板を変えて PB 膜の IVCT 吸収帯の変化を調べた。これは、中赤外光パルスの照射による PB 膜の温度上昇が基板の熱伝導率によって左右される可能性があるためである。基板に用いたフッ化リチウムとホウ珪酸ガラスでは熱伝導率が 4 倍程度異なる。昨年度の研究では、ホウ珪酸ガラス上に成膜した PB 膜で IVCT 吸収帯に変化が見られた。一方、フッ化リチウム上に成膜した PB 膜では IVCT 吸収帯に変化は見られなかった。このことから IVCT 吸収帯に見られた変化は高次振動励起状態の形成にともなうものではなく、熱による影響を受けたものであることが示唆されるが、今後さらなる実験による検証を行う必要がある。

高次振動励起状態が中赤外光の選択励起で生ずるかどうかを調べるために、フッ化リチウム基板上に成膜した PB 膜に中赤外光パルスを照射してアンチストークスラマン散乱を 10K で測定することを試みた。しかし、アンチストークスラマン散乱のみならずラマン散乱もまた検出できなかった。高強度な中赤外光照射によって PB 膜がダメージを受けたりアブレーションされたりした可能性もあるので、現在は焼結体を用いてラマン散乱の測定を行う必要があると考えている。

5. まとめ

自由電子レーザーからの中赤外光パルスを用いて PB 膜中シアノ基の高次振動励起状態が形成できるか、またその高次振動励起状態が 3 価鉄イオンのスピン転移と関係するか、を理論計算と分光実験から検証した。理論計算の結果から 3 次の振動励起状態が形成されるときにスピン転移が起こる可能性を見出した。一方、高強度な中赤外光パルスによって高次振動励起状態が形成されるかどうかは現時点において明らかにすることはできなかったので、実験サンプルの準備も含めて今後の課題とした。

参考文献

- [1] H. J. Buser *et al.*, Inorg. Chem. 16, 2704 (1977).
- [2] Y. Morimoto *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. 148, 012028 (2009).
- [3] M. Ishizaki *et al.*, ChemNanoMat. 3, 288 (2017).
- [4] 足立他, “新版はじめての電子状態計算” (三共出版).

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

川染勇人¹, 門信一郎², 的池遼太³, 大島慎介², 藤山大輝¹, 西野信博⁴

¹香川高等専門学校情報工学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学大学院エネルギー科学研究科

⁴広島大学大学院工学研究科

1. はじめに

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

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

2. 多層ニューラルネットワークによる発光パターンの分類

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

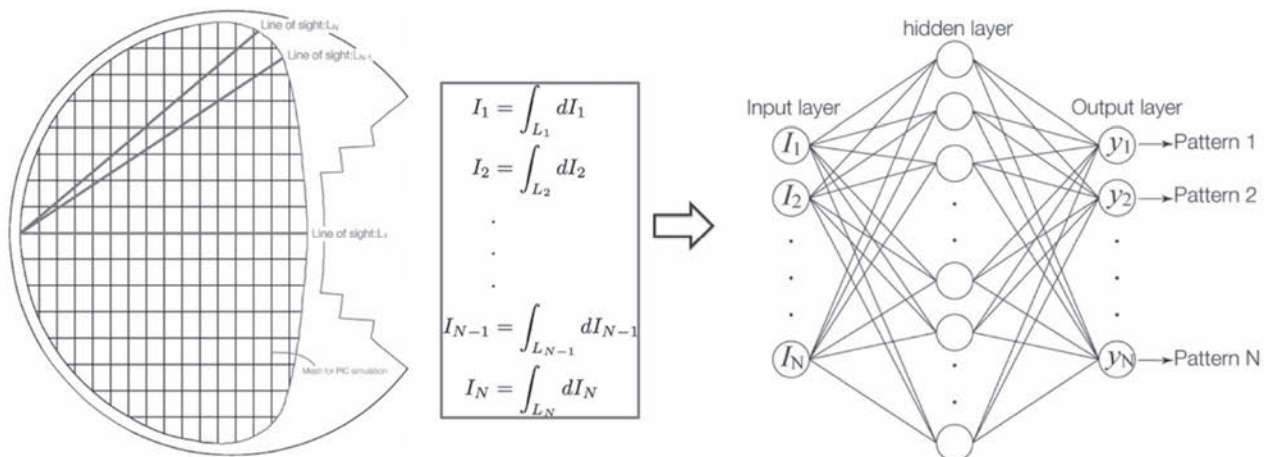


図1 ニューラルネットワークを用いた発光分布パターンの認識（模式図）。

ン J のポロイダル断面と分光器視線を模式的に表したものである（実際の視線は実験での測定と同一のものとなる）。同様に右側は、本研究で用いるニューラルネットワークのモデルである。入力値は、マルチチャンネル分光器の各視線における線積分された測定値である。これらの一連の入力値に対して、

学習済みのニューラルネットワークが数通りの発光分布パターンに分類することにより CT イメージの再構築を行う。ニューラルネットワークの学習は、教師データ群を用いて行う。本研究では、その教師データ群の作成をモンテカルロシミュレーションにより行う。

3. ヘリオトロン J 周辺領域のシミュレーションモデル

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

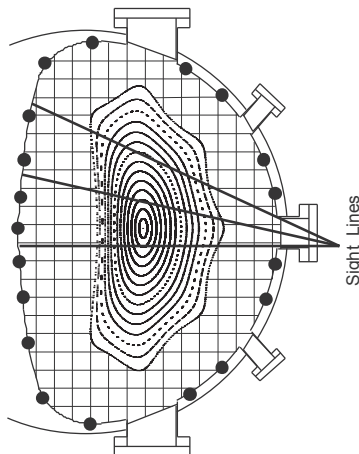


図 2 測定ポロイダル断面と分光器視線。

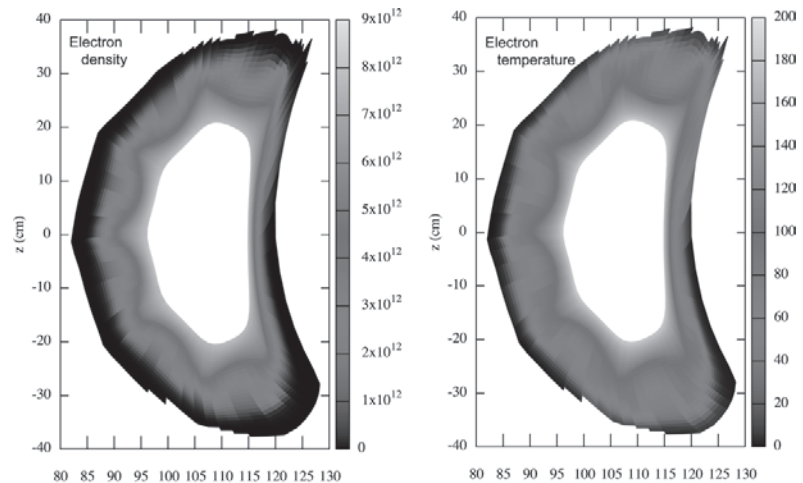


図 3 **emc3** コードで計算されたヘリオトロン J 周辺領域におけるモデル化された電子密度と電子温度。

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

4. シミュレーションにより得られた励起原子の密度分布

図 4 に図 3 の電子密度と温度を用いてシミュレーションされた励起原子の密度分布を示す。励起原子の密度分布は、電子密度・温度の分布を反映して最外殻磁気面周囲に局在して存在している。昨年度までのモデルでは、最外殻磁気面から指数関数的に電子密度・温度を減少させたものを用いており、磁力線構造を考慮していなかった。しかし、今回 **emc3** コードで求めた電子密度・温度分布を利用することが可能となり、より詳細に実験結果との比較を行える準備が整った。

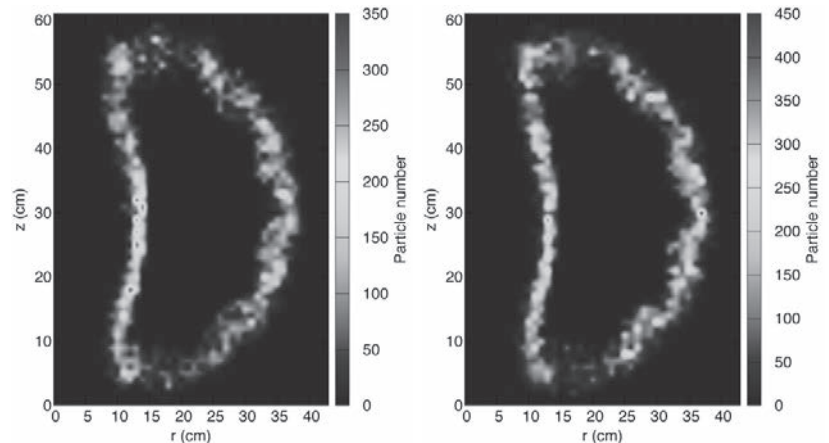


図 4 励起原子の密度分布。左側は $3s\ ^1S$ 、右側は $3p\ ^3P$ 。

5. まとめ

ヘリオトロン J 装置において、ニューラルネットワークを用いた HeI 発光分布の二次元画像復元システムの開発を目的として、ヘリウム原子輸送のモンテカルロコードの開発と改良を行なった。具体的には、**emc3** コードにより求めた電子密度・温度分布を本モンテカルロコードで利用できるように加工した。これにより、実験結果との比較を行い、教師データの妥当性を議論することができる。今後は、電子密度・温度の分布を変えながら対応する発光分布を求めてデータベース化していく。

核融合炉材料表面における水素の基本的な挙動についての コンピュータシミュレーション

岩切宏友¹, 藤田旺生¹, 森下和功², 渡辺淑之³, 加藤太治⁴

¹琉球大学教育学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

³量子科学技術研究開発機構

⁴核融合科学研究所

1. 研究の背景

核融合炉材料における水素同位体の保持・放出特性は炉心プラズマの密度変化に影響を与えるほか、トリチウムインベントリに関わる大きな問題となる。このため、材料中における水素の挙動についての基礎的な研究が活発に行われている。核融合炉材料は様々な照射環境下で使用され、空孔や転位ループ等の格子欠陥が形成されるが、条件によってはナノスケールの空洞であるキャビティ（気泡）が形成される。キャビティが形成されると材料中における水素の捕獲量が著しく増加することが多いため、キャビティが水素の捕獲サイトとなることは実験的に確かめられている。キャビティ中に水素が捕獲される場合、キャビティ表面に化学吸着した状態とキャビティ内部に分子化して捕獲される状態の2通りが考えられる。昇温脱離実験と透過型電子顕微鏡観察を相補的に評価することにより、キャビティにおける水素同位体の挙動をある程度予想することが可能であり、ベリリウムは大量の水素がキャビティ中に水素分子として捕獲されるが、フェライト鋼やタングステン中のキャビティ中には水素分子はほとんど存在しないことなどの知見が明らかにされている。しかしながら、その本質的なメカニズムは十分には理解されていない。このため、本研究は第一原理計算によりキャビティと水素との基本的な相互作用についての物理的描像を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法

本研究では、原子軌道を基底関数とした密度汎関数法に基づく第一原理計算ソフトウェアであるSIESTA（Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms）を使用した。計算資源として国際核融合エネルギー研究センターのIFERC-CSCを使用した。

3. 研究結果

図1に示すようにBe原子150個を含んだスラブモデル（スーパーセル中に表面層と真空層を含み、一部の原子を固定したうえで周期的境界条件を適応させることで表面を模擬したもの）を作成し、その上に水素を配置させた状態についての第一原理計算を行った。なお、表面近傍領域の原子は計算中に構造最適化を実施した。

ベリリウム表面においては3個のベリリウムの中心上に位置する三重ホローサイトが安定した水素の吸着サイトであった。これを図2に示す。次に、複数個の水素をベリリウム表面に吸着させた場合、最近接の三重ホローサイトにおいては反発力がかなり大きいことが示された。このため表面に吸着する水素は互いに第二近接に位置取りながら表面に吸着していく傾向にあり、本計算系においては最大で25個の水素が表面に吸着した。このときの表面被覆率はすべての三重ホローサイトに対して50%である。また、第一原理計算により三重ホローサイト間における活性化エネルギーの導出を行ったところ、0.177 eVと導出された。このため、水素原子はベリリウム表面を高速で拡散することが可能であると考えられる。さらに、表面に吸着した2個の水素原子同士が表面で分子化するための活性化障壁の評価を行った結果をまとめたものを図3に示す。水素が分子化するための活性化エネルギーは水素2個

につき 1.0 eV 程度であり、実効的な活性化障壁は存在しないことが明らかになった。すなわち、表面に吸着した水素原子が分子化するために必要なエネルギーは単純に H_2 分子とのエネルギーの差ということになる。逆に、水素分子が表面に吸着する際にも活性化エネルギーは必要なく、自発的解離吸着が生じることが示された。

一方、ベリリウムバルク（内部）における水素の固溶エネルギーは 1.7 eV であり、ベリリウム内部における水素の固溶エネルギーはかなり大きい。このため、表面に吸着した水素は、格子間内に再侵入するよりも、分子化を起こしやすいと考えられる。また、表面に吸着した水素の被覆率が上昇すると、表面吸着エネルギーは低下するため、表面に吸着する水素の量が増えるほど分子化は起こりやすくなると考えられる。

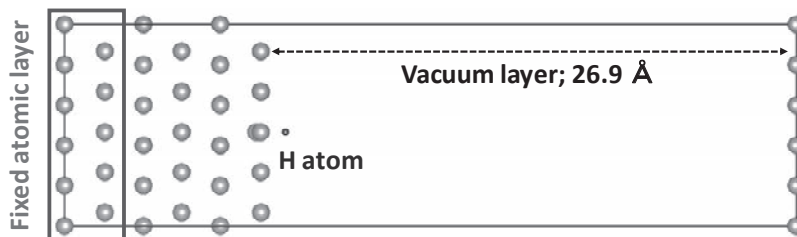


図1 本計算において構築したスラブモデル

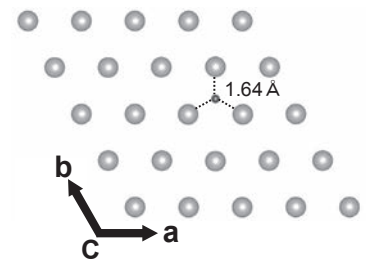


図2 水素の表面吸着サイト

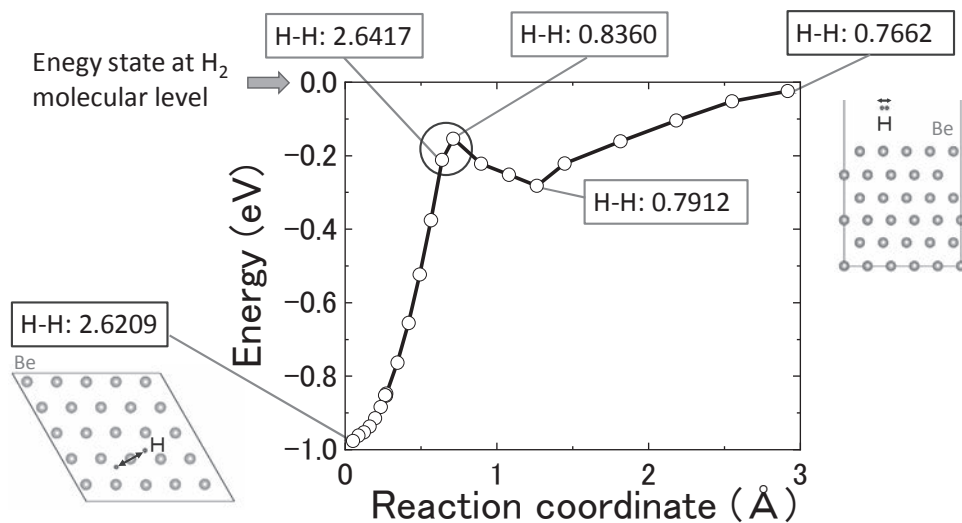


図3 ベリリウム表面に吸着した2個の水素原子の表面分子化におけるポテンシャル図

[口頭発表リスト]

H. Iwakiri, T. Yamashiro, K. Morishita, T. Nakasuji, Y. Watanabe, “Behavior of hydrogen on the surface of fusion reactor materials by computer simulations”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto University Yoshida Campus, Kyoto, Japan, 2019-9

岩切宏友、藤田旺生、渡辺淑之、森下和功、加藤太治、「核融合炉材料中に形成されるキャビティと水素との相互作用に関する第一原理計算」、日本金属学会第166回講演大会、東工大、2020年3月

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

清紀弘¹, 大垣英明², 全炳俊²

¹産業技術総合研究所計量標準総合センター分析計測標準研究部門

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

周期電磁場中を運動する相対論的電子ビームが生成する自由電子レーザー (FEL) は、電子ビームから単色光として効率良くエネルギーを取り出して利用できるため、ゼロエミッションエネルギー研究を支援するのに相応しい光源ツールである。原理的にミリ波から X 線に至るあらゆる波長で発振が可能であり、タンパク質の構造解析のような生命化学から蓄電池反応の解明のような材料開発に至るまで、様々な分野で利用されている。FEL の発振には高い電子密度の電子ビームが不可欠であり、バンチ長をリアルタイムに観測する技術は、FEL 発振制御のために渴望されていた。これまでの共同研究によって、偏向磁石端面から放出されるコヒーレントエッジ放射 (CER) をテラヘルツ帯ダイオード検波器を使用して放射スペクトルを測定することで、高時間分解能なバンチ長計測が可能であることを示した。しかし CER の空間分布には波長依存性があり、正確なバンチ長評価を行うには CER 強度空間分布のスペクトル特性を把握しておく必要がある。そこで今年度は、周波数の異なる CER について空間分布測定を実施した。

2. 実験方法

実験にはアンジュレータ下流に設置された偏向磁石の上流端面にて射出される CER を用いた。発生した CER は、約 60cm 下流に位置する有効領域 20mm の矩形ミラーにて 90 度偏向され、結晶石英窓から大気中に射出される。図 1 に計算による矩形ミラーにおける周波数 0.35THz および 0.67THz の CER 強度空間分布を示す。図中の黒枠は矩形ミラーの大きさを示している。偏向ミラーから約 35cm の位置に直径 2mm のアパーチャーを設置し、その直後にパイロ検出器 (S&L 社、THz-10) を設置して CER 出力を測定した。アパーチャーとパイロ検出器は 2 次元ステージに固定され、50mm² の領域に対し 2mm ステップでラピッドスキャンを行った。中心周波数 0.35THz および 0.67THz のバンドパスフィルター (バンド幅 10%) をアパーチャーの直前に配置して測定周波数を選択した。アパーチャーと

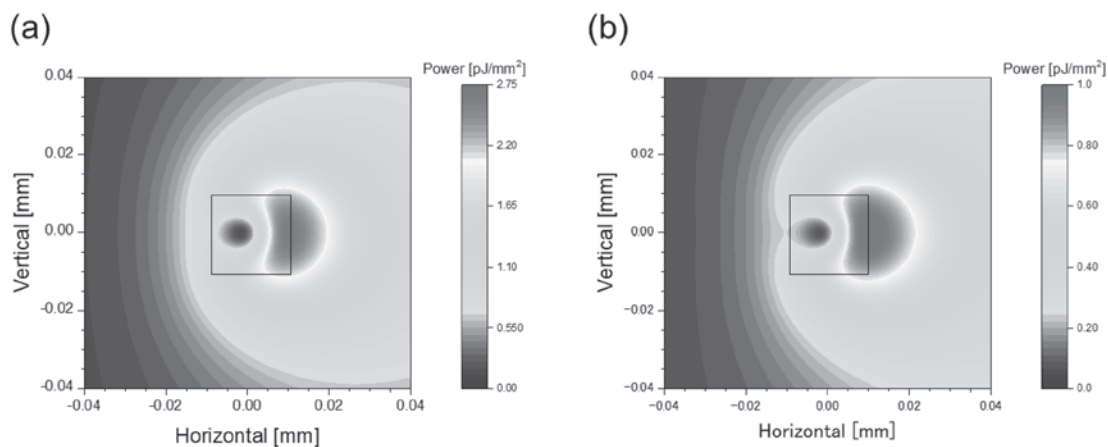


図 1 電子エネルギー28MeV の時の周波数(a)0.35THz および(b)0.67THz に対して計算した、矩形ミラーにおける CER 強度空間分布

結晶石英窓の間に厚さ $2\mu\text{m}$ のペリクルをビームスプリッタとして設置した。分離した CER の一部を集光してもう一台のパイロ検出にて放射強度を測定し、参照信号として利用した。

3. 実験結果

観測した CER 強度空間分布を図 2 に示す。回折を考慮しないシミュレーション (図 1) では放射角の周波数依存性はあまり顕著ではないが、観測されたプロファイルでは低周波数になるとより広い領域に CER が放射されていることがわかる。このため、単位面積当たりの放射強度は 0.67THz のほうが 0.35THz よりもむしろ高くなっていた。光源点から測定点までの距離は光源点から矩形ミラーまでの距離の約 1.5 倍であることを考慮すれば、 0.67THz におけるプロファイルの広がりとはほとんど無視できる。それよりも周波数の低い 0.35THz では回折効果によってプロファイルが広がっていると考えられる。CER スペクトルを正確に測定するためには、測定点において直径 2 インチ以上の光学素子を使って集光する必要があることが明らかになった。また、矩形ミラーは全 CER 出力の約 9%しか光共振器から取り出せていないので、矩形ミラーの面積を増大すべきである。FEL 発振中の CER を観測すれば、FEL が電子バンチに与える影響を直接的に観測することが可能になる。今後は矩形ミラーを中心とした光学系の最適化について検討し、CER 観測による FEL 相互作用の解明という新しいテーマに取り組む予定である。

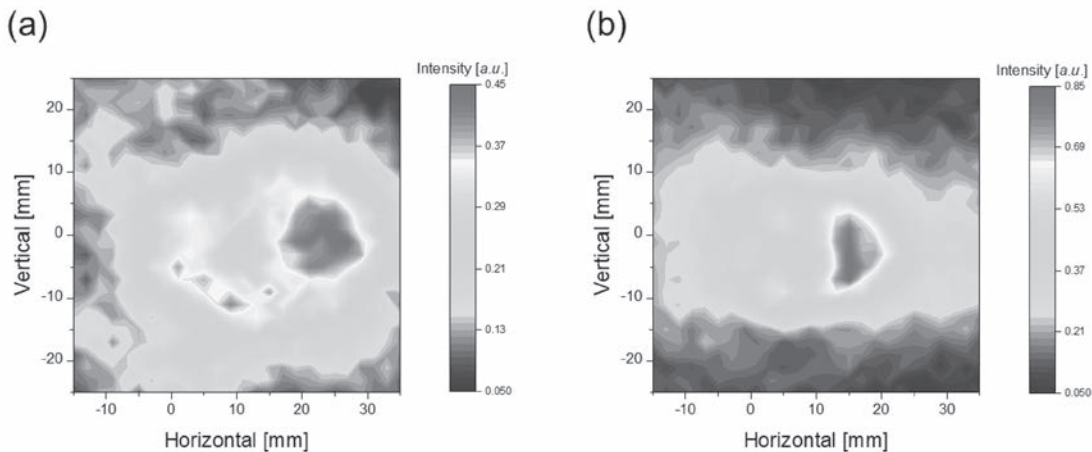


図2 パイロ検出器を使用して測定した電子エネルギー28MeVの時の周波数(a)0.35THz および(b)0.67THzにおける CER 強度空間分布

発表リスト

[論文発表リスト]

- N. Sei, H. Ogawa, T. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Sakai, K. Hayakawa, K. Nogami, H. Ohgaki, and H. Zen, "Coherent Edge Radiation Sources in Linac-Based Infrared Free-Electron Laser Facilities", *Proceedings of 29th Linear Accelerator Conference*, (2019) pp. 154.
- N. Sei, H. Ogawa, T. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Sakai, Y. Sumitomo, Y. Takahashi, K. Hayakawa, K. Nogami, H. Zen, and H. Ohgaki, "Research of coherent edge radiation generated by electron beams oscillating free-electron lasers", *J. Phys.: Conf. Ser.* **1350**, (2019) 012039.

[口頭発表リスト]

- 清 紀弘、小川 博嗣、全 炳俊、大垣 英明、田中 俊成、早川 恭史、境 武志、住友 洋介、高橋 由美子、早川 建、野上 杏子、「テラヘルツ帯コヒーレントエッジ放射スペクトルの観測」、第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2020/1/12、名古屋市 (ポスター発表)。

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, 吉田和人², 福田雄基², 山口雄司²,

大垣英明³, 紀井俊輝³, 全炳俊³

¹九州大学大学院工学研究院

²九州大学大学院工学府

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 目的

電子ビームやイオンビームは、医療をはじめとする様々な産業・応用分野において照射用として使用されている。照射計画を高度化するためには、電子から物質へエネルギーが移行する素過程を解明し定量化しなければならない。この際、一次電子の飛跡に沿って発生する二次電子の空間密度分布およびエネルギー分布を表す微視的トラック構造の理解が不可欠となる。トラック構造の研究では、単一電子照射下での実時間測定が有力な方法である。しかし、現在の電子加速器では単一電子取り出しは困難であり、ビーム電流を通常の強度よりも 10 桁程度弱め、電子 1 個 1 個を個別に操作するための技術を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。通常では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き、加速管によってさらに 40 MeV まで加速する。前回までの実験では図中

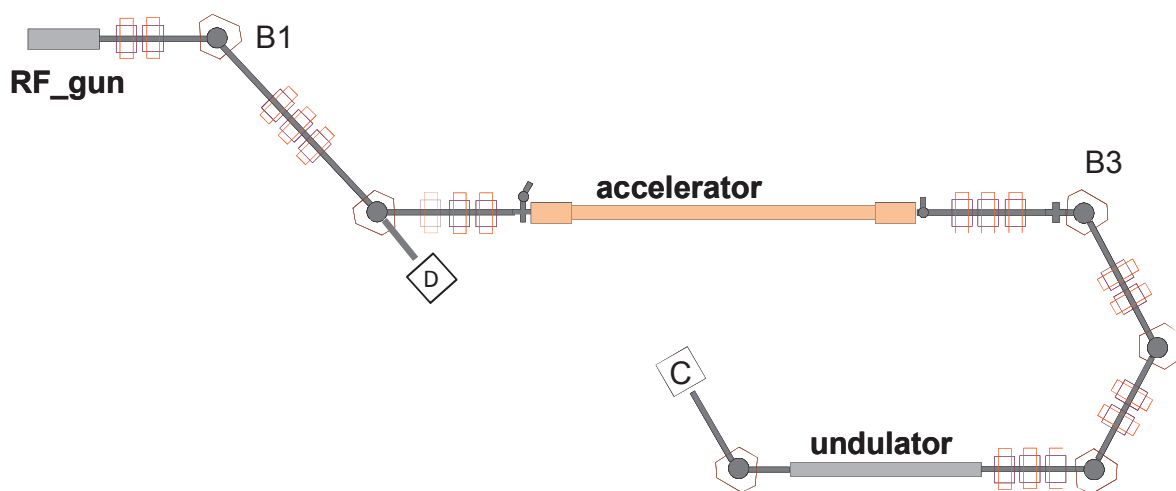


図 1 実験装置

のCの位置にシンチレータ等を置いて測定を行った。今回は5MeVよりも低い電子エネルギーでの実験を可能にするため加速管は使用せず、電子銃での最大加速エネルギーを下げると共に、B1で運動量分析してDの位置に導いた。Dの位置には $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ シンチレータおよび $\text{LYSO}(\text{Ce})$ シンチレータ、PWOシンチレータに光電子増倍管を取付けた検出器を置き、これにより電子による波高の測定を行った。電子ビームのエネルギーは2MeVから6MeVの範囲で1MeV間隔で測定した。 $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ シンチレータは直径38mm長さ38mm、 $\text{LYSO}(\text{Ce})$ シンチレータは直径30mm長さ30mm、PWOシンチレータは $20 \times 20 \times 50[\text{mm}]$ の大きさで、光電子増倍管からの信号はオシロスコープで読み取った。検出器一式は、鉛ブロックで作った遮へい体の中に置いた。

3. 結果とまとめ

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

電子による付与エネルギーと $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ シンチレータおよび $\text{LYSO}(\text{Ce})$ シンチレータ出力波高の結果を図2と3にそれぞれ示している。図中のマークのうち2-6 MeVは今回得たデータであり、0.66MeVのデータは ^{137}Cs 標準線源を用いて得た結果である。測定したエネルギーの範囲では概ね良い直線性が得られている。

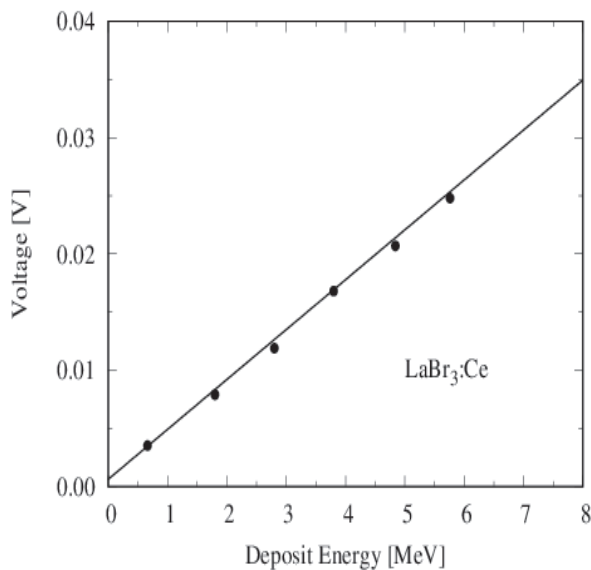


図2 LaBr_3 波高値の電子エネルギー依存性

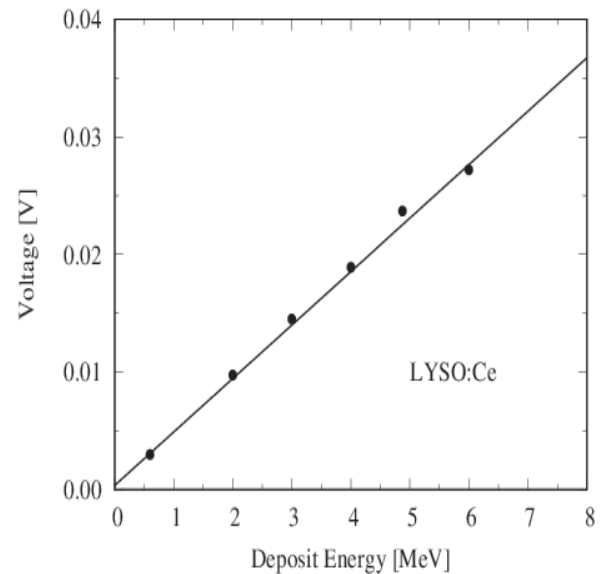


図3 $\text{LYSO}(\text{Ce})$ 波高値の電子エネルギー依存性

[論文発表リスト] Y. Uozumi, K. Yoshida, Y. Fukuda, Y. Yamaguchi, H. Zen, T. Kii, H. Ohgaki, Z. Tsamalaidze, P. Evtoukhovitch, ‘Single-electron measurement of crystalline scintillator response to electrons of 2–6 MeV at KU-FEL’, Nuclear Instruments and Methods A 投稿中

デジタル ECE による微細温度構造の観測

稲垣滋¹, 永島芳彦¹, 佐々木真¹, 長崎百伸², 小林進二², 山本聡², 大島慎介², Gavin Weir³

門信一郎², 南貴司², 岡田浩之², 水内亨²

¹九州大学応用力学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

³Max-Planck Institute

1. 本研究の目的

本研究は内部輸送障壁におけるフット近傍の微細な空間構造を観測し、フットの位置と有理面との位置関係、及びフットにおける温度勾配を精密に計測することで輸送障壁形成モデルの検証に資する実験データを提供することを目的とする。近年、計測器の進展と計算機の低価格化により、従来アナログ的に検出してきたマイクロ波を直接デジタル化し、ソフトウェア上で処理する事が可能になってきた。従来の ECE 計測ではフィルターバンクを用い ECE スペクトルを離散的に計測していたため、再構築した温度分布も離散的であった。しかし、マイクロ波の直接デジタル化により周波数分解能が著しく増加し、連続スペクトルに近い ECE スペクトルの取得、及び詳細な温度分布の再構成が可能となり、ヘリオトロン J や LHD にて初期的実験結果が得られている。このデジタル ECE を用いることにより温度の微細構造を観測可能との着想を得た。

2. 令和元年度の成果

これまでのヘリオトロン J の ECH プラズマにおいて、デジタル ECE 計測から内部輸送障壁形成と有理面との関係を議論してきた。ECH 開始直後のヒートパルス伝搬から磁気島の存在を示唆する解析結果が得られた。磁気面の存在は有理面の同定に決定的な役割を果たすため、令和元年度はこの点を更に解析した。ターゲットは #69965 で電子密度は $0.6 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ のターゲットプラズマに $\sim 100 \text{ kW}$ のベース ECH に $\sim 100 \text{ kW}$ のモジュレーション ECH を方形波状に重畳している。方形波は周期 20 ms, duty 50% (ON: 10 ms, OFF: 10 ms) である。このショットではモジュレーション ECH を入射後 1.5ms でプラズマが遷移し、 $\rho \sim 0.35\text{-}0.45$ の領域で大きな径方向勾配が形成されている。

磁気島の形成

この放電において ECH 入射直後のヒートパルスの伝搬に磁気島特有の特徴が認められた [1,2]。図 1 に示すように各径方向位置での ECE 強度の応答は複雑であり、時間微分係数が変化したり、強度が不連続に変動したりする。これら変曲点や変動点をヒートパルスが到来した時間と考えると、 $\rho < 0.36$ ではヒートパルスは

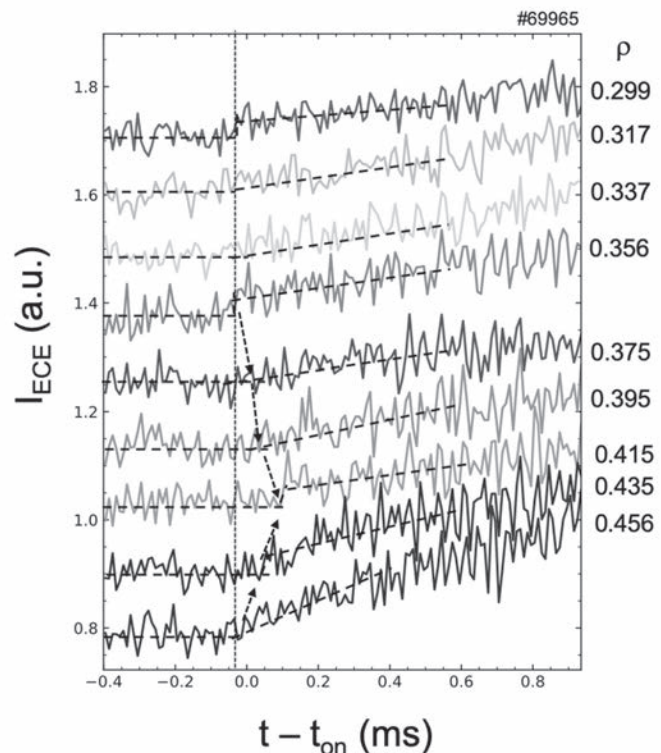


図 1 ECH turn-on 直後の $\rho \sim 0.4$ 近傍におけるヒートパルスの伝搬。

ほぼ同時に到来していると考えられる。これは ECH の deposition 領域に近く、現状の時間分解能と信号雑音比ではパルスの伝搬を観測するのは困難である。 $p \sim 0.35-0.41$ では熱パルスの到来が径方向位置の増加とともに遅れており(最大 0.1 ms)、ヒートパルスが中心から周辺に伝搬している事を示す。しかし $p \sim 0.41-0.46$ ではヒートパルスが周辺から中心に伝搬している事を示す。また $p \sim 0.46$ での ECE 強度の応答は $p < 0.36$ と同時である。中心加熱していてこのような伝搬は物理的にありえないため、 $p \sim 0.46$ の磁力線は $p \sim 0.36$ の磁力線とつながっていると考えざるを得ない、即ち、磁気島が形成されていると考えられる。観測されたヒートパルスの伝搬を磁気島内の伝搬と考えると、この磁気島に対して以下の事が分かる。

1. セパラトリクスが $p \sim 0.36$ 及び $p \sim 0.46$ にある。但し計測したトロイダル角にて。
2. O-point は $p \sim 0.41$ である。但し計測したトロイダル角にて。
3. 磁気島は止まっているか、回転しているとしても 0.1 ms の時間スケールより十分遅い。
4. 磁気島内には閉じた磁気面が形成されている。
5. 特徴的時間 0.1 ms 及び特徴的距離 $\Delta W/a \sim 0.05$ を用いると熱拡散係数は $O(1 \text{ m}^2/\text{s})$ でありかなり小さい。ここで ΔW は磁気島の幅、 a はプラズマ半径である。

内部輸送障壁形成との関係

プラズマの入射後プラズマが遷移し、勾配が急峻となる領域と磁気島が形成されている領域がほぼ一致している。このことから以下のような仮説が考えられる。

1. モジュレーション ECH 入射による磁気島の消滅/縮小が遷移のようなダイナミクスを生じる。
2. LHD のように中心に磁気島があった方が内部輸送障壁が形成しやすい[2]。

今後は解析結果を蓄積し、上記の仮説を検証する。

[1] S. Inagaki et. al., “Observation of Reduced Heat Transport inside the Magnetic Island O Point in the Large Helical Device”, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 055002.

[2] M. Yakovlev, S. Inagaki, et. al., “Heat pulse propagation across the rational surface in a large helical device plasma with counter-neutral beam injection”, Phys. Plasmas **12** (2005) 092506.

原子炉圧力容器鋼材に形成される微小クラスター解析

渡邊英雄¹, 田中健登¹, 藪内聖皓²

¹九州大学応用力学研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所

研究目的

原子炉圧力容器鋼は、運転中に中性子照射を受けることにより、照射欠陥が形成され、高経年化に伴い脆化する。この照射脆化の主要因として、照射によって導入された点欠陥集合体と考えられるマトリックス欠陥の形成や鋼材中の不純物である Cu や他の添加元素の集合体から成る照射欠陥クラスターの形成などが挙げられる。しかし、高照射領域での Ni, Mn, Si などによる照射脆化のメカニズムについては、未だ解明されてない。本研究では圧力容器鋼モデル合金に中性子照射を行い、硬度試験、引張試験及び熱処理による硬度回復実験により、Cu, Ni, Mn, Si の個別元素の硬化に対する影響を調査し、脆化のメカニズムについて考察した。

研究方法

本研究では、Fe をベースとした 21 種類のモデル合金と銅濃度の異なる 2 種類の実用鋼を使用した。試料の焼鈍条件は、Pure-Fe は 800℃で 1 時間、その他のモデル合金は 1000℃で 24 時間焼鈍した後空冷し、800℃で 1 時間焼鈍する。また、実用鋼である A533B 材の焼鈍条件は 900℃1 時間の後 664℃で 4 時間、600℃40 時間の 3 段階焼鈍を施した。中性子照射は、日本原子力研究開発機構保有の JJR3 炉にて低温低照射(100℃以下、0.0024dpa) とベルギー・モル研究所に設置されている BR2 炉にて低温高照射 (100℃以下、0.24dpa)、高温高照射(290℃、0.1dpa, 0.16dpa)の条件で実施した。HMV-1-SNJ ビッカース硬度試験機を用いて、荷重条件[1kgf、15sec]で硬度試験を実施した。引張試験は、引張速度 0.2mm/min で行った。引張試験片には SSJ3 規格を使用した。硬度の回復過程を熱処理による焼鈍実験により調べた。中性子照射したモデル合金を段階的に真空中で 600℃まで 30 分間熱処理し、熱処理が終了後、ビッカース硬度を測定した。この実験により、熱処理による硬度の低下幅の大きな温度帯を特定した。

実験結果

図1に高温高照射(290℃、0.1dpa, 0.16dpa)によるビッカース硬度の変化を示す。図1から、全ての試料において照射量依存性が見られなかった。これは 0.1dpa の照射で既に脆化が飽和している為だと考えられる。Mn を含んでいる試料と含まない試料を比較すると、Mn を含む試料での硬度上昇幅が大きく、Mn による硬度上昇の影響が非常に強い事が分かる。

図2に Fe-1.4Mn-xNi と Fe-xNi の硬度回復実験の結果を示す。図2から、Fe-1.4Mn-xNi の硬度回復温度のピークは、450～500℃である事が分かる。この結果から Fe-1.4Mn-xNi の試料では、熱安定性の高い転位ループが形成されており、脆化の要因として支配的であると推定できる。一方、Fe-xNi の硬度回復温度のピークは、350℃～400℃である為、硬度上昇の主な要因は転位ループではなく、転位ループの核となる微小 Ni クラスターだと推定できる。

図1より Fe-1.4Mn-xNi の試料では、Ni の溶質濃度が増加するに従って、硬度上昇幅も増加する。硬度回復実験の結果から、Fe-1.4Mn-xNi の硬度上昇の要因は転位ループだと推測できる為、Mn が含まれている試料では、Ni の添加が転位ループの形成を促進する働きがあると考えられる。

一方、Cu を添加した試料と未添加の試料の硬度上昇幅を比較すると、その差は 10HV 程度あり、Cu 0.1wt%では、主要な脆化要因とは言えず、低温照射における Cu の影響は低い。一方、高温高照射(290℃、0.16dpa) ビッカース硬度結果から Cu を含んでいる試料は、Cu を含まない試料より、大きく硬度が上昇している。特にその傾向は、Ni, Mn の含有量が多い試料で顕著である。これは、

ZE31B-16

微小な Cu を核とするクラスターに Ni, Mn が集積し、溶質原子クラスターが成長した為だと推測できる。

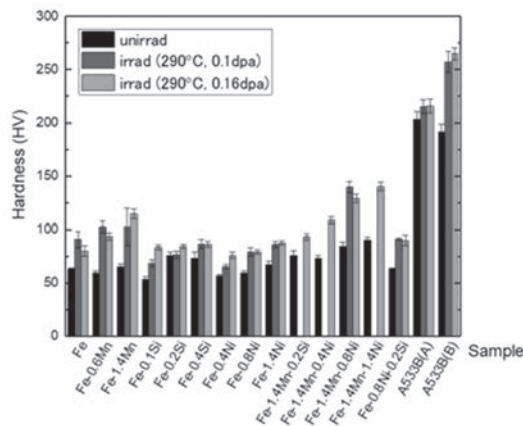


図1 照射後の硬さ(照射量依存性)

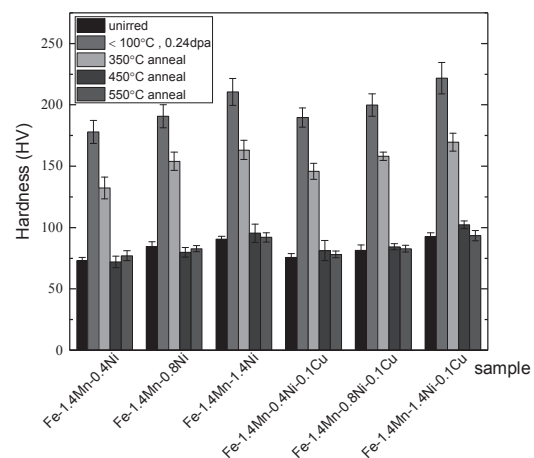


図2 真空焼鈍後の硬さ変化

成果発表

(学会発表)

- 1) Analysis of radiation induced nano-cluster in Fe based structural alloys, H. Watanabe, Y. Goya, T. Turu, A. Kimura, 第10回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 京都大学
- 2) Effects of Mn, Ni addition radiation induced dislocation loops and solute clusters of Fe based model alloys, Watanabe et al. ICFRM-19(California,USA)
- 3) 廃炉措置プラントを活用した圧力容器の照射・熱影響評価, 大法友樹、佐久間幸城、渡邊英雄、日本原子力学会九州支部, 九州大学
- 4) 中性子照射された圧力容器鋼モデル合金におけるクラスター解析, 田中健登、入江拓也、合屋佑介、都留拓也、渡邊英雄、日本原子力学会九州支部, 九州大学
- 5) Characterization of irradiation damage in Ti-clad V-4Cr-4Ti interface composite, Ranran Li, Hideo Watanabe, Farong, Wang, 日本原子力学会九州支部, 九州大学

ハロ酸脱ハロゲン化酵素の酵素反応機構解析

中村卓¹, 小澤拓実², 中田栄司³, 仲野瞬³, 森井孝³

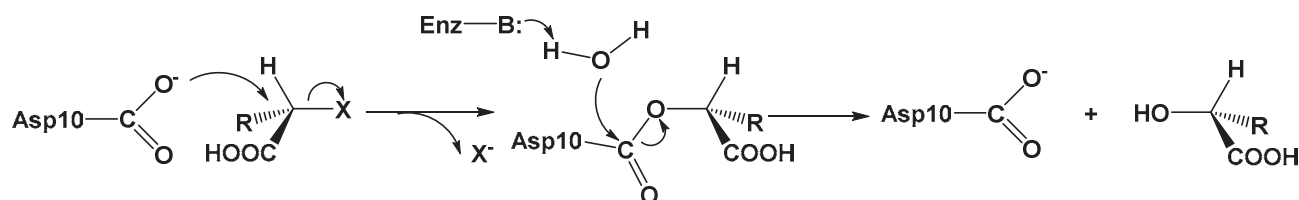
¹長浜バイオ大学バイオサイエンス学部

²長浜バイオ大学バイオサイエンス研究科

³京都大学エネルギー理工学研究所

(研究背景と目的)

ゼロエミッションエネルギーシステムの実現には、有害物質の排出を可能な限り抑制することが必要である。我々は、環境汚染物質である有機ハロゲン化合物の分解研究のために、*Pseudomonas* sp. YL 由来の L-2-ハロ酸脱ハロゲン化酵素 (L-DEX YL) の反応機構解析を行っている。L-DEX YL は、2 位の炭素にハロゲンのついたカルボン酸 (2-ハロ酸) を加水分解して、対応する 2-ヒドロキシ酸に変換する酵素で、2 位の炭素が不斉炭素の場合、L-体の 2-ハロ酸選択的に反応する (Scheme 1)。代表的な基質は、L-2-クロロプロピオン酸 (L-2-CPA, R=CH₃, X=Cl) やモノクロ酢酸 (MCA, R=H, X=Cl) など塩素のついたハロ酸である。一方、フッ素のついたフルオロ酢酸 (MFA, R=H, X=F) については、塩素のついたハロ酸の 1/100 から 1/1000 しか分解できないことが知られている。



Scheme 1. L-DEX YL が触媒する脱ハロゲン化反応の反応機構 B は酵素内の塩基性残基、R は水素又はアルキル基、X はハロゲンを表す。

現在、我々は量子化学計算や分子動力学計算などのコンピュータ分子モデリングと遺伝子変異導入実験や活性測定などの実験を組み合わせ、L-DEX YL の L-体基質特異性の解明や、MFA 分解能力の向上した L-DEX YL 変異体の作製による、酵素中での炭素-フッ素結合切断機構の解明を目指している。その過程で、D-2-CPA や MFA のような活性のない、あるいは非常に活性の低い化合物が L-DEX YL と反応しない理由が、反応性だけでなく、酵素と化合物の結合親和性とも関連しているのか解明したいと考えた。

これまでに、L-DEX YL の酵素活性はチオシアン酸水銀による塩化物イオンの比色定量法などで測定されてきたものの、比色定量法では検量線の範囲に適合する反応生成物の濃度範囲が限られており、反応性の低い基質の活性や反応しない化合物の結合親和性を測定することが出来ない。そこで、等温滴定型熱量計 (Isothermal Titration Calorimeter, ITC) を使って D-2-CPA や MFA の L-DEX YL への結合親和性が観測できるのではないかと考えた。ITC は、温度一定下の条件において 2 種の分子が相互作用するときに生じる反応熱を直接測定する。そのために、結合パートナーが混合されるときに生じるリファレンスセルとサンプルセルとの間の温度差をゼロに保つためにセルヒーターにかかる電力の差を測定している。従って ITC を利用して反応熱を測定することで、L-DEX YL と反応しない化合物 (D-2-CPA や乳酸、グリコール酸のような反応生成物) の結合定数や、基質の速度論的パラメータ (K_m , k_{cat}) を算出できると期待されたため、実際に測定を行った。

その結果、2017 年度の結果として、MFA との反応については、Single Injection Method (SIM) による反応熱のグラフから、反応は進行するとみられるものの生成物阻害が起きていると見られ、既存の解

析ソフトでは、 K_m 、 k_{cat} を決定できなかった。2018年度はL-DEX YLの代表的な基質であるL-2-CPAやMCAに対する K_m 、 k_{cat} を決定したものの、文献値と大きな違いがあり、測定条件も最適でなかったので、2019年度は、引き続き、L-DEX YLのL-2-CPAやMCAに対する K_m 、 k_{cat} を最適な測定条件で決定し、文献値と対応するか調べた。

(方法)

ITCはSpectris株式会社Malvern事業部のMicroCal™ iTC₂₀₀ Systemを使用した。L-DEX YLの精製や基質溶液(L-2-CPAやMCA)、バッファー(0.1 M リン酸カリウム[KPi]バッファー pH 7.5、0.1 M グリシンバッファー pH 9.5)の調製は研究代表者の所属機関(長浜バイオ大学)で行った。主に反応のエンタルピー変化を求めるためのSIMと、 K_m 、 k_{cat} を算出するためのMulti Injection Method (MIM)の2つの方法で測定した。30℃の条件下で酵素を含む0.1 M KPi バッファー (pH 7.5)またはグリシンバッファーをサンプルセルに入れ、滴定シリンジに0.1 M KPi バッファー (pH 7.5)またはグリシンバッファー (pH 9.5)に溶解した基質溶液を入れて、基質を酵素に滴定する形で測定した。75 nM (SIM)または46 nM (MIM)の酵素溶液と5 mM (SIM)または10 mM (MIM)の基質溶液を使用した。また、1回の基質添加から次の基質添加までの時間(spacing time)については、SIMの場合、1000 secで測定し、MIMの場合、60 secで測定した。滴定はSIMでは10 μ lを3回、MIMでは0.4から4 μ lの滴定を複数回ごとに分けて合計23回行った。データ解析は、測定機に付属のソフトウェアを使用した。

(結果・考察)

MIM測定において、2018年度は一定の滴定量(2 μ l)を20回滴定していたが、それでは、得られた K_m より低濃度の測定点が1点あるかないかの状態であった(図1a)。そこで、2019年度は基質溶液の滴定量を減らして何回かごとに少しずつ増やしていくなどして、得られた K_m より低濃度の測定点が取れるように工夫した。また、文献値と結果を比較できるようにpH 9.5で測定した。その結果、75 nM L-DEX YL、10 mM 基質の条件でのMIM測定の結果より K_m 、 k_{cat} を決定したところ、L-2-CPAに対する K_m が 0.37 ± 0.03 mM、 k_{cat} が 36 ± 4.9 sec⁻¹となり(n=11)、 K_m より低い濃度でも数点プロットできた(図1b)。さらに、比色定量法で得られた文献値(L-2-CPA: K_m が0.37 mM、 k_{cat} が47 sec⁻¹)とよく一致した。今後は、他の基質や変異体酵素についても最適な測定条件を探索しながら K_m 、 k_{cat} を決定する予定である。

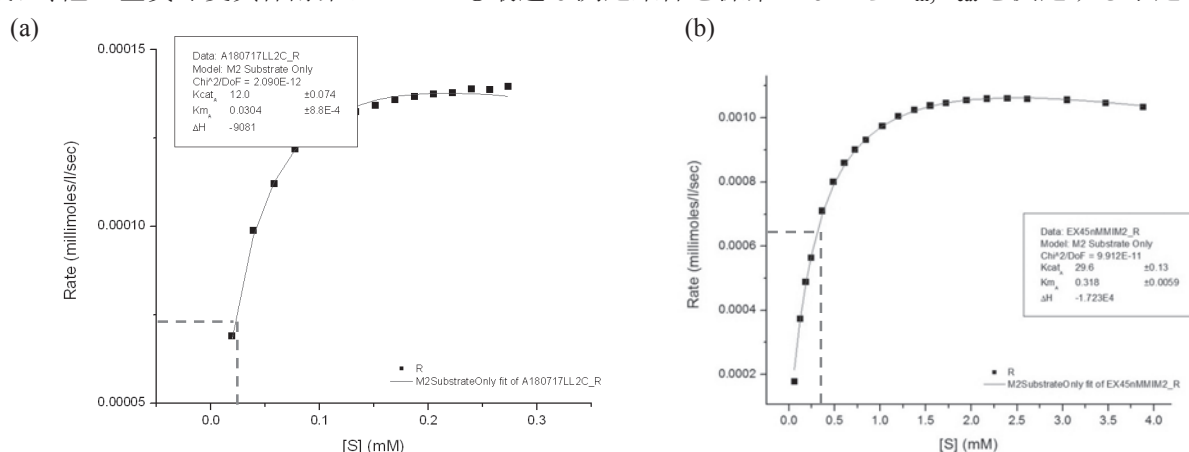


図1. ハロ酸脱ハロゲン化酵素 L-DEX YL とその代表的な基質である L-2-クロロプロピオン酸の pH 9.5 における反応の MIM 測定結果。(a)2018 年度、(b) 2019 年度の測定結果を付属の解析ソフトで解析した結果 青縦点線が K_m 付近の濃度を表している。

(口頭発表リスト)

Nakamura, T., Kozawa, T., Nakano, S., Nakata, E., and Morii, T. “Analysis of reaction mechanism of haloacid dehalogenase”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 2019 年 9 月 5 日、京都大学宇治キャンパス、ポスター発表

中村 卓、小澤 拓実、中田 栄司、森井 孝 “等温滴定カロリーメトリーによるハロ酸脱ハロゲン化酵素の反応機構解析”、日本化学会 第 100 春季年会、2020 年 3 月 25 日、東京理科大学、口頭発表 (予定)

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, 兼吉輝¹, 神崎千沙子¹, 中田栄司², 檜木達也²

¹ 京都府立大学大学院生命環境科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

複雑性と階層性を内在した超分子材料の創製には、複数の分子間相互作用を的確な位置とタイミングで形成させる必要がある。我々はこの課題に挑戦するために分子集積場として流れを伴う微小空間であるマイクロフローの利用を提案してきた¹⁾。マイクロフロー空間の迅速な分子拡散環境では、原理的に全ての分子の相互作用を同時に引き起こすことが可能となる。また流通距離（時間）が分子階層に対応し、通常形成が困難である複雑な超分子構造の効率的な創出が期待される。

本課題研究ではプロトン(H⁺)化を鍵として超分子重合を起こす TPPS ポルフィリン (Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin) をモデル分子として用い、マイクロ空間における分子間相互作用の制御についての可能性を検証した (図 1a)。pH 勾配を生み出す要因であるプロトン(H⁺)の拡散係数はほかの物質と比較しても特に大きい値をとることが知られている。例えば水の 25°C における拡散係数 D_{H_2O} は 2.26×10^{-9} (m²/sec) であるのに対し、H⁺の拡散係数 D_{H^+} は 9.31×10^{-9} (m²/sec) と水に比較してかなり大きい。したがってマイクロフロー内では他の物質に比べてより迅速に拡散していくと考えられる。この H⁺の性質とマイクロフローでのエネルギー供給化における均質な拡散環境を組み合わせることで、pH の急勾配とそれに続く H⁺の迅速な拡散が期待される。これまでに、cross 型マイクロフロー空間を用いて流速変化を利用した H⁺拡散距離（拡散に要する時間）の制御を行ってきた^{2,3)}。その結果、H⁺拡散距離の減少に伴う TPPS の大幅な重合効率の上昇を達成している。本研究では一見無関係である H⁺拡散に要する時間と重合効率との相関をより明確に示すため、拡散距離を連続的に変化させた系統的な実験を実施し、重合効率との比較を行った。

2. 実験

本研究では三種類のマイクロチャンネル (Y 字型、cross 型、crossY 型) を使用した (図 1b)。これらのチャンネルに TPPS 水溶液と塩酸を導入すると、Y 字型、cross 型、crossY 型の順に 2 層、3 層、5 層の層流を形

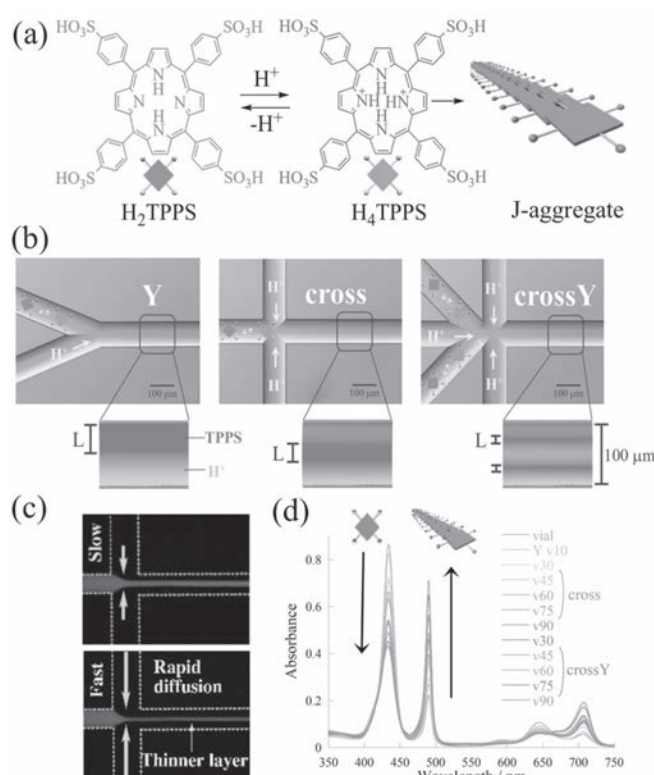


図 1: (a) TPPS の構造 (b) 三種類のマイクロチャンネルにおける TPPS 層の幅 (H⁺拡散距離) の変化 (c) “cross”型チャンネル内の流速変化に伴う中央溶液層の幅の制御 (蛍光顕微鏡像) (d) H⁺拡散距離の変化に伴う UV スペクトル変化 (0.267 mM; 0.1 mm cell, r.t.)

成することになる。チャンネル幅は 100 μm と一定であり、cross Y 型では TPPS 層の幅 L が先行研究で使用されていた cross 型よりもさらに薄くなるため、 H^+ 拡散時間のさらなる短縮が期待される。

一般的な条件として、0.8 mM TPPS 水溶液と pH3.5 (Y 字型は pH3.0) の塩酸を導入した。cross、crossY 型チャンネルでは TPPS 水溶液の導入流速を 30,45,60,75,90 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、最終流速を 90, 135, 180, 225, 270 $\mu\text{L}/\text{min}$ とし、TPPS の最終濃度が同じになるよう導入時の流速比を調整した。Y 字型チャンネルのみ塩酸の pH を下げ、最終流速を 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ とすることで最もチャンネル内の滞留時間が長くなるよう設定した。いずれのチャンネルにおいても TPPS の最終濃度は 0.27 mM となる。

結果・考察

TPPS 水溶液と酸溶液をマイクロ空間に導入すると、二液は層流となり分子拡散によって迅速に混合する。このとき TPPS 層の幅、つまり H^+ 拡散距離 (時間) は導入する溶液の流速により制御できる。UV-Vis 測定の結果、 H^+ 拡散距離の減少 (拡散時間の短縮) によって TPPS の重合効率が 24.6% から 62.3% へと大幅に上昇することを明らかにした (図 1c, d)。流速と H^+ 拡散時間との関係を図 2 にまとめた。以上の結果は、 H^+ 拡散距離の減少に伴い、TPPS が同時に H^+ 化されることでプロトン体モノマーの濃度が一時的に上昇したことを意味する。本研究では一見無関係である「 H^+ 拡散時間の短縮」が、TPPS モノマーの「同時活性化」を通して「重合効率の上昇」に結び付くことを明確に示すことができた⁴⁾。最後に生成した超分子ファイバーの構造を原子間力顕微鏡 (AFM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。ここでは TEM の観察結果を図 3 に示した。これら顕微鏡観察の結果より H^+ 拡散距離の減少がファイバー構造の成長を促進していることを確認することができた。

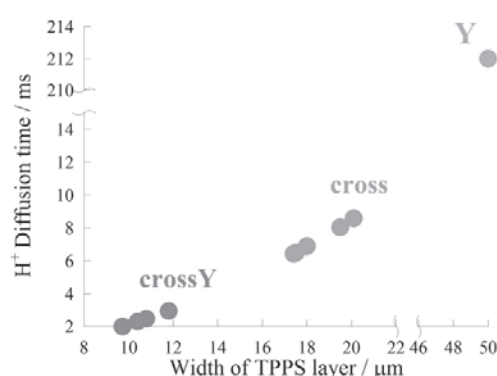


図 2: TPPS 層の幅と H^+ 拡散時間の関係

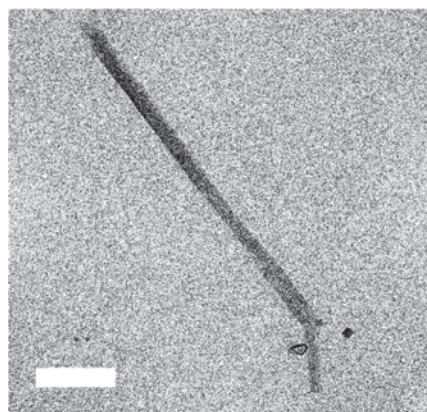


図 3: TPPS ファイバーの TEM 像 (bar;200nm)

3. 発表リスト

- 1) M. Numata, *Chem. Asian J.*, **10**, 2574-2588 (2015).
- 2) M. Numata, R. Nogami, A. Kitamura, A. *Chem Nano Mat.* **4**, 175-182 (2018).
- 3) C. Kanzaki, T. Nakadozono, M. Numata *ChemPlusChem.* **85**, 74-78 (2020).
- 4) C. Kanzaki, A. Inagawa, G. Fukuhara, T. Okada, M. Numata to be submitted.

熱変換用 BN/CNTs 放熱シートの研究・開発

下田一哉¹, 吉原裕美¹, 檜木達也²

¹ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構構造材料研究拠点

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

近年 EV/PHV 車向けバッテリーやモーターコンバーターでは、小型・軽量化のため、高い放熱性が求められており、放熱材料としてナノフィラーの高充填化がキーテクノロジーとして期待されている。本研究では、高充填フィラーとして高硬度・高熱伝導かつ絶縁性を示す窒化ホウ素（BN）のナノ粒子を高濃度分散させたスラリーを検討し、京都大学エネルギー理工学研究所が開発した強力なせん断力と超音波による分散技術（特許第 6076459 号）と従来分散技術との分散に関する相違をまず調査し、更に放熱性を従来の酸化アルミナに添加させ効果を調べた。

2. 実験手順

六方晶 BN ナノ粉末（(株) MARUKA、AP-170S）を、溶媒としてイソプロピルアルコール（IPA）及び純水に 0.03 と 20wt%BN 固形分となるように強力なせん断力と超音波による分散技術でスラリー化を行った。0.03wt%BN 固形分濃度のスラリーを用いてレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-960）により粒度分布測定を行った。20wt%BN 固形分濃度でスラリー化したスラリーを用いて、既存のマイクロベルの Al₂O₃ 粒子や BN 粒子に添加することで放熱特性としての熱伝導率の効果を熱伝導率測定機（NETSCH 社製、LFA467）で調べた。

3. 結果と考察

図 1(a)には、京都大学エネルギー理工学研究所の走査型電子顕微鏡（Ultra55）で観察した六方晶 BN ナノ粉末（(株) MARUKA、AP-170S）の二次電子像を示す。平均粒径 50nm 以下の非常に細かな粒子であることが分かる。図 1(b)には、物質・材料研究機構にて溶媒としてイソプロピルアルコール（IPA）に 0.03wt%BN 固形分となるように強力なせん断力と超音波による分散技術でスラリー化を行った粒度分布結果と比較検討為従来分散技術であるボールミル（12h）と超音波（5、10、15 分）も示す。本分散技術でおこなうことで短時間高分散していることが分かる。

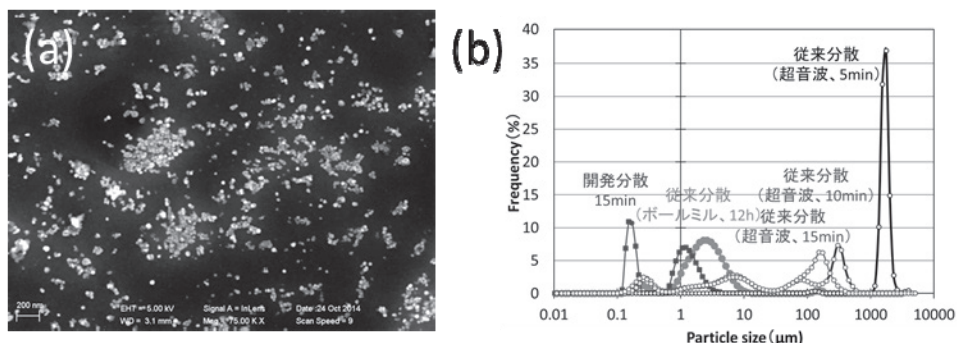


図 1. MARUKA 社製 AP-170S の二次電子像

図2には、物質・材料研究機構で 20wt%BN 固形分濃度となるように強力なせん断力と超音波による分散技術でスラリー化を行い、既存のマイクロレベルの粒子 (Al₂O₃-M、BN-M) と混合したスラリーを用いてシート化し乾燥したものをペレット形状化することで放熱特性としての熱伝導を京都大学エネルギー理工学研究所の熱伝導率測定機を用いて測定した結果を示す。マイクロレベルの Al₂O₃ 粒子 (Al₂O₃-M) 単独やナノレベルの Al₂O₃ 粒子 (Al₂O₃-N) を添加するよりも、本研究で開発した BN ナノ粒子を添加することで大幅に放熱特性としての熱伝導率が向上していることが分かる。これは、本研究で用いた強力なせん断力と超音波による分散技術により、マイクロレベルの粒子間の隙間に BN の持つ優れた熱伝導特性のナノ粒子が高分散され充填したためだと考えられる。今後、室温から数百度程度の高温領域での熱伝導率挙動を調査することで実環境時の効果とカーボンナノチューブ (CNTs) との混合の効果を検証する予定である。

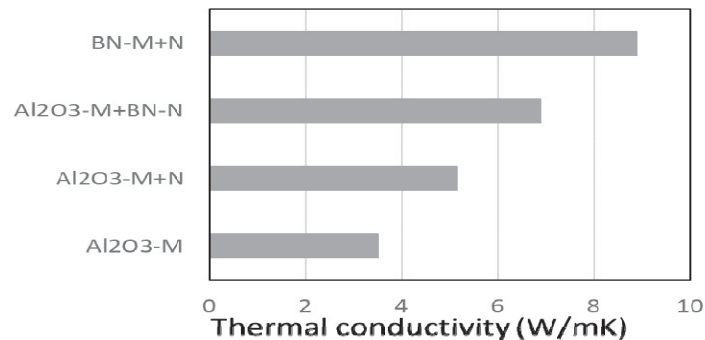


図2. ペレット形状化した試料の熱伝導率測定結果

4. 本年度発表リスト

- ・ **K. Shimoda**, H. Yoshihara, T. Hinoki, “R&D of BN/CNTs Heat Dissipation Sheets as Heat Transfer,” The 10th International Symposium of Advanced Energy Science (Poster)
- ・ I. Yamada, **K. Shimoda**, H. Yoshihara, H. Kto, “Technical enhancement on large scale production of high quality BN “nano”-slurry,” The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (Poster)

細胞内エネルギー産生システムを制御する RNA 編集技術の開発

福田将虎¹, 野瀬可那子¹, 森井孝²

¹福岡大学理学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

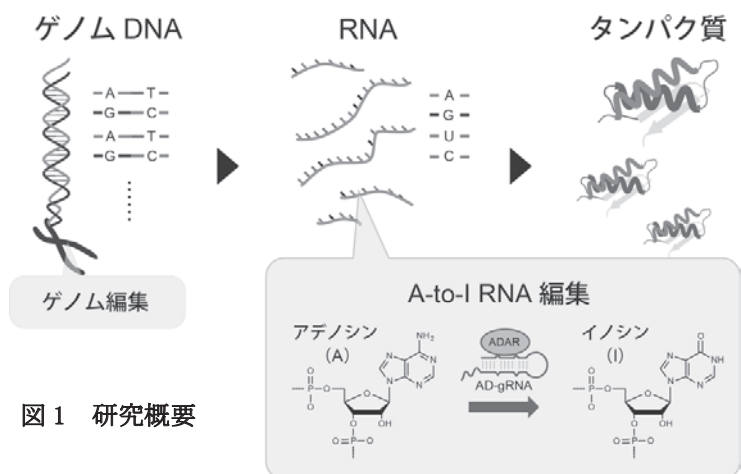
【研究背景・目的】

生物が行うクリーンかつ高効率なエネルギー産生・利用は、細胞内で合成される様々なタンパク質の働きにより達成されている。これら細胞内エネルギーシステムを有用なエネルギー物質の生合成を始め、実社会に役立つ形で応用していくためには、細胞内標的タンパク質の機能や発現量を自在に制御する技術が必要である。

近年、生物のゲノム DNA の塩基配列を書き換える技術、すなわちゲノム編集技術が開発された。ゲノム編集技術は、細胞内

の標的タンパク質の機能や発現量を自在に制御できるという特徴から、遺伝子組み換え生物の作出を始め、様々な分野での応用が開始されている。一方で、細胞内のタンパク質合成はゲノム DNA 情報が写し取られたメッセンジャーRNA (mRNA) 分子を読み取って行われているため、RNA の塩基配列改変 (RNA 編集) もゲノム編集と同様に標的タンパク質の制御が可能である。細胞内の mRNA は一過的な情報分子であるため、対象細胞に永続的な改変効果をもたらすゲノム編集とは異なり、RNA 編集技術はタンパク質機能を一過的に制御できるという特徴を持つ。本研究は、細胞内エネルギーシステムの理解と有用なエネルギー物質の生合成系の構築を見据えて、汎用性の高い RNA 編集技術を開発することを目的とした。

我々は、これまでに編集ガイド RNA (AD-gRNA) を用いた RNA 編集技術の基盤的方法論を開発している。ヒトを含め高等生物には、RNA レベルで塩基配列情報を変換する RNA 編集機構が存在する。A-to-I RNA 編集機構は、内在的に発現している編集酵素 (二本鎖特異的アデノシンデアミナーゼ (ADAR)) によって転写された RNA 上の特定のアデノシン (A) がイノシン (I) に変換される機構である。RNA 編集によって mRNA 上に生じた I は、タンパク質翻訳の際、グアノシン (G) として認識されるため、A-to-I RNA 編集により目的遺伝子に変異が生じる。本 RNA 編集技術は、AD-gRNA を用いて ADAR を標的 RNA に誘導し、標的とする部位に合目的な A-to-I RNA 編集を導入することを原理としている。RNA 編集技術を用いて、細胞内エネルギー利用・産生に関わる遺伝子機能を効率的に制御するためには、従来以上に高活性な AD-gRNA を構築する必要がある。そこで本研究では、これまで得られた AD-gRNA を基盤として、各種 AD-gRNA 配列変異体の編集誘導能評価を行い、より高機能な AD-gRNA 設計を探索した。



【実験方法・結果】

・ AD-gRNA の A-to-I RNA 編集誘導選択制の評価

AD-gRNA は、相補的な配列で標的 RNA と塩基対を領域する領域 (ASR) と ADAR2 の編集活性を目的部位に誘導するステムループ領域 (SS) で構成される。従来の AD-gRNA は、HS (ASR の標的編集部位と対になる C から SS までの領域) は 3 bp、SS は 18 bp で設計されていた。本研究では、従来よりも高い編集誘導活性を示す新たな AD-gRNA 設計を探索するため、HS と SS の長さを改変した変異体を合成し、*in vitro* における編集誘導能を評価した (図 2)。本変異体設計では、高効率な編集誘導には HS と SS で構成される二次構造が重要であると予測し、HS と SS の長さの合計が 21 bp となるように固定しつつそれぞれの長さを変更した (図 2A)。各種 AD-gRNA を *in vitro* 転写反応により合成し、精製した後、モデル標的 RNA (GFP RNA) に対して組換え hADAR2 を用いた *in vitro* 編集反応を行った。標的部位の編集割合は、編集反応後の標的 RNA のダイレクトシーケンシングにより評価した。結果、従来型 (HS = 3) よりも高い編集誘導活性を示す設計が複数得られた。中でも、HS = 7 は従来型と比較して約 2 倍の編集誘導効率を示した。以上の結果より、本研究では高い編集誘導能を有する新たな AD-gRNA 配列設計を得ることに成功した。

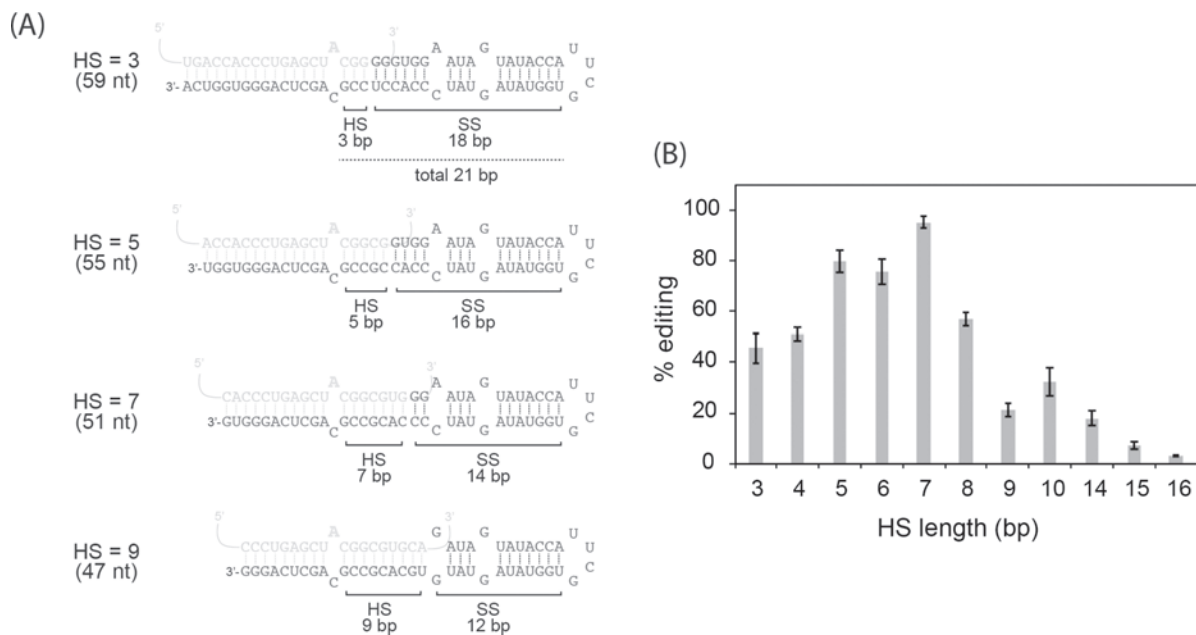


図 2 各種 AD-gRNA 配列設計と *in vitro* における RNA 編集誘導活性

- (A) AD-gRNA の配列設計。HS: 標的編集部位 (灰色 A) と対になる C からステムループ構造までの領域。SS: ステムループ構造のミスマッチを含むステム領域。従来型は HS = 3。
 (B) 各種 AD-gRNA の *In vitro* 編集誘導解析結果。

【本年度 発表リスト】

(ポスター発表)

Nose K., Hidaka K., Tomita Y., Fukuda M. Construction of the short chain guide RNA for site-directed A-to-I RNA editing. ISNAC 2019, Oct. 30, 2019, Koganei Civic Center, Koganei Tokyo, Japan

薬用植物における微生物群集構造と 生物農薬への応用に関する研究

上野誠¹，松本真悟²，原富次郎³，高塚由美子³

¹ 島根大学学術研究院環境システム科学系

² 島根大学学術研究院農生命科学系

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景および目的

薬用植物は漢方薬等の原料となるが、国内での生産量は低く、多くを輸入に頼っている。島根県では、薬用植物の1つである朝鮮ニンジン（雲州ニンジン）の栽培が行われているが、高齢化や担い手不足が安定生産の問題の1つである。また、雲州ニンジンの栽培は、収穫までに6年もの期間が必要となるため、期間中に発生する病害虫が収穫量に大きな影響を与えている。島根県で栽培されている雲州ニンジンに発生している土壌病害には、根腐病（糸状菌：*Cylindrocarpon destructans*）や立枯病（糸状菌：*Rhizoctonia solani*）等が報告されている。また、新たに *Pseudomonas* 属菌による感染が確認されている。薬用ニンジンの土壌病害としては、白色腐敗細菌病（*Erwinia* sp.）、乾性黒腐病（*Phoma panacicola*）、菌核病（*Sclerotinia* sp.）、白紋羽病（*Rosellinia necatrix*）、フザリウム病（*Fusarium solani*）、あめ色軟化病（病原菌不明）、軟化病（病原菌不明）が知られているが、情報が古く、病原菌の整理は完全とは言えない。また、微生物には病原菌と有用菌（植物生育促進、窒素固定、リン供給、抗菌）が存在するが、雲州ニンジンにどのような菌が内生・感染しているのかの微生物群集構造は明らかにされていない。

そこで、本研究では、雲州ニンジンの内生菌の網羅的な解析を行うことにより、病原菌及び有用菌を特定し、生物防除等への応用のための基礎的データの収集を試みた。また、雲州ニンジンから菌を分離し、植物病原菌を抑制する菌の探索を試みた。

2. 実験材料および方法

微生物群集構造解析：雲州ニンジンに存在する細菌及び糸状菌の網羅的な解析のために次世代シーケンサー（NGS）による解析を行った。2年生苗の雲州ニンジンを採取し、地下部を凍結乾燥後に破碎した。破碎サンプルからDNAを抽出した。抽出したDNAはライブラリー調製へ供した。ライブラリー調製には2step tailed PCR法を用い、糸状菌解析用にはITS領域のプライマーを、細菌解析用には16S V4領域のプライマーを製作して用いた。NGS解析にはMiSeq（Illumina社）を用い、プライマー配列に一致したリード抽出を行った。系統推定には、Greengeneデータベースを用い、相同性が97%以上の閾値でOperational taxonomic unitを作成して比較した。

微生物分離と生物検定：雲州ニンジンに存在する微生物を分離し、雲州ニンジンでの発生が報告されている植物病原菌に対する抑制効果を調査した。収穫後の雲州ニンジンを採取し、地下部の表面を除去して、ホモジナイザーで破碎した。破碎後、腐植酸-ビタミン寒天（HVA）培地に塗布した。培養

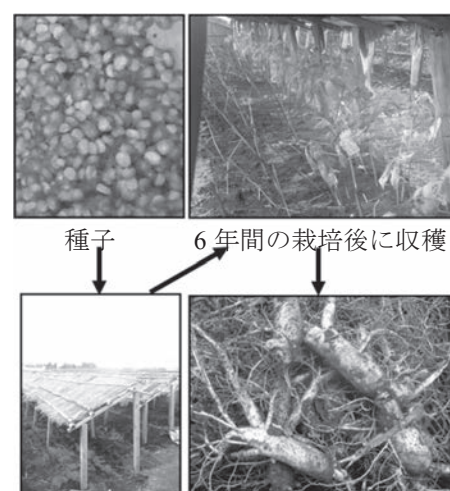


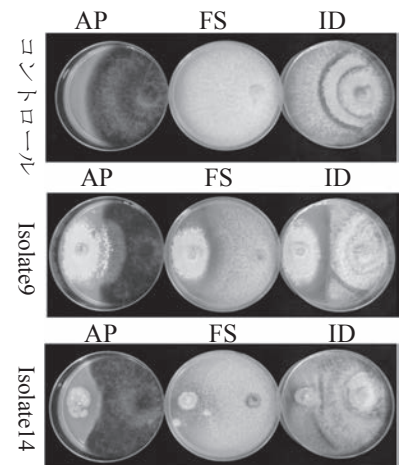
図1. 雲州ニンジン栽培の様子

1 週間後に生育した菌を回収し、ニュートリエント・グルコース寒天 (NGA) 培地を用いて、単離した。単離後、PC1 液体培地で培養し、グリセロールストック（最終濃度 15%）として、-80℃で実験に使用するまで保存した。生物検定には、*Alternaria panax*、*Fusarium solani* 及び *Ilyonectria destructans* を用いた。検定は分離菌と上記の植物病原菌との対峙培養により行い、生育阻止の有無を調査した。

3. 実験結果

次世代シーケンサー (NGS) を用いた雲州ニンジンの微生物群集構造の解析：雲州ニンジンの地下部に内生する微生物（糸状菌及び細菌）の群集構造を明らかにするために、NGS による解析を行った。その結果、糸状菌は、8 属が検出された。種まで同定された菌は 7 種であり、その中には、雲州ニンジンにチョウセンニンジンフザリウム病を引き起こす *Fusarium solani* や立枯病を引き起こす *Tulasnella* 属が含まれていた。さらにがんしゅ病や根腐を引き起こすことが報告されている *Neonectria* 属や *Paraphoma* 属も検出された。また、細菌では、56 属が検出され、科レベルではさらに多くに細菌が検出された。種レベルでは、植物病原菌として、報告されている菌は、検出されなかった。しかし、属レベルでは、植物病原菌として、報告されている菌が検出された。

雲州ニンジンから分離された微生物による植物病原菌の抑制：雲州ニンジンの地下部から HVA 培地を用いて、微生物の分離を行った。その結果、20 菌株が分離された。これら 20 菌株と雲州ニンジンの病原菌として報告されている *Alternaria panax* (AP)、*Fusarium solani* (FS) 及び *Ilyonectria destructans* (ID) との対峙培養を行った。その結果、1 菌株 (Isolate 9) が上記の 3 菌株に対して、抑制効果を示した。また、Isolate 9 の ITS 領域の解析を行った結果、*Talaromyces angelicus* と高い相同性を示した。さらに Isolate 14 は、*Alternaria panax* に対して、抑制効果を示し、16S rDNA の解析を行った結果、*Streptomyces misionensis* と高い相同性を示した。



4. まとめ

本研究により、雲州ニンジン

5. 謝辞

本研究はゼロエミッションエネルギー研究拠点 (ZE31B-21) の支援を受けて遂行した。ここに深く感謝の意を表する

[口頭発表リスト]

Makoto Ueno, Yuri Gondo, Shingo Matsumoto, Tomijiro Hara, Yumiko Takatsuka, “Study on the microbial community structure in medical plant and its application to biological pesticides”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Beyond the Decade of Zero Emission Energy ~ 2019 年 9 月 5 日, 京都大学宇治キャンパス, ポスター

Cooperative effects of pigmented and non-pigmented *Bacillus* spores on growth, quality and health of shrimp

Anh Thi Van Nguyen¹, Tham Thi Nguyen¹, Huong Thi Nguyen¹, Huong Thi Thu Pham¹, Anh Hoa Nguyen², Ha Thi Viet Bui¹, Tuan-Nghia Phan¹, Tomijiro Hara³, Yumiko Takatsuka³

¹Key Laboratory of Enzyme and Protein Technology, VNU University of Science, Vietnam National University_Hanoi, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam;

²ANABIO Research & Development JSC, No. 22 Block 7, Van Khe urban, Ha Dong, Hanoi, Vietnam;

³Environmental Microbiology Research section, Laboratory for Complex Energy Processes, Institute of Advanced Energy, Kyoto University.

The use of *Bacillus* probiotics may help to avoid using antibiotics and chemicals such as synthesized astaxanthin, thereby reducing energy consuming. Thus, this laboratory-scale study was conducted to evaluate potential cooperative probiotic effects of *B. aquimaris* SH6 in combination with *B. subtilis* SH23 to white-leg shrimp, including the growth rate (GR), the feed conversion ratio (FCR), the red-colour score, and astaxanthin levels in the shrimp body, and three immune-associated indicators: Ras-like GTP binding protein (Rho) expression, phenoloxidase (PO) and superoxide dismutase (SOD) activities. We also investigated the colonization and germination of *B. aquimaris* SH6 spores, in the co-presence of SH23 spores, within the epithelium gut.

Weight gain, feed efficiency, astaxanthin levels and red pigmentation were improved cooperatively in white-leg shrimp by supplementing feed with a combination of SH6 and SH23 spores

After 28 d feeding, there was a significant difference between the group fed with two-spores (SH6-23 group with 5×10^5 CFU g⁻¹ SH6 and SH23 spores) and single-spores (SH6 or SH23 group with 1×10^6 CFU g⁻¹ SH6 or SH23 spores individually). GR was the highest in the SH6-23 group (2.36% day⁻¹), which was significantly higher ($P < 0.01$) than that in the control group (1.76% day⁻¹) (Fig. 1a). The F-test and Student's t-test analysis result shows that the 22% difference in GR between SH6-23 and SH23 group was significant ($P < 0.05$), and the GR of SH6-23 group has a tendency to be 18% higher than that of SH6 group ($P < 0.1$). FCR value was the lowest in the SH6-23 group (1.27), followed by that in the SH6 (1.51), SH23 (1.57), and the control group (1.74). This result suggests that the combination of SH6 and SH23 spores cooperatively improve weight gain in shrimp and may be effective in reducing the feed conversion ratio.

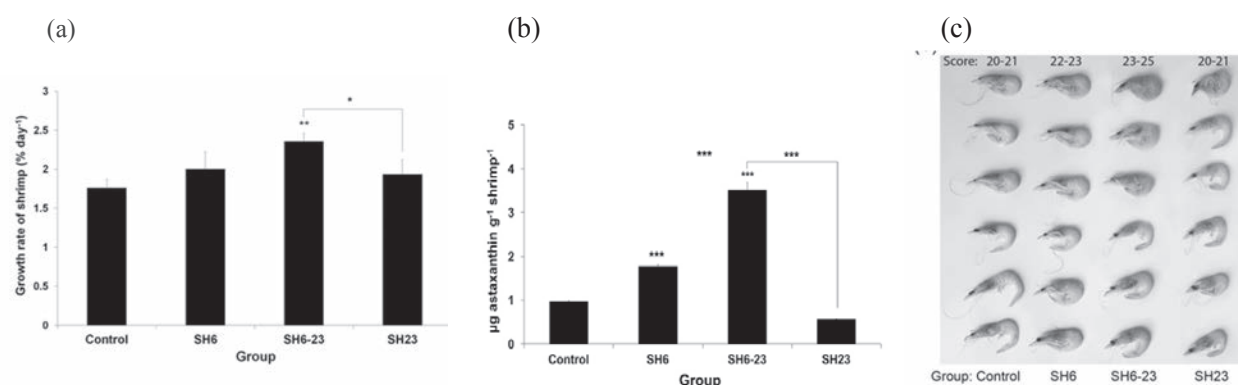


Fig. 1. Growth rate, astaxanthin concentration, and red-colour score of *L. vannamei* after 28 d feeding with SH6 and SH23 spores individually or in combination

Astaxanthin concentration (µg g⁻¹ shrimp) was highest in the SH6-23 group (3.52 µg g⁻¹ shrimp; $P < 0.001$), followed by SH6 group (1.78 µg g⁻¹ shrimp; $P < 0.001$), the control group (0.98 µg g⁻¹ shrimp), and SH23 group (0.57 µg g⁻¹ shrimp; $P < 0.01$) (Fig. 1b). The SH6-23 group demonstrated the highest red-colour score (23-25), followed by SH6 (22-23), and the negative control and SH23 group (20-21) (Fig. 1c). This result proved that combined SH6 and SH23 spores improved shrimp red-colour score and astaxanthin level in a cooperative manner.

Immune-related indicators were induced non-cooperatively in white-leg shrimp by supplementing feed with a combination of SH6 and SH23 spores

Using real time RT-PCR analysis, the highest increase in *Rho* mRNA expression was observed in the SH6-23 group ($2^{-\Delta\Delta Ct} = 2.53$, 135-fold, $P < 0.05$), followed by SH23 ($2^{-\Delta\Delta Ct} = 2.3$, 123-fold, $P < 0.01$), and SH6 ($2^{-\Delta\Delta Ct} = 0.046$, 2.5-fold) compared to the control group ($2^{-\Delta\Delta Ct} = 0.019$) (Fig. 2a). Based on this data, *Rho* expression level in the combination group was calculated to be 1.1 and 55-fold higher than those in SH23 ($P > 0.1$) and SH6 ($P < 0.05$) groups, respectively, suggesting that the induction in *Rho* mRNA expression by the combination is mostly due to the role of SH23 strain, and that SH23 strain can induce *Rho* mRNA expression better than SH6 strain.

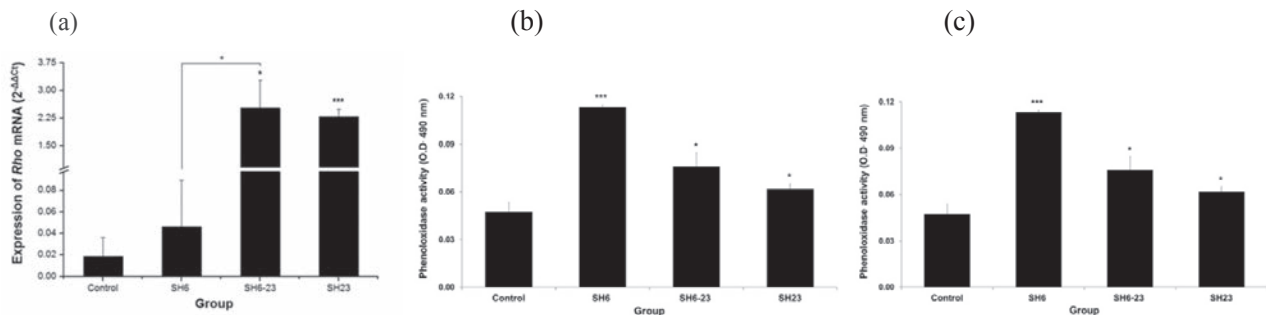


Fig. 2. *Rho* mRNA expression (a), Phenoloxidase (b) and superoxide dismutase (c) activities of *L. vannamei* after 28 d feeding with SH6 and SH23 spores individually or in combination

Relative PO activity was from 1.3- to 2.4-fold greater in all spore-fed groups than in the control group (Fig. 2b). In details, relative PO activity of the SH6-23 group (OD_{490nm} : 0.076, $P < 0.05$) was 1.2-fold higher than that of the SH23 group (OD_{490nm} : 0.062, $P < 0.05$), and was close to the average value of those measured in SH6 and SH23 groups. We found that the SOD values of spore-fed groups were greater than that observed in the control group (104.25 U g^{-1} muscle) by 1.62, 1.60, and 1.60-fold in SH6 (169.22 U g^{-1} muscle; $P < 0.01$), SH6-23 (167.09 U g^{-1} muscle; $P < 0.05$), and SH23 (166.04 U g^{-1} muscle; $P < 0.01$), respectively (Fig. 2c). Taken together, a combination of SH6 and SH23 spores induced all immune-related indicators including *Rho* mRNA, PO and SOD activities, but in a non-cooperative manner.

***B. aquimaris* SH6 spore germination was improved in the co-presence of *B. subtilis* SH23 in the shrimp gut**

The live counts of SH6 in shrimp gut of the groups of SH6 ($1.60 \times 10^7 \text{ CFU g}^{-1}$ gut) and SH6-23 ($6.00 \times 10^6 \text{ CFU g}^{-1}$ gut) were calculated to be 16- and 12-fold respective higher than its input-doses of SH6 spores in the feed pellet (SH6 group: $1 \times 10^6 \text{ CFU g}^{-1}$ SH6 spores; SH6-23 group: $5 \times 10^5 \text{ CFU g}^{-1}$ SH6 spores). Similarly, the live counts of SH23 in shrimp gut of SH6-23 group and SH23 were calculated to be about 264- and 171-fold higher, respectively, than SH23 spore input-doses in the feed pellet (SH6-23 group: $5 \times 10^5 \text{ CFU g}^{-1}$ SH23 spores; SH23 group: $1 \times 10^6 \text{ CFU g}^{-1}$ SH23 spores). Taken together, SH6 and SH23 spores did not inhibit the growth of each other. Nevertheless, the mRNA expression levels of *BaqA-SH6* gene indicated that germination level observed in the SH6-23 group ($(2.77 \pm 0.05) \times 10^8$ copies g^{-1} gut; relative $2^{\Delta Ct}$ value = 2.29 ± 0.32) was 3.5-fold higher than in the SH6 group ($(9.71 \pm 2.31) \times 10^8$ copies g^{-1} gut; relative $2^{\Delta Ct}$ value = 8.06 ± 0.78). This data indicates that SH6 spores can germinate well or even better in the co-presence of SH23 in shrimp gut.

Lists of papers and poster presentations

Nguyen TT, Nguyen TH, Pham TTH, Nguyen HA, Phan TN, Hara T, Takatsuka Y, Nguyen ATV. Cooperative improvement in growth rate, red-colour score, and astaxanthin level of white-leg shrimp by *Bacillus* strains originating from shrimp gut. *Journal of Applied Microbiology* (accepted manuscript).

Nguyen ATV, Nguyen TT, Nguyen TH, Pham TTH, Nguyen HA, Phan TN, Hara T, Takatsuka Y (2019) Cooperative effects of *Bacillus* spores on growth, astaxanthin level, and immunity in white-leg shrimp, 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 4th-6th Sep. 2019, Kyoto University-Uji Campus, Poster.

大気圧プラズマを用いた活性ラジカル生成と輸送の制御

松浦寛人^{1,2}, トラントラングエン², 村岡英樹², オウアンサビンサブニャン², 朝田良子^{1,2},
古田雅一^{1,2}, 土戸哲明¹, 坂元仁¹, 武村祐一朗³, 門信一郎⁴

¹大阪府立大学地域連携研究機構放射線研究センター

²大阪府立大学大学院工学研究科

³近畿大学理工学部

⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

プラズマプロセスは 20 世紀後半の製造業の基盤技術として発展してきた。熱的に非平衡な大気圧プラズマ源の開発は、プラズマ応用の対象を生体を含んだ医療、農業、環境保全の分野に広げることになった。申請者は「気液界面に照射された大気圧プラズマジェットが生成する活性ラジカル計測」および「食品産業における大気圧プラズマジェットの応用」という研究課題で、液中の有害化学物質の分解や大腸菌の不活化に大気圧プラズマジェットが生成する活性酸素ラジカルが有効な働きを示すことを見出してきた。本申請課題では、プラズマ源を液中放電にも広げ、活性酸素ラジカルの生成機構や輸送の挙動をさらに詳しく調べることを目的とする。プラズマ源が要する電力や放電ガスを最小化し、低コスト実用規模のシステム設計のための知見を収集する。

エネルギー理工学研究所で永年培われたプラズマ計測技術、中でも分光計測を適用することにより活性酸素ラジカルや分子イオンの挙動、ラジカル生成の効率化のための基礎データを習得できると期待される。特に本申請では、大気圧プラズマジェット照射界面などのラジカル生成部と処理対象物質が含まれる液相内部のラジカル量の相関を明らかにすることが重要になる。液中でのラジカルの生成輸送の理解はこれまで不十分であり、効率よい大気圧プラズマの利用のために新たな計測法や理論モデルの開発が求められている。

2. ラジカル計測のための化学プローブの開発

本研究を通して、化学線量計として放射線計測の分野でも注目を集めているポリビニル(PVA)-KI 系ゲルインジケータをラジカル計測のための新しい化学プローブとして提案してきた。活性酸素ラジカルの存在下での PVA-KI の発色メカニズムはすでに古くから報告があるが、照射条件やサンプル組成と呈色反応への関係は十分には調べられていない。先行研究によれば、サンプルに微量のホウ砂糖液を添付しておくと、照射サンプルを摂氏 50 度程度に加熱すると発色したサンプルを透明化できる。

本研究では、合成時に水分を添加し水溶液上にしたサンプルへの照射実験を繰り返し、サンプルの合成後の経過時間とともに、呈色反応の様子が異なることを見出した。そこで、PVA と KI を合成した後、室温で保管したサンプルと冷蔵庫で保管したものを同一のプラズマ照射条件で比較した。図 1 がその一例である。室温では 3 日も経過すると、色が薄く黄色化し始めることが確認できた。これにより、照射条件の影響を数日にわたって調べるためには、サンプルの保存条件に注意すべきことが初めて明確となった。



図 1 合成後 15 日目の水溶液状 PVA-KI へのヘリウムプラズマ照射の結果(左:室温保存、右:低温保存)

3. プラズマ大口径化の試み

本研究でも用いている大気圧プラズマジェットは、産業応用に使うにはまだまだ改善の余地がある。その中でも、ジェットのサイズが放電ガス供給チューブの内径で決まるという点は、大きな照射ターゲットが関与する用途では致命的である。しかしながら、大容量の空間に大気圧プラズマを生成した報告例は非常に限られている。本研究では図2に示すようなガラス漏斗をベースに放電電極を配置し、漏斗出口に誘電体であるガラス板を対向させることにより、大口径に広がったプラズマを生成することに成功した。漏斗内での発光のみならず、ガラス板上にゲル状の PVA-KI 化学プローブを設置し、ラジカル生成も広範囲で行われていることを確認した。

電極配置の最適化(位置、幅、間隙など)にはまだまだ余地がある。実際に、化学プローブの呈色反応が、放電装置の電極配位に依存するというデータも得られている。そのため、分光計測と併用して化学プローブの測定を定量化することや、バクテリアサンプルの不活化実験に応用すること等を通じて、プラズマ源の改善を進めたい。

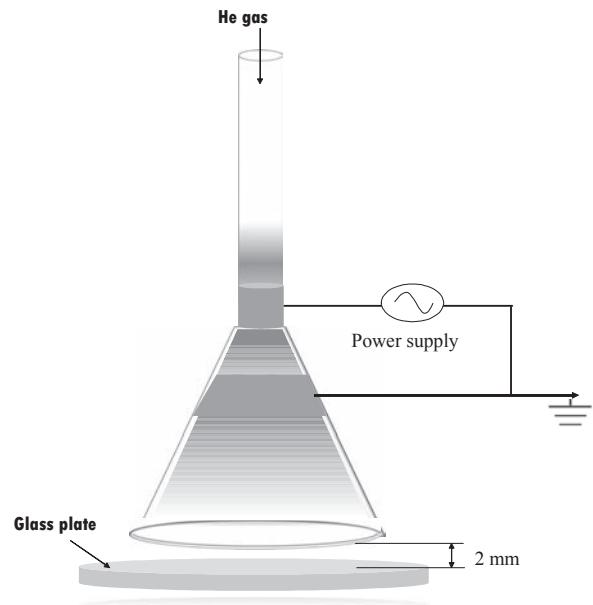


図2 「拡張された」プラズマジェット生成装置

[口頭発表リスト]

松浦寛人、松井良樹、オウアンサビンサブニャン、トラントラングエン、“ポリビニルアルコール-ヨウ化カリウムを用いた活性酸素ラジカルの計測”，第7回バイオ・メディカル・フォーラム／第9回産学連携ヘルスケアナレッジセミナー,平成31年2月4日,大阪府立大学,(ポスター).

H.Matsuura, T.N.Tran, Y.Matsui, Y.Takemura, “Power Source Improvement for Atmospheric Plasma Jet Production”, 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 18, 2019, Nagoya Institute of Technology,(ポスター).

松浦寛人、松井良樹、オウアンサビンサブニャン、トラントラングエン、坂元仁，“ポリビニルアルコール-ヨウ化カリウムを用いた活性酸素ラジカルの計測”，第66回応用物理学会春季学術講演会，2018年3月12日，東工大，(ポスター).

H.Matsuura, Y.Matsui, B.Ouanthavinsak and T.N.Tran, “Thermal Damage of a Glass Tube for Dielectric Barrier Plasma Jet Source”, 10th International Workshop on Microplasma, May 21, 2019, Kyoto, (ポスター).

他ポスター7件

H.Matsuura, T.N.Tran, B.Ouanthavinsak, “Effect of insulation oil on the stability of dielectric barrier discharge jet”, 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, December 14, 2019, Kanazawa.

超音波誘導型細胞質内物質導入法の開発とその機構解析

大槻高史¹, 原田敦史², 中田栄司³

¹ 岡山大学大学院ヘルスシステム統合科学研究科

² 大阪府立大学大学院工学研究科

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

外部刺激依存的に生体内の治療をしたり生理機能を誘導したりする手法が注目されている。なかでも、光は良く利用されるが、生体の深部に応用する場合には、光の到達深度に問題がある。その点、エコー診断等で用いられている 1~20MHz の超音波は生体深部への適用において有望である。超音波に反応する化合物としては「音増感剤」が知られており、超音波に反応して ROS を生じる。その中には、酸化チタンのような無機物質 (J. Control. Release 2011, 149, 190) もあるが、有機色素類も含まれている (Ultrasonics 2012, 52, 490)。音増感剤として用いられている有機色素には、フォトフリン、ヘマトポルフィリンなどのポルフィリン系色素やローズベンガルなどが挙げられる。

各種キャリアを用いて細胞内に目的とする物質輸送を行う手法において、目的物質がエンドソームにトラップされるという問題がしばしば発生する。この問題の解決方法として、外部刺激に反応して ROS 生成を引き起こす物質をエンドソーム内に内包される方法が挙げられる。この方法では、エンドソーム膜の不安定化に必要な最小限の ROS 生成を引き起こすことにより、細胞に大きなダメージを与えることなくエンドソームからの目的物質の脱出だけを誘導することができる。そこで、本研究では、超音波と音増感剤とエンドソーム局在性分子の組み合わせでエンドソーム破壊（そして細胞質内への物質導入）を起こす方法について検討する。この方法では、目的分子がエンドソーム内局在後に超音波照射するとエンドソーム脱出（細胞質内拡散）する機構を想定している。本年度はこの機構を利用した RNA キャリアを開発することを目的として研究を行った。

2. 方法

1) 超音波応答性 RNA キャリアの設計と合成

エンドサイトーシスされるための Tat ペプチドと、RNA を運ぶための U1A RNA 結合タンパク質と、音増感剤（ローズベンガル：RB）を連結した TatU1A-RB を設計した（右図参照）。Tat-U1A 融合タンパク質が 2 時間ほどでエンドサイトーシスによって細胞内に入ってエンドソームにトラップされることは既知である。

そこで、この TatU1A タンパク質に音増感剤を付加することで、超音波照射によりエンドソーム脱出（細胞質内移行）を促進できると考えた。

TatU1A タンパク質は大腸菌により発現調製し、RB を反応させて、TatU1A-RB を作製した。TatU1A の C 末端の SH 基に共有結合させるために、マレイミド基の付いた RB を合成して、反応に用いた。反応後はゲルろ過カラムにより生成し、Protein assay を行って濃度を決定した。



2) TatU1A-RB の細胞内導入

CHO 細胞株に対して、TatU1A-RB 溶液を終濃度 2 μ M、shRNA (FAM 標識)を終濃度 0.2 μ M になるように投与して、3 時間、37°C でインキュベートした。洗浄後、buffer の液面に Sonitron2000V のプローブ先端をつけて超音波照射（1 MHz, 0.3 w/cm², duty cycle 30%）を行った。蛍光顕微鏡を用いて、超音波照射前後に位相差像、FAM 像、RB 像をそれぞれ撮像した。

3) TatU1A-RB による GFP ノックダウン

EGFP を安定発現する CHO 細胞株に対して、2)と同様な方法で anti GFP 配列を持つ shRNA を導入した。超音波照射後、37°C で 24 時間培養した後に GFP 蛍光強度と細胞数を計数し、TatU1A-RB による GFP ノックダウン効率を算出した。

3. 結果と考察

1)超音波依存的な細胞質内 RNA 導入

2.の項に記した方法により、超音波応答性 RNA キャリア (TatU1A-RB) を作製した。TatU1A-RB と、この分子に結合する RNA (short hairpin RNA; shRNA) とを混合して細胞に投与すると、エンドサイトーシスで細胞内に入ってエンドソーム内にとどまることが観測された。エンドソーム内蓄積後に超音波照射をすると、RNA はエンドソーム脱出して少ないながらも RNA が細胞質に移行することが確認された (図 1)。超音波照射条件について、照射強度や時間や duty cycle、TatU1A-RB と RNA のモル比、投与量、溶液条件などを検討した結果、より多くの RNA が超音波依存的に導入できるようになった。

2) TatU1A-RB による GFP ノックダウン

GFP のノックダウンを誘導する shRNA (shGFP)を用いて、導入された RNA の細胞内活性についても調べたところ、超音波自体が GFP 発現に及ぼす影響も少しあるようだったが、超音波と shGFP の両方を用いた場合にのみ、50%程度の GFP ノックダウンが観測された (図 2)。標的をもたない shControl を用いた場合には、このような GFP ノックダウンは観測されなかった。従って、TatU1A-RB は shRNA およびその活性を超音波依存的に細胞内に届けることができたと言える。

以上により、本年度の研究では、音増感剤を用いて超音波依存的に RNA を細胞質内に届けるキャリアの開発ができた。今後、もう少し RNA

の導入効率を高め、超音波による非特異的抑制効果を抑えるための条件検討が必要である。また、今後は医療応用につながるような標的細胞・標的遺伝子に対して超音波依存的ノックダウンを試みたい。

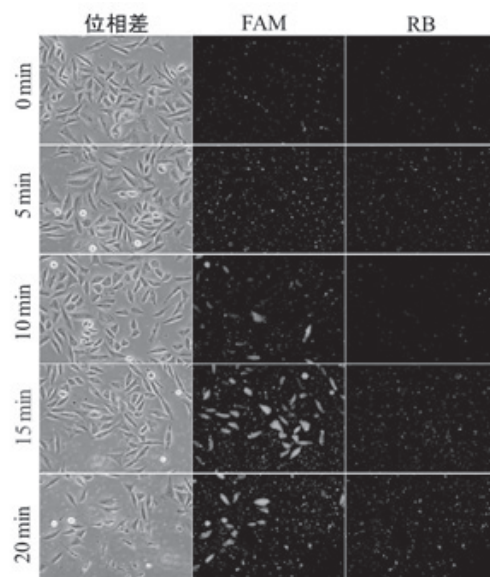


図 1. FAM標識shRNAの超音波依存的細胞内導入

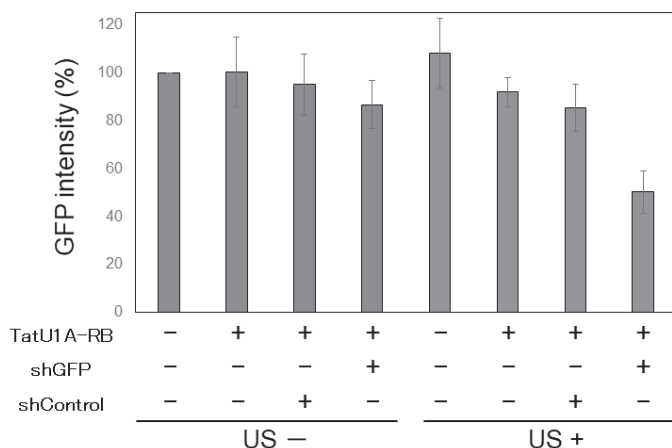


図2. TatBim-RBによるshRNA導入に基づくGFPノックダウン

イオン照射による欠陥が非照射領域に及ぼす 残留弾性歪の非破壊評価

柴山環樹¹，中川祐貴¹，Subing Yang²，千田雅也²，成瀬統伍²，帆足勇之²，檜木達也³

¹北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

²北海道大学大学院工学院

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

ワイドギャップ半導体は、航空宇宙や原子力等の過酷な環境で動作する電子デバイスとして期待されている。電気的特性を付与するために微量不純物元素をイオン照射によりドーピングする場合、ドーピングした元素の均一な分散や欠陥数密度を低減させるために熱処理がその後の基板表面近傍の回路形成とともに行われるが、それらのサイズを小さくすればするほどイオン照射により導入された基板表面の残留歪みが、配線金属の熱処理中の異常結晶粒成長や基板からの剥離の原因となることから、表面近傍の微小領域における残留弾性歪の評価は重要な課題である。そこで、本研究では、 α -SiC 単結晶を用いて、セルフイオンである Si と固溶し難い希ガスの He イオンを照射し、表面から注入深さとイオン種による残留弾性歪みをラマン分光と電子後方散乱回折法から非破壊で評価することを目的とする。本研究によって、それぞれの残留弾性歪の検出限界や精度について明らかになることが期待され今後のイオン照射による更なる微細領域の特性付加の実用化に向けて残留弾性歪みの低減や閾値などの指針が得られると考えられる。

これまで、北海道大学の複合量子ビーム超高压電子顕微鏡研究室に設置してある、300keV と 400keV の線形イオン加速器を利用しガスイオンを中心とした軽イオンの照射を行い照射領域から非照射領域へ導入される残留歪みについて EBSD とラマン分光を用いて評価を行ってきた。イオン照射による欠陥の分布は、注入エネルギーに依存するため、数 100keV では極表面近傍にしか欠陥を形成することが出来ない。そのため、表面から μm レンジにイオン照射を行い、SiC 表面に誘起される歪について評価するためには、照射中の試料温度を精度よく制御しかつ Si イオンを安定して照射することが可能な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 イオン照射実験を行った結果について報告する。

2. 実験方法

ワイドギャップ半導体は、予め片面鏡面研磨した米国 MTI 社製の n 型の 4H-SiC(0001)単結晶基板 (10(w)×10(l)×0.33(t)(mm))を使用した。京都大学エネルギー理工学研究所の DuET を利用して、ターミナル電圧 1.7MeV で 2 価の Si イオンを照射した。照射量は、 $1\times 10^{15}\text{ions/cm}^2$ 、 $1\times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ 、 $5\times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ の 3 条件である。照射中は、放射温度計で温度をモニターした。照射前は、室温を示していたが、照射直後に約 100℃まで上昇し、その後約 300℃を示した。放射温度計を用いた測定において、比較的低いこの様な温度領域や試料が透明な場合は放射温度計でのモニターは難しいので、次年度は熱電対を試料近傍のホルダー及び裏面に取り付けてモニターすることを検討することとした。照射量を簡便に設定するために、移動可能な Mo の板で試料表面を遮へいし 3 条件を設定した。遮蔽板エッジでの散乱を低減するために、比較的厚い Mo 板を購入して端面を平坦に加工することを計画していたが、予算の関係で今年度は、既存の 10mm 角の試料を 4 つ取り付けられる試料ホルダーを利用した。この試料ホルダーには、9mm×9mm のスリットが 4 つ開いてそれぞれ 0.5mm の枠があるので、0.5mm 幅で非照射領域を設けることが出来るのでその方法を適用した。

DuET 照射後は、北海道大学に試料を持ち帰り、以下の手順で残留弾性歪の非破壊評価を行った。

1. 表面のミクロな形態変化（高さ変化）を AFM で測定した。
2. FE-SEM で表面観察と EBSD パターンを取得し Cross Court3 を用いて得られた残留弾性歪みマップ

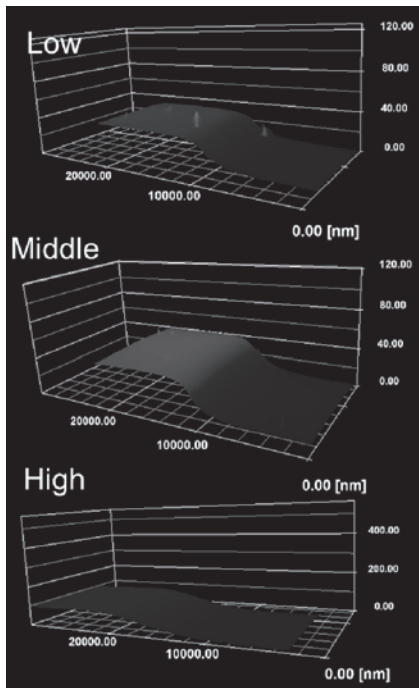
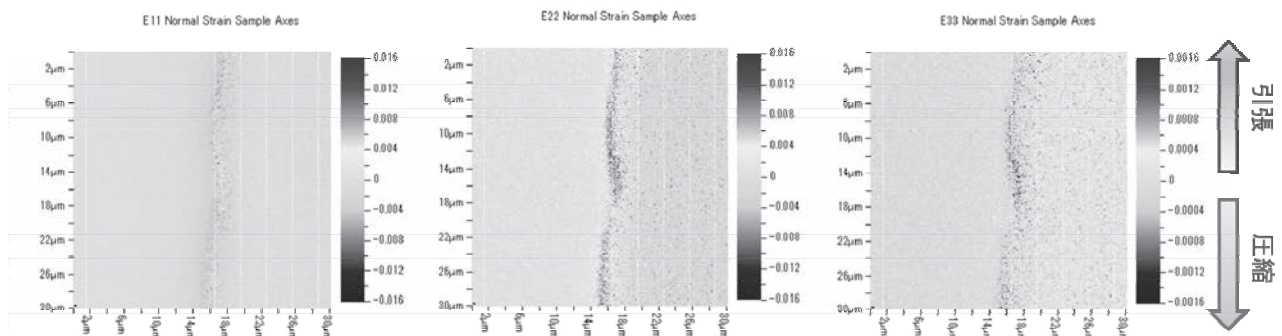


図1 3D-AFM 像

高剛性なため、その範囲は狭い。e22 は、照射領域の体積膨張によりせん断方向の力が作用し、引張方向の残留弾性歪が生じることが分かった。e33 は、照射領域の体積膨張により引張方向の界面は圧縮の方向の残留弾性歪とが発生している。今後、有限要素法による計算シミュレーションなどから、評価結果を検証し本手法を確立させる計画である。

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

図2 5×10^{16} ions/cm² 照射後の EBSD/Cross Court 3 による残留弾性歪マッピング像、(左) e11、(中) e22、(右) e33

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

1. Subing Yang, Sakiko Tokunaga, Minako Kondo, Yuki Nakagawa, and Tamaki Shibayama. "Non-destructive evaluation of the strain distribution in selected-area He⁺ ion irradiated 4H-SiC", Applied Surface Science, 500 (2020), pp. 144051 (発行済)

[口頭発表リスト]

1. 千田雅也, YangSubing, 柴山環樹, 中川祐貴, 檜木達也, “Si イオン照射した 4H-SiC 単結晶における残留弾性歪みの EBSD を用いた非破壊評価”, 参加者総数約 100 名, 令和元年度日本鉄鋼協会日本金属学会両支部合同冬季講演大会, 令和 2 年 1 月 17 日, 札幌市教育文化会館

イオン照射されたパイロクロア型酸化物中の He および H 捕捉過程の解明

土屋文¹, 林慶知², 檜木達也²

¹名城大学理工学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 諸言

フェライト鋼(α -Fe)にナノサイズの微細な酸化物粒子($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)を分散させた補強材料(NFAs)が核融合炉の構造材の候補の一つとして挙げられている。転位の運動の抑制が材料中に添加されたナノ微細 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粒子によって促進され、材料強度が高まることが期待される。さらに、分散粒子がプラズマ粒子として照射されるヘリウム(He)、軽水素(H)等を捕捉し、ボイドスウェリング(膨張)や粒界脆化などを抑えることが期待される。本研究では、反跳粒子検出(ERD: Elastic Recoil Detection)法を用いて、 He^+ イオンおよび重水素イオン(D_2^+)照射された $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の He および D 濃度を測定し、He が $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中に捕捉されることを確認するとともに、第一原理計算プログラム(VASP)を用いて、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ および α -Fe 中の四面体、八面体型格子間、酸素(O)および鉄(Fe)の空孔に捕獲された He による欠陥形成エネルギーを求め、 He^+ イオンおよび D_2^+ イオン照射された NFAs 中に捕獲された He および D の最も安定な占有位置を決定することを目的とした。

2. 実験

本実験では、TYK Co.によって作製された、寸法約 $\phi 8 \times 5 \text{ t mm}^3$ 、高密度(4.84 g/cm^3)およびパイロクロア構造(pyrochlore-type structure)を有するイットリウム-チタン酸化物($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)試料が使用された。この試料を東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センターのイオンビーム照射チェンバー内に設置し、約 $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下の高真空中で、室温においてコルトロン加速器からの 10 keV の He^+ イオンおよび D_2^+ イオンを約 $1.0 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ の照射量まで照射した。京都大学エネルギー理工学研究所に既存の SEM を用いて、約 $1.0 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ の照射量までイオン照射された $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の表面形態を調べた。次に、タンデム加速器からの 9.0 MeV エネルギーの酸素イオン($^{16}\text{O}^{4+}$)をプローブビームとした ERD 法により、イオン照射された $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中の He および D 濃度を測定した。また、VASP 計算コードを用いて、He および H の 1 原子をパイロクロア型 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ および体心立方晶の α -Fe 中の四面体および八面体型格子間、O および Fe 空孔に占有させた時の欠陥形成エネルギーを求めた。

3. 結果

室温および真空内において約 $1.0 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ の照射量まで He^+ イオンおよび D_2^+ イオン照射された $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の FE-SEM 像より、焼結により作製された $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 試料は直径約 $1 \mu\text{m}$ の粒子の集合体であり、直径約 $1 \mu\text{m}$ の空隙がわずかに生じていた。約 $10^{18} \text{ ions/cm}^2$ の照射量まで照射されると、どちらのイオンとも粒子同士が溶解して連結した形状になることが観察された。 He^+ イオン照射の場合は、直径約 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微粒子がわずかに形成されることがわかった。これは、イオン照射による弾性衝突断面積に依存すると考えられる。即ち、わずかな微粒子は、 He^+ イオン照射による弾き出し効果により生じたと考えられる。

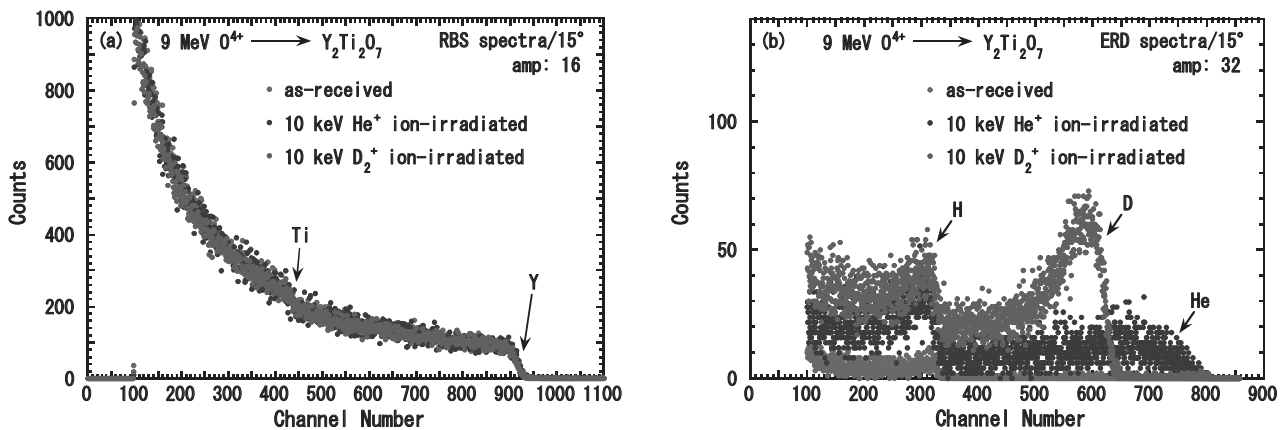


図1 約 1.0×10^{18} ions/cm² の照射量まで He⁺イオンおよび D₂⁺イオン照射された Y₂Ti₂O₇ の (a)RBS および(b)ERD スペクトル。

室温において 10 keV He⁺イオンおよび D₂⁺イオンが約 10^{18} ions/cm² の照射量まで照射された Y₂Ti₂O₇ の RBS および ERD スペクトルをそれぞれ図 1(a)および(b)に示す。図 1(a)中の横軸は O⁴⁺イオンが Y および Ti の構成元素と弾性衝突によって後方に散乱された O⁺イオンのエネルギーであり、Y および Ti の試料表面からの深さを表す。縦軸は後方散乱された O⁺イオン量であり、Y および Ti 濃度を表す。図 1(b)中の横軸は O⁴⁺イオンとの弾性衝突によって前方に反跳された He⁺イオンおよび D⁺イオンのエネルギー、縦軸は反跳された He⁺イオンおよび D⁺イオン量であり、試料深さに対する He および D 濃度分布を表す。従って、図 1(b)中の約 340~800 チャンネル間のピークはイオン照射により He および D 濃度分布であり、He および D が Y₂Ti₂O₇ 中に捕捉されることがわかった。その 10 keV He⁺イオンおよび D₂⁺イオン(即ち、5 keV D⁺イオン)の Y₂Ti₂O₇ 中の投影飛程は表面から約 50 nm であった。He 濃度分布が D 濃度分布より広いことは、反跳された He⁺イオンが Y₂Ti₂O₇ および検出器前のアブソーバー(6 μm Al)を通過するとき生じる Y₂Ti₂O₇ および Al の He⁺イオンに対する阻止能が反跳された D⁺イオンに対する阻止能より大きいためである。また、340 チャンネル以下のピークは H 濃度分布である。H₂O が Y₂Ti₂O₇ 作製時に吸収されており、真空中で 723 K の温度で 10 分間の加熱を行ったにもかかわらず残留すること、また、捕捉された He および D が大気暴露により試料表面に吸着した H₂O 中の H とわずかに置換されたことがわかった。He⁺イオンおよび D₂⁺イオン照射による粒子の溶融および弾き出しによる微粒子の形成を観察したが、He および D はこれらの試料表面近傍の結晶格子間および空孔等の点欠陥に捕捉されることが推測される。

次に、Y₂Ti₂O₇ 中に捕捉された He による欠陥形成エネルギーを図 2 に示す。欠陥形成エネルギーの値がマイナスであるほど安定であることを意味する。従って、He は α-Fe 中よりも Y₂Ti₂O₇ 中の O 空孔を占有することがわかった。

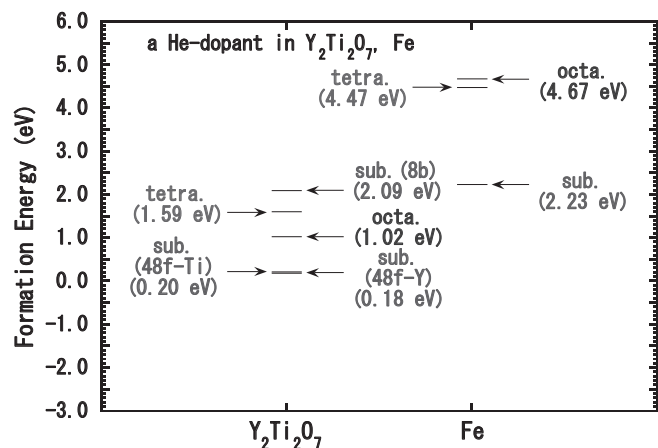


図2 Y₂Ti₂O₇ および Fe 中の四面体、八面体および空孔位置に占有した He の欠陥形成エネルギー。

本年度 発表リストについて

B. Tsuchiya, Y. Hayashi, T. Hinoki, “Clarification on retention processes of He and H in ion irradiated pyrochlore oxides”, 第 10 回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 令和元年度 9 月 3 日, 京都大学, (ポスター)

高強度テラヘルツ波および中赤外レーザーによる 材料のアブレーション閾値測定

橋田昌樹^{1,2}, 田中陽平², 細川誓², 長島健³, 全炳俊⁴

¹ 京都大学化学研究所, ² 京都大学大学院理学研究科, ³ 摂南大学

⁴ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

アブレーション閾値フルエンス近傍の短パルスレーザーを材料に照射すると微細な周期構造 (LIPSS) が誘起されるが⁽¹⁾、その形成メカニズムは解明されていない。本研究では自由電子レーザー (FEL) 照射によって形成される微細 LIPSS の形成過程の高時空間分解計測 (その場観察) から微細 LIPSS の形成メカニズム解明の手がかりを得ることを目標としている。

今回はその場観察の予備実験として、今後の実験において重要なパラメーターである微細 LIPSS の形成閾値フルエンスを測定し、得られた閾値をバンドギャップや熱伝導率と関連付けて考察を行った。事前の実験で LIPSS が形成できた Si との比較を行うため、材料として 3 種類の半導体を使用した。

2. 実験

中赤外の光源として京都大学エネルギー理工学研究所の KU-FEL を使用した。表 1 に KU-FEL の詳しい発振特性を示す。KU-FEL のパルスは 2Hz で繰り返されるパルス幅 2 μ s (FWHM) のマクロパルス中に、2,856MHz で繰り返されるパルス幅 500fs (FWHM) のマイクロパルスが含まれる。図 1 に LIPSS 形成実験配置を示す。ピーク波長 λ を 11.4 μ m とし、ビーム径 14mm (FW e^2 M) のビームを焦点距離 50mm の ZnSe レンズで 72 μ m (FW e^2 M) 径に集光し、半導体標的に入射角度 0°で照射した。1 マクロパルスあたりの照射エネルギー E_{macro} は 10 μ J~2mJ、照射マクロパルス数 N_{macro} は 1~200 回の範囲で変化させた。マクロパルスのエネルギー安定度は約 10%である⁽²⁾。偏光は照射位置において x 軸に平行な直線偏光となるように偏光子 B を設定した。また、照射エネルギーをモニターするために、偏光子の後段に設置した AR コート付き ZnSe 窓(Newport 製 ZNW16AR.20)でビームの一部を反射し、反射光のエネルギーと透過したメインビームのエネルギーの相関を事前に調べた。なお、高調波による寄与を除去するため、メインビームを集光するレンズの前にローパスフィルタ(LPF)を挿入してある。標的には三種類の半導体材料 (Si, Ge, ZnO) を使用した。

表 1 KU-FEL の発振特性

波長可変幅	3.5~23 μ m	ビーム径	14mm (e^2 半径)
マクロパルス継続時間	2 μ s (FWHM)	マクロパルス繰り返し	2Hz
マイクロパルス幅	~500fs (FWHM)	マイクロパルス繰り返し	3GHz
マクロパルスエネルギー	最大 15mJ	マクロパルスフルエンス	最大 400J/cm ²

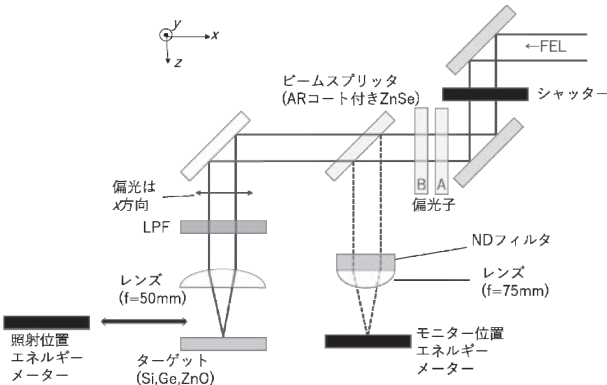


図 1 LIPSS 形成のための実験配置

3. 結果

Si 及び Ge に、図 2 のような微細 LIPSS が偏光と平行方向に形成された。周期間隔は Si で約 $1.4\mu\text{m}$ ($\sim \lambda/7$)、Ge で約 $1.6\mu\text{m}$ ($\sim \lambda/6$) であった。ZnO に LIPSS は形成されなかったがアブレーションは起こった。ここで、照射ビーム形状をガウシアンと仮定し、加工痕半径の照射フルエンス依存性から、LIPSS 形成閾値フルエンスを求め、表 2 にまとめた。LIPSS 形成閾値は非熱的な過程と考えられているアブレーションの閾値⁽²⁾と同様に、バンドギャップとの相関があると考えられる。一方、ZnO に LIPSS が形成されなかったのは、バンドギャップに依存して高くなった LIPSS 形成閾値が、熱伝導率によって低くなった融解閾値⁽³⁾を上回ったためであると考えられる。融解は融点と熱伝導率に依存していると考えられるため表 2 に各材料の熱に関する物理定数を示した。

表 2 使用した半導体毎の LIPSS 形成閾値とバンドギャップ、融点、熱伝導率

材料	Ge	Si	ZnO
LIPSS 形成閾値[J/cm ²]	6.4	12.2	-
バンドギャップ[eV]	0.66	1.1	3.2
融点 [K]	1210	1683	2248
熱伝導率 [W/(m・K)]	60	150	20

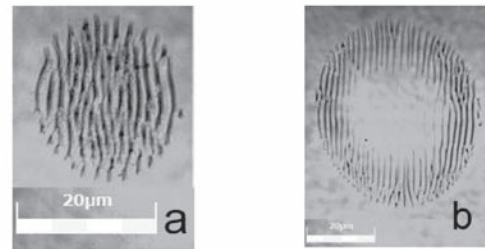


図 2 Si 表面に形成された LIPSS ($N_{\text{macro}}=1\text{pulse}$)
照射エネルギーは $E_{\text{macro}}=237\mu\text{J}$ (a) および $E_{\text{macro}}=323\mu\text{J}$ (b)

参考文献

- 1) M. Hashida, et al, J. Laser Micro/Nano Eng., 9 (2014) 234-237.
- 2) H. Zen, et al, “Stabilization of Mid-infrared FEL by Feedback Controls”, International Particle Accelerator Conference, Dresden, Germany, TUPRI077, pp.1745-1747 (2014)
- 3) L. Gallais et al, Appl. Opt. 53(2014) A186-A196.

4. 成果報告

[口頭発表リスト]

- (1) 田中陽平、細川誓、橋田昌樹、全 炳俊、長島 健、井上峻介、阪部周二、“レーザー誘起周期構造形成のためのその場観察を目指した中赤外 FEL を用いた実験”、電気学会研究会「光応用視覚研究会」2019 年 8 月 30 日、京都大学化学研究所・碧水舎
- (2) Y. Tanaka, C. Hosokawa, H. Zen, T. Nagashima, S. Inoue, S. Sakabe, “Comparison of ultrafine LIPSS formation thresholds of various semiconductors irradiated by mid-infrared free electron laser”, 18th December 2019, The 7th Research meeting of Intense laser matter interaction, National Institute for Fusion Science (NIFS), Seminar room No. 113.
- (3) 細川誓、田中陽平、橋田昌樹、全 炳俊、長島 健、井上峻介、阪部周二、“中赤外 FEL を用いた半導体 LIPSS 形成実験に関する報告および LIPSS 形成過程のその場観察を目指した高強度テラヘルツ波光源開発”、第 26 回 FEL と High-Power Radiation 研究会、2019 年 12 月 17-18 日、広島大学
- (4) 田中陽平、細川誓、橋田昌樹、全 炳俊、長島 健、尾崎典雅、井上峻介、阪部周二、“各種半導体の中赤外 FEL 照射による微細 LIPSS 形成条件～微細 LIPSS 形成閾値と融解閾値～” 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、2020 年 3 月 12-15 日、上智大学
- (5) 田中陽平、細川誓、橋田昌樹、全 炳俊、長島 健、井上峻介、阪部周二、“中赤外自由電子レーザーを用いた各種半導体材料における超微細 LIPSS 形成閾値の比較”、レーザー学会第 40 回年次大会、2020 年 1 月 20-22 日、仙台国際センター

Radiation damage in explosion-bonded Cu/SS materials

重イオン照射した爆発接合材 (Cu/SS) 界面での照射損傷

X. Yi¹, Y. Li¹, D. Geng¹, W. Han¹, F. Wan¹, S. Ohnuki¹, K. Yabuuchi²

¹ School of Materials, University of Science and Technology Beijing

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

Explosion welded CuCrZr/316LN is a key type of joining interface for ITER first wall structural components. During service, they are subject to a max. ~ 10 dpa within a temperature range of 50 - 350°C, in addition to high thermal loads and high cycles of thermal fatigue. This project aims to investigate the effects of (heavy-ion) displacement damage on the joining interface of CuCrZr/316LN and unveil the following trends: (1) defect types, size and number density w.r.t. the interface; (2) the diffusion mechanism of elements (the Kirkendall effect) in the presence or absence of radiation; (3) the influence of dislocations, twins and residual stress distribution from the joining process upon interface damage microstructure.

2. Material and Procedure

As-received explosion welded CuCrZr/316LN materials were mechanically polished down to grit size 0.1 μm (colloidal silica) and then sent for irradiation. Heavy-ion irradiation: DuET 6.4 MeV Fe^{3+} , 1.1×10^{20} ions/ m^2 , (500 \pm 5)°C, 5 hrs, peak damage @1.5 μm , ~ 10.5 dpa. In-situ post-irradiation annealing: FIB-lift outs of as-irradiated specimen were annealed in for 400°C/30 min and 600°C/30 min respectively, followed by EDS analysis in JEM-ARM 200F.

3. Result highlights

1) A novel procedure for preparing FIB lift-outs of CuCrZr/316LN interface

316LN and CuCrZr are sputter-thinned by Ga^+ ions at different rates. In order to counter-balance the difference, the lift-out lamella is rotated 90° (with 316LN on the upper side, CuCrZr on the lower side), prior to mounting onto the Mo-grid. In this geometry, as shown in **Fig.1**, Ga^+ ions bombard the 316LN side first, and would have encountered remarkable energy loss upon entering the CuCrZr side. This procedure helps to secure a high quality TEM foil containing the interface regime.

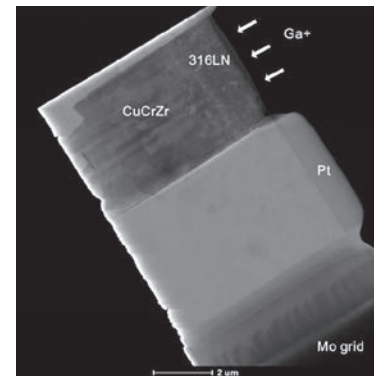


Fig.1 Illustration of the FIB lift-out geometry for CuCrZr/316LN

2) Radiation damage effects at the CuCrZr/316LN interface

The CuCrZr/316LN interface features a nano-crystalline interlayer of ~ 500 nm, and its microstructure remained stable after 6.4 MeV Fe^{3+} irradiation at 500°C. Very few defects were introduced on the 316LN part of joint, possibly due to grain size effect; while a considerable population of large

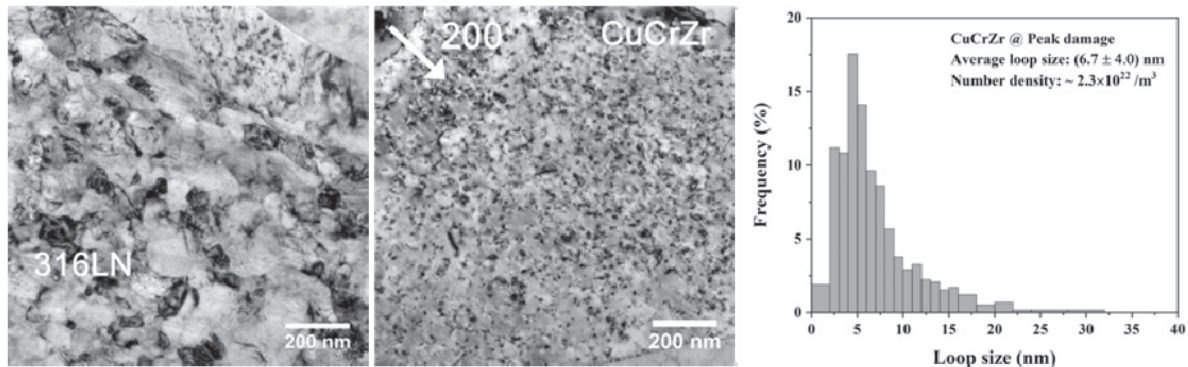


Fig.2 Damage microstructure and defect statistics in 316LN and CuCrZr matrices

dislocation loops was accumulated in the CuCrZr matrix. **Fig.2** illustrates the damage microstructure and size/density statistics in these two matrices.

#1# Nano-indentation measurements are being scheduled for detailed evaluation of radiation-induced hardening.
 #2# Neutron PIE work including damage microstructure characterization and hardness measurement has been completed on CuCrZr/316LN ($T_{irr} < 190^{\circ}\text{C}$; 0.015-0.3 dpa) by Dec 2019. The next step is to compare neutron damage effects with heavy-ion effects.

3) Post-irradiation annealing effects at the CuCrZr/316LN interface

An interesting outcome of post-irradiation annealing of the CuCrZr/316LN interface is the evolution of interface structure. Annealing at 400°C for 30 min, a large number of radiation defects were removed from CuCrZr, while nearly all were eliminated after annealing at 600°C for 30 min. Annealing at 400° did not alter the interface structure, but a pronounced decrease in the number nanocrystalline grains was observed in the interlayer at 600°C , as illustrated in **Fig.3**. A possible cause of this phenomenon is the operation of an Ostwald-ripening process inside the interlayer. At temperatures higher than 600°C , the interlayer is expected to be completely replaced by a well-defined interface of Cu/Fe, due to the limited solubility of Cu in $\gamma\text{-Fe}$ and vice versa.

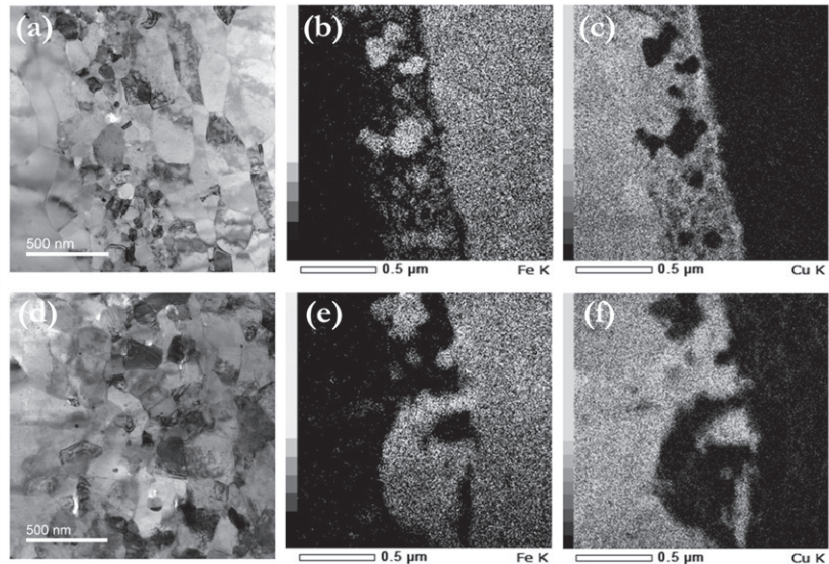


Fig.3 CuCrZr/316LN interlayer structure and chemical distribution after post-irradiation annealing: a-c) 400°C for 30 min: d-f) 600°C for 30 min.

4. Summary

Explosion welded CuCrZr/316LN is a key type of joining interface for ITER first wall structural components. During service, they are subject to a max. ~ 10 dpa within a temperature range of $50 - 350^{\circ}\text{C}$. The sample remains good structure integrity after 6.4 MeV Fe^{3+} irradiation at 500°C , up to 10.5 dpa, indicating potentially good performance during service life in ITER first wall. Post-irradiation annealing shows pronounced evolution of interlayer structure, and possibly complete removal at temperature higher than 600°C . This indicates an upper service temperature limit and suggests how the material property may degrade.

5. Academic output

- 1) X. Yi, Y. Li, D. Geng, S. Ohnuki, K. Yabuuchi et al.,
A study of heavy-ion damage effects on explosive welded CuCrZr/316LN joints for ITER applications, DuET Facility User Meeting 2019, IAE, Kyoto U. <Poster>.
- 2) X. Yi, Y. Li, D. Geng, S. Ohnuki, K. Yabuuchi et al.,
Heavy-ion damage and post-irradiation annealing effects on explosion welded CuCrZr/316LN joints for ITER applications, <in preparation & submission by 2020.04>
- 3) X. Yi, Y. Du, S. Ohnuki, K. Yabuuchi et al.,
Microstructure and properties evaluation of explosion welded CuCrZr/316LN joints: Heavy-ions versus Neutrons, <in preparation & submission by 2020.06>

タングステンの機械的特性に及ぼす水素の効果

佐藤紘一¹, 清原篤史¹, 徐虬², 藪内聖皓³, 笠田竜太⁴

¹鹿児島大学大学院理工学研究科, ²京都大学原子炉実験所

³京都大学エネルギー理工学研究所, ⁴東北大学金属材料研究所

1. 緒言及び研究の目的

CO₂ ゼロエミッションエネルギーと位置付けられる核融合炉や、加速器駆動未臨界炉は次世代のエネルギー源として有力な候補である。タングステンは核融合炉ではプラズマ対向材料として用いられることが検討されており、加速器駆動未臨界炉（核破砕中性子源）では中性子を発生させるターゲット材料として用いられることがある。いずれも中性子などの高エネルギー粒子によって激しい損傷を受けると同時に、核変換によって多量のガス原子が生成する。生成したガス原子は格子欠陥と相互作用し、脆化やスエリングを助長するため、その相互作用を調べることは大変重要であり、実験やシミュレーションによるデータの蓄積が進められている。本研究グループでは電子線照射したタングステンに水素チャージを行うと硬さが上昇するという結果を示した。この実験で用いた条件である 573K 近傍、水素固溶濃度 1.3×10^{-11} (以上) は、ダイバータのある一部分においては成り立ちうる。また、水素が材料の機械的特性を変化させることは一般に水素脆化としてよく知られているが、上記の条件が成り立つ部分から水素によって破壊が起こる可能性を検討する必要がある。そこで、本研究ではタングステンの機械的特性の中で硬さに注目し、イオン照射したタングステンの硬さに及ぼす水素の効果を調べることを目的とする。

2. 実験方法

(株) アライドマテリアル製の純度 99.95%、厚さ 0.2mm のタングステン板を用いた。その板から直径 3mm のディスク状の試料をレーザー放電加工により切り出した。試験片は再結晶温度以上の 1773K で 1 時間の熱処理を行い、ひずみ取り処理を行った。また、試験片両面を 9 μ m、3 μ m、1 μ m のダイヤモンド粉末で機械研磨し、0.05 μ m のコロイダルシリカを用いて最終仕上げを行った。試料に対する欠陥の導入には京都大学エネルギー理工学研究所の複合ビーム材料照射装置 (DuET) を用いた。6.4MeV の Fe³⁺ イオンを 6.59×10^{19} /m² まで照射した (損傷量は損傷ピーク位置 (表面から約 1.2 μ m) で 5 dpa)。また、照射温度は 573 K であった。照射後の硬さ試験には東北大学金属材料研究所に設置されている NanoIndenter G200 でバーコビッチ圧子を用いて試験を行った。連続剛性測定法 (CSM) を用いて、約 1 μ m までの硬さと深さのプロファイルを連続的に取得した。試験温度は 298K (室温) で、ひずみ速度は 0.05/s であった。水素チャージは九州大学水素材料先端科学研究センターにおいて、543K で 100MPa の水素ガスに試料を 100h 曝露することによってチャージした。ジーベルツ則に基づいて計算した水素固溶濃度は 1.3×10^{-11} である。

3. 結果及び考察

図 1 にナノインデンテーション試験で得られた試料表面からの深さに対する押し込み硬さの変化を示す。未照射材は水素チャージによって 250nm 以下の表面近傍において硬くなったが、それ以外の押し込み深さではほぼ同じ硬さを示した。イオン照射材はどの押し込み深さにおいても、未照射材に比べて硬くなり、水素チャージを行うことで更に硬くなった。図 2 に横軸を押し込み深さの逆数、縦軸に硬さの二乗を取ったグラフを示す。図 2 の横軸が 2.5 μ m⁻¹ から 5 μ m⁻¹ の範囲において、グラフ形状は線形であり、Nix-Gao モデルに従っている。そのモデルの表式は下記の通りである。

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

ここで、 H は深さ h における硬さ、 H_0 は無限深さにおける硬さ (バルク相当硬さ)、 h^* は圧子形状、せん断剛性率、 H_0 に依存する代表長さである。図 2 から得たバルク相当硬さは、未照射材で 4.81GPa、

未照射材に水素チャージを施して 4.50GPa、イオン照射のみを行った材料で 6.49GPa、イオン照射後水素チャージを施して 7.14GPa となった。また、笠田らは下記の式において、各押し込み深さにおけるバルク相当硬さを提案している。

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

図 3 に上記の式を用いて得たバルク相当硬さを示す。図 3 においても、押し込み深さが 200nm から 400nm の範囲で硬くなった。以上から、イオン照射によって形成した転位ループや原子空孔集合体に水素が捕獲されると硬くなることが分かった。水素を捕獲していない照射欠陥に比べて、水素を捕獲した照射欠陥は硬さ試験中に発生する転位の移動を阻害することが原因であると考えられるが、詳細なメカニズムは今後検討する。次年度は水素曝露の圧力による硬さの変化を調べる予定である。

[口頭発表リスト]

A. Kiyohara, K. Sato, H. Yamashita, M. Onoue, Q. Xu, K. Yabuuchi, A. Kimura, R. Kasada, “Effect of hydrogen on the surface hardness in ion-irradiated tungsten”, 19th International Conference on Fusion Reactor Materials, Oct. 30, 2019, La Jolla, California, U.S.

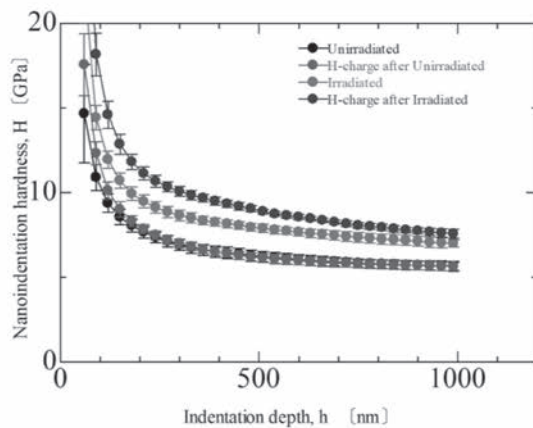


図1 タングステンのイオン照射の有無及び水素チャージの有無によるナノインデントーション硬さの違い

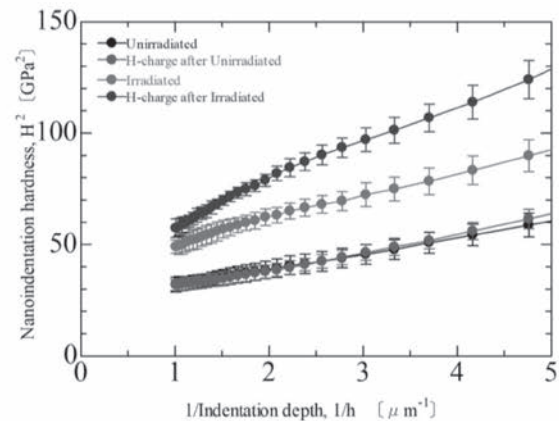


図2 図1で示した試料の Nix-Gao プロット

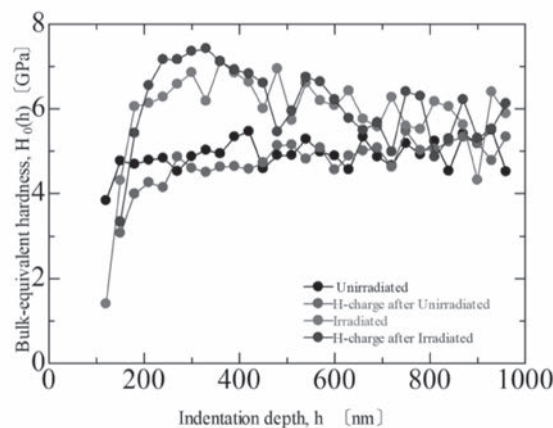


図3 図1で示した試料のバルク相当硬さの押し込み深さ依存性

RNA origami 手法を利用するグアニン四重鎖構造 を介した RNA 構造・機能制御

萩原正規¹, 森井孝²

¹ 弘前大学大学院理工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

近年、グアニン四重鎖構造は、遺伝子発現の制御だけでなく、mRNA の局在化など、様々な細胞機能発現に重要な役割を果たしていることが明らかにされた。新規アンチセンス核酸を利用した四重鎖構造制御法は、未だ十分に理解されていないグアニン四重鎖構造形成の生物学的役割の解明につながると考えている。膨大なゲノム配列中には、グアニン連続塩基を含有する塩基配列が普遍的に存在することから、本手法を応用すれば、内在性 mRNA を標的とした細胞機能制御を目指すアンチセンス核酸の設計が容易に行える。また、本 RNA 機能制御法は、高頻度に遺伝情報を変化させる RNA ウイルス阻害剤開発において、非常に有用かつ効果的な方法になると期待できる。

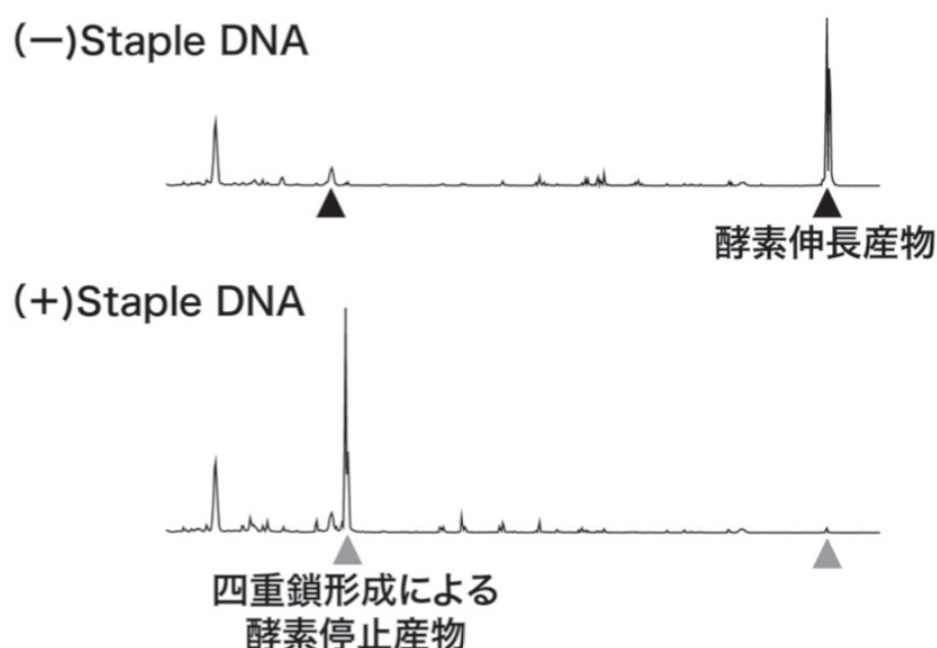
現在、低分子医薬品・抗体医薬品に次ぐ新規医薬品として核酸医薬品に対する期待が高まっている。国策であるライフイノベーションの目標実現に向け、治療の質と安全性と有効性の向上に向けた核酸医薬、ドラッグデリバリーシステム等の革新的な治療方法の確立を目指した研究開発が推進されようとしている。核酸医薬品は疾患に関連する mRNA や miRNA、タンパク等を標的とするため作用機序が明確であり、副作用が少なく効果的な創薬が期待できる。また、化学合成できる核酸医薬は抗体医薬品に比べ製造コスト面において大きなアドバンテージがある。

DNA origami 法は、多数の staple 核酸と呼ばれる短鎖核酸分子との相補鎖形成を利用しながら長鎖 1 本鎖 DNA を 2 次元、3 次元の構造体へと折り畳む核酸高次構造制御法である。天然分子である DNA は生体親和性が高く免疫原性が低いため、核酸高次構造体を生体内での薬剤運搬カプセルに利用した、薬剤の運搬・放出の制御が試みられている。

本研究では、短鎖核酸を利用したグアニン四重鎖構造形成を介した新たな RNA 高次構造制御法を目指した。一般にグアニン連続配列 (GGG 配列) が一次構造上で近接して 4 箇所存在すると安定なグアニン四重鎖構造を形成することが知られている。申請者の研究 (mRNA の非翻訳領域中のグアニン四重鎖構造の構造多型解析 (BMCL, 2010)、RNA グアニン四重鎖を安定化する小分子化合物の探索 (JACS, 2016)) の過程で、この配列的条件に当てはまらない RNA グアニン四重鎖構造体を数多く見出した。また、アンチセンスを利用した人為的グアニン四重鎖構造制御研究 (JACS, 2010) の過程で、グアニン塩基に富む配列を立体的に近接させることで、安定な分子間グアニン四重鎖構造が誘起されることを見出した。これらの研究により、『グアニン塩基に富む RNA 領域を DNA origami 技術を利用して人為的に近接させることができれば、二重鎖・四重鎖形成を協同的に利用した選択性の高い RNA 構造・機能制御が達成できるのではないかと』という着想に至った。

本年度、(GGGU)₄ 繰り返し配列を、60 あるいは 140 塩基の配列により 2 つに分割したモデル RNA 配列を設計し、40 塩基長の Staple DNA を利用した RNA 折り畳みを評価した。Staple DNA 存在下で

のみ、グアニン四重鎖形成に不可欠なカリウムイオンに依存して RNA が折り畳まれることを電気泳動法により明らかにした（下図）。さらに、Staple DNA 同様に、Staple RNA を用いても標的 RNA の折り畳みが確認でき、本研究コンセプトは実証できた。また、125 種類のガン関連遺伝子 mRNA の非翻訳領域配列をデータベース解析することにより、EML4-ALK 融合遺伝子、NRAS、KRAS 遺伝子等多くのガン原因遺伝子制御配列中に、本手法が適用可能な候補配列を見出した。今後は、グアニン四重鎖の形成様式による、遺伝子発現制御機構の差異についても注目し、Staple 核酸による遺伝子発現制御の全貌を明らかにしていきたい。



（図）2つのグアニンに富む領域を アンチセンス（staple）DNAを用いたRNA Origami 法で近接させることで、グアニン四重鎖構造をRNA中に誘導することに成功した（酵素伸長産物が減少し、停止産物が増大する）。

学会発表

「Staple 核酸を利用した核酸医薬概念の開発」

勝田陽介, 嘉村匠人, 井上舞美, 北村裕介, 萩原正規, 佐藤慎一, 井原敏博

日本核酸医薬学会第5回年会 2019年7月10日

四重鎖を基盤とした遺伝子発現調節法の開発

田中陽一郎¹, 荻野俊郎¹, 永田崇²

¹ 横浜国立大学機器分析評価センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景

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

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

本研究では、モデル生物として大腸菌を使用し、遺伝子発現調節に使用可能な四重鎖を同定し、四重鎖による遺伝子発現調節法の基盤を確立することを目標とし、その方法として、原子間力顕微鏡 (AFM) を使用した DNA 分子の四重鎖構造の高速同定法と、四重鎖による遺伝子発現調節を評価する発現ベクターの開発を行っている。本報告では、AFM を使用した四重鎖構造の同定法について報告する。

2. 方法

20~30 残基程度の DNA 分子を 200 mM KCl で 2 μ M に溶解し、95 $^{\circ}$ C で 5 分間加熱後、12 時間で 15 $^{\circ}$ C まで徐冷した。測定前に 5 mM Tris-HCl(pH7.6)、200 mM KCl、10 mM MgCl₂ で希釈し、20 μ l をマイカ基板上に固定して H₂O で洗浄後 AFM で形状像を測定した。各 DNA の粒子の形状データから、AFM データ解析ソフトウェア「Gwyddion」を用いて 41 種類の形状変数を抽出した。形状データから DNA 構造の違いを評価可能な 14 のパラメータを選別し、機械学習法の一つであるサポートベクターマシン(SVM)による学習を行うことで、AFM の表面形状データから、測定した DNA 分子が四重鎖構造を形成しているかどうかを判別した。

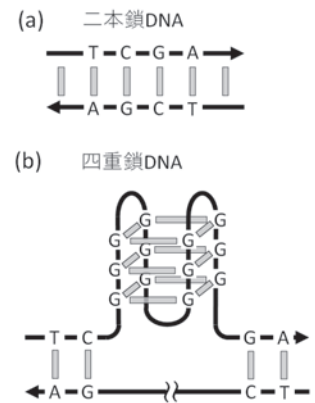


図 1. (a) 二本鎖 DNA と (b) 四重鎖 DNA の例

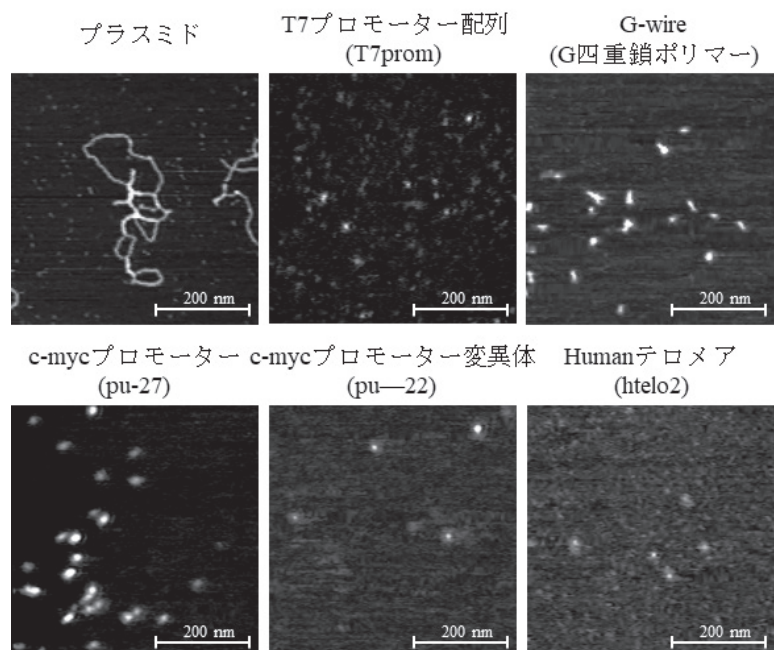


図 2. AFM による各 DNA の測定結果

3. 結果及び考察

数種類の DNA 分子について NMR によってあらかじめ高次構造を確認し、AFM によって粒子の形状像を測定した(図 2、各 DNA 分子の構造は次のとおり[二本鎖を形成：T7 プロモーター配列(T7prom、20 塩基対)、四重鎖を形成：G-wire(10 残基がつながり合った形状)、c-myc プロモーター配列(pu-27、27 残基)および c-myc プロモーター配列変異体(pu-22、22 残基)、ヒトテロメア DNA 配列(htelo2、25 残基)])。

取得した形状像から、各粒子の高さデータを比較したが、明確な二本鎖と四重鎖の違いは得られなかったため、図 3 に示すように、多数の粒子の形状データを取得し、機械学習法によって各粒子が二本鎖か四重鎖かの判別を行った(表 1)。学習条件として T7prom を二本鎖、G-wire と pu-27 を四重鎖として学習を行った結果、T7prom

を二本鎖、G-wire と pu-27 は四重鎖として認識可能だったものの、pu-22 と htelo2 は四重鎖では無いという判定結果が得られた。そこで、T7prom を二本鎖、G-wire と pu-27、pu-22、htelo2 を四重鎖として学習を行った結果、各粒子を正確に二本鎖または四重鎖として認識した。しかし、交差検定によって推定の妥当性を検証したところ、T7prom、G-wire、pu-27 が 95%程度の高い正答率が得られたものの、pu-22 と htelo2 の正答率は低く、精度が不十分という結果が得られた。現在、データの主成分分析によって四重鎖の判定に寄与の大きい変数を解析しており、機械学習に使用するパラメータの選別と G-wire と各四重鎖 DNA のデータの違いを検証する。また、液中測定で同様に粒子データを取得し、四重鎖を正確に認識する判別器とした上で、大腸菌の持つ多数の四重鎖候補配列の評価を行う予定である。

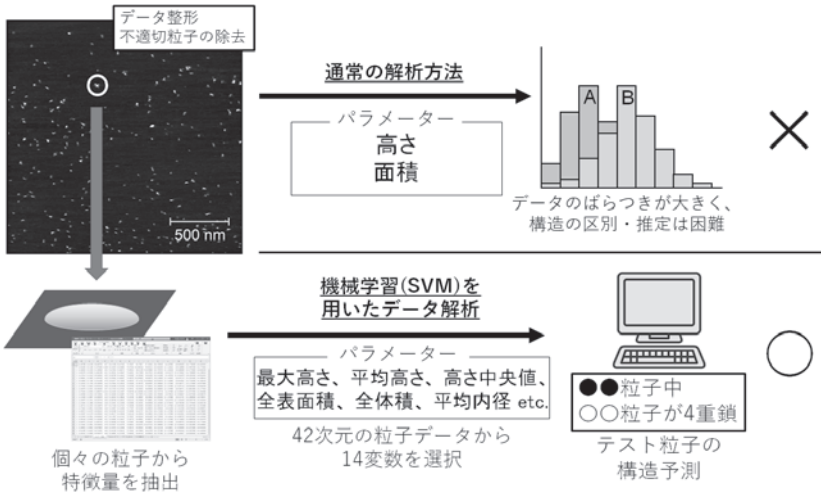


図 3. 測定データ抽出と機械学習の流れ

表 1. 機械学習による DNA 粒子データの解析結果
正答率は、想定される構造に対して同一の回答だった粒子の割合。
全データ： 全てのデータを学習とテストの両方に使用
交差検定： 半数のデータを学習に使用し、残りの半数をテストに使用

学習条件	核酸の種類と正答率				
	T7prom 二本鎖	G-wire 四重鎖	pu-27 四重鎖	pu-22 四重鎖	htelo2 四重鎖
T7prom,G-wire, pu-27 全データ	99.8% 1241/1244	99.6% 234/235	100% 286/286	6.9% 7/101	8.7% 22/253
T7prom,G-wire, pu-27,pu-22,htelo2 全データ	98.0% 1219/1244	100% 235/235	100% 286/286	88.1% 89/101	83.4% 211/253
T7prom,G-wire, pu-27,pu-22,htelo2 交差検定	95.3% 593/622	97.4% 114/117	95.8% 137/147	56.9% 29/51	58.7% 74/126

4. 口頭発表リスト

- 1) Tanaka Y., Nagata T., Ogino T., “Development of quadruplex-based gene expression regulation method”, The 10th International Symposium of Advanced Energy Science, 2019 年 9 月 5 日, 京都, ポスター
- 2) 荻野 俊郎、田中 陽一郎、伊藤 和希, “原子間力顕微鏡とデータサイエンスに基づく生体物質のスクリーニング”, ナノプローブテクノロジー第 167 委員会 第 93 回研究会, 2019 年 11 月 8 日, 東京
- 3) 田中 陽一郎、永田 崇、荻野 俊郎, “AFM で測定した DNA 粒子の特徴抽出と機械学習による四重鎖判別法の開発”, 第 4 2 回日本分子生物学会年会, 2019 年 12 月 3 日, 福岡, ポスター

原子層材料と窒化物半導体の融合による 革新的エネルギー変換デバイスの創生

毛利真一郎¹, 小路悠馬¹, 荒木努¹, 篠北啓介², 宮内雄平², 松田一成²

¹立命館大学理工学部

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究目的

窒化物半導体は、LED として広く利用されている光半導体材料であり、照明やディスプレイをはじめ、さまざまな光デバイスのエネルギー利用効率を向上させる上でキーとなる材料の一つと言える。また、近年では、高周波動作可能なパワーデバイス材料として電力変換の高効率化を実現する電子材料としても注目されている。一方で、グラフェンや MoS₂ などの原子層材料は、原子数層で機能する半導体材料であり、スピン・バレー物性など従来の半導体では実現し得なかったさまざまな新しい特性が報告されている[1]。この原子層材料の特異機能を、窒化物半導体デバイスに組み込むことが可能になれば、バレートロンデバイスなどの低損失な光量子デバイスや広帯域タンデム型太陽電池などのエネルギー変換デバイスの実現が期待される。

本研究では、原子層材料と窒化物半導体のヘテロ構造（2D-3D ハイブリッド量子井戸構造）を作製し、その光物性・電子物性を解明することを目指している。具体的には、①グラフェン上への窒化物半導体結晶成長技術の開拓②窒化物半導体上に転写した MoS₂ の光物性・電子物性の解明の 2 つの研究を進めている。

窒化ガリウム（GaN）は極性半導体としても知られており、自発分極やピエゾ分極がその表面物性に強く影響することが知られている[2]。単原子層材料の物性は担持材料の物性に大きな影響を受けることもよく知られた事実である[3]。そこで、本年度は、「窒化ガリウム（GaN）上に担持した原子層材料 MoS₂ の光学特性を調べ、GaN の極性が MoS₂ の光物性にどのように影響するかを明らかにした。

2. 実験方法と結果

具体的には、面方位の異なる（+c 面と -c 面）GaN 基板を用意し、それぞれの表面に MoS₂ を転写した試料の光学特性を調べた。比較のため、原子層材料の担持に標準的に使用される SiO₂/Si 基板上に転写した MoS₂ も作製した。ラマン分光により、A_{1g} モードと E_{2g} モードの間隔を調べたところ、全ての試料で 20cm⁻¹ 以下であった。このことはこれらの試料が単層であることを示している。

図 1 は、室温で測定したさまざまな基板上に転写した単層 MoS₂ の発光スペクトルである。励起光は 2.33eV であり、MoS₂ のみが励起される。それぞれ、SiO₂/Si 基板（上）と自立 GaN 基板の+c 面（Ga 極性面、中央）、-c 面（N 極性面、下）に担持した試料である。先行研究[4]から 1.88 eV のピーク（X）が励起子発光、1.84eV 付近のピーク（T）が荷電励起子発光であることがわかっている。GaN 基板上では、SiO₂ 基板上に比べて発光が 6 分の 1 程度まで弱くなる。これは、MoS₂ で生成された光キャリアが GaN 基板へ高速に電荷移動するためと考えられる。また、-c 面上では励起子発光（X）の占める割合が低下し、荷電励起子発光（T）が支配的なスペクトルとなっている。荷電励起子の割合が大きいということは、試料（もしくは界面）に含まれる電子密度が増加していることを意味している。同様の発光強度の減少と荷電励起子割合の増加は、WSe₂ や MoSe₂ の発光スペクトルでも確認できることから、普遍的な現象である。これらの現象は、極性の違いがもたらすバンドアライメントの違いを考慮することで理解できる。MoS₂ と GaN のバンドアライメントは Type II であり[5]、図 2 に示すように、TMD で光励起された電子は GaN 側に移動する。-c 面では自発分極の影響で、表面付近のバンドが下向きにベンディングしており、光励起により生成した電子は GaN と MoS₂ の界面に蓄積し、MoS₂ の励起子と結合して荷電励起子が生成されることが考えられる。その結果、-c 面では荷電励起子発光が支配的となると考えられる。一方、+c 面上では、表面付近のバンドは上向きにベンディングしており、電荷蓄積

はあまり起こらないと考えられる。

図 3 に、低温の円偏光励起発光測定から求めた、各基板上での荷電励起子のバレー分極度を示す。励起子準位近傍 ($\sim 1.96\text{eV}$) を共鳴励起している。それぞれの基板で複数のサンプルで測定を行った。 $-c$ 面上では、バレー分極度が平均すると 0.8 に達しており、 $+c$ 面や SiO_2/Si 上の値 (~ 0.7) よりわずかなではあるが大きな値となることがわかった。また、150K 付近まで 0.5 を超えるバレー分極度が維持される。バレー分極度の違いの原因についてはさらなる研究が必要であるが、 $-c$ 面上の MoS_2 はバレートロンデバイス応用に適していると考えられる。

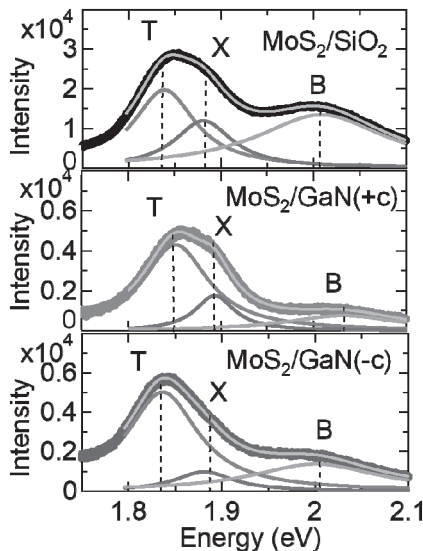


Fig. 1. PL spectra of 1L-MoS₂ on different substrates, SiO₂/Si, GaN (+c face), and GaN (-c face) measured at room temperature.

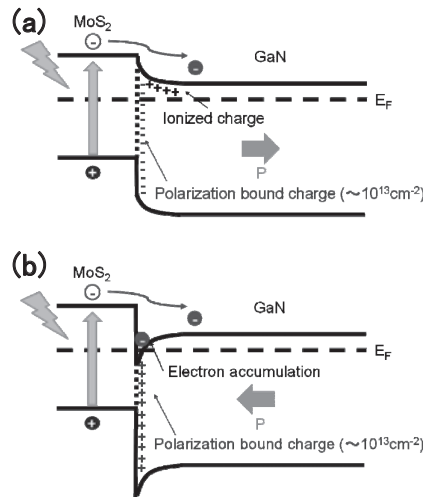


Fig. 2. (a) Band alignment of MoS₂ and GaN (+c face). (b) Band alignment of MoS₂ and GaN (-c face). Schematics of photo-carrier transfer and electron accumulation is also described.

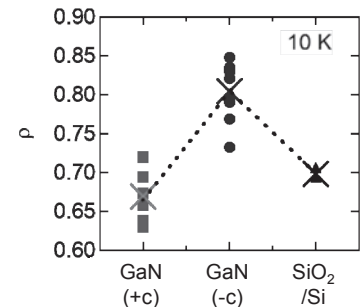


Fig. 3. Degree of valley polarization (ρ) with different substrates, GaN (+c face), GaN (-c face), and SiO₂/Si.

3. まとめ

これらの結果は、極性の違いが、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの光学特性に大きな影響を及ぼすことを示している。今後は、圧電効果などを利用して極性を連続的に変化させることで、励起子物性やバレー物性を制御し、それらを利用した低損失デバイスの可能性を検討していく予定である。

[1] K. F. Mak, J. Shan, Nat. Photon. 10, 216 (2016).

[2] W. H. Chae et al., Appl. Phys. Lett. 111, 143106 (2017).

[3] B. S. Eller et al., Jour. of Ele. Mater, 43, 4560 (2014).

[4] S. Mouri, K. Matsuda et al., Nano Lett. 13, 5964 (2013).

4. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

U. Ooe, S. Mouri et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58 SC1053 (2019).

[口頭発表リスト]

S. Mouri, Y. Komichi, K. Shinokita, K. Matsuda and T. Araki, “International conference of crystal growth and epitaxy (ICCG) 19”, Colorado, USA, 29/07/2019

S. Mouri, Y. Komichi, K. Shinokita, K. Matsuda and T. Araki, “Recent progress of graphene research (RPGR)” 19, Shimane, Japan, 08/10/2019

毛利真一郎、表面真空学会学術講演会、つくば市、2019年10月29日（招待講演）

毛利真一郎、電気関係学会関西連合大会、大阪市、2019年11月30日（招待講演）

二次元原子層物質複合構造の物性解明

岡田 晋¹, 松田一成²

¹筑波大学数理物質系/数理物質科学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 二硫化モリブデン/二硫化タングステンヘテロ積層構造へのキャリア注入

2次元原子層物質は化学的に不活性な表面を有することから、異なる原子層物質を重ね合わせたファンデルワールス (vdW) ヘテロ積層構造を取ることが可能である。これらのヘテロ積層系の電子物性は、原子層物質間の波動関数の混成により、個々の原子層物質の電子物性の単純な足し合わせを超えた多様性を示すことが知られている。そのため、ヘテロ積層系は新たな電子、光学、光電デバイス材料として注目を集めている。これらのデバイスの機能制御には、電場が一般に用いられている。しかしながら、ヘテロ積層系の電場下では基礎物性は未だ明らかになっていない。ここでは、量子論二立脚した計算物質科学の手法を用いて、二硫化モリブデン (MoS₂) / 二硫化タングステン (WS₂) ヘテロ積層

をチャンネルとするシングルゲートの電界効果トランジスタ (FET) を考え、MoS₂/WS₂ ヘテロ積層系への電界効果キャリア蓄積現象の解明を行った。計算の結果、ヘテロ積層系への電荷蓄積は構成原子層物質の電極に対する相対配置に強く依存することが明らかになった (図1)。電子ドープ下において、MoS₂ 層が電極側にある場合注入された電子の9割が MoS₂ 層に蓄積されるのに対して、WS₂ 層が電極側にある場合、3割の電子が反対側の MoS₂ 層に染み出すことが明らかになった。また、ヘテロ積層系の電子構造解析から、バンド端の波動関数分布がこのような電荷特異な蓄積電荷分布の起源であることを明らかにした。

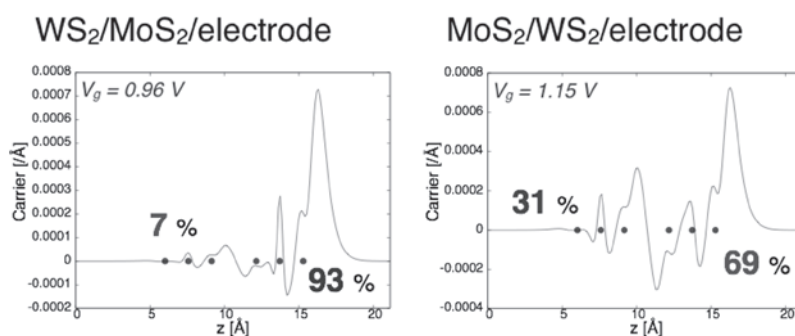


図1: MoS₂/WS₂-FET への電界効果により蓄積された電子分布。

に対して、WS₂ 層が電極側にある場合、3割の電子が反対側の MoS₂ 層に染み出すことが明らかになった。また、ヘテロ積層系の電子構造解析から、バンド端の波動関数分布がこのような電荷特異な蓄積電荷分布の起源であることを明らかにした。

2. 二硫化モリブデン/二硫化タングステン面内ヘテロ構造のエネルギー論

グラフェンや遷移金属カルコゲン物質を代表とする2次元原子層物質は、格子定数ミスマッチの小さな2次元物質間で面内でのヘテロ構造を形成することが知られている。例えば、グラフェンとトポロジカルに等価な原子層物質である六方晶窒化硼素 (h-BN) は、その格子定数がほぼグラフェンのそれと等しいことから面内でのヘテロ構造を構築することが実験的に示されている。さらに、MoS₂ と WS₂ からなる面内ヘテロ構造の合成が報告されている。ここでは、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いて、MoS₂/WS₂ 面内ヘテロ構造における境界のエネルギー論と電子状態の解明を行った。計算の結果、WS 結合が支配的なカイラルな境界構造が安定であることが明

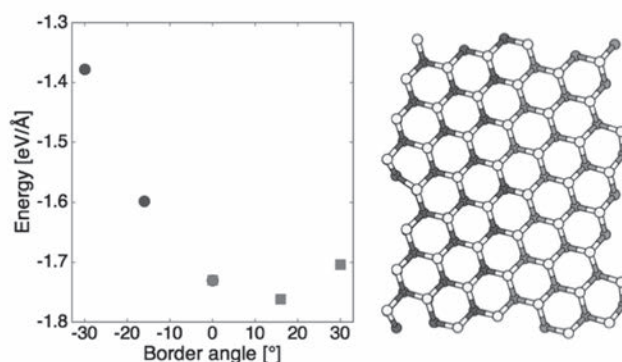


図2: MoS₂/WS₂ 面内ヘテロ構造の境界エネルギーと再安定境界構造。黄色が S, 緑が W, 桃が Mo を表す。

らかになった。詳細なエネルギー解析から、この形状は、境界の分極と WS 結合の高い安定性との間の競合によるものである。さらに、グラフェンと h-BN からなる境界とは異なり、フェルミエネルギー近傍において、境界に局在した電子状態が出現しないことを明らかにした。

[論文発表リスト]

- 1). K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics and electronic structure of graphene nanoribbons under the uniaxial torsional strain, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SDDD05 (2019).
- 2). M. Matsubara and S. Okada, Electronic structure of thin films of naphthalene under an external electric field, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 075001 (2019).
- 3). M. Maruyama and S. Okada, Asymmetric field effect carrier accumulation in MoS₂/WS₂ van der Waals heterostructure, *Appl. Phys. Express* **12**, 075008 (2019).
- 4). H. Sawahata, S. Okada, and M. Maruyama, Energetics and electronic structures of MoS₂ nanoribbons, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 075002 (2019).
- 5). Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Three-dimensional covalent networks of sp² and sp³ C atoms: Energetics and electronic properties of polymerized diphenylmethane and tetraphenylmethane, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 085001 (2019).
- 6). H. Sawahata, S. Okada, and M. Maruyama, Energetics and electronic structures of border between MoS₂ and WS₂, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 095002 (2019).
- 7). T. Mizoguchi, M. Maruyama, S. Okada, and Y. Hatsugai, Flat bands and higher-order topology in polymerized triptycene: Tight-binding analysis on decorated star lattices, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 114201 (2019).
- 8). A. Yasuma, S. Okada, Y. Gao, and M. Maruyama, Electronic state tuning of graphene nanoribbons with pyridinic edges by hydrogenation, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 125001 (2019).
- 9). X. Wang, K. Shinokita, Y. Miyauchi, N. T. Cuong, S. Okada, and K. Matsuda, Experimental Evidence of the Anisotropic and Stable Charged Excitons (Trions) in Atomically Thin Two-dimensional ReS₂, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1905961 (2019).
- 10). Y. Gao and S. Okada, Edge Morphology effect on field emission properties of graphene thin films, *Carbon* **157**, 33-39 (2020).

[口頭発表リスト]

- 1). S. Okada, Geometric and Electronic Structures of Hybridstructure of 2D Materials, Material Research Meeting (MRM) 2019, 10-14 December 2019, Yokohama Japan. (招待講演)
- 2). M. Maruyama and S. Okada, Asymmetric carrier accumulation in van der Waals heterostructure of bilayer TMDCs by an external electric field, MNC2019, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 28-31 October 2018, Hiroshima, Japan.
- 3). Y. Gao and S. Okada, Field Emission Property of Bilayer Graphene Edges Under an External Electric Field, NT19: 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 21-26 July 2019, Congress Center Wurzburg, Wurzburg, Germany. (ポスター)
- 4). Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Covalent Honeycomb Networks Comprising Triptycene and Polyphenyl, NT19: 20th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, 21-26 July 2019, Congress Center Wurzburg, Wurzburg, Germany. (ポスター)
- 5). M. Maruyama and S. Okada, Carrier distribution in TMDC thin film transistors under an external electric field, Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR2019), 6-10 October 2019, Matsue, Japan. (ポスター)

超分子相互作用を用いた細胞分裂タンパク質 FtsZ の 集合構造制御：DNA ナノ構造上への展開

小野田晃¹, 中田栄司², 森井孝², 林高史¹

¹大阪大学工学研究科

²京都大学エネルギー理工学研究所

バクテリアの細胞分裂において重要な役割を担う FtsZ は、細胞膜上で集合化してリング状の構造体 (Z-リング) を形成する (Figure 1a)。FtsZ は GTP の加水分解に伴い、集合構造の曲率を変化させながら Z-リングの収縮と細胞膜の分断を誘導すると考えられている。さらに Z-リングが起点となって細胞分裂に必要なタンパク質群が集合化し、細胞分裂が進行する。最近では結晶構造や相互作用タンパク質群に関する知見も蓄積されているが (Figure 1b and 1c)、Z-リングにおける FtsZ タンパク質集合構造の動的ダイナミクスとその作用機構については未解明な部分が多い。そこで我々は FtsZ タンパク質集合構造の動的挙動の理解をめざして、超分子的な相互作用を誘起するアダプタータンパク質を添加することで FtsZ タンパク質集合体に外部から摂動を与え、その構造に変化を与える系を構築に成功している。

集合化の起点となる FtsZ タンパク質を DNA ナノ構造体への固定化すれば、タンパク質集合体の構造変化をより詳細な観察が可能になる。DNA 構造体は、サイズと位置を正確に限定した固定点を与えることが可能になる技術であるので、この正確な起点を活用したタンパク質集合体の制御と観察をめざしている。そのための準備段階として、用いている FtsZ タンパク質を精密に DNA や DNA に修飾した分子と連結する手法を確立するが必要となる。これまでに、FtsZ にランダムな化学修飾を施した結果、本来の集合体の機能が失われて、異なる集合体構造を与えることが分かっている。そこで、DNA 構造体への展開のために、タンパク質集合化に影響が小さいと予想される FtsZ タンパク質 N 末端への化学修飾に着手した。

我々のグループでは、これまでに位置選択的なタンパ

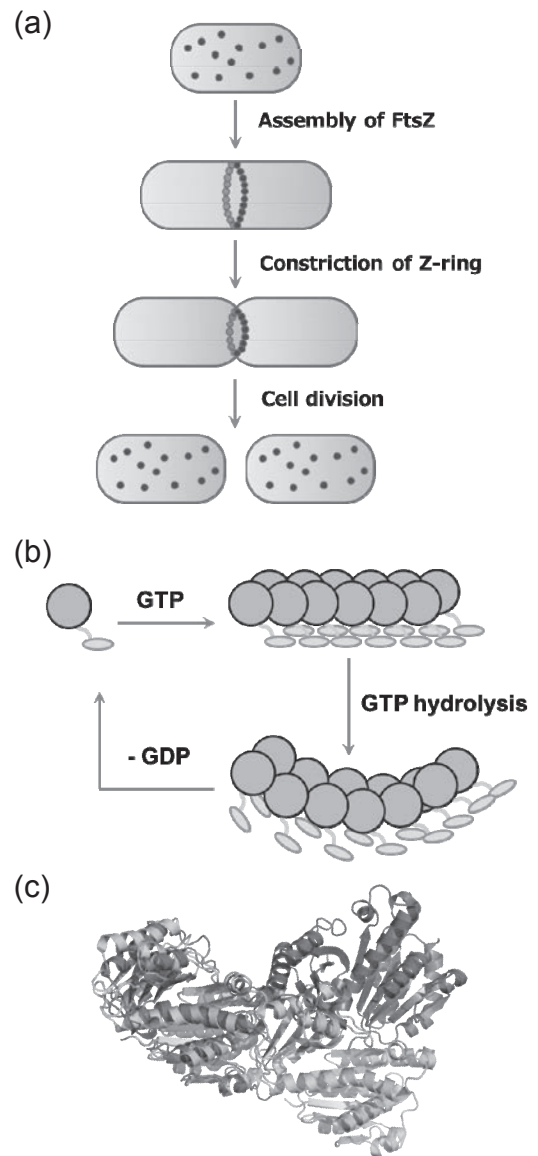


Figure 1. (a) Cell division mechanism and a model of FtsZ assembly. FtsZ is colored in red. (b) Mechanism of FtsZ Assembly. (c) Overlaid crystal structures of MtbFtsZ (PDB: 4KWE) in blue and SatFtsZ (PDB: 4DXD) in cyan, indicating the structural change through the GTP hydrolysis.

ク質修飾手法開発に取り組んできており、タンパク質複合材料構築やラベル化あるいは抗体薬剤複合体作製に活用可能なタンパク質 N 末端への位置選択的アジド基導入方法を見出している。具体的には、N 末端の 2 つのアミノ酸残基とのイミダゾリジノンリジン環形成を介して、アジト基を共有結合的に連結する化学修飾法である。この手法により、ターゲットのペプチドあるいはタンパク質へのアジド基導入、引き続く CuAAC 反応による機能性分子（色素・ビオチン・ポリエチレングリコールなど）や Cu フリーでのヒュスゲン環化付加による修飾も可能であることを実証している。また、最近、1*H*-1,2,3-トリアゾール-4-カルボアルデヒドとその誘導体が N 末端選択的な修飾剤として機能することも見出し、修飾剤の調製が極めて簡便なタンパク質の N 末端修飾法である。そこで、この手法を用いて FtsZ の N 末端への蛍光色素修飾を検討した。

E. coli 由来 FtsZ の N 末端に Strep タグを融合した Strep-FtsZ を設計した。この FtsZ 遺伝子を導入したベクターで大腸菌 C41 を形質転換した。大量発現した Strep-FtsZ を Strep タグのアフィニティカラムを通して精製し、SDS-PAGE により同定した。精製後の標品と DMSO 溶液中に溶解した N 末端修飾試薬を 37°C で 16 時間反応後、過剰試薬をサイズ排除カラムにて除去した。さらに、修飾後の Strep-FtsZ に対して、蛍光色素を連結したジベンゾシクロオクチンアミンを室温で 2 時間反応することによって、N 末端に蛍光色素を導入後、サイズ排除カラムによる精製をへて、目的標品を調製した。色素導入後の Strep-FtsZ を GTP 存在下において共焦点蛍光顕微鏡で観察したところ、FtsZ 集合体構造と考えられるファイバー状の形態が確認できた。このように FtsZ が本来有する集合構造形成能を保持した状態で、化学修飾を施す手法が確立できており、DNA ナノ構造体への固定化のための修飾についての検討を進めている。

ミトコンドリアのエネルギー産生システムの理解を目指した 細胞内温度センサーの開発

坂口 怜子¹, 森井 孝², 森泰生^{1,3}

¹ 京都大学高等研究院 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

³ 京都大学工学研究科

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

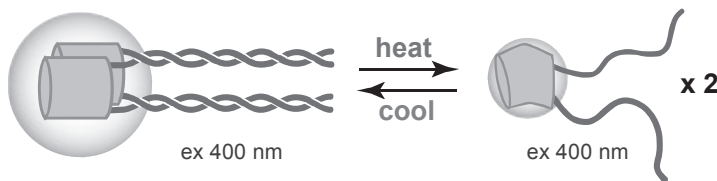


図1 tsGFP1の作動模式図 (Kiyonaka S *et al.*, *Nat. Methods* 10: 1232-1238 (2013))より改変

申請者らはこれまでに、エネルギー理工学研究所の森井孝教授らと共同で、各細胞内小器官に特異的に発現させることが可能な蛍光性温度センサータンパク質 (thermosensor GFP, tsGFP)を開発している。tsGFPは、サルモネラ菌由来の温度感知タンパク質であるTlpAとGFPを融合した、細胞内および細胞内小器官の温度計測を可能とする温度センサータンパク質である。tsGFP

は、コイルドコイルを形成するTlpAが温度依存的に2量体を形成することにより、GFP発色団の環境が変化し、これが励起スペクトルの2つのピーク強度の変化を引き起こすことによって、両者の比をレシオメトリックな変化として検出することができる(図1)。また、TlpA領域の熱安定性を操作することで、鋭敏に感知できる温度領域を制御することが可能である。tsGFPはタンパク質ベースであることから、遺伝子を導入するだけで非侵襲的に生細胞内・組織内で発現させることができ、さらに細胞内小器官局在シグナル配列を付与することで、各小器官における特異的な観察が可能である。これらのセンサーを用いて、小胞体特異的な熱産生や、ミトコンドリア内の不均一な温度分布の可視化にも成功している(Kiyonaka *et al.*, *Nature Methods*, 2013, Kiyonaka *et al.*, *Nature Methods*, 2015)。そして、これを用いて、HeLa細胞のミトコンドリアの中では、「活発にエネルギー産生(ATP産生)を行っている領域は温度が高い」という相関関係が存在することを実証した。

同一細胞のミトコンドリア内における温度分布の存在は驚くべきことであったが、同様の観測結果が他のグループからも報告されており、議論の余地がありながらも認められつつある。これを元に本研究では、タンパク質工学の手法を駆使し、tsGFPを改良して、細胞内小器官内の温度を局所的に測定できるセンサーの開発を行うと共に、感度良く測定できる温度領域を変化させたtsGFPのバリエーションの作製を試みた。これらを用いることで、より精度の良い細胞内の温度計測が可能になる。具体的には、ショウジョウバエなどのモデル生物でのin vivo利用を想定した、25℃付近の温度変化を鋭敏に感知できるvariantを開発した。更に、25℃付近の温度変化を感知する低温型tsGFPに、ミトコンドリア・小胞体・細胞膜などの細胞局在シグナルを付加したvariantを作製し(図2)、ヒト由来ガン細

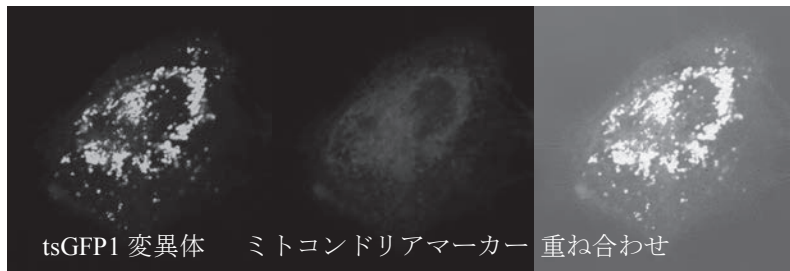


図2 新規作製した tsGFP1 変異体の HeLa 細胞におけるミトコンドリア特異的な局在。

胞である HeLa 細胞で温度依存的な蛍光強度変化を観察することに成功した。また、核移行シグナルを付加した tsGFP 変異体を用いて、細胞周期に依存した細胞核内温度の経時変化や、RNA 転写や DNA 複製の活性化・阻害に伴う核内の熱産生の観測を行い、新たな生体機能と熱収受の連関、ならびにそれに伴う細胞内温度変化を見出した。加えて、

ショウジョウバエの代謝変化に伴うミトコンドリア内温度変化の測定や、線虫の生育温度と体内温度の関連性の評価も行った。

有機溶媒を用いない・常温・常圧条件下で効率良くエネルギー産生を行う生体システムをより詳細に可視化することは、その理解と応用につながる。本研究の成果は、熱収受を伴う生体のエネルギー産生機構を理解することに役立つと考えられる。また、生体内温度センサーの素材として生分解可能なタンパク質を用いる手法とその応用は、ゼロエミッション研究拠点構築に貢献すると期待される。

[論文発表リスト]

1. Sakaguchi R, Tajima S, Mori Y, Morii T. “Detection of Inositol Phosphates by Split PH Domains.” In: Miller G. (eds) Inositol Phosphates: Methods and Protocols, Methods in Molecular Biology. Springer, 2019, 47-57 (2020). ISBN: 978-1-0716-0166-2.

[口頭発表リスト]

1. Reiko Sakaguchi. “Development of fluorescent tools to visualize intracellular signaling.” International Symposium of Biofunctional Chemistry. Uji, Japan, 2019.4.6.(招待) 参加者総数概数：40 名

2. 坂口 怜子, 森 泰生, 蛍光性タンパク質温度センサーを用いた生体内温度分布の可視化とその意義の解明, 第 19 回日本蛋白質科学会年会 第 71 回日本細胞生物学会大会 合同年次大会, 神戸, 2019.6.24. (招待)

3. Reiko Sakaguchi, Shigeki Kiyonaka, Takashi Morii, Yasuo Mori. “Visualization of intracellular thermodynamics by protein based fluorescent thermometer.” 2nd International Symposium of Biofunctional Chemistry. Uji, Japan, 2019.11.11.

4. Reiko Sakaguchi, Nobuaki Takahashi, Takashi Yoshida, Yasuo Mori. “TRPC5 channel-Caveolin-1-eNOS signalplexes coordinate interplay between Ca^{2+} and NO signals in endothelial cells.” 1st WPI NanoLSI-iCeMS Joint Symposium. Kyoto, Japan, 2020.1.23. (招待) 参加者総数概数：80 名

近赤外ゼーマン分光法を用いた ヘリウム原子 2^3S-2^3P 発光線強度の空間分布計測

四竈泰一¹, 門信一郎², 川染勇人³, 松岡雷士⁴, 蓮尾昌裕¹

¹ 京都大学大学院工学研究科, ² 京都大学エネルギー理工学研究所,

³ 香川高等専門学校情報工学科, ⁴ 広島工業大学工学部

1. 目的

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

2018 年度の共同研究でヘリオトロン J 装置の SOL から生じるヘリウム原子発光線 (2^3S-2^3P 波長 1083 nm) を観測し、発光位置に応じたゼーマン効果の違いを利用して、視線積分計測した発光線スペクトルを内側・外側 SOL 由来の 2 つの発光線スペクトルに空間分解することに成功した (図 1) (T. Shikama, *Plasma Phys. Control. Fusion* **61**, 025001 (2019))。本課題では、偏光を利用して π 、 σ 成分のスペクトルを分離することで、ゼーマン効果の計測精度向上を試みた。

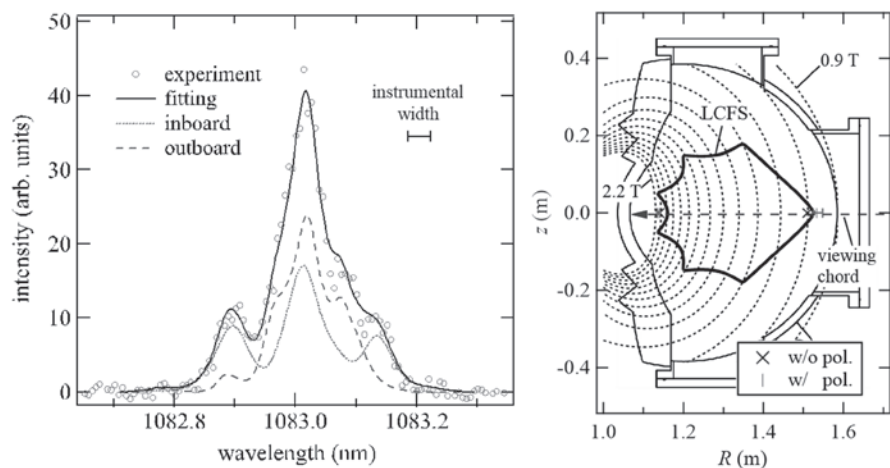


図 1. (左) ヘリウム原子発光線スペクトル (2^3S-2^3P 1083 nm)、
(右) 観測視線 (青破線) とゼーマン効果から求めた視線上の発光ピーク位置 (×: 偏光分離なし、+: 偏光分離あり)。

2. 方法

ヘリオトロン J 装置を利用し、ECH および NBI 加熱を加えた標準磁場配位の重水素放電にヘリウムガスを入射して実験を行った。観測は 10.5O ポートの合成石英窓を通した中央平面上の視線を使用した (図 1 右)。視線直径は磁気軸付近で約 30 mm である。コリメータの前段に直線偏光板を設置し、水平、鉛直方向の直線偏光成分として、それぞれ π 、 σ 成分を分離した。集光した光は光ファイバで伝送し、自作の干渉分光器 (S. Ogane, *Rev. Sci. Instrum* **86**, 103507 (2015)) を用いてスペクトルを計測した。スペクトルの S/N を向上させるために、 π 、 σ 成分のスペクトルそれぞれについて同条件の 10 放電 (#73458-73480) を積算平均して使用した。波長分解能は約 40 pm (FWHM) に設定し、ヘリウム放電

管を用いて計測した $2^3\text{S}-2^3\text{P}$ 発光線スペクトルの微細構造を利用してスペクトル相対波長を校正した。また、装置関数は線幅が十分に小さい FP 型半導体レーザー光 (Thorlabs L1060P200J; 波長 1060 nm) を用いて評価した。

3. 結果

得られた π 、 σ 成分の発光線スペクトルを図 2 左に示す。視線は内側・外側 SOL を横切るため、これらの領域に由来する発光線スペクトルが重畳する。それぞれの SOL 内の発光強度は空間分布を持つが、簡単のためこの分布を無視し、内側・外側 SOL 発光を 2 点発光として近似した。解析では図 2 右の表に示すスペクトル形状を決める 10 個のパラメータを設定し、スペクトル計算値を実験値に対して最小 2 乗回帰してパラメータの値を決定した。この際、視線と磁場のなす角 θ は既知の値 90 度に固定し、波長は相対校正のみ行ったため、視線方向速度 (ドップラーシフト) は内側・外側 SOL の相対値を評価した。また、荷電交換によってできた高温原子の発光と推測される大きな線幅を持つ成分が確認されたため、この成分をフィッティングに含めた。回帰結果を図 2 に、また、求めた磁場強度に対応する視線上の位置を図 1 中にエラーバー付きの+マーカーで示す。この位置は、視線上の発光ピーク位置に相当する。

偏光分離しない発光線スペクトルを解析した場合の結果 (図 1 中の×マーカー, 中央値) と比較して、内側 SOL の発光

ピーク位置は誤差範囲内で一致したが、外側 SOL の発光ピーク位置は LCFS 内側から外側へと変化した。電子温度・密度の空間分布データから、原子発光ピークは LCFS 外側に存在する可能性が高いと考えられるため、偏光分離計測によって外側 SOL 由来の発光線スペクトルのゼーマン効果計測精度が向上した可能性がある。

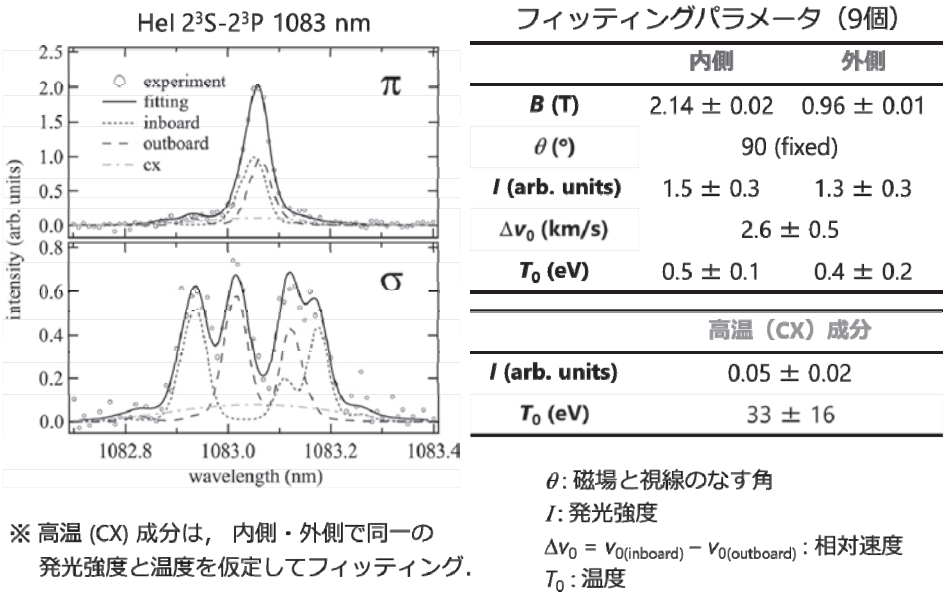


図 2. (左) 偏光分離して計測した π 、 σ 成分の発光線スペクトル。(右) スペクトル形状を決めるフィッティングパラメータ。

[口頭発表リスト]

- [1] 四竈 泰一, 門 信一郎, 岡田 浩之, 他, 「近赤外ゼーマン分光法を用いたヘリオトロン J における原子発光ピーク位置計測」日本物理学会 2019 年秋季大会 10aK22-7, 2019 年 9 月 10 日, 岐阜大学 (口頭).
- [2] T. Shikama, S. Kado, H. Okada, *et al.*, “Spatially resolved measurement of helium atom $2^3\text{S}-2^3\text{P}$ emission line intensity using near-infrared Zeeman spectroscopy” 第 9 回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム, 2019 年 9 月 5 日, 京都大学宇治キャンパス (ポスター).

水素化チタン粉末からの水素脱離手法の効率化に向けた研究

梶村好宏¹, 田宮裕之¹, 八木重郎², 高山定次³

¹ 明石工業高等専門学校機械・電子システム工学専攻

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 核融合科学研究所

核融合研究において、燃料であるトリチウムの取り扱い方法や運搬方法は、安全に核融合炉の運転を行う上で非常に重要である。トリチウムの運搬は、核融合の反応前後において熔融塩に吸着させて運搬させる手法が提案され、研究されている。このとき、トリチウムは熔融塩に一度滞留するが、そのうち一部は炉外へ透過・漏洩する可能性がある。この問題を解決するため、金属の微粒子を液体金属内に混合することで、トリチウム溶解度を上げるという案が提案され、研究が行われている。混合させる金属粒子の候補は、現時点ではナノチタンや粉末状にしたチタンが候補として挙げられている。これらの候補は、核融合炉の配管等の腐食を抑制することも期待されている。本研究では、トリチウムを吸蔵したチタン粒子に電磁波を照射した際、トリチウム脱離の時間特性を定量的に評価し、トリチウムの脱離の効率化を図ることを目的として実験を行った。本実験概要を図1に示す。

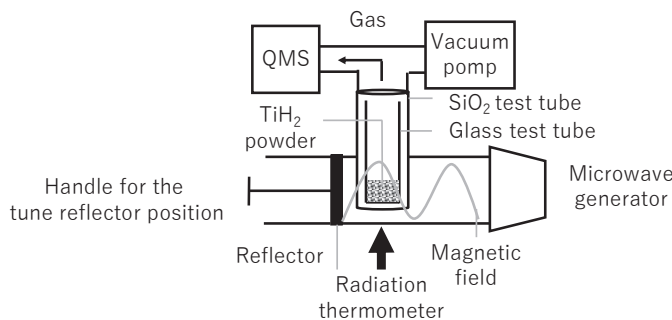


図1 マイクロ波加熱実験概要

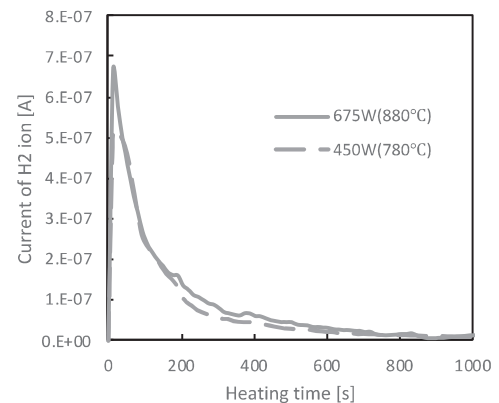


図2 マイクロ波加熱における水素放出の時間変化

実験については、トリチウムの代わりに同位体である水素を用いて、その脱離特性（マイクロ波電力を450 [W]、675 [W]とした際の加熱時間の経過に対する水素放出）を測定した。マイクロ波加熱の実験結果を図2に示す。マイクロ波電力450 [W]におけるTiH₂粉末の初期質量は21.0 [mg]とし、加熱を行った結果、780 [°C]を飽和温度として、水素放出のピークは加熱開始から26.02 [s]後に現れた。675 [W]に電力を上昇させると、880 [°C]を飽和温度として、水素放出のピークは加熱開始から13.25 [s]後に現れた。マイクロ波電力を上げるとTiH₂粉末の飽和温度は100 [°C]上昇することが確認できた。また、加熱開始から水素放出のピークが現れる時間は12.77 [s]速く現れることが確認できた。従って、マイクロ波電力を上げることで、加熱温度の上昇と水素放出のピークが現れる時間の短縮化が可能であることが確認できた。更にマイクロ波電力を上げることで、さらなる加熱温度の上昇と水素放出のピークが現れる時間の短縮化が行えると期待でき、より効率的な水素の取り出しが可能であると示唆される。

次にマイクロ波加熱の有用性について定量的に確認するため、赤外加熱により水素を取り出す実験を行った。マイクロ波加熱時と同じ粉末を用いて、任意の温度に設定した電気炉の中で加熱を行った。電気炉中の温度として、マイクロ波電力450 [W]、675 [W]マイクロ波加熱の飽和温度である780 [°C]と880 [°C]を用いた。赤外加熱の実験概要を図3に示す。780 [°C]、880 [°C]それぞれにおけるTiH₂粉末の量はそれぞれ24 [mg]、23 [mg]である。

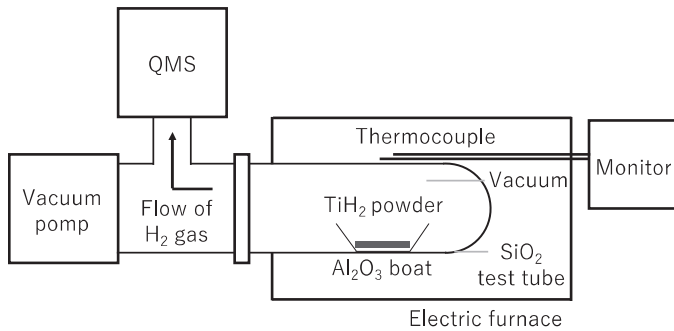


図3 赤外加熱実験概要

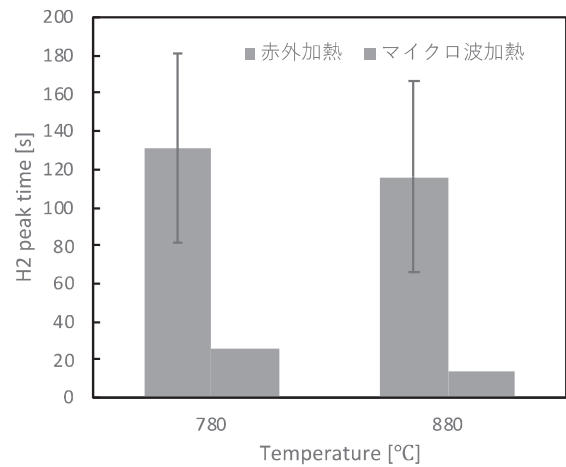


図4 水素放出のピークが現れた時間の違い

780 [°C]、880 [°C]の赤外加熱では、水素放出のピークが現れた時間はそれぞれ 131.41 [s]、115.97 [s] であった。赤外加熱においても、加熱温度を上げると水素放出のピークが現れた時間は 15.44 [s] 速く現れることが確認できた。マイクロ波加熱と赤外加熱を比較すると、マイクロ波加熱の方が 1 桁程度速く水素放出のピークが現れることが明らかになった。赤外加熱では、TiH₂ の表面からの熱伝導により加熱されるのに対して、マイクロ波加熱では、交流磁場で発生する渦電流により TiH₂ 表面から内部まで加熱されるため、マイクロ波加熱の方が速くに TiH₂ 粉末の温度を上昇させることが可能で、水素放出のピークが速くに得られたと推察される。

また、マイクロ波加熱では、TiH₂ 粉末を交流磁場により加熱していることから、誘導加熱による金属粉末からの水素同位体の回収も可能であると予想した。今回の実験で用いた、誘導加熱装置では、交流磁場の周波数が 108 [kHz] と、マイクロ波の周波数 2.45 [GHz] に比べ低く、TiH₂ 粉末の加熱に至らなかったため、重水素を吸蔵させた鉄粉末に対して誘導加熱を行った。

この実験では、重水素由来のガス種についての時間変化を測定した。重水素放出のピークは加熱開始から 29 [s]後に現れた。同じ鉄粉末に対して 300°Cの赤外加熱を行ったところ、重水素放出のピークは 237 [s]後に現れた。従って、誘導加熱の方がより速くに水素の取り出しが行えると期待される。しかし、誘導加熱は数百 MHz 程度の加熱が一般的であるため、TiH₂ 粉末からの水素の取り出しにおいては GHz 帯を用いたマイクロ波の方が適していると結論づける。

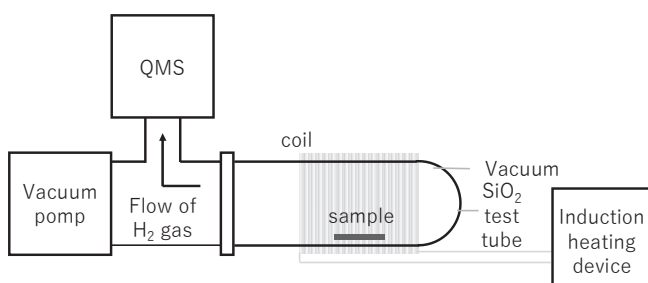


図5 誘導加熱実験概要

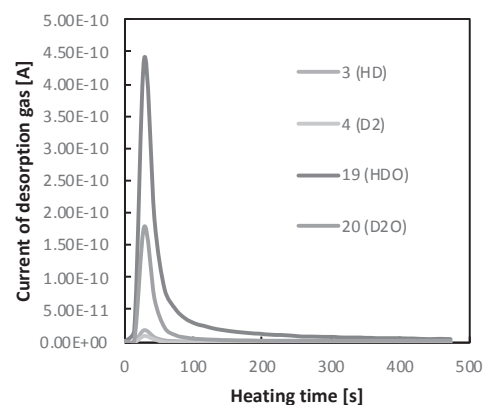


図6 誘導加熱における重水素放出の時間変化

(発表) 梶村好宏, 田宮裕之, 八木 重郎, 高山 定次, 赤外およびマイクロ波加熱による水素化チタン粒子からの水素脱離手法の効率化, 第 36 回プラズマ核融合学会年会講演会, 02P64, 2019.

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

佐藤慎一¹, 秤谷隼世¹, 中田栄司², 森井孝²

¹ 京都大学化学研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

【研究背景と目的】

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

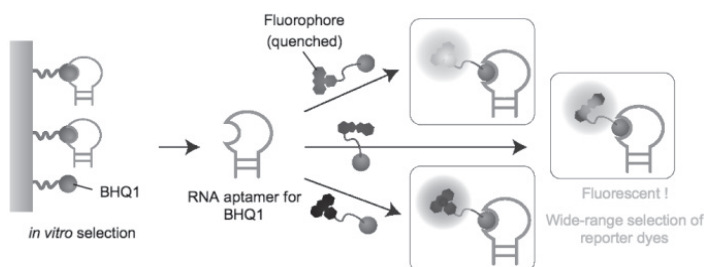


図1. 蛍光化合物プローブとRNAアプタマーを利用したRNA
蛍光標識法

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

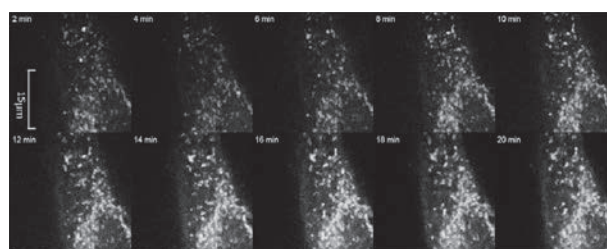


図2. HeLa 生細胞内 mRNA の顆粒形成過程の可視化 (Chem. Commun. 2018)

【方法と実験結果】

： 内在性タンパク質イメージング法の開発：

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

申請者は、RNA 標的アプタマーのアーム領域にランダムな配列を組み込んだ RNA ライブラリーを作製し、 β アクチンタンパク質に対する In vitro selection を行った。In vitro selection において、 β アクチンタンパク質に結合する RNA アプタマーの溶出は、抗 β アクチン抗体を利用した。 β アクチンタンパク質の N 末端側と C 末端側を認識する 2 種類

の抗体を利用した In vitro selection により、それぞれ異なった配列を持つ RNA アプタマーを取得することができた。得られた RNA アプタマーの配列は、共同利用機器 DNA シーケンサーにより確認した。

： DNB 結合性 RNA アプタマーの応用：

タンパク質検出能は、BHQ1 クエンチャーと Cy3 をコンジュゲートしたプローブを利用した (図 3)。蛍光プローブは合成後、HPLC で精製し、共同利用機器 MALDI-TOF マスによって分子量を測定した。In vitro selection により得られた RNA アプタマーは、 β アクチンタンパク質濃度依存的に、BHQ1 プローブ蛍光を回復することが確認できた。この結果は、タンパク質認識アプタマーが β アクチンタンパク質を認識して、 β アクチンタンパク質上で安定な BHQ1 認識ループ構造を形成し、BHQ1 プローブを捕える性質を発揮したことを示唆する。また、N 末端側と C 末端側を認識する抗体を利用した In vitro selection により得られた RNA アプタマーは、それぞれ β アクチンタンパク質の異なった領域を認識することが確認され、本方法により標的タンパク質を部位選択的に蛍光標識できることが確認できた。

また昨年度、複数 RNA 同時観察を行うことを目的に、DNB クエンチャーを認識する RNA アプタマーを得ている (Chem Commun, 2018)。この DNB 認識 RNA アプタマーを BHQ1 認識 RNA アプタマー部分と置き換えることができるかを評価した。その結果、DNB クエンチャーと Cy5 をコンジュゲートしたプローブを用いることによっても、目的タンパク質を蛍光標識できることが確認できた。新たに作製した蛍光プローブは合成後、HPLC で精製し、共同利用機器 MALDI-TOF マスによって分子量を測定した。

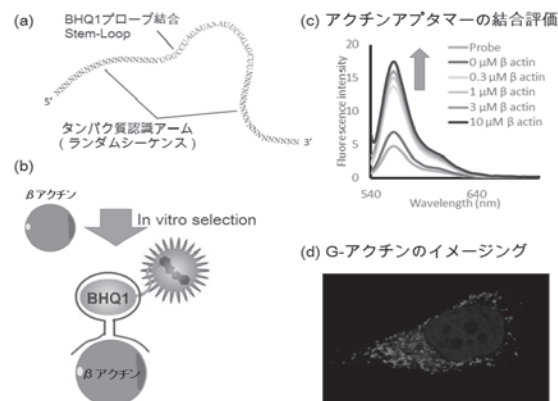


図 3. BHQ1 アプタマーによるタンパク質標識 (a) BHQ1 認識ループとタンパク質認識アームの配置 (b) 標的タンパク質の検出モデル (c) in vitro 実験におけるアクチンタンパク質蛍光ラベル (d) 固定細胞でのアクチンタンパク質染色

NADPH 再生系をともなったアゾレダクターゼによるアゾ色素連続分解過程のリアルタイム NMR 法を用いた解析

堀内正隆¹, 永田崇², 片平正人²

¹ 北海道医療大学薬学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究の背景と目的

代表的な合成染料であるアゾ色素は、生産コストが低いことから、さまざまな繊維の染色のために大量に利用されている。一方、使用済みのアゾ色素の廃棄には、凝集沈殿や加温処理などが用いられており、高いエネルギーコストがかかる。低エネルギーでアゾ色素を分解する方法として、アゾレダクターゼによるアゾ結合の酵素的な開裂が報告されている。ただし、アゾレダクターゼによる酵素分解には、NADPH などの高価な補酵素が必要となる。そこで本研究では、NADPH 再生酵素群をアゾレダクターゼと組み合わせてハイブリッド型アゾレダクターゼとして、これを水に不溶性な β -1,3-グルカンをベースとしたカードランシート表面に固定化することにより、アゾ色素の低コストな連続分解システムを構築する (図 1)。また、アゾ色素の分解カスケードにおける基質の流れを、リアルタイム NMR 法により網羅的に解析することで、補酵素の至適濃度や添加タイミングを迅速に決定する方法を確立する。

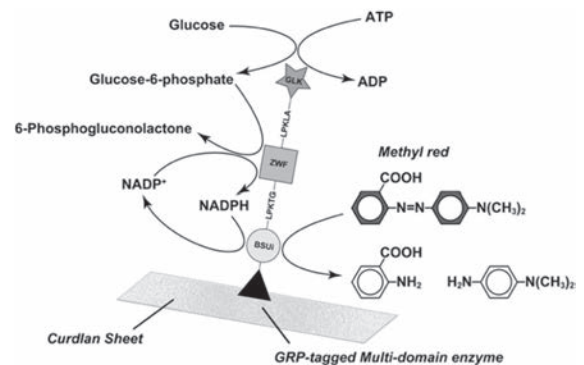


図 1 NADPH 再生系をともなったハイブリッド型アゾレダクターゼの概念図

2. 結果および考察

今年度の研究計画書では、Sortase A を用いたプロテインライゲーション法により、GRP-tag と 3 種類の酵素ユニット (グルコキナーゼ GLK、グルコース 6-リン酸脱水素酵素 ZWF およびアゾレダクターゼ AZR) を接続したハイブリッド酵素を作製する予定であったが、酵素ユニット同士の接続反応の収率が向上せず、十分な量のハイブリッド酵素を得ることができなかった。そこで、新たに全長のハイブリッド酵素を大腸菌で発現する方法を試みた。その結果、大腸菌の破碎抽出液から、全長ハイブリッド酵素 (130 kD) を、高い純度で直接カードランシート上に固定化することができた (図 2, Flexible Linker (-))。

ハイブリッド酵素において、基質カスケードを効率的に進めるには、酵素ユニット同士の距離は近い方が良い

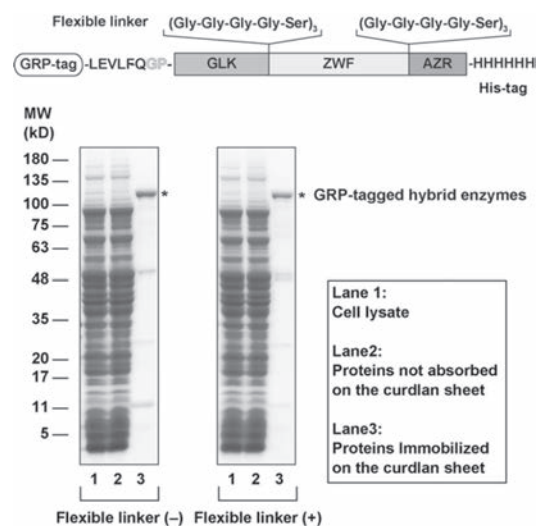


図 2 GRP-GLK-ZWF-AZR ハイブリッドアゾレダクターゼの模式図 (上) と大腸菌による発現結果の SDS-PAGE (下)

が、その一方で、酵素ユニットの配向はある程度の自由度が必要である。そこで、酵素ユニットに可動性をもたせるために、ユニット間に 15 アミノ酸からなるフレキシブルリンカーを挿入したハイブリッド酵素も作製した (図 2, Flexible Linker (+))。フレキシブルリンカーの反応に及ぼす影響を比較したところ、リンカーを有する方が、メチルレッドの分解速度がわずかに高いことがわかった (図 3)。したがって、以後の実験にはリンカーを含むハイブリッド酵素を用いることにした。

次に固定化ハイブリッド酵素の実用化に向け、従来用いていたものよりも大型の 20 cm × 20 cm のカードランシートを作製した。大型カードランシートが基質溶液中での揺動に耐えられるように、シートを上下から挟み込む補強用のポリプロピレンの治具を新たに開発した。この大型シートを、0.5 mM メチルレッド、5 mM ATP、5 mM グルコース、0.05 mM β NADP⁺を含む容器中で 90 分間振とうしたところ、シートは破壊されることもなく、メチルレッドの分解が順調に進行することが確認できた (図 4)。

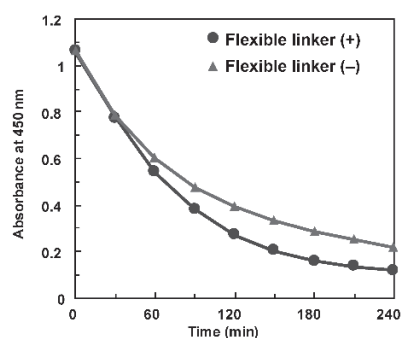


図 3 リンカーの有無によるハイブリッド酵素の反応速度の違い

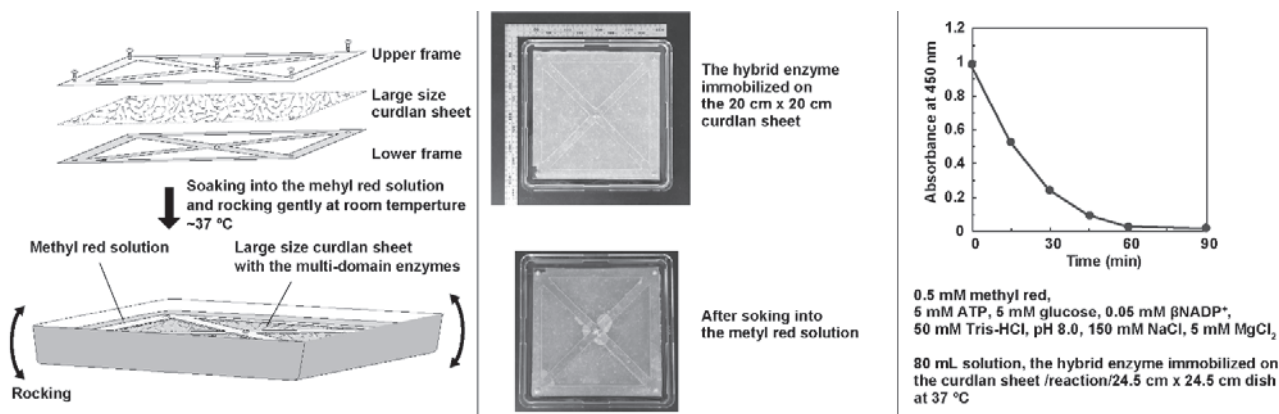


図 4 大型カードランシートに固定化したハイブリッド酵素によるメチルレッドの連続分解

(左) 大型カードランシートの模式図。

(中) メチルレッド水溶液中に浸漬した 20 cm × 20 cm の大型カードランシートの試作品。

(右) 大型カードランシートに固定化したハイブリッド酵素によるメチルレッドの分解反応の経時変化。

ハイブリッド酵素によるアゾ色素の連続分解を効率的に進めるには、NADPH 再生用基質の添加タイミングの調節が重要である。現在、その基礎データとなるハイブリッド酵素による網羅的な基質分解過程について、リアルタイム NMR 法による測定を進めている。

3. 口頭発表リスト

(1) Horiuchi M., Nagata T., Katahira M., Kobashigawa Y., Suzuki Y., Ochiai M. “Continuous degradation of azo dyes using a hybrid azoreductase including NADPH regeneration system.” The 10th International Symposium of Advanced Energy Science. September 5th, 2019, Kyoto (poster)

(2) 堀内 正隆、永田 崇、片平 正人、小橋川 敬博、鈴木 定彦、落合 正則 “NADPH 再生系を内包するハイブリッド型アゾレダクターゼの開発”第 42 回 日本分子生物学会年会、2019 年 12 月 4 日、福岡 (ポスター)

デジタルイメージング手法と原子分子過程を踏まえた ヘリオトロンプラズマ揺動情報の抽出

入江克^{1,2}, 入江美代子², 門信一郎³

¹電磁応用研究所

²放送大学

³京都大学エネルギー理工学研究所

1. 経緯

京都大学のプラズマ実験装置「ヘリオトロン J」における超音速分子ビーム入射実験 (SMBI) 時の可視光領域の輻射現象に関しては L. Zang 博士により、2013 年に研究成果が発表されている。プラズマからの SMBI 開始前と開始後の可視光強度は 3 桁程度異なっており、既存の 6.5μ 秒のシャッター開放時間まで達成できる高速度カメラで十分な信号ノイズ比が得られ、信頼できる結果が得られている。そこでは図 1, 2 にみられるように、外部印加磁力線に沿った発光領域の縞模様が非常に安定形成されている。ビーム入射初期段階ではプラズマ表層のイオンのポロイダルドリフト (IPD) 方向にその縞模様がピッチ角を変化させずに移動し、ビーム流量と到達深度が増加するにしたがってポロイダル電子ドリフト (EPD) 方向に移動する様子が見られた。その後ビーム流入量の減少とともに再び IPD 方向に移動する様子が得られている。映像データの等輝度分布の時間特性を図 1 に、磁力線のピッチに対して修正した取得画像を図 2 に挙げる。

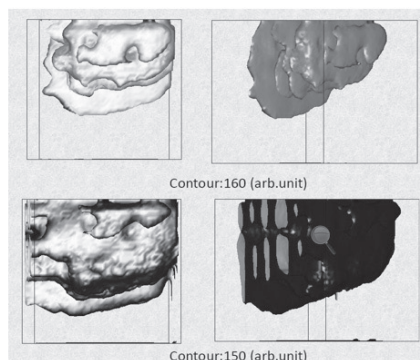


図 1 発光強度等輝度分布

左：手前方向時間遷移

右：時間軸小角度回転

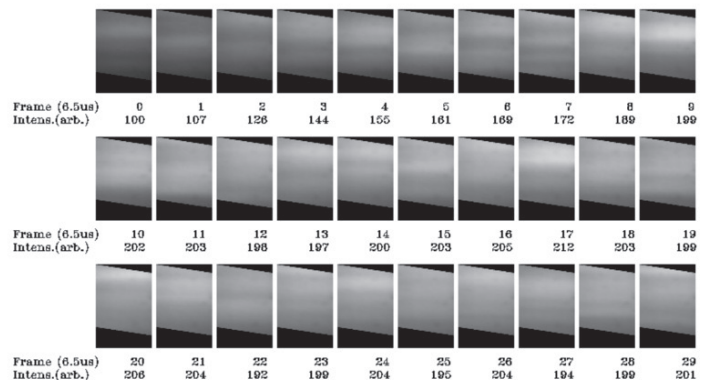


図 2. ヘリオトロン-J SMBI 実験結果 (ピッチ校正後)

各画像とも磁力線に沿ってほぼ均質な発光強度を示している。

発光強度の急増時からのフレーム数 (間隔 6.6μ s 上段)、

画像全体の強度 (任意単位、下段)

平成 27 年—平成 28 年に本研究の研究代表者はフレーム間の画像遷移に対して少々違和間を感じ、水内亨先生(京大)と西野信博先生(広大)にフレームレートの 1 桁早い高速度カメラを用いた共同研究をお願いした。しかしながらその 2 年間では SMBI 実験のランタイムの確保ができなかった。

平成 29 年—平成 30 年には実験希望は差し控えデジタルイメージング手法をもとにした画像解析とプラズマ発光現象の研究に重点を移動した。ここでプラズマ分光学の門信一郎教授との共同研究をお願いし、分光シミュレーションを中心にした物理学的必然性を踏まえて映像再構築を試みた。

2. 基本仮定と結果

高速度カメラのシャッター開放時間は 5μ 秒、閉鎖時間は 1.6μ 秒である。つまり取得画像の各々は 5μ 秒の間の発光領域の移動の様子を積分して記録しており、次のフレームまでの間の移動記録は存在しない。発光領域が磁力線に沿った単独のフィラメント形状であり電子またはイオンのドリフト運動に関連して発光領域が上下方向に移動しているならば高速度カメラの連続する取得画像間には発光領域の帯が存在すると考えるのが自然であろう。しかしながら単純な逆畳み込み演算ではその抽出は困難であり、フレームレートを上回る速さでのポロイダル方向への回転の可能性を排除できなくなった。今後はより広い解析の可能性を求め、深層学習法を積極的に応用していく必要がある。

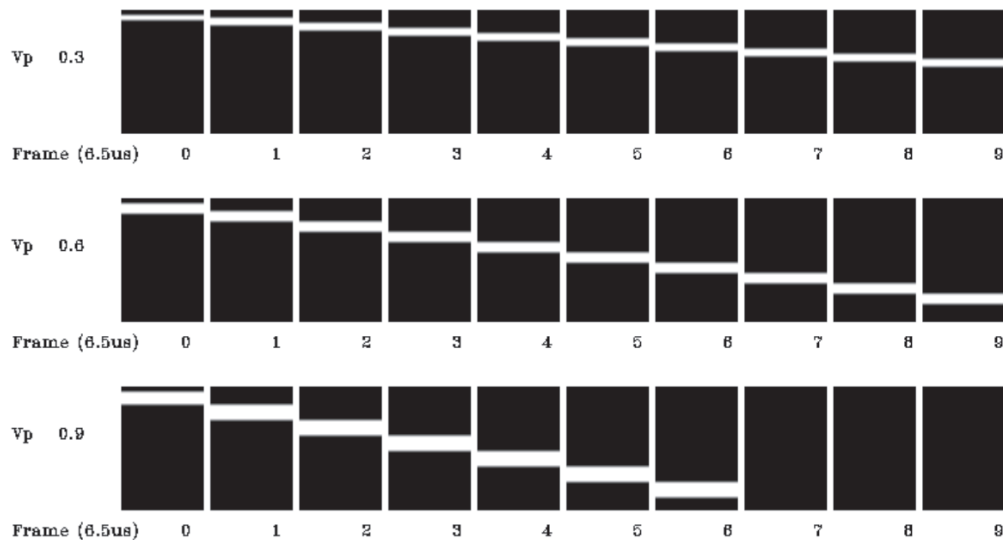


図 4. プラズマ可視光発光領域の移動に関するモデル計算例

高速度カメラ映像フレーム間のプラズマの発光領域の遷移にはシャッターの開放時間 5μ 秒と 1.6μ 秒の閉鎖時間の影響が現れるはずである。ガウス分布を考慮した発光領域の滲みを考慮した逆畳み込み操作で真の発光領域の遷移を求める必要がある。 V_p : 規格化ポロイダル回転速度

参考文献

- [1] L. Zang, H. Nishino, T. Mizuuchi et.al : Plasma Fusion Res. 8 (2013) 1402066
- [2] The helical kink “STABILITY” in plasmas. Masaru IRIE, Miyoko KUBO-IRIE
QR4 GEC 2016:69th Annual Gaseous Electronics Conference 61, 9, 2016, APS,Bohum,Germany
- [3] Pedestal Plasma fluctuation Diagnostics with High Spectral Resolution Digital Imaging Technique
Masaru IRIE, Miyoko KUBO-IRIE, Nobuhiro NISHINO & Tohru MIZUUCHI
- [4] ZE31-B-40 The 10th Int. Symp. Advanced Energy Science 京都 2019 年 9 月

本研究の基本的なデータの使用をお許し頂くとともに貴重なアドバイスをいただいた京都大学の水内亨教授、広島大学の西野信博教授に感謝いたします。

選択的格子振動励起を利用した SiC の電気化学溶解による ナノポーラス化

深見一弘¹, 全柄俊², 木下正弘²

¹ 京都大学大学院工学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 緒言

カーボン電極はリチウムイオン電池や電気二重層キャパシタの電極として注目を集める材料である。著しく高い比表面積を有するカーボン電極は上記のエネルギーデバイスにおいて高容量化を可能にすることから、近年ではポーラスカーボン電極の作製に関する数多くの検討が進められている。このような背景のもと、本研究提案では SiC に着目した。SiC は高比表面積を有する Carbide-Derived Carbon (CDC) の出発材料として期待され、近年になって高い蓄電容量に関する多数の研究報告がなされている。SiC を出発材料としたとき、CDC はその作製時に Si を除去することで作製され、その結果として 1 nm 程度の超微細孔が得られる。ここで得られた超微細孔が高い蓄電容量をもたらす得るが、電池や電気二重層キャパシタの場合、蓄電過程においてイオンの移動を伴う。超微細孔は拡散によるイオン移動の観点からは好ましい構造ではなく、多くの場合拡散を阻害する効果を生む。そこで、超微細孔とそれより大きなメソスケールでの細孔を階層的に作製したポーラス構造の作製が望まれている。しかし、現時点でメソスケールでのポーラス構造を有する CDC は得られていない。そこで本研究提案では、メソポーラス SiC の創製に取り組み、それを脱ケイ素化することによって高い比表面積を有する階層型ポーラス CDC 電極の作製に取り組む。一般に、化学的安定性の高い SiC は電気化学的にも不活性である。しかし、申請者は SiC への DuET による点欠陥生成によってその電気化学的活性が著しく向上することを見出している [1]。本検討では、ゼロエミッションエネルギー研究拠点の KU-FEL を用いて選択的に SiC の格子振動を励起し、電気化学的 SiC 溶解を促進することによりナノポーラス化が可能であるか検討を行った。

2. 実験方法

SiC 基板には n-type (窒素ドーパ) 3C-SiC(111) on Si(111) 基板を使用し、京都大学エネルギー理工学研究所の自由電子レーザー (KU-FEL) を用いて、波長 10.4 mm、パルスエネルギー 14 mJ、周波数 2 Hz の条件で FEL の照射を実施した。イオン照射は大気中、室温で実施した。この試料に対して以下に示す電気化学測定を試みた。電解液には 48 wt.% HF : Ethylene glycol = 1 : 3 (in volume) を用い [2]、3 電極式セルで電気化学測定を行った。作用極には FEL 照射 SiC、対極に Pt、参照極に Ag|AgCl sat. KCl を使用した。はじめにイオン照射が SiC の陽極酸化挙動に及ぼす影響を調査するため、電流電位曲線の測定を掃引速度 10 mV s⁻¹ で行った。この結果をもとに 2.0 V vs. RE で定電位電解を 10 分間行った後、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面ならびに断面の観察を行った。

3. 結果および考察

Figure 1(a) に FEL 照射後の SiC 表面 SEM 像を示す。FEL を集光させ、ステージを走査することにより 5 mm 四方に照射

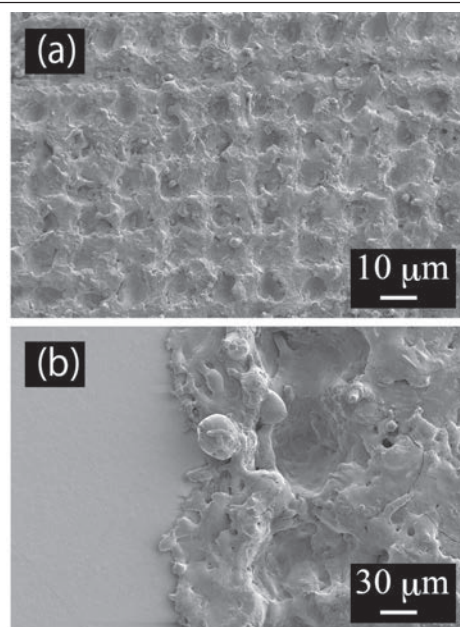


Figure 1. (a) FEL 照射後の SiC 表面 SEM 像。(b) FEL 照射/未照射の境界部の SEM 像。

を実施したため、表面には配列した無数のクレーターが確認される。これは FEL 照射によって SiC の一部がアブレーションを起こしたことを示唆している。FEL 照射の境界部分を観察すると、照射領域外よりも凸にアブレーション放出種が確認できることから、表面には欠陥を有する SiC が残存していると期待できる。

Figure 1 で示した FEL 照射の SiC と、FEL 未照射の SiC 電極を用いて電流電位曲線の測定を行った。ここでは、SiC に溶解が期待できる酸化電流側のみ測定している。その結果を Figure 2 に示す。細線で示した FEL 未照射の電流電位曲線は 1000 倍の値としてプロットしており、同じスケールで比較すると、太線で示した FEL 照射試料の電流値よりも遥かに低い電流値しか観測されない。過去の検討において、DuET を用いて格子欠陥を生成させた SiC では酸化電流が格段に増加することが明らかとなっており [3]、この知見を参考にすれば FEL 照射によって SiC が著しく活性化していると解釈することができる。一方、Figure 1 で示したように、今回の FEL 強度は当初の想定よりも高かったと考えられ、アブレーションが生じていることが懸念される。FEL 照射によって SiC 薄膜がアブレートし、その下地である Si ウエハが露出してしまえば電解液の HF と強く反応してしまう。この現象が生じる場合も酸化電流が著しく増大してしまう恐れがある。現在のところ、Figure 2 で示した酸化電流の著しい増大が上述のどちらのメカニズムによるものか明らかにできていない。今後のさらなる検討が必要である。

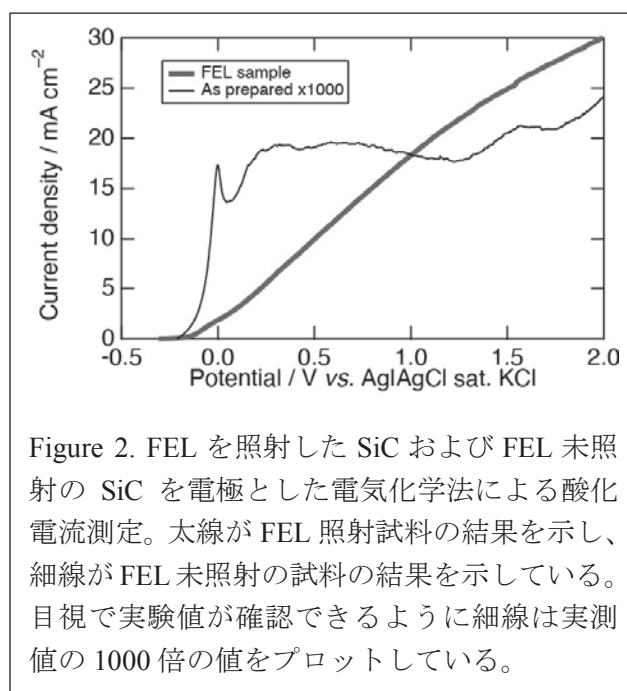


Figure 2. FEL を照射した SiC および FEL 未照射の SiC を電極とした電気化学法による酸化電流測定。太線が FEL 照射試料の結果を示し、細線が FEL 未照射の試料の結果を示している。目視で実験値が確認できるように細線は実測値の 1000 倍の値をプロットしている。

4. 研究成果

[口頭発表リスト]

(Poster) Yuki Maeda, Kazuhiro Fukami, Sosuke Kondo, Tatsuya Hinoki, Atsushi Kitada, Kuniaki Murase, Anodizing behavior of ion-irradiated SiC and its surface morphology, Anodizing Science and Technology 2019, Awaji, Japan.

(Poster) Yuki Maeda, Álvaro Muñoz-Noval, Emiri Suzuki, Sosuke Kondo, Atsushi Kitada, Shigetomo Shiki, Masataka Ohkubo, Shinjiro Hayakawa, Kuniaki Murase, Kazuhiro Fukami, Anodizing of silicon carbide with irradiation-induced point defects for macropore formation, Porous Semiconductors Science and Technology 2020, Tuscany, Italy.

(口頭) 前田有輝, Álvaro Muñoz-Noval, 鈴木絵美利, 近藤創介, 北田 敦, 志岐成友, 大久保雅隆, 早川慎二郎, 邑瀬邦明, 深見一弘, イオン照射誘起格子欠陥を有する 3C-SiC の陽極酸化挙動, 表面技術協会第 141 回講演大会, 首都大学東京, 東京.

参考文献

- [1] Y. Maeda, K. Fukami, S. Kondo, A. Kitada, K. Murase, T. Hinoki, *Electrochem. Commun.* **91**, 15-18 (2018).
- [2] V. P. Parkhutik, F. Namavar, E. Andrade, *Thin Solid Films*, **297**, 229 (1997).
- [3] Y. Maeda, Á. Muñoz-Noval, E. Suzuki, S. Kondo, A. Kitada, S. Shiki, M. Ohkubo, S. Hayakawa, K. Murase, K. Fukami, *submitted for publication*.

高効率・高機能エネルギー変換に向けたナノ物質の 基礎物性の解明

小鍋哲¹，松田一成²，宮内雄平²

¹法政大学生命科学部環境応用化学科

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 本研究の目的

低次元ナノ物質（カーボンナノチューブや二次元原子層物質）は、その低次元性により、バルクの材料には無い優れた特性を示すため、基礎研究から応用研究に至るまで精力的に研究が進められている。エネルギー利用の観点からは、ナノ物質の光物性や熱物性を明らかにすることが必要不可欠である。そこで本研究では、ナノ物質における電子物性、光物性を実験と理論の両側面から明らかにし、新規エネルギー変換プロセスの解明と提案を目指す。

2. 背景

カーボンナノチューブは、炭素原子がハニカム格子状にならんだ円筒構造をした1次元物質であり、低次元性に起因した多くの興味深い物性を示すことが知られている。特に光物性では励起子という電子と正孔が束縛した状態が室温においても極めて安定に存在するため、通常バルク半導体とは大きく異なる光応答を示す。例えば、光エネルギーを吸収するとその多くが励起子状態に集中するため、狭帯域の吸収や発光を示す。この特性は、太陽エネルギーを利用した発電の一つである熱光起電力発電への応用に非常に有利である。最近、宮内らにより、単層半導体カーボンナノチューブにおいて、熱から励起子を生成し（熱励起子）、光（ふく射）に変換することが実験的に確認されたため[1]、励起子による熱ふく射を利用した高効率な太陽光エネルギー利用への道が開けた。しかしながら、その微視的なメカニズムは完全には理解されていない。そこで本研究では、熱励起子生成の微視的メカニズムを明らかにすることを目指し、熱励起子生成の理論モデルを構築した。

3. 結果と考察

熱エネルギーから電子・正孔ペアである励起子を生成するモデルとして、原子振動の量子であるフォノンによる励起子生成を考察した。具体的には、熱エネルギーにより生成した複数のフォノンがそのエネルギーを使って、1つの励起子を生み出すというプロセスである（励起子から複数のフォノンに変わる、という逆のプロセスも考慮する）（図1）。このプロセスに基づいて、熱励起子の生成レートと消滅レート（図2）、そして最終的な発光レート（フォノンの生成レート）（図3）を計算した。

図2に300Kと1100Kのそれぞれの温度に対して、熱励起子の生成レート(a)と消滅レート(b)をカーボンナノチューブの直径の関数として示す。グラフよりカーボンナノチューブの特定の直径に対して、生成・消滅レートにピーク構造が見られる。これは励起子生成・消滅に必要なエネルギーとフォノンのエネルギーが一致したことによる共鳴ピークである。高温のほうが熱励起子の生成と消滅がともにレートが高くなることがわかる。

図3に温度が1100Kのときのフォトン生成レートをカーボ

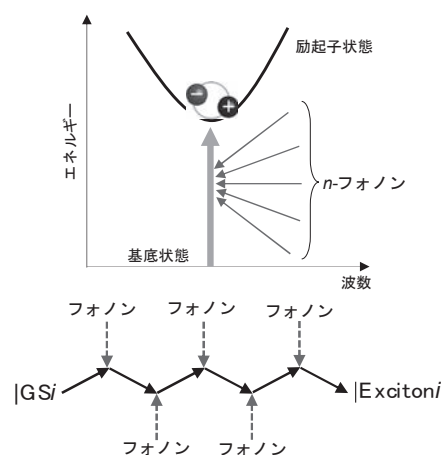


図1 熱励起子生成プロセス

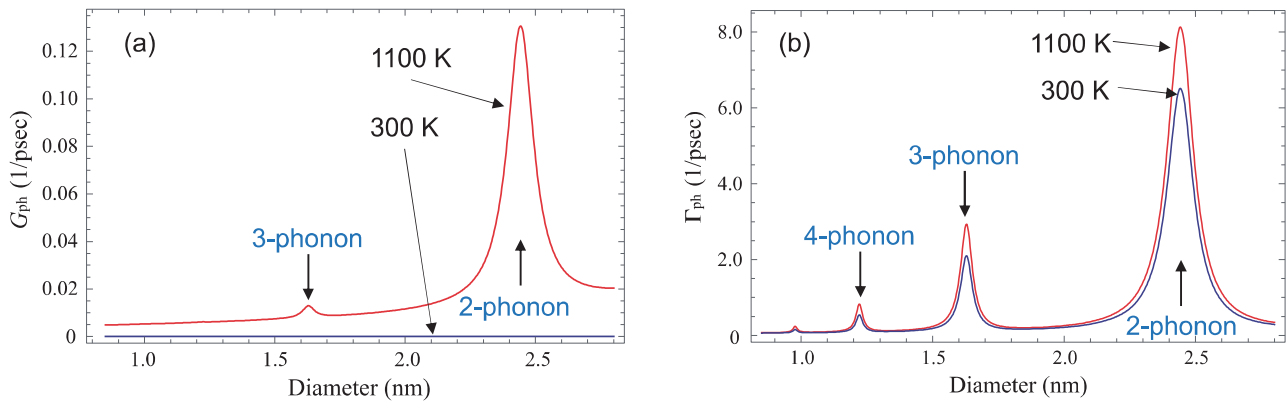


図2 熱励起子の(a)生成レートと(b)消滅レート

ンナノチューブの直径の関数として示した。比較のため、熱励起子生成プロセスを考慮しない場合の結果も示している。この結果より、熱励起子生成プロセスを正しく考慮することで、光子生成レートが数倍大きくなることがわかる。また、特定の直径で光子生成レートが極めて小さくなるが、これは熱励起子消滅レートが共鳴的に増大することによる(図2(b))。

4. まとめ

本研究では、最近実験的に確認された熱により生成した励起子(熱励起子)からのふく射プロセスを微視的に理解するため、熱励起子生成プロセスの理論モデルを提案し、熱励起子生成・消滅レートと光子生成レートを計算した。計算結果は実験結果とも整合しており、提案した理論モデルで熱励起子によるふく射を検討することが可能になった。今後は、このモデルを用いて、熱光起電力効果によるエネルギー変換効率等を調べていく予定である。

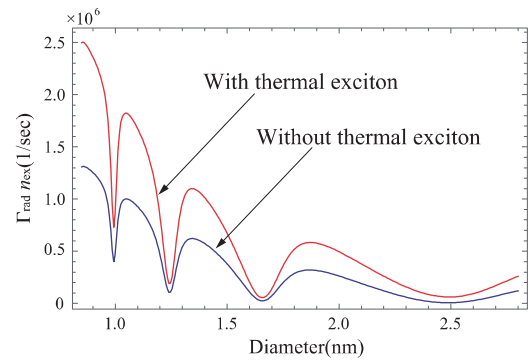


図3 フォトン生成レート

文献

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

先進ヘリカル配位における 中性粒子ビーム入射を用いた高性能プラズマ生成研究

吉川正志¹, 小林進二², 中嶋洋輔¹, 小波蔵純子¹, 飯島貴朗¹, 山下双太郎¹, 原利樹¹,
ジャンソウォン¹, 岡田浩之², 山本聡², 大島慎介², 福田大貴³, 萬家幹人³, 長慎一郎³,
西出拓矢³, 山下裕登³, 羅茂原³, 門信一郎²

¹筑波大学プラズマ研究センター

²京都大学エネルギー理工学研究所

³京都大学エネルギー科学研究科

1. 本研究の目的

先進ヘリカル配位最適化研究は、近年のドイツ・Wendelstein7-X 装置の本格稼働、中国・西南交通大学における新装置(CFQS)の設計活動の開始、米国・Wisconsin 大学における新装置の計画等、世界的に見て非常に活発である。その背景として、プラズマ圧力（ベータ値）が高い状態で閉じ込めが良くなるように磁場配位を設計する配位最適化手法が進展し、またこの最適化配位を基にしたコイル設計手法が進んだことに起因する。先進ヘリカル配位を有するヘリカル軸ヘリオトロン高温プラズマ実験装置（以下、ヘリオトロン装置）では、プラズマベータ値の増加に伴って磁場配位の対称性が向上し、閉じ込めが良くなることが予想されている。一方で、目標とするベータ値を達成するためには高ベータプラズマの運転シナリオを構築する必要があり、このためには加熱・粒子補給シナリオの最適化が鍵となる。

本研究課題ではヘリオトロン装置における高ベータプラズマ生成のための運転シナリオ構築を最終目標として、中性粒子ビーム入射装置(NBI)を用いた加熱に複数の粒子補給法を適用し、その特性を調べた¹。具体的に高強度ガスパフ（HIGP）法²および水素ペレット入射法³を用い、得られた密度・温度分布を比較した。

2. 方法・結果

本研究ではヘリオトロン装置を対象とした実験・解析を行う。この装置には2機の接線 NBI が設置されており、24-30keV のエネルギーを持つ軽水素の中性粒子ビームを入射することができる（図 1 参照）。HIGP 法は通常のガスパフを用いるが、ガス強度を通常の数倍程度強く、かつ短パルス(10-15ms)で行う方法である。水素ペレット入射装置は冷却し固体にした水素のペレット(直

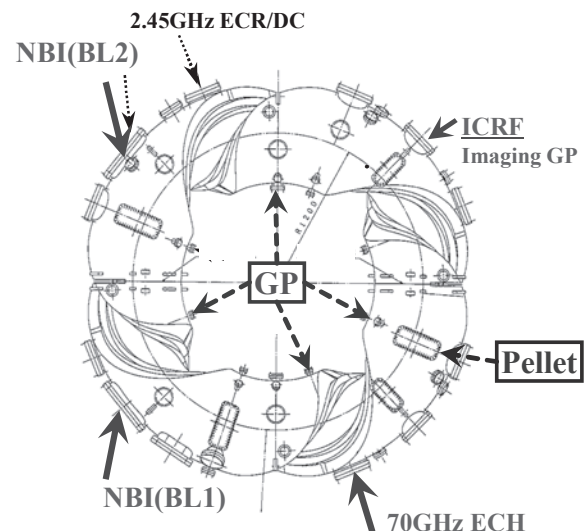


図 1. ヘリオトロン装置の概略図、BL1, BL2 と 2 機の NBI が備えられており、24-30keV の高速イオンが生成される。

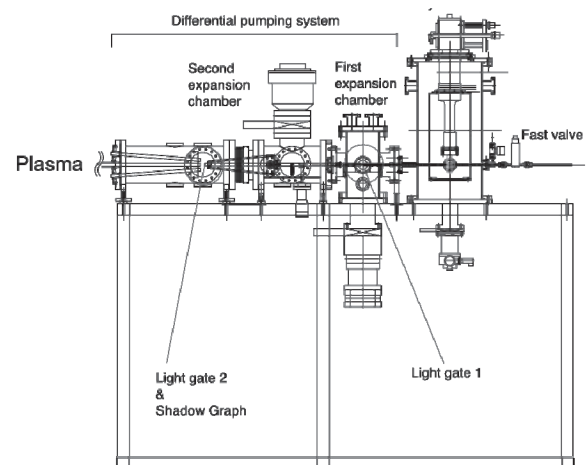


図 2. ペレット入射装置の外観図

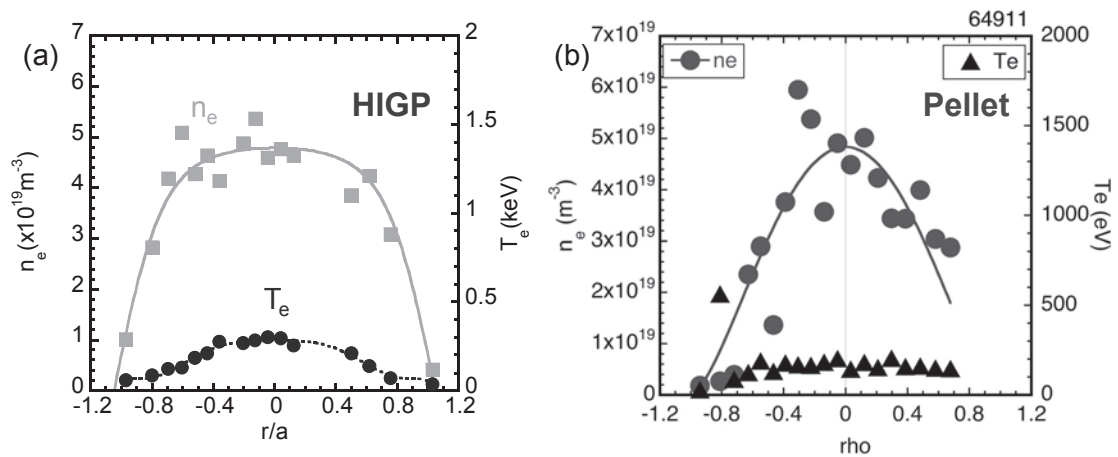


図 3. (a)HIGP および(b)ペレット入射実験において得られた電子密度・電子温度分布。

径:0.8mm)を 300m/s のスピードでヘリオトロン装置に入射する粒子補給装置である (図 2 参照)。両者とも周辺部の中性粒子損失を低減しつつプラズマへの粒子補給を目指した方法である。

HIGP 法およびペレット法の場合の電子密度・電子温度分布を比較した (図 3 参照)。密度分布を比較すると、HIGP 法の場合は周辺部で高い勾配をもっており、一方でペレット入射の場合はピークした分布が得られた。対照的に電子温度分布は HIGP 法ではピークした温度分布が得られ、ペレット入射の場合は比較的フラットな温度分布が得られている。

HIGP 法の場合にはガス供給強度がある一定以上でないと周辺部で高い密度勾配が得られず、閾値が見られた。このときの電子及びイオンの熱輸送係数を評価すると、周辺部の密度勾配が高い場合に低い輸送係数が得られ、閉じ込めが良くなっていることがわかった (図 4 参照)。このときに周辺部で強い径電場シアが形成されており、径電場 E_r とトロイダル磁場 B_t による $E_r \times B_t$ 力がポロイダル流を生み、輸送を改善させていることが示唆される。

3. まとめ

本研究課題で HIGP 法、ペレット入射法で得られた密度分布を比較し、それぞれ周辺部に高い密度勾配、および中心部でピークした密度分布が得られた。

4. 成果報告

- [1] S. Kobayashi, M. Yoshikawa, et al., AAPPS-DPP 2018, Kanazawa, JAPAN, Nov 11-16, 2018, MF-I22 (Invited).
- [2] S. Kobayashi, Y. Nakashima, et al., IAEA-FEC 2016, 2016/Oct/17-22, Kyoto, JAPAN. EX/P8-17.
- [3] G. Motojima, S. Kobayashi, et al., Rev. Sci. Instr., **87** 103503 (2016).

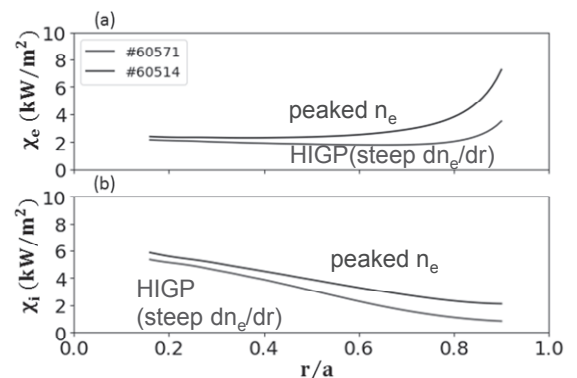


図 4. (a)電子と(b)イオンの熱輸送係数径方向分布。ピークした密度分布および周辺部の密度勾配 dn_e/dr が高いプラズマにおける輸送係数の比較。

核融合炉用低放射化フェライト鋼の照射損傷モデリング

渡辺淑之¹, 森下和功², 中筋俊樹³, 陳昱婷³

¹ 量子科学技術研究開発機構核融合エネルギー研究開発部門

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

1. 目的

F82H は国内で開発された低放射化フェライト鋼であり、核融合原型炉ブランケット構造材料の候補材としての使用が想定されている。核融合炉が現存しない現時点における材料照射データの取得は、原子炉やイオン加速器などの代替の照射施設（照射場）に限定されている。しかしながら、代替照射場と核融合中性子（14 MeV）照射場では、はじき出し欠陥生成速度（dpa/s）やヘリウム生成速度（appmHe/s）などの照射条件がオーダーレベルで異なっている。従って既存の材料照射データを核融合原型炉の寿命評価や安全性評価に効果的に活用するためには、互いに異なる照射場での材料挙動の相関である材料照射相関を理論的に体系化しておく必要がある。本研究では F82H 鋼のマイクロ組織を対象とし、照射場の違いによる影響を機構論的に明らかにすることを目的とする。

2. 手法

本研究では反応速度論に基づいて平均場における欠陥濃度の経時変化を追跡した。対象とした主な照射欠陥は転位ループ及びヘリウムキャビティ（ボイド、ヘリウムバブルの通称）であり、照射欠陥形成に対するヘリウム効果に着目した。反応速度論モデルの構築にあたり、ヘリウムバブルの形成自由エネルギーを温度と構成欠陥の個数の関数として記述した。ここでは熱力学を線形弾性論に基づいた連続体近似式を採用し、実験または理論解析より取得した材料物性値や欠陥エネルギーを用いた。算出した形成自由エネルギーの温度依存性は比較的低く、さらに 0 K での点欠陥結合エネルギーは DFT や古典 MD に基づいた計算結果とも良い一致を示した。続いて、導出した欠陥エネルギー情報を反映した反応速度論モデルを構築し、各種欠陥濃度の時間変化式を記述した。ここでは照射条件を 450°C、はじき出し欠陥生成速度を 10^{-6} dpa/s に固定し、ヘリウム生成速度を 0, 10^{-5} , 10^{-4} appmHe/s の 3 条件におけるキャビティ形成挙動を追跡した。

3. 結果・考察

図 2 は、照射温度 450°C、照射量 10^{-5} dpa（10 秒）において材料中に存在しているヘリウムバブルの状態と濃度の関係を等高線図で示した計算結果である。(a), (b), (c) はそれぞれ核分裂炉（HFIR）、核融合原型炉（DEMO）、核破砕中性子源（SINQ）の He/dpa の条件に相当するものである。He/dpa の増加にともない、内圧の高いバブルが高密度に形成している。これは、材料内に大量に導入（照射）されたヘリウムがボイド中にトラップされることでボイド核生成が促進されたためであり、ヘリウムによる材料劣化促進作用を示唆するものである。本計算の結果は、イオン加速器による模擬照射実験の結果とも類似の傾向を示しており、これは核融合中性子照射効果へのヘリウム影響の解明に資する成果である。

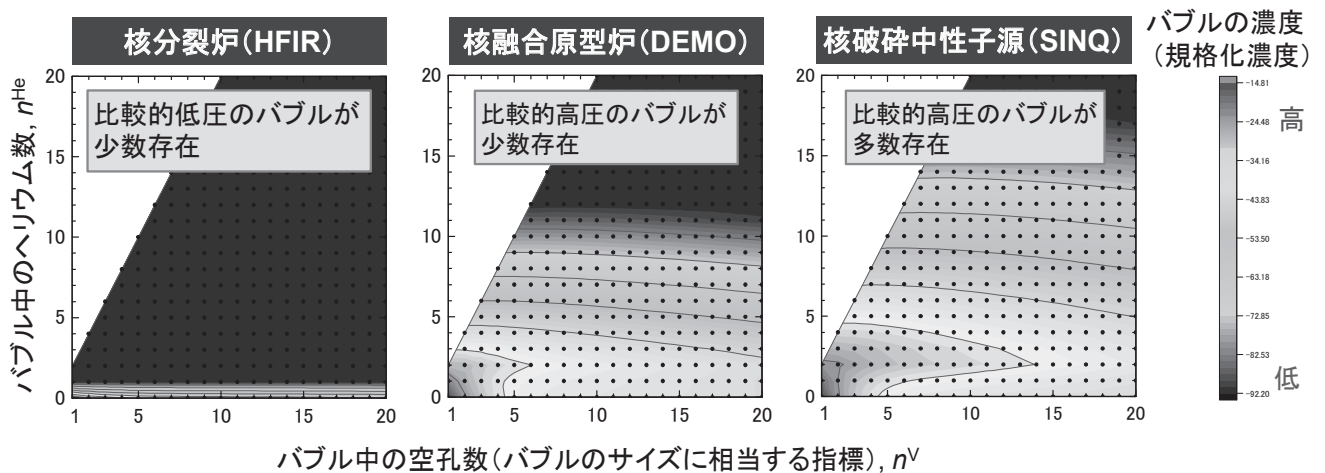


図1 核分裂炉(HFIR), 核融合原型炉(DEMO), 核破砕中性子源(SINQ)の He/dpa 条件下で生成するヘリウムバブルの組成@450℃, 10^{-5} dpa (10 秒)

4. まとめ

本研究では、フェライト系合金の照射ミクロ組織変化を対象とし、照射条件に応じて幅広く変化する欠陥集合体臨界核を取扱い可能な反応速度論モデルを構築することで、キャビティ形成挙動に対するヘリウム効果素過程の知見を獲得した。今後は、カスケード損傷の影響や転位ループを含めた照射欠陥形成挙動の照射場依存性を系統的に評価する必要がある。

[口頭発表リスト]

- Y. Watanabe, K. Morishita, T. Nakasuji, Y. Chen, “Numerical modeling of irradiation damage in RAFM steel for nuclear fusion application”, 10th International Symposium of Advanced Energy Science ~ Beyond the Decade of Zero Emission Energy ~, Sep 4-6, 2019, Kyoto, Japan
- Y. Watanabe, H. Iwakiri, D. Kato, H. Tanigawa, “Hydrogen Retention Behavior of Primary Precipitates in F82H Steel: Atomistic Calculation Based on the Density Functional Theory”, 14th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-14), Sep 22-27, 2019, Budapest, Hungary
- Y. Watanabe, K. Morishita, M. Ando, H. Tanigawa, “Microstructure correlation of RAFM steel under different irradiation fields: Reaction rate theory analysis”, The 19th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM1-19), Oct 27 – Nov 1, 2019, La Jolla, California, US

外部刺激応答型タンパク質集合体のデザイン・構築

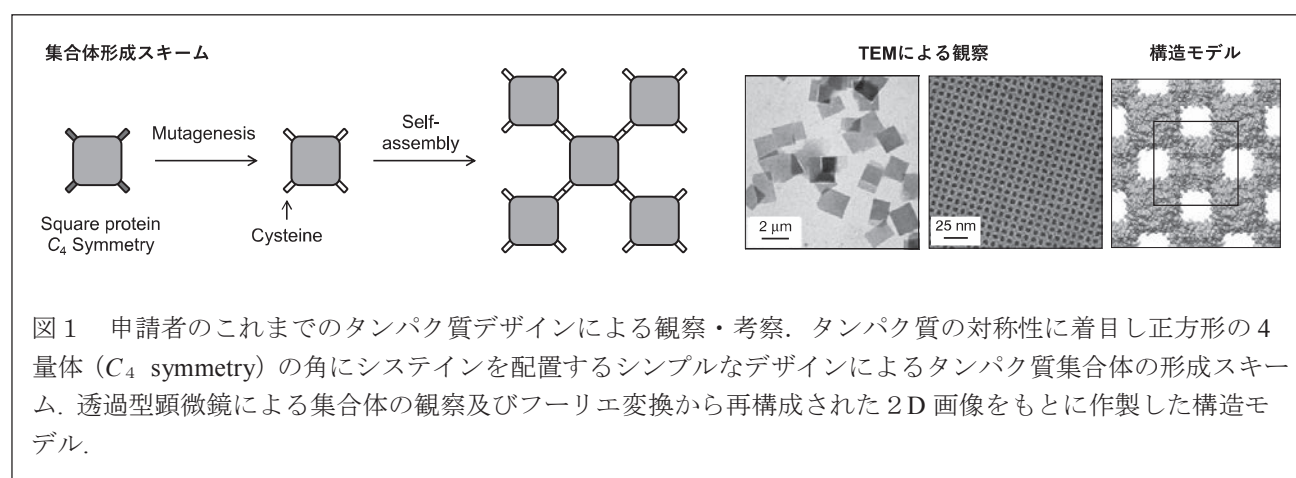
鈴木雄太¹, 中田栄司², 森井孝²

¹ 京都大学白眉センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

自然界において、多種多様に存在する生体分子は互いに作用し、ときに集合体を形成し高次元構造体として必要な機能を発現している。その中でも、タンパク質は化学反応の触媒として機能する酵素をはじめ、生体内における輸送、貯蔵、調節など多くの構造・機能を司る重要な役割を担っている。このように、タンパク質の生体における機能性および構造は多種多様であり、また複雑であることから、現代の「化学の力」を持ってもゼロからそれらを構築することは到底叶わない。しかし、タンパク質の機能や構造を「化学の力」で利用し、自在に制御することを可能とすれば、タンパク質の秘めている可能性を手に入れ、自然界の限界を超える、また自然界に存在しない有用な新規マテリアルの創出も夢ではない。

このような理由から、近年、「新たな機能の獲得」・「高次元集合体形成の構築」を目指したタンパク質デザイン・エンジニアリングの研究が活発になってきている。しかし、これらのデザインは、タンパク質構造の多様性・複雑性を人工的に制御する高度な技術を要する上、成功確率が低く、多くの Trial & Error を必要としているのが現状である。申請者はこれまで、独自の発想から「タンパク質の特徴を生かしたシンプルなデザイン」を提唱し、既存のデザインでは作製が困難であった「欠損のない均一なタンパク質超分子構造体（2D バイオマテリアル）の創出(図1)」を可能とした(Suzuki, Y et al, *Nature*, 533, 369–373 (2016))。特に、ジスルフィド結合を用いたデザインでは結合の柔軟性による完全に相関する分子配列の変化から、コヒーレントに動的でオーセチックな格子が生じることを明らかにした。この構造変化は外部衝撃を効果的に吸収できる性質であることから、ナノスケールでの機能制御を可能とする外部衝撃吸収マテリアルへの応用発展が期待できる。さらに、ベースタンパク質に分子配列制御プログラムをタンパク質デザインにより組み込むことで、この配列変化を人工的に制御することも可能とした (Alberstein, R., Suzuki, Y et al, *Nat. Chem.*, 10, 732–739 (2018))。また、酵素・機能性ペプチド・ポリマー・金属と融合することで、実用化を目指した応用研究も推進し、特許出願に至っている (Tezcan, F.A. and Suzuki, Y., PCT: WO2017011705A1 (2017))。



本申請研究では、これまでの「構造構築」を目的としたタンパク質デザインへ新たに「機能性」を人工的に予めプログラムすることで、マクロスケールでの「構造」・「機能」双方を自在に制御可能とする集合体「機能性バイオマテリアル」を創生することを目的としている。研究方法として、天然タンパク質が保有する機能性を、申請者のこれまでのシンプルなタンパク質集合体デザインに取り入れた設計を遺伝子工学から行なっている。現在、デザインを組み込んだタンパク質の培養・精製を行い、集合体形成の条件検討を Native Gel、電子顕微鏡観察等を用い行なっている。デザインしたタンパク質集合体の形成は、今後目的の外部刺激に対応する構造変化をリアルタイムで High-Speed Atomic Force Microscopy (HS-AFM) を用いて検討を行う。将来的には、本バイオマテリアルをプラットフォームとし、シトクロムタンパク質などと組み合わせることによりエネルギー貯蓄などを可能とする機能性バイオマテリアルの構築へと展開する予定である。

[受賞、プレス発表等]

1. 若手奨励賞 優秀賞 (日本蛋白質科学学会), 2019 年 6 月 25 日, 鈴木雄太, “Chemical Design of 2D Protein Self-Assembly”
2. The EMBO Journal Award (European Molecular Biology Organization), 2019 年 6 月 25 日, 鈴木雄太, “Chemical Design of 2D Protein Self-Assembly”

[口頭発表リスト]

1. 鈴木雄太, “タンパク質デザインによるバイオナノロボットの創生を目指して” 梶月セミナー (招待講演), 2019 年 5 月 14 日, 大阪大学 蛋白質研究所
2. 鈴木雄太, “Chemical Design of 2D Protein Self-Assembly”, 第 19 回日本蛋白質科学会年会 第 71 回 日本細胞生物学会大会 合同年次大会, “若手奨励賞シンポジウム”, 2019 年 6 月 24 日～26 日, 神戸国際会議場
3. 鈴木雄太, “機能性バイオマテリアルの創生を目指したタンパク質デザイン工学”, 第 13 回バイオ関連化学シンポジウム, 2019 年 9 月 4 日～6 日, 東北大学 青葉山キャンパス
4. 鈴木雄太, “Protein Design and Engineering Toward the Functional Biomaterials”, 理化学研究所セミナー (招待講演), 2019 年 10 月 17 日, 理化学研究所 横浜キャンパス
5. Suzuki Y., “Protein Design and Engineering Toward the Functional Biomaterials”, SPIRITS international symposium – *Shaping self-assembled mesoscale (bio)materials with microengineering*, (招待講演), 2020 年 2 月 6 日, 京都大学物質-細胞統合システム拠点

[その他発表リスト]

1. 鈴木雄太, “バイオナノロボット創生を目指したタンパク質デザイン工学” 化学と工業, 72-7, August 2019
2. 鈴木雄太, “タンパク質デザインによる機能性 2D バイオマテリアルの創生および今後の展開” 蛋白質科学会アーカイブ, エッセイ 009, 2019

高圧条件下における凝縮熱伝達が壁温度に及ぼす影響

山本泰功¹, 森正義², 森下和功³, 中筋俊樹⁴, 阮小勇⁴

¹北海道大学工学研究院, ²北海道大学工学院,

²京都大学エネルギー理工学研究所, ³京都大学エネルギー科学研究科

1. 緒論

2018年に閣議決定されたエネルギー基本計画では、原子力発電は「安全性の確保を大前提に、長期的なエネルギー需給構造の安定性に寄与する重要なベースロード電源」と位置付けられている。また、2030年度には再生可能エネルギーの導入促進と原子力発電所の再稼働を通じて、ゼロエミッション電源比率44%が見込まれている。このように原子力発電にはゼロエミッションの実現に向けて重要な役割を果たすことが期待されており、今後も原子力発電を有効活用するためには更なる安全性の向上が不可欠である。

安全評価上重要な格納容器内壁面温度や伝熱管における除熱効率などを評価する上で、潜熱が放出される蒸気の凝縮熱伝達は非常に大きな影響を及ぼす。原子炉の安全解析においては、特に高圧かつ非凝縮性ガス存在下における凝縮熱伝達率が重要であるが、それらの条件における公開された知見は不足している。本研究では、高圧かつ非凝縮性ガス存在下における凝縮熱伝達の知見を取得することを目的とし、伝熱管における熱伝達率の推定を試みた。

2. 実験方法

高圧蒸気を生成・保持できるアキュムレータから伝熱管に蒸気を供給し、2次側の冷却水と熱交換させることで、管内で蒸気を凝縮させた。伝熱管の寸法と温度測定位置を図1に示す。実験では、伝熱管内及び外壁面の各6カ所で温度を測定した。

2次側の水槽はポリカーボネート製で実験中に水槽内を観察することができる。凝縮熱伝達が起きている領域では、熱伝達率が大きく伝熱管外壁面では激しいブール核沸騰が起きている様子を観察することができる。水槽内の観察によって伝熱管内を飽和蒸気が到達する距離 L_s を評価した。この区間内の凝縮熱伝達率 h_{tc} が一定であるとする、凝縮による除熱量は以下のように表される。

$$\dot{Q}_{\text{cond}} = L_s L_c h_{tc} (T_s - T_{\text{pool}}) \quad (1)$$

ここで、 L_c は伝熱管の内側の周の長さ、 T_s は蒸気の飽和温度、 T_{pool} は2次側プールの温度を表す。一方、伝熱管の入り口では蒸気は乾いた状態であり、全量凝縮する点では飽和水となっていることから、除熱量は流入蒸気流量 G 、飽和蒸気のエンタルピー h_{vs} 、圧縮水のエンタルピー h_{ls} を用いて以下のように記述することもできる。

$$\dot{Q}_{\text{cond}} = G(h_{vs} - h_{ls}) \quad (2)$$

従って、凝縮熱伝達率は次式で求められる。

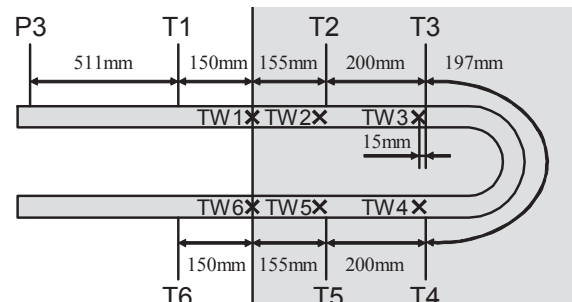


図1 伝熱管内及び外壁面の熱電対設置位置

$$h_{tc} = \frac{G(h_{vs} - h_{ls})}{L_s L_c (T_s - T_{pool})} \quad (3)$$

3. 結果・考察

式(1)の L_s を推定するために、冷却水の沸騰の様子を観察した。図 2 は約 1.3MPa の蒸気を伝熱管に注入した時の冷却水の沸騰の様子、図 3 は約 2.3MPa の圧力で非凝縮性ガスであるヘリウムが配管全体の蒸気とのモル分率で 0.43%含まれる場合の冷却水の沸騰の様子を撮影したものである。伝熱管表面では、激しい沸騰が起こり表面が蒸気で覆われている領域、部分的に気泡が発生している領域、沸騰していない領域の 3 つに分けることができる。凝縮熱伝達では、対流熱伝達に比べて熱流束が大きくなり、沸騰が促進されるため、伝熱管が蒸気で覆われている領域が凝縮熱伝達が起こっている領域、すなわち飽和蒸気が存在している領域であると考えられる。これは、伝熱管内の温度測定点から推定した蒸気の存在領域とも一致した。また、部分的に気泡が発生している領域は凝縮水の温度が冷却水の温度よりも十分高い領域、沸騰していない領域は凝縮水の温度が冷却水の温度と同程度まで冷却された領域であると考えられる。図 2、図 3 から L_s を測定すると、それぞれ 280mm、190mm となった。これを用いて、式(3)より凝縮熱伝達率を推定すると、ヘリウム 0%の場合は 5.16kW/m²K、ヘリウム 0.43%の場合は 5.17kW/m²K となり、有意な差は見られなかった。これは、伝熱管の熱伝導と外壁面の熱伝達における熱抵抗が大きく、ヘリウム注入による凝縮熱伝達の低下が顕著に表れなかったためであると考えられる。



図 2 冷却水の沸騰(ヘリウム 0%)

図 3 冷却水の沸騰(ヘリウム 0.43%)

4. 結論

本研究では、高圧蒸気の凝縮熱伝達実験を行い、温度、流量、圧力の測定値と水槽内の観察結果を基に、凝縮熱伝達が起こっている領域の熱伝達率を推定することができた。蒸気の場合と、蒸気に非凝縮性ガスが混合した場合の熱伝達率には有意な差は見られなかった。今回の実験条件では、管壁の熱伝導と外壁面の熱伝達における熱抵抗が大きく、非凝縮性ガスの混入により上昇する管内壁面の熱抵抗を上回っているためであると考えられる。高圧条件下における非凝縮性ガスが凝縮熱伝達率に及ぼす影響を正しく評価するためには、伝熱管の素材を銅などの熱伝導率の高い素材に変更する、伝熱管内壁面に温度測定点を追加するなど、試験装置の改良が必要である。

〔論文発表リスト〕 該当なし 〔受賞、プレス発表等〕 該当なし 〔口頭発表リスト〕 該当なし

超微小引張試験法によるイオン照射された 低放射化フェライト鋼の機械的特性評価

安堂正己¹, 谷川博康¹, 藪内聖皓², 林慶知², 橋富興宣²

¹ 量子科学技術研究開発機構

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 背景と目的

核融合原型炉のブランケット構造材料の第一候補材として、量研では低放射化フェライト鋼 (F82H) の開発を進めている。このうち照射特性評価のために用いている、複合イオン照射実験では、主構成元素 (鉄) イオンやヘリウムイオンを同時に照射することができるため、核融合中性子の模擬照射法として有用であることは良く知られているが、その機械的特性評価については、微小硬さ試験による硬化挙動評価にほぼ限定されている。近年、集束イオンビーム加工技術を利用した超微小試験技術 (USTT) の開発が進められてきた結果、イオン照射材のようなマイクロサイズの損傷層を有する試験片においても、強度特性の評価が可能となってきた [1,2]。本共同研究では、昨年に引き続き、この USTT のひとつである超微小引張試験について、イオン照射されたマイクロサイズ体積の F82H 鋼等に対して室温引張特性評価を行うことを目的とする。

2. 実験方法

評価材料には、主に F82H IEA ヒート鋼を用いた。イオン照射実験は、京都大学の DuET 施設にて 300°C、5-20dpa でシングル照射 (6.4MeV Fe^{3+} , $6 \times 10^{-4}\text{dpa/s}$) を行った。超微小試験片の形状は平行部寸法 (約 $1 \times 10 \times 0.8 \mu\text{m}$) の板状試験片であり、集束イオンビーム (FIB) 加工装置にて作製した。さらに FIB 加工装置付属のマイクロサンプリングシステムに取り付けられているタングステンプローブを利用して超微小引張試験 (真空中・室温) を実施した。試験手順については前年度の通りである。応力の評価については、試験片を固定したマイクロ梁が引張時に生じるたわみ量から、負荷荷重を見積り、実際のゲージ断面積にて除した値とし、変位については、試験時に取得した SIM 画像から、試験片平行部端のマーカの距離を測定し算出した。

3. 結果と考察

これまでに 300°C、5~10dpa イオン照射された F82H 鋼を用いて、FIB 加工により超微小引張試験片を作成し試験を実施してきている。特にイオン照射材については、照射領域のみを含む試験片を作製することにより、応力-歪み曲線の取得・評価が可能であり、非照射材との比較により照射硬化を評価可能な事が分かってきている。一方、変形挙動については、ミリサイズの試験片の結果と比べて、マイクロサイズの試験片では、比較的大きな伸びを示す傾向にある等、興味深い結果が得られてきている。残念ながら、マイクロピラーの様な多くの試験数での評価は難しい (統計的評価には時間が必要) ものの、USTT 同士での変形挙動比較を行うことで、照射材の変形挙動の解明に対して、更なる発展が期待できるものと考えられる。

表 1 はこれまで得られている超微小引張試験より得られた引張特性をまとめたものである。F82H 鋼のマルテンサイト相を数個程含んだ部分 (シングルブロック部) の強度を示しているものと思われる (ほぼ単結晶ともみなせる)、様々な強化因子が含まれるミリサイズ試験片からの引張特性とは定量的には異なるが、図 1 に示すような微小変形に対するマイクロ組織変化との対応関係がより理解しやすくなるものと期待される。今後はさらに変形前後でのマイクロ組織解析を進めるとともに、欠陥種毎の硬化への寄与について、これまで得られている微小硬さ試験から得られた照射硬化マップを参照しつつ、本手法の結果も含め明らかにしていく予定である。

4. まとめ

イオン照射された F82H 鋼の照射後強度特性評価を行うために、FIB 内での超微小引張試験を行った。イオン照射材においても、マイクロサイズでの引張特性が評価できることが明らかとなった。

今後は照射温度・照射量依存について、これまでに得られてきている微小硬さからの硬化マップを参照しつつ明らかにしていくとともに、引き続き、領域での強度変化と照射によって形成された欠陥組織（ヘリウム同時照射材を含む）との関係について明らかにしていく予定である。

[1] R. Kasada, et al., Fusion Eng. Des. 89 1637-1641 (2014).

[2] T. Miura, et al., Nuclear Materials and Energy 17, 24-28 (2018).

表 1 FIB 内超微小引張試験で得られた F82H 鋼の微小引張特性

	μ -Tensile properties (F82H IEA)	μ -tensile results			
		μ -YS (MPa)	μ -UTS (MPa)	μ - ϵ_u (%)	μ - ϵ_t (%)
Ion-irrad.	Test1 (573K, 10dpa)	710	720	0.5	11.8
	Test2 (573K, 10dpa)	840	840	0.2	6.6
	Test3 (573K, 10dpa)	750	760	0.4	6.8
	Test4 (573K, 10dpa)	352	435	1.1	11.9
	Test1 (573K, 5dpa)	535	550	0.6	7.6
	Test2 (573K, 5dpa)	510	520	0.5	7.6
Unirrad.	Test1 (Unirrad. F82H IEA)	535	560	1.1	16.9
	Test2 (Unirrad. F82H IEA)	455	478	1.4	25.3
	Test3 (Unirrad. F82H IEA)	473	512	0.8	18.9
	Test4 (Unirrad. F82H IEA)	318	381	2.0	11.1
	Test5 (Unirrad. F82H IEA)	481	505	1.4	20.8
	Test6 (Unirrad. F82H IEA)	480	518	1.6	15.3

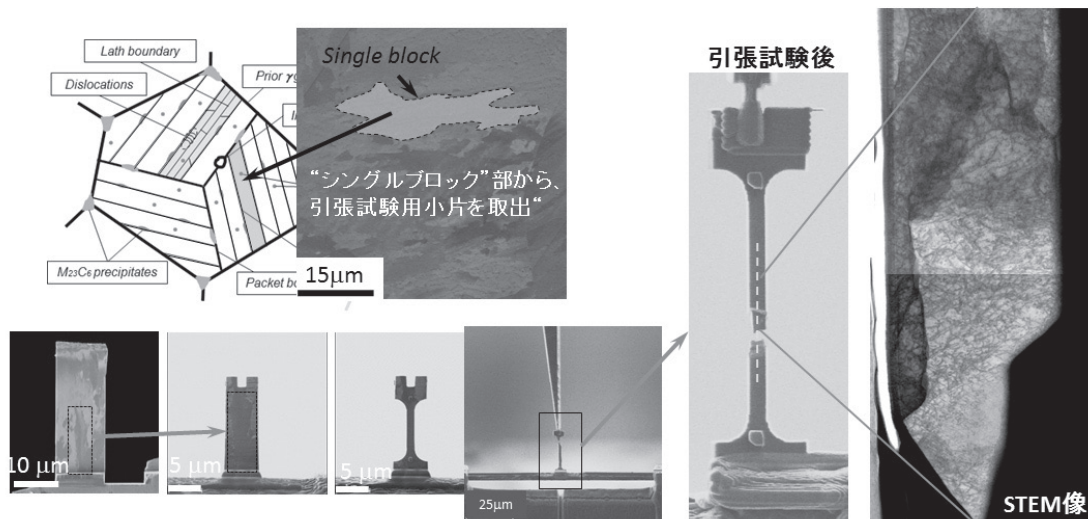


図 2 超微小引張試験後の変形組織観察の例（右図 200kV STEM）

5. 本年度 発表リスト

[論文発表リスト]

該当なし。

[口頭発表リスト]

・ M. Ando, et al., “The μ -tensile deformation behavior of single block structure of F82H irradiated at 573K”, 19th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-19), Oct. 2019, San Diego, CA, USA. (口頭発表)

・ M. Ando, Mechanical properties of RAFM steel after ion-irradiation, The 7th Japan-Korea Joint Workshop on Nuclear Materials, Sep. 2019, Toyama, Japan. (口頭発表)

・ 安堂正己, 他, “超微小試験片評価技術による低放射化フェライト鋼の強度特性評価”, 材料照射研究会「Irradiation 3.0 に向けて」, 2020 年 1 月, 東北大学片平キャンパス. (口頭発表)

Study on Rural Electrification by Renewable Energy in Sarawak and its Impact on QOL

Nasrudin Abd Rahim¹, Hideaki Ohgaki², Che Hang Seng¹, Tan Chia Kwang¹,

¹UMPEDAC, University of Malaya

²Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

This project is a continuation of the previous project aimed to study the energy usage pattern and lifestyle before and after rural electrification of rural community in interior Sarawak, Malaysia. In the previous stage of the project, four rural villages, namely Menangkin, Tabong, Jenggin and Kampung Sungai Merah have been identified to study the energy usage pattern and lifestyle before and after electrification. Out of the 4 villages, Menangin and Tabong have recently (early 2018) been connected to the utility grid, while Jenggin and Kampung Sungai Merah were electrified through solar home systems (SHS) respectively. In particular, the SHS in Kampung Sungai Merah were installed by the project team back in the end of Feb 2017. A centralized fee collection system has been established to ensure the financial sustainability of the SHS installed. During the 2019 session, the project team continue to monitor the villages and conducting surveys and the quality of life after the electrification.

2. Research Progress

Since the start of the first project phase, the research procedure has been established as shown in Figure 2. So far, the project team has completed the implementation stage (at Kampung Sungai Merah) and is focusing on monitoring as well as analysis and reporting. At the early stage of the project, the following 3 major hurdles for the sustainability of SHS have been identified; A) Lack of ownership by the local community, B) Lack of technical knowledge among the community, and C) Lack of economic capability to sustain the system.

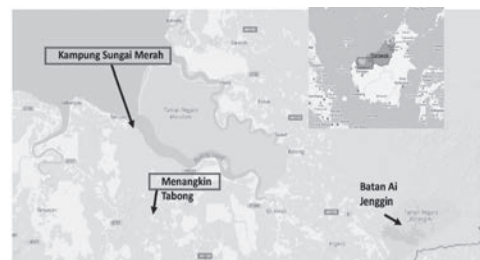


Figure 1: Locations of Iban villages in Sarawak included in this study.

In response to these issues, the implementation of SHS at Kampung Sungai Merah explicitly included the following elements:

- 1) Instill sense of ownership among the community: To achieve this, the project team involved the villagers in the installation of the SHS, where they helped to carry the equipment and to erect their own solar panel mounting structure. Each SHS is also assigned to a single household, where the owners will be responsible for use, maintaining and even repairing (or replacing components) the SHS should there be any component failure.
- 2) Ensure basic know-how to operate and maintain the system: The project team conducted technical training for the villagers, for them to understand the operating principles, the components as well as the wiring methods for the SHS.
- 3) Ensure financial means to replace any faulty component

A centralized fees collection system was introduced where each SHS owner had to pay RM30 per month to the village head for safe keeping. Any component replacement in the future can be made using the money collected from the specific SHS owner.

Throughout the project duration in 2018, the project team continued to monitor the SHS usage in Kampung Sungai Merah and conducted the survey at Menangkin where the local electricity company installed their grid line.

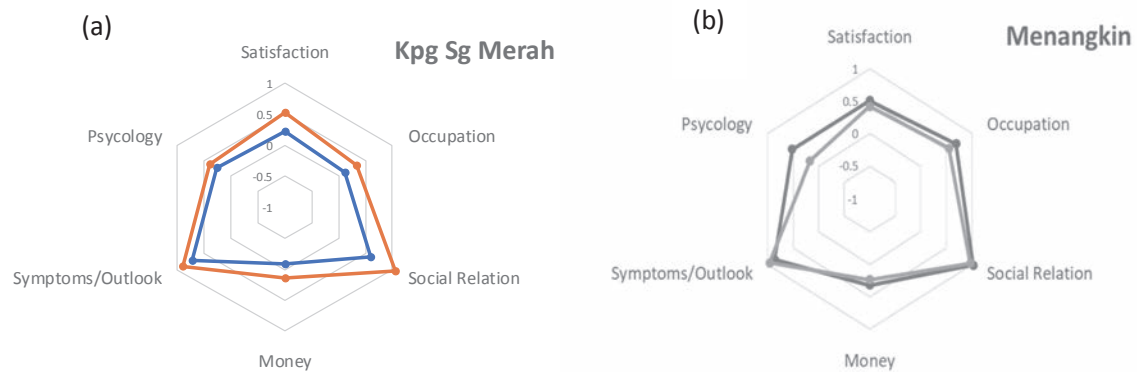


Figure 2: Satisfaction levels before and after electrification at (a) Kampung Sungai Merah and (b) Menangkin.

Result

A) Kampung Sungai Merah

The QOL surveys conducted before and after the rural electrification at Kampung Sungai Merah were analyzed and summarized in Figure 2 (a). It was observed that there is an overall increase in all measured domains, particularly in social relation. While the villagers have to pay RM30 per month, they have reflected that there were still some cost savings compared to the cost for running diesel generators prior to the installation of the SHS.

B) Menangkin

Based on the site visit to Menangkin, it was found that all houses have already been connected to the power grid, with an energy meter installed for each household. As a results, there were observable change in increased electrical appliances such as washing machines, TVs and fridges found in the village. The villagers have to pay monthly electricity tariff (tiered from 18 cent to 31.5 cent per kWh). The QOL surveys conducted before and after the rural electrification at Menangkin were analyzed and summarized in Figure 2 (b). It was found that the satisfaction level at Menangkin decreased for the areas of psychology and only increment was in symptoms. It might be explained that the villagers power line

3. Conclusion

So far we have installed SHS system in Kampung Sungai Merah and introduced operation/management system. The QOL indicator shows a positive impact of SHS system. On the other hand, the power grid extension case, Menangkin, villagers' QOL indicator shows negative tendency. We also observed that the villagers' incomes were not increased or decreased in case. Therefore, it would be explained that the grid connection houses have to pay some amount money but they could not increase their income by using electricity. To understand this, the project is extending the survey sites not only in Sarawak, Malaysia, but in Myanmar and Cambodia where their electrification ratios are 50-60% in 2017.

高規則性シリコンロッド集合体ターゲットと高強度レーザーとの相互作用による高エネルギー密度プラズマ生成と閉じ込め

岸本泰明¹，松井隆太郎¹，上原直希¹，坂口浩司²，深見一弘³，坂和洋一⁴，福田祐仁⁵

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 京都大学工学研究科

⁴ 大阪大学レーザー科学研究所

⁵ 量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所

1. 研究背景と目的

集光強度が 10^{18-21} W/cm² 領域の対論領域高強度レーザーと物質との相互作用において、サブミクロンオーダーの微細構造を有する物質を照射ターゲットに使用することにより、高強度電磁場、相対論電子、高電離多価イオンが動力学レベルで結合した高エネルギー密度プラズマの生成と磁場の自己組織化機能による閉じ込め状態を実現できる可能性がある。このプラズマは従来の磁場プラズマやレーザープラズマとは質的に異なる電子の相対論効果や輻射減衰効果に伴う非線形に支配された極限状態であり、様々な学術・応用研究をもたらすものである。本研究では上述の高強度レーザー照射による高エネルギー密度プラズマ生成において、ナノ工学や電気化学などの異分野融合研究を推進し、従来のアプローチでは達成が困難な慣性時間を上回る高エネルギー密度プラズマの保持(閉じ込め)を目指す。

これを実現するターゲットとして、電子線リソグラフィ技術とプラズマエッチング技術を用いて、シリコンを材料として、サブμm オーダーの大きさの円柱(ロッド)を格子状に整列させた集合体を作成する。さらに、将来的には、ロッド集合体と臨界密度領域の高圧ガスが混在した媒質としての性質を持ったターゲット(構造的媒質)を作成する。レーザー照射したときに膨張するロッド集合体と圧縮される背景ガスが接する境界層の存在が kT オーダーの自己生成磁場の生成とそれによる閉じ込め状態を実現するのに重要な役割を果たす。また、背景ガスの代りに、kT オーダーの高強度磁場を印加する方法も検討する。このような微細構造を有するターゲット(構造的媒質)に、集光強度が 10^{18-21} W/cm² 領域の高強度のレーザーを照射する実験を検討する。これに使用するレーザーとして、理化学研究所の X 線自由電子レーザーシステム SACLA や京大化学研究所の高強度レーザーシステム T6、量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所の J-KAREN システムなどが考えられる。

2. ロッド集合体の作製と相互作用シミュレーション

2-1 ロッド集合体の作製：ナノ工学分野と電気工学分野を専門とする研究者の協力を得て、プラズマエッチング技術を適用することでシリコン(Si Z=14)を材質としたサブ μm サイズのロッド集合体の作製を 2018 年度および 2019 年度に行ってきた。具体的には、ポリスレン樹脂を表皮に持つロッド物質に電子線リソグラフィでデザインされたロッドパターンを生成した後、Cr 膜蒸着とフッ酸過水素水によるエッチングによりロッド物質を部分的に腐食させる手法を採用する。図 1 は京都大学ナノテクノロジーハブ拠点ユニットで作成したロッド集合体の電子顕微鏡写真で示す。このときのパラメータは、ロッド長 $h=10\mu\text{m}$ 、直径 $\phi=0.5\mu\text{m}$ 、中心間隔 $d=1\mu\text{m}$ であり、正方格子に整列させた場合の例を示している。アスペクト比は $A=20$ である。また、右図は、ロッド数が 20×20 の同様に正方格子の場合を示す。このパラメータ領域のロッド集合体を安定して作製する手法を現在までに確立している。

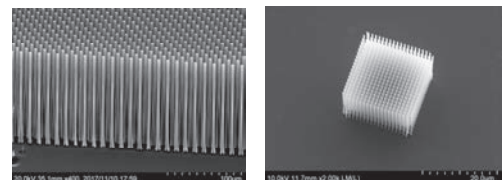


図 1 : μm サイズのシリコンロッド集合体の電顕写真。

2-1 ロッドと高強度レーザーの相互作用シミュレーション：

上述のようなロッドあるいはロッド集合体に外部から高強度磁場を印加したり、臨界密度領域の背景ガスを導入したりした系(構造的媒質)に高強度レーザーを照射すると、高エネルギー密度状態のプラズマが形成されるとともに、背景磁場と背景ガスとの相互作用を通して多様な自己組織化現象や構造形成現象が創出される。

図 2 (a)は臨界密度領域の背景ガス($0.2n_c$ ：レーザー遮断密度)を導入した場合(ランダム配置)、(b)は背景磁場を印加した場合(格子配置)の高エネルギー密度プラズマの相対論的電磁粒子コード：EPIC による実空間 2 次元のシミュレーション結果を示す。図 2 (a)では、レーザー照射とともに、各々のロッドが膨張するとともに、背景ガスは圧縮され、両者の接触する接触領域に高密度の境界層が形成される(左図)。この境界層にレーザーで駆動される kA レベルの電流が(紙面上に)駆動されるとともに、その電流がループを形成することによって、kT オーダの(紙面に垂直に)両極を持つ磁場が形成される(中央図)。この磁場によってプラズマを構成する電子は磁化するとともに、イオンは電子との荷電分離によって生成される電場の影響を受け、電子温度で決まる慣性時間を越えた psec オーダでベータ値 $\beta \sim 1$ プラズマが保持される(右図)。この系には外部磁場は印加されていないことから、プラズマは psec オーダで緩やかに飛散して、閉じ込めは終焉する。

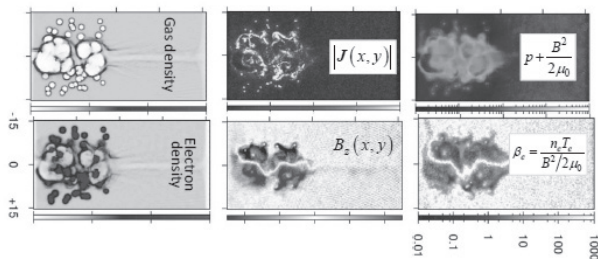


図2: 高強度レーザーに照射された高圧背景ガス中でのロッド集合体(レーザーは左から右に入射)。左図: 膨張するクラスターと圧縮される背景ガスの様子、中央図: 境界層に駆動されるkAレベルの電流とkTオーダの高強度磁場の様子。右図: 生成された高エネルギー密度プラズマの全圧力(磁場圧+プラズマ圧)の分布(上図)とベータ値(下図)。

3. 謝辞

令和2年度に京大化学研究所の T6 レーザーを使用して、 $10^{17-19} \text{ W/cm}^2$ レベルの高強度レーザーを図1のロッド集合体に上方より照射した実験を実施した。結果は次年度の報告事項とするが、本ターゲットを使用したレーザー実験の機会を与えていただいた同研究室の井上氏および阪部氏に感謝する。また、理研の X 線自由電子レーザー SACLA (2018 年・2019 年)においても大阪大学レーザー科学研究所の坂和氏・太田氏の協力を得て実験で使用された。また、2020 年 3 月には量研関西研 J-KAREN レーザーを用いた実験での使用が予定されている。

発表リスト

1. R. Matsui, Y. Fukuda and Y. Kishimoto, "Dynamics of the boundary layer created by the explosion of a dense object in an ambient dilute gas triggered by a high power laser", Phys. Rev. E **100**, 013203 (2019).
2. R. Matsui, Y. Fukuda and Y. Kishimoto, "Quasimonoenergetic Proton Bunch Acceleration Driven by Hemispherically Converging Collisionless Shock in a Hydrogen Cluster Coupled with Relativistically Induced Transparency", Phys. Rev. Lett. **122**, 014804 (2019).
3. Y. Kishimoto, R. Matsui, N. Uehara, K. Imadera, H. Sakaguchi, M. Ota, Y. Sakawa, K. Fukami, Y. Fukuda, "'Confinement' of High Energy Density Plasma Based on Structured Medium and initial Experiments Using SACLA X-Rays - A New Platform Studying MCF Plasmas Using Laser-", 11th International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA), Osaka City Central Public Hall, September 27, 2019.
4. R. Matsui, Y. Fukuda and Y. Kishimoto, "Dynamics of a collisionless plasma boundary layer created by the explosion of a laser-irradiated dense object in an ambient dilute gas", 11th International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA), Osaka City Central Public Hall, September 27, 2019.
5. 岸本 泰明、松井隆太郎、上原 直希、今寺 賢志、太田 雅人、坂和 洋一、井上 峻介、阪部 周二、坂口 浩司、深見 一弘、福田 祐仁、「高強度レーザーとロッド集合体との相互作用シミュレーションと実験」、レーザー一学会学術講演会第40回年次大会、仙台、2020年1月21日。

高温プラズマの乱流計測のための 多チャンネル分光計測システムの開発

藤澤彰英¹, 大島慎介², 永島芳彦¹, 佐々木真¹, 長崎百伸²,

¹九州大学応用力学研究所, ²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景・目的

本研究は、プラズマ乱流におけるマルチスケール相互作用の直接観測を目指し、トモグラフィ法を基礎とする、空間分解能の極めて高い、多波長(X線、紫外光、可視光)超多点観測によるプラズマ全域の構造可視化の実現を目指している。これまで、プローブ・ECE・反射計測などを用いた多点計測手法と揺動可視化・情報抽出手法の発展によって、プラズマ物理の理解の進展の原動力ともなってきた。本研究で開発を進めている計測器によって、九州大学の直線型装置 PANTA において乱流揺動の構造可視化が試みられてきており[1]、現在同大学において建設中のプラズマ乱流研究用トカマク PLATO においても主計測器の一つとしても運用される予定である。

本研究では、核融合を指向した高温・高密度プラズマを生成可能な京都大学エネルギー理工学研究所が有するヘリオトロンJにおいて、基本設計を同一とする分光計測システムの開発・試験的運用を行っている。これまでの実験結果において、可視光-赤外領域の信号検出に成功し、ヘリオトロンJプラズマにおいて本計測器が運用可能であることを確認できている。一方、揺動計測のための SN 比改善が必要とされており、構成の見直しを進めている。コリメータ径や蛍光ガラスの径・材質、光学系、など、計測システムの再設計/製作・改良を進め、また新しくアパーチャや可視光フィルタの検討・導入を進めている。

本年度は、可視化された揺動構造からの情報抽出のため、Moment vector と Stokes パラメータを組み合わせた、新しい解析手法を開発した[2]。ここでは、特に Moment vector について以下に述べる。

2. Moment vector を用いた発光分布解析手法

二次元の発光分布の時間発展の情報は、以下のように表現できる。

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

$\varepsilon_0(r, t)$ は軸対称成分、 $\varepsilon_{c,m}(r, t)$ と $\varepsilon_{s,m}(r, t)$ は、それぞれ方位角方向に m の周期を有する構造の径方向の構造およびその時間発展を示す係数である。

ここで方位角方向のモード数 m の強度は、大まかには

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

と表現できる。これによって Moment vector を $q(m, t) = (a_m(t), b_m(t))$ として表現することが可能である。さらにパワーと Polarization angle は $P(m, t) = a_m^2(t) + b_m^2(t)$ 、 $\theta(m, t) = \tan^{-1}(b_m(t)/a_m(t))$ と表現できる。

この解析手法を、適用した結果を図1に示す。それぞれ $m=1-3$ の成分について、Moment vector パワーおよびそのウェーブレットの時間発展、フーリエスペクトルが示されている。Moment Vector パワーについてどの成分も 0 でないことから、発光分布形状は対称構造でないことが示されている。ウェーブレットおよび FFT スペクトルにおいて、 $f=2.5, \sim 5\text{kHz}$ において明確なピークが存在することが確認される。また 6kHz 以上の領域においては、間欠的な広帯域揺動が存在していることが確認できる。ウェーブレットの時間発展を確認すると、放電前半と後半において揺動スペクトルが異なっていることが確認できる。Early Phase, Later Phase の FFT スペクトルも参考に示されており、スペクトル強度、形状ともに時間的に変化していることが確認できる。

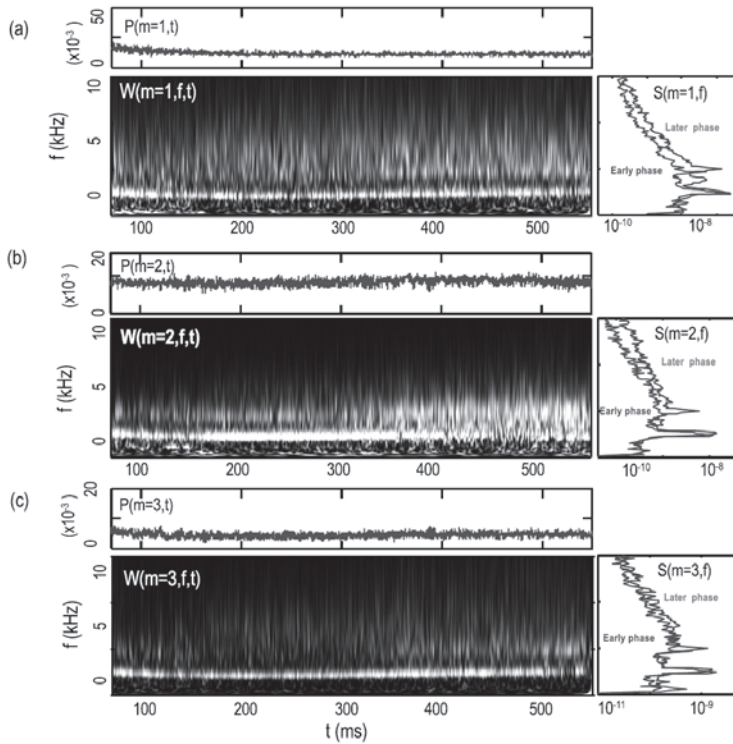


図1. Moment vector パワー $P(m, t)$ とそのウェーブレット $W(m, f, t)$ の時間発展、フーリエスペクトル $S(m, f)$ 。(a-c)は $m=1, 2, 3$ の成分についてそれぞれ示している。

異なるモード成分間の相互作用について興味を持たれるところであり、モード間の“同時性(Synchrony)”を調べるためにPDF (Probability Density Function) を用いて解析を行った結果を図2に示す。図2(a)より、2.5kHzのコヒーレントモードの $m=1&2$ 成分が線形関係にあり、この傾向は $m=1&3$ 成分においても確認できている。つまりこの揺動成分は、 $m=1-3$ のモード成分によって表現できる特徴的構造を保ちながら成長し、減衰していることを示している。更に 6-10kHz のブロードバンド成分について、図2(b)に示す。ここでも $m=2&3$ 成分が強く相関していることが確認できる。つまり乱流的特徴を有しながらも、乱雑なだけではなく、空間的構造において規則性を保っていることが考えられる。

[論文発表リスト]

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

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

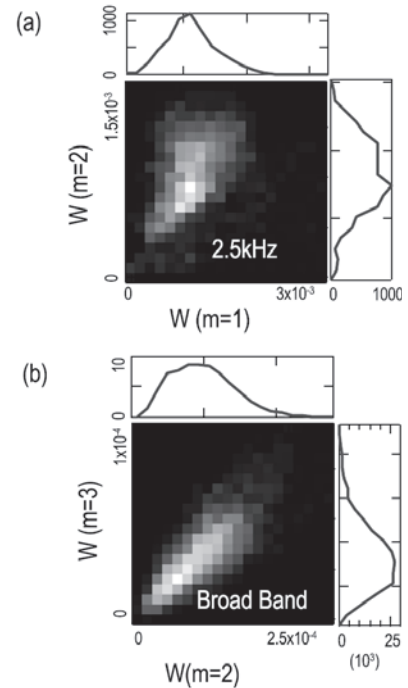


図2. $m=1-3$ 成分のウェーブレット係数の Probability Density Function(PDF)の(a)2.5kHz のコヒーレントモード成分、および (b) 6-10kHz のブロードバンド成分。コヒーレントモードの $m=1, m=2$ 成分の同時性が確認できる。

動的不均一相を用いたイオントロンクス素子の研究

米蔵誠哲¹, 中嶋隆²

¹琉球大学理学部, ²京都大学エネルギー理工学研究所

近年、水を含むソフトマター中のイオンを電荷キャリアとする素子（ソフトマターイオントロンクス素子）の研究が盛んである。半導体中の電子と比べ動作は遅いが、毒性が低いため生体埋め込み素子として、生体機能の調整・モニター、代謝物質の分析、生体シグナルの感知・処理等への応用が期待されている。ソフトマターイオントロンクス素子の基本的な素子として多電解質ダイオードがある。これは正電荷高分子を中性のハイドロゲル内に固定した正電荷相と負電荷高分子を同様に固定した負電荷相を接合する、整流作用（電流電圧曲線の非対称性）が生じることを利用している。この多電解質ダイオードと電極酸化で抵抗値が変化する液体金属を組み合わせると、電流電圧曲線に履歴が残るメモリ素子を構築できることが知られている。

これまでの多電解質ダイオードは固定電荷相を用いているが、電荷相自体が電場や磁場によって移動できるなら、その印加した電磁場を記憶するメモリ素子や移動した変位を計測できるセンサ等になると考えられる。本研究では、ポリアクリル酸ゲル相を動的不均一な電荷相とする多電解質ダイオードが一次元変位センサとして機能することを確認した。動的不均一な電荷相の移動の効果を確認するため超低周波電源を用いた電流電圧曲線の自動計測システムを構築した。電気泳動可能なコロイド粒子集団を動的な電荷相とするメモリダイオードと、イオン交換樹脂の単一粒子を電荷相とするダイオードを作製し、電流電圧特性を評価・考察した。

（１）一次元変位計測が可能な動的ポリアクリル酸ゲル相を持つ多電解質ダイオード

図１の模式図のように中央にポリアクリル酸を固定した相を持つアガロースゲル（無固定電荷相：固定負電荷相：無固定電荷相）に電極を接触させた。電極とゲルの相対変位を変化させて電極間に流れる電流を測定した結果を図１に示す。

ハイドロゲルの無固定電荷相とポリアクリル酸を固定した負電荷相の接合はダイオード特性（電流電圧特性）を示すので、電極位置が変わると電流値が変化する。測定した電圧の範囲（2.4V～3.0V）では、その変位と電流が１対１に対応して変化していることが分かる。これは変位を電流として一意的に決定できることを示しており、この動的なポリアクリル酸ゲル相を持つ多電解質ダイオードは、複雑な機構無しに変位を電流（または電圧）として出力できる変位センサーとして利用できると考えられる。

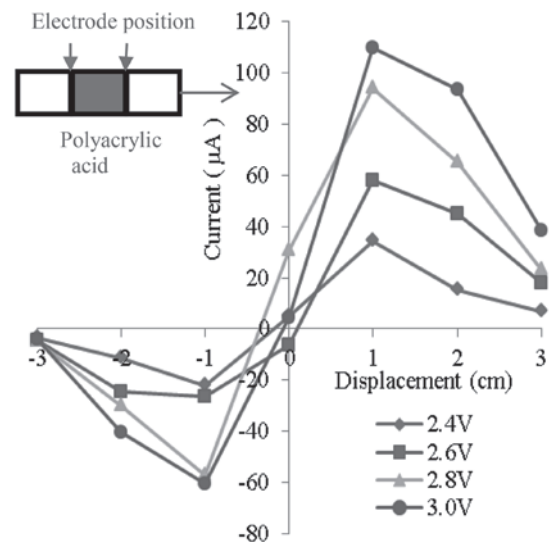


図１ 電極に対するゲル相の変位とイオン電流

(2) コロイド粒子集団を動的な電荷相とするメモリダイオード

荷電コロイドを可動な電荷相とするメモリ機能をもつダイオードの研究を継続してきた。荷電コロイドの電荷相に電場を印加すると電気泳動により移動するので電流電圧曲線に履歴が生じメモリ機能を持つことになる。これまで、荷電コロイドの熱拡散による均一化を抑制するため、荷電コロイドの粒径の数倍の網目サイズをもつメラミンフォームを媒質として用いてきたが、今回はアガロースを媒質として用い、メモリダイオードが実現できるか検討した。

図2は正電荷コロイドを含むアガロースと負電荷コロイドを含むアガロースを接触させた場合の電圧電流曲線である。最初の電圧掃引サイクルでは良好なダイオード特性（正バイアスで2V以上で電流が流れ、逆バイアスでは流れない、破壊電圧は3.5V）を示している。しかし、次のサイクル以降は履歴を持つ閉曲線に集束した。これは電圧掃引によって荷電コロイドや可動イオンの空間分布が初期状態と異なった定常状態（有限時間のメモリ状態）に移行したためであると考えられる。そのメモリ状態の持続時間、およびコロイドの移動の程度については現在計測、確認中である。

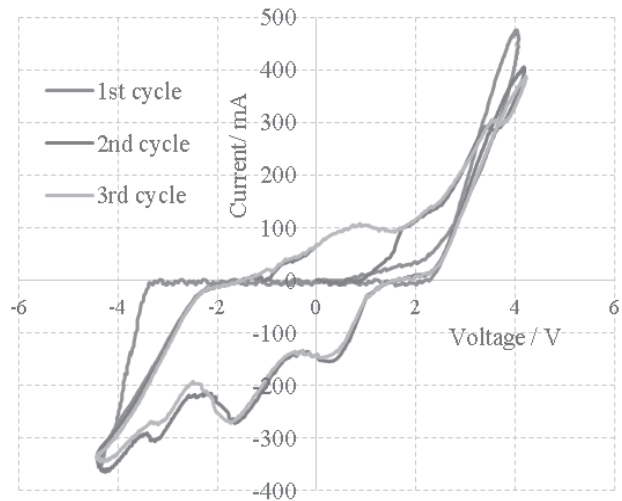


図2 電流電圧曲線（掃引周波数 10^{-3} Hz）

(3) イオン交換樹脂の粒子ダイオード

動的な荷電相が微小な粒子であれば、粒子の位置情報が電流に変換されるメモリダイオードが構築できる。最も単純なものは単一粒子による1bitのメモリである。今回はカチオン性イオン交換樹脂粒子によるダイオードを検討した。

図3上は粒子集団で電解質（NaCl）濃度が高い（1M）場合の結果である。多電解質ダイオードについては、固定電荷相に接触している電極が固定電荷相の電荷の反対符号の極性の電圧が印加されたとき電流が流れる（ここではこの配置を正バイアスとする）と考えられている。しかし図3上の結果はそれとは逆になっている。これは電流を担う塩化物イオンのほとんどがカチオン性イオン交換樹脂に強固にトラップされてしまい、数V程度の正バイアスでは脱離・移動できないことが原因と考えられる。図3下によれば単一粒子でもダイオード特性を示すことが分かる。粒子移動によるメモリ機能の発現について現在試験中である。

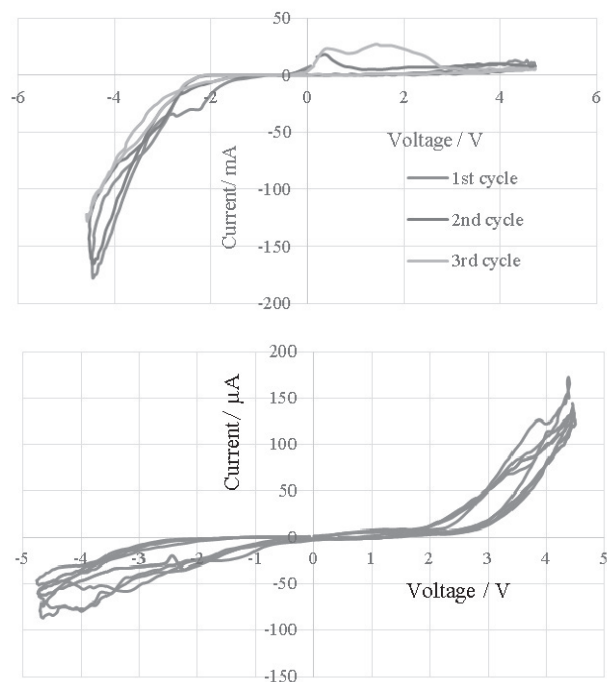


図3 電流電圧曲線（掃引周波数 10^{-3} Hz）

上：粒子集団 NaCl 1M、
下：1粒子 NaCl 100mM（6回掃引）

[論文発表]、[口頭発表リスト] なし

エネルギー炉用低放射化高エントロピー材料の開発

橋本直幸¹, 雷雨², 福士達也², CHEN Wei-Ying³, YEH Jien-Wei⁴, 藪内聖皓⁵

¹ 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

² 北海道大学大学院工学院材料科学専攻

³ 米国アルゴンヌ国立研究所応用材料部門

⁴ 台湾国立清華大学材料工学科

⁵ 京都大学エネルギー理工学研究所

緒言：原子炉および次世代型エネルギー炉の安全な稼働には、高エネルギー粒子照射環境に十分な耐性を持つ構造材料が必要不可欠であり、従来構造材料として高い信頼性を有する鋼を基礎に開発が行われてきた。材料開発のポイントは、中性子エネルギーによる材料の照射損傷とそれに起因する機械的特性劣化の抑制にある。本研究では、現在も開発が進められている高エネルギー炉用構造材料のうち、316 ステンレス鋼をはじめとする FCC 構造材料の照射損傷、特に積層欠陥型損傷組織に着目する。FCC 構造材料において主要な損傷組織である積層欠陥四面体(SFT)およびフランクグループ(FL)の形成・成長挙動は、材料の積層欠陥エネルギー(SFE)に強く依存すると考えられており、このことは逆に言えば、構成元素を適切に選択することにより材料の SFE を変化させ、照射損傷挙動を制御できる可能性があることを示唆している。本研究では、316 ステンレス鋼に近い機械的特性を有する FeCrNiCo 系高濃度固溶体合金を軸に、Mn, Al の組成を変えた高エントロピー合金:HEA を作製し、イオン照射実験を行うことで、SFT および FL の形成・成長挙動から、FCC 高濃度固溶体合金の耐照射性を精査した。

結果と考察：316 鋼、純 Ni、FeCrNiMnCo(Canter 合金)を用いて 500℃における照射損傷挙動を調査した結果、Canter 合金において、316 鋼および純 Ni と比較して小サイズかつ低数密度のクラスターが形成し、耐照射性に僅かな優位性が観られた。また、イオン照射により FeCrNiMn に形成したクラスターは、Canter 合金及び FeCrNi と比較して大サイズかつ低数密度となった。この結果は、Co フリー低放射化 HEA の創製の可能性を示している。さらに、FeCrNiAl_{0.3}Co のイオン照射損傷組織は、Canter 合金よりも小サイズかつ低数密度であった。これは、Al と空孔の強い相互作用により空孔の易動度が抑制された結果である。以上の結果は、Mn 及び Al 濃度を適度に調整することにより、316 ステンレス鋼を凌ぐ耐照射性を有する FCC 系 HEA の創製が可能であることを示唆している。

まとめ：高マンガン HEA における照射損傷組織変化は、Canter 合金や低マンガン HEA と比較して抑制される傾向が観られた。一般的な FCC 型 HEA の照射損傷組織は、積層欠陥四面体(SFT)、フランク型不動転位ループ(FL)、完全転位ループの 3 種類で構成され、特に SFT と FL の形成はその合金の積層欠陥エネルギーの大小に大きく影響されることが知られていることから、HEA 構成元素である Mn 及び Al の割合を適度に調整することで、耐照射性を向上させた低放射化 HEA を創製することが可能になると推察される。

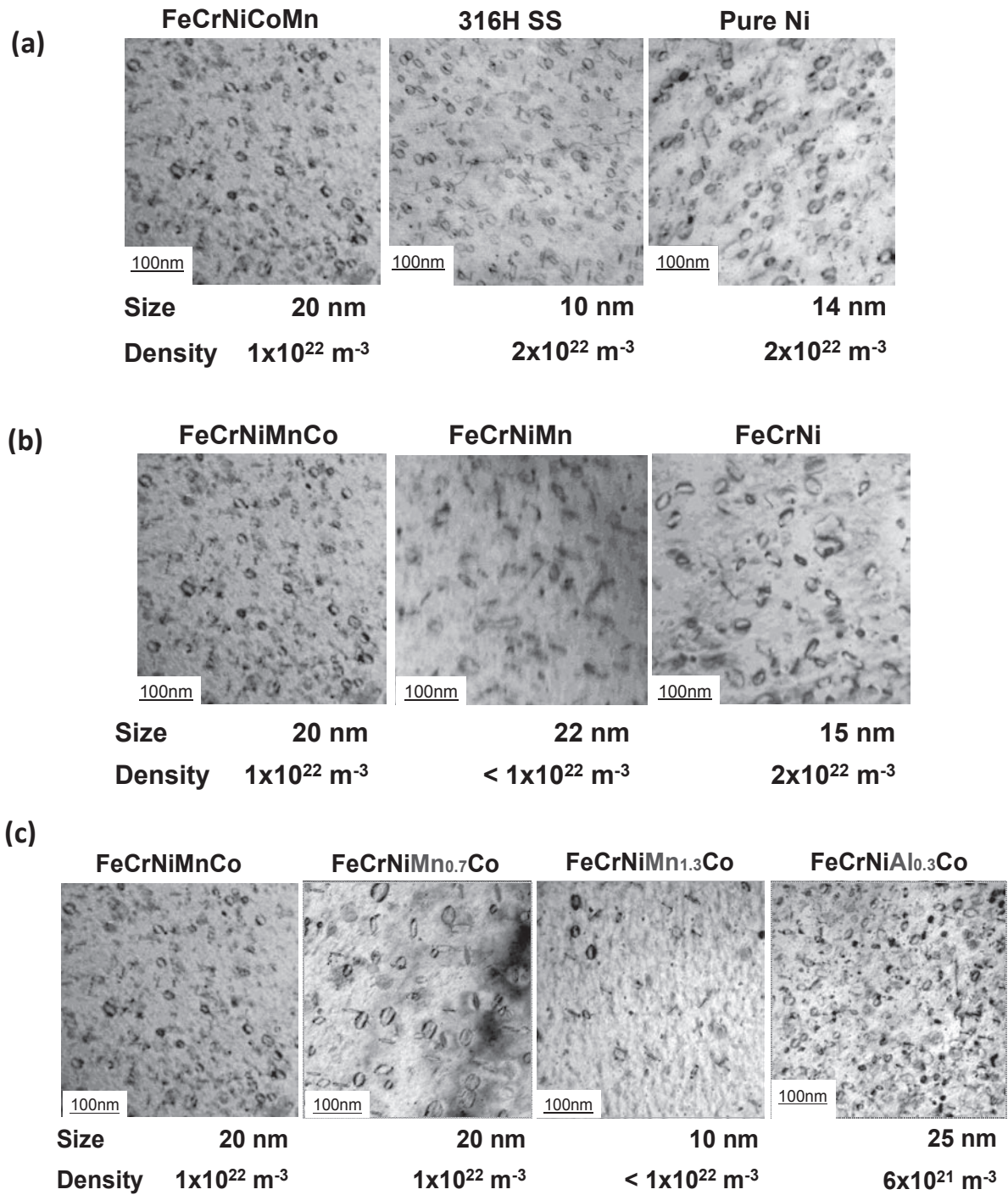


Fig. 1 Comparison of irradiation damage in HEAs irradiated at 500°C to 1 dpa. Comparison of damage structure between (a) Canter alloy, 316H, and Pure Ni, (b) Canter alloy, FeCrNiMn, and FeCrNi, (c) Canter alloy and Mn or Al added HEAs.

ベッセル様数サイクルレーザーパルスによる 新奇レーザーナノ加工技術の開拓

宮地悟代^{1,2}, 齋藤諒², 松田一成³

¹ 東京農工大学大学院工学研究院

² 東京農工大学大学院工学府

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

フェムト秒 (fs) レーザーパルスは、パルスの持続時間がイオンへのエネルギー移動の時間よりも短いため、熔融のような熱的影響を抑制しつつ、物質表面をアブレーションすることができる。これにより、レーザー照射部と未照射部の境界がシャープな加工端面を有する加工が可能である。一方で 2000 年代前半から、複数の fs レーザーパルスを固体表面に重畳照射すると、レーザー波長をよりもずっと小さく、最小で数 10 nm の周期を有するナノ周期構造が形成されることが報告されてきた。

最近、発振器から出力される低エネルギーの 7fs レーザーパルスの照射によって、ダイヤモンド状炭素 (DLC) 薄膜表面にナノ構造体を形成できることが示された。これは、低いフルーエンスでも高いピークパワー密度の fs パルスであれば高密度電子を発生でき、SPP が励起できることを示している。しかし、7fs レーザーのような数サイクルレーザーとよばれる光パルスは、波長帯域が 1/2~1 オクターブと非常に広いために、レンズ等の透過素子を通過させると群速度分散によりパルス幅が伸長するだけでなく、レンズの色収差によってピークパワー密度が極端に低下するため、集光には反射光学素子を使う必要がある。これまで、シュヴァルツシルト型の反射対物鏡が用いられてきたが、この反射対物鏡は主鏡で反射させた光を外側の副鏡で集光する構造のため、主鏡の中心付近の光は副鏡に到達しない。したがって、発振器から出力光の空間強度分布中で、強度が最も高い中心付近の光が入射側に戻されてしまい、素子自体のスルーputtが入射光のエネルギーに対して~10%まで低下し、多くの物質の加工しきい値まで達しないことが課題であった。そこで本研究では、反射対物鏡でのエネルギー損失を避けるために、発振器からの出力光を高効率で環状の強度分布を有するビームへと変換する素子を作製し、その出力特性を調べた。

2. 実験方法

変換器は 2 枚の凹アキシコンミラー (いずれも頂角 178°) と 1/4 波長板、薄膜ポラライザーから構成されている。まず、ガウシアン関数の強度分布を有する p 偏光のレーザーは、薄膜ポラライザーを通過した後、凹アキシコンミラーで反射され、ビーム中心から対称に半径方向に広がる。この間に、1/4 波長板を 2 回通過するため、s 偏光となり薄膜ポラライザーで反射される。さらに、もう 1 枚の凹アキシコンミラーで反射されると、半径方向に広がるビームは平行光線となる。この間に、1/4 波長板を 2 回通過するため、p 偏光となり薄膜ポラライザーを通過し、系外へ出力される。

レーザー光源として、パルス幅 7 fs, 中心波長 810 nm, 繰り返し周波数 80 MHz のモード同期 Ti:sapphire レーザー発振器を用いた。この出力光 (以降、ガウシアンビームとよぶ) を、チャープミラー対 (2 回反射あたり 650~1000 nm で $-50 \pm (20) \text{ fs}^2$) に入射し、合計 6 回反射させた後、環状ビーム変換器へと入射し、環状ビームを発生させた。まず、ガウシアンビームと環状ビームのスペクトル、および時間特性をスペクトル位相干渉計 (Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction, SPIDER) で測定した。次に、SPIDER 直前にミラーを挿入し、変換器直後の環状ビームの強度分布を CCD カメラで測定した。最後に、シュヴァルツシルト型の反射対物鏡 (倍率 40 倍) により集光し、焦点近傍での強度分布を CCD カメラで測定した。

3. 実験結果と考察

ガウシアンビームと、環状ビーム変換器直後の環状ビームの強度分布を測定した。図 1 に CCD カメラで取得した強度分布と水平方向の強度プロファイルを示す。それぞれ、最大強度で規格化した。この図より、変換器を通過することでビームの強度分布が、ガウシアンから中心から半径方向に強度が増加する環状の分布へと変化していることが分かる。また、図 1(b)を見ると、動径方向に連続に強度が分布しておらず、断続的になっていることがわかる。これは使用したアキシコンミラー表面が動径方向に数 λ の程度のうねりを有しており、ビームの断面強度分布に影響を与えたためと考えられる。また、このアキシコンミラー中心部には製作の都合上、直径 2 mm 程度の窪みが作られていることから、環状ビームの半径方向にも回折によるとみられる周期的な強度変化が現れている。そのため、変換器前後でのパワーをパワーメータにより測定したところ、変換効率は 30% であった。

次に、ガウシアンビームと環状ビームを、シュヴァルツシルト型反射対物鏡（倍率 40 倍）を用いて集光し、焦点近傍での強度分布を CCD カメラで測定した。結果を図 2 に示す。0 mm は焦点位置であり、負の値は焦点よりも光源に近い位置であり、正の値は光源よりも遠い位置を示している。図 2(a) と 2(b) を比較すると、集光された環状ビームは集光されたガウシアンビームよりも伝搬方向に長い領域で高い強度を維持していることが分かる。これは環状ビームを集光することにより、非回折領域（すなわち、ベッセルビーム領域）が生じたことを示している。

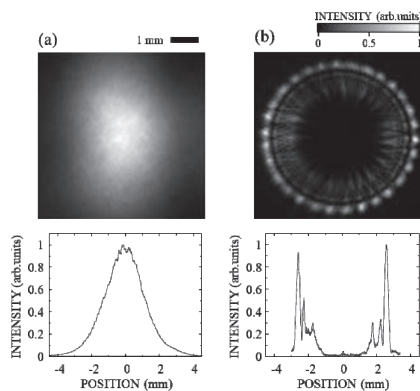


図 1 (a)ガウシアンビームと(b)環状ビームの強度分布(上)と水平方向の強度プロファイル(下)。

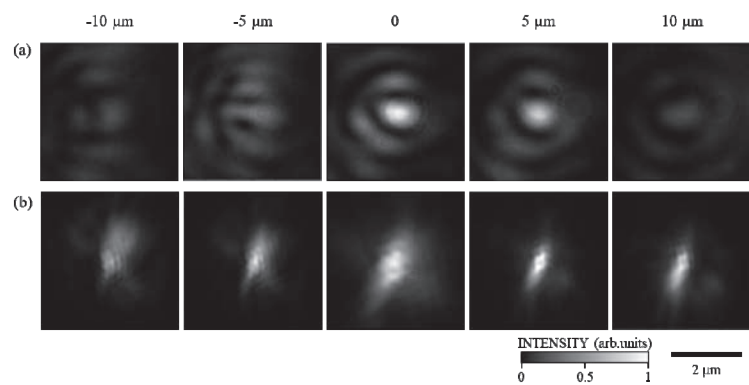


図 2 (a)ガウシアンビームと(b)環状ビームの集光強度分布。

[口頭発表リスト]

1. (招待講演) G. Miyaji, M. Hagiya, D. Moriyama, S. Nikaido, T. Natori, and R. Saito, “Surface Nanofabrication with femtosecond-laser-induced plasmonic near-fields”, 7th IAPLE Annual Conference and AGM, Shiretoko, 2019 年 7 月 30 日, 北海道, 口頭。
2. 齋藤 諒, 宮地 悟代, “超短パルスレーザーのための環状ビーム変換器とその出力特性”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大, 2019 年 9 月 6 日, 北海道, ポスター。
3. (招待講演) G. Miyaji, S. Nikaido, T. Natori, and R. Saito, “Origin of fluence dependence of periodicity in nanostructuring on diamond-like carbon films with femtosecond laser pulses”, International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2019), Moscow, 2019 年 9 月 30 日, モスクワ, 口頭。
4. 齋藤 諒, 宮地 悟代, “アキシコンミラーを用いた非回折超短パルスレーザーの出力特性”, レーザー学会第 539 回研究会「レーザー計測とその応用」, 東京農工大, 2019 年 12 月 6 日, 東京, 口頭。

木質バイオマス循環資源化のためのリグニンおよびセルロース親和性ペプチドの開発

高谷光¹，中谷裕也¹，林一広^{1,2}，中村正治¹，中田栄司³，森井孝³

¹京都大学化学研究科，²JST CREST，³京都大学エネルギー理工学研究所³

研究目的と背景

本提案課題では、木質リグニンおよびセルロースの循環資源化を可能にする人工酵素の開発を目的としてリグニンおよびセルロース親和性ペプチド開発とその相互作用機序の解明を目的とした研究を行った。具体的には、1) 木質夾雑系からリグニンやセルロースを選択的に認識・結合するペプチドの開発、2) これらペプチドがリグニンもしくはセルロースを認識・結合する作用機序を解明、3) リグニン/セルロース認識ペプチドと高活性金属触媒を結合したペプチド基盤人工酵素の開発である(図1)。

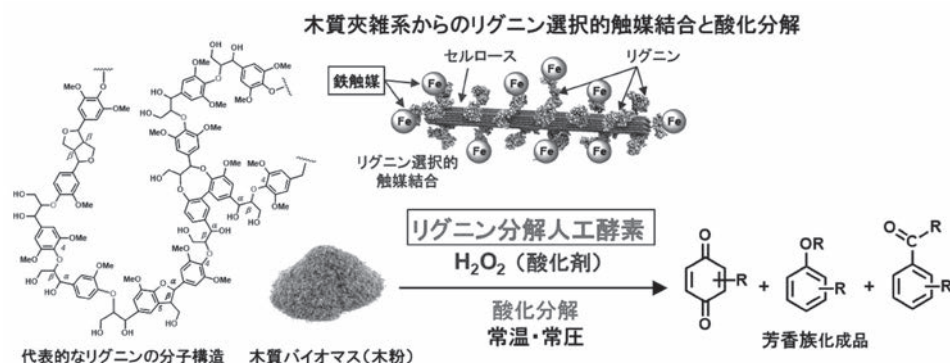


図1. 木質バイオマスの循環資源化を可能とするリグニン認識ペプチド結合型人工酵素の開発

木質バイオマスは石油や石炭などの化石資源に代わる再生可能な化学資源としてその活用が期待されている。例えば、製紙工業から排出されるリグニンを含有するパルプ黒液の年間総生産量は 6 億トンであり、これは世界の年間原油産出量 5 億トンを上回る量である。したがって、これらを原料として芳香族化成品の原料とすることができれば、循環型炭素資源として将来の資源・エネルギー問題解決の一助となる。しかしながら、木質バイオマスは、リグニン・セルロース・ヘミセルロースが強固に結合した夾雑な分子集合体であり、木質からリグニンやセルロースを選択的に分離すること困難である。これら問題を解決するために、京大化研の高谷らはリグニンを選択的に認識するペプチドを開発し^{1,3}、これらとルテニウムおよび鉄触媒を結合することによって木質夾雑系からリグニンと選択的に結合・分解するペプチド基盤人工酵素の開発を目的とした研究を行ってきた。本 ZE 研究では、酵素・蛋白質による分子認識研究の第一人者である森井、中田らとの共同研究によって、リグニン/セルロース認識ペプチドライブラリーを開発し、顕微・時分割蛍光測定および等温滴定型熱量測定 (ITC) 等によって、ペプチド-リグニンおよびペプチド-セルロースの認識・結合機構の分子レベルでの解明を目的とした研究を行った。これによって、合理設計に基づく新奇なリグニン/セルロース認識ペプチド開発のための方法論の確立を目指すとともに、得られたペプチドと金属触媒の融合によってペプチド基盤人工金属酵素の開発に挑戦した。

研究方法と成果

本融合研究では、まずリグニン認識ペプチドの開発において山口、渡辺、高谷らが見出した 12 残基ペプチド H-His-Phe-Pro-Ser-Pro-Ile-Phe-Gln-Arg-His-Ser-His-OH^{1,2}を基にして、ファージディスプレイにおけるペプチド探索の際に高いリグニン認識能を有するペプチド中に高頻度に見出された 5 残基配列

(His-Phe-Pro-Ser-Pro) の合成と各種リグニンへの認識能の定量評価を行った。合成は固相合成法を用いて中村研および川端研（化研）にて行い，リグニン認識能の定量評価については，蛍光基（Fl = 5-/6-carboxyfluorescein）を導入した 5 残基ペプチド（C416-ES5mer-Fl: Fl-His-Phe-Pro-Ser-Pr-OH）および参照データ取得のための 12 残基ペプチド（C416-ES5mer-Fl: Fl-H-His-Phe-Pro-Ser-Pro-Ile-Phe-Gln-Arg-His-Ser-His-OH）を合成し，リグニン共存下における蛍光異方性測定によって行った。蛍光異方性測定は，森井研（エネ研）において行った。その結果，図 2 に示す様に，5 残基程度の小さな残基数のペプチドであってもリグニン認識能を示すこと，リグニン認識能が pH によって変化することを見出した。これらは，リグニン中の水酸基による水素結合がリグニン認識に寄与していることを示す結果を得た。

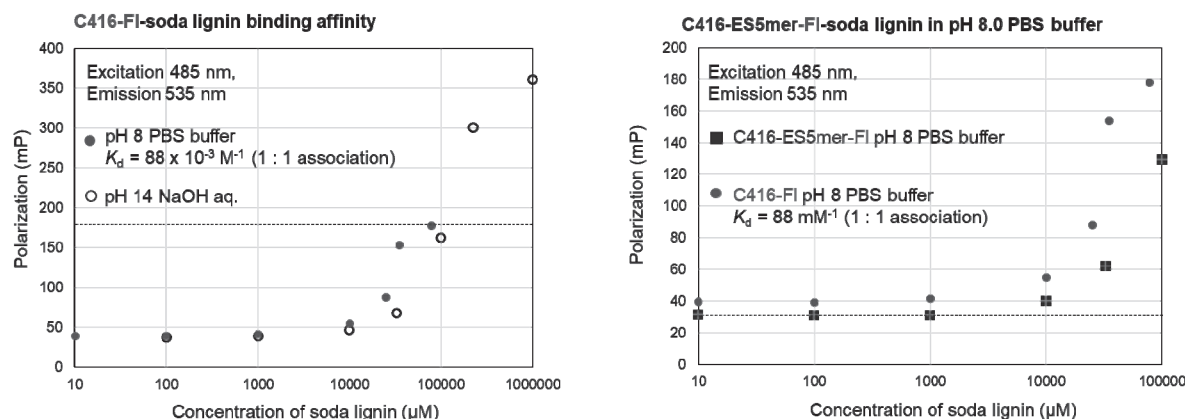


図 2. 蛍光基を導入した 12 残基および 5 残基ペプチドのリグニン結合能評価

本研究によって必須 5 残基ペプチドがリグニン認識能を示すことが明らかとなったため，次いで中村研で開発され高いリグニン酸化活性を示すことが見いだされたルテニウム触媒結合型ノルバリニル (Ru(terpy)(pydc)-Nva = [RuNva])^{3,4} と C416-ES5mer ペプチドを結合したリグニン認識型人工酵素[Ru]-C416-ES5mer を設計し，合成に成功した。現在，これらのリグニンに対する親和性評価と木質バイオマスからのリグニン選択的分解について検討を行っている。

文献

- 1) Yamaguchi, A.; Isozaki, K.; Nakamura, M.; Takaya, H.; Watanabe, T., *Sci. Rep.* **6**, 21833 (2016).
- 2) Isozaki, K.; Shimoaka, T.; Oshiro, S.; Yamaguchi, A.; Pincella, F.; Ueno, R.; Hasegawa, T.; Watanabe, T.; Takaya, H.; Nakamura, M., *ACS Omega* **3**, 7483 (2018)
- 3) Takaya, H.; Yokoi, T.; Yoshida, R.; Isozaki, K.; Kawakami, T.; Takenaka, T.; Nakamura, M. *Chem. Lett.* **46**, 665 (2017).
- 4) Yoshida, R.; Isozaki, K.; Yokoi, T.; Yasuda, N.; Sadakane, K.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Org. Biomol. Chem.* **14**, 7468 (2016).

[口頭発表リスト]

- 1) 高谷 光，“メタル化ペプチドを基盤とする人工酵素の創製”，第 26 回ペプチドフォーラム「機能性ペプチド材料の創製と評価」，2019 年 10 月 5 日，鳥取大学
- 2) Hikaru Takaya, “XAS- and DFT-based Mechanistic Study on Iron Catalysis in Organic Chemistry”, The 1st Workshop of Reaction Infography (R-ing) Unit, 11 June 2019, Nagoya University
- 3) 高谷 光，“放射光 X 線分析と量子化学計算のインタープレイによる触媒的物質変換法の開拓”，近畿化学協会ヘテロ原子部会 2019 年度第一回懇話会，2019 年 6 月 5 日，荒川化学
- 4) 高谷 光，“放射光 X 線分析と量子化学計算のインタープレイによる触媒的物質変換法の開拓”，新化学技術推進協会（JACI）先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会講演会，2019 年 10 月 24 日，新化学技術推進協会
- 5) 中谷 祐也・高谷 光・林 一広・中田 栄司・森井 孝・中村 正治，“木質バイオマスの選択的分解反応のためのリグニン認識ペプチドの開発”，第 100 日本化学会春季年会，2020 年 3 月 24 日，東京理科大学野田キャンパス

KU-FEL を用いた固体の非線形効果の探索

入澤明典¹, 全炳俊², 大垣英明²

¹大阪大学産業科学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

1. 研究背景

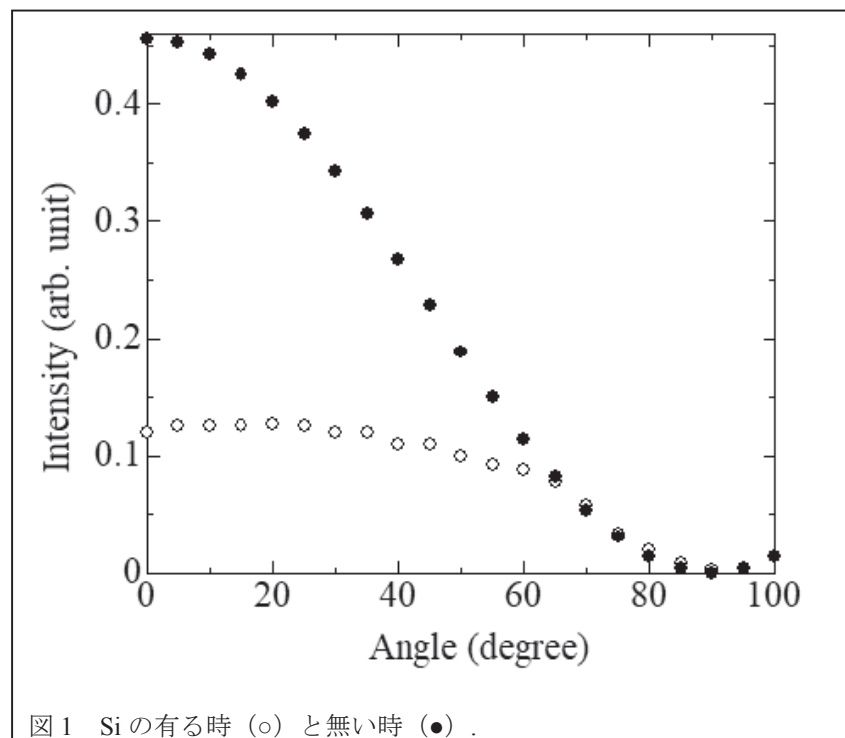
自由電子レーザー (free electron laser: FEL) は光速近くに加速された相対論的電子ビームからの誘導放射を元にしたレーザーである。その種光はアンジュレーターによる自発放射であり、電子の速度とアンジュレーター内での蛇行具合によるドップラー効果からその発振波長を変化させることが可能である。FEL は、この波長選択性に加え、単色性、大強度性、パルス性、偏光特性を持つことから、赤外から X 線までの幅広い領域で新しいコヒーレント放射光源として様々な利用方法が期待される。大阪大学産業科学研究所ではテラヘルツ (THz) – 遠赤外 (FIR) 領域の FEL が稼働中であり (波長 50-120 μm) [1]、研究代表者はこれを用いた固体の非線形応答研究を行っている[2]。本研究課題は、新たに中赤外領域 (波長 5-20 μm) の FEL を発生する KU-FEL [3]を用いることで、より広い波長領域での様々な固体物質の非線形応答について実験を行い、波長の長いコヒーレントな電磁波が固体とどのような新しい相互作用を示すかを探索することを目的とした。

2. 実験手法

実験は京都大学エネルギー理工学研究所の KU-FEL を用いた。試料は Si、初心に返って非線形領域の特定を行った。試料を焦点位置に置き、上流に設置した直線偏光板を回転させることにより徐々に FEL 強度を変化させていった。試料下流に設置した検出器により、直線偏光器の角度による透過強度の変化を計測した。

3. 結果

図 1 は集光した KU-FEL による Si の非線形吸収応答を示している。試料を置かない場合、偏光板による FEL 強度の変化はサイン波を描くが、試料による非線形応答があるとそこからずれる。65 度すなわち入射 FEL 強度の 57%以上でサイン波からずれてきていることがわかる。あとは同様に丁寧に強度を上昇させていき、不可逆的な挙動を示すあたりを見極めれば THz-FEL と同様の LIPSS を作成できる可能性があることがわかった。と、ここまで来て Si で同様の実験が他の研究グループでも行われ、すでに結果が得られつつあることが最近判明した。軌道修正と今後の研究方針の再検討を行いたい。



4. 今後の展開

今回は Si における非線形応答現象の探索を目的とし、KU-FEL を用いて可逆な領域で非線形吸収応答があることを発見した。今後 KU-FEL によるアブレーション、もしくは LIPSS 生成に至るまでの可逆的非線形応答の詳細について検討し、中赤外領域での FEL による固体を中心とした新奇非線形応答現象の探索を行いたい。

[参考文献]

1. K. Kawase et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A 726, 96 (2013).
2. A. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett. 111, 251602 (2017).
3. H. Zen et al., Infrared Phys. Tech. 51, 382 (2008).

5. 発表リスト

[論文発表]

1. A. Irizawa et al., Appl. Phys. Lett. 111, 251602 (2017).

[口頭発表]

1. Nonlinear Phenomena on Solids by Using THz-FEL
A. Irizawa, Invited talk; 6th ICSM2018, Antalya, Turkey, 1 May 2018.
2. Nonlinear phenomena on semiconductors by THz-FEL irradiation
A. Irizawa, Invited talk; International Conference on Low-Energy Electrodynamics in Solids (LEES 2018), Ancona, Italy, 28 June 2018.

軟 X 線分光分析装置を用いた 液体増殖材腐食材料中のリチウム分析

田中照也¹，八木重郎²，向井啓祐²，小西哲之²

¹ 自然科学研究機構核融合科学研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

核融合炉開発において、燃料となるトリチウムを生産するリチウムの挙動は重要であるが、材料内でのリチウムの分布をみることのできる手法は限られている。京都大学・エネルギー理工学研究所の軟 X 線分光分析装置（SXES）は EPMA（電子プローブマイクロアナライザー）相当の分解能でリチウム等の軽元素の分布のみならずその化学状態（ケミカルシフト）も測定できる装置であるため、リチウム含有の高温融体（液体金属・熔融塩など）で腐食された試験体内部での分布測定など、詳細な挙動を理解するために非常に有用なツールと考えられる。他にも化学シフトを含めた材料の分析ができることから、材料内部での水素の存在に起因する化学シフトの変化からの水素含有状態の推定など、関連研究に対しても貢献が期待できる。本研究では、液体トリチウム増殖材に関連したいくつかの材料に対して、軟 X 線分光分析装置を用いてその有効性を検証した。

1. 高融点鉛リチウム金属間化合物

鉛リチウム合金は共晶組成（Li17Pb83）の低融点液体合金がこれまで国内外で多く研究されてきたが、代表者らは高融点・高リチウム組成の金属間化合物相（Li3Pb など）にも着目している。この金属間化合物に対しては先行研究がほとんど存在しないため、この金属間化合物の合成と、SXES を用いた観察を実施した。

SUS316 鋼製の円筒管を用いて作製した金属間化合物を図 1 に、当該サンプルの SXES スペクトルを取得した結果を図 2 に示す。同様に取得した通常の共晶組成合金のスペクトルも併せて図 2 に示す。リチウムの特性ピークが出現すると期待できる 0.050~0.055 keV 近辺は信号が微弱であり、明確な差は認められなかった。これについてはリチウムの特性 X 線放出が化学状態の差異により大きく異なることがあり（例えば酸化物は極端に信号が微弱になる）、これが原因の可能性もある。表面の研磨処理（通常大気中・水中では迅速に酸化が進行

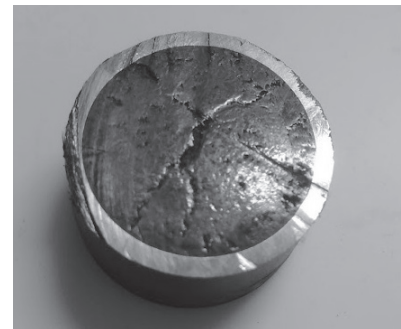


図 1：Li-Pb 金属間化合物

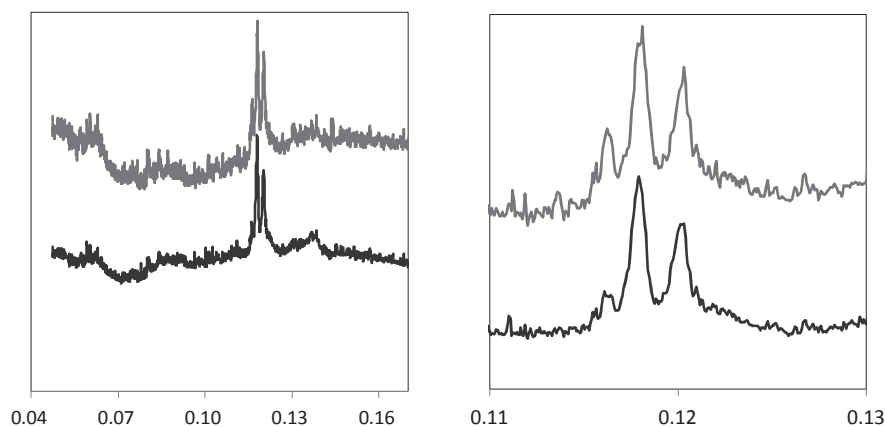


図 2：Li-Pb 金属間化合物および Li-Pb 共晶合金の SXES スペクトル
（左：スペクトル全域、右：鉛特性 X 線とともに横軸 keV、上段が金属間化合物、下段が共晶合金）

するため、乾式もしくは油中の研磨が適当) 手法の再検討と、より長時間の測定による S/N 比の向上などを進めている。一方で鉛の特性 X 線スペクトルについては図 2 右に示すようにピーク強度比に差異がみられた。共晶組成の $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ では凝固時には金属間化合物の LiPb と、 Li 固溶の Pb 相に分離することが知られており、このために共晶組成のものと異なるピーク強度比となった可能性がある。

高融点鉛リチウム金属間化合物に関する研究の一環としては、今後は化合物表面からのリチウムの溶出による内部の濃度変化などを確認する必要がある、この鉛の強度比を含めたピークの変化がリチウム濃度の推定の観点で有益な情報となると期待できる。

2. 鉄チタン合金中の窒素の分析

リチウムも上述の鉛リチウム共晶合金と同様に有望なトリチウム増殖材であるが、リチウムは窒素不純物を含有しやすく、これが腐食の要因となることが知られている。リチウム中からの窒素の除去においては鉄チタン合金によるホットトラップが研究されてきたが、この合金内部での窒素については直接的な分布計測の手法の確立が望まれてきた。チタンと窒素の特性 X 線のピークが近接 (N の K 線および Ti の L 線がともに 0.39 keV 近辺) しているため通常の EDX, WDX (それぞれエネルギー/波長分散型 X 線分光分析) では判別ができないことがその要因であるが、SXES はエネルギー分解能に優れるためこれが可能と期待できた。そのため窒素を吸収させた鉄チタン合金粒 (Fe-5at\%Ti , 1000wppm 相当の窒素含有リチウム中に、550°C にて 81 時間浸漬) の断面における窒素分析を実施した。

鉄チタン合金粒の断面における分析位置を図 3 左に、各位置における窒素・チタンの特性 X 線スペクトル部分を図 3 右に示す。既往研究および TiN , ZrN などの標準試料を用いた分析より、0.195 keV のピークの肩に相当する箇所が窒素であり、0.197 keV 程度の部分がチタンであるとわかり、窒素回収後のサンプル (81 時間、図 3 右の上段) の試料は、窒素を吸収させていない合金 (同下段) に比して、ある程度内部まで窒素が侵入していることが確認できた。

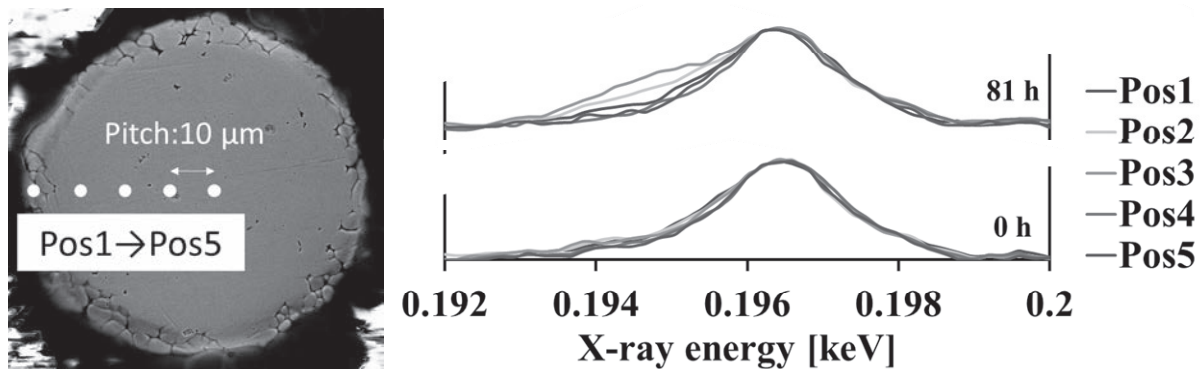


図 3 鉄チタン合金粒の断面 (左) と、各点における N/Ti の特性 X 線ピーク (右)

3. チタン水素化物の分析

溶融塩の実効的水素溶解度を向上させるため、水素を溶解しやすいチタンなどの金属微粉末を溶融塩に混合するコンセプトに基づいて代表者らは研究を進めており、これに関連して水素を加熱脱離させた前後の水素化チタンの変化についても観察した。SXES でも水素は直接観察できないため、チタンピークの化学シフト (前節と同じ 0.195 keV の 2 次回折) に着目した。現在のところ明瞭な差は認められていないが、積算条件の調整などを進め、樹脂包埋試料の断面の分布観察まで実施する予定である。

4. まとめ

軟 X 線分光分析装置を用い、核融合炉用の液体トリチウム増殖材に関わる多様な試料の分析における適用性を調べた。観察条件の最適化など未だ手法確立の途中ではあるが、従来の EDX/WDX 等では分析の難しかったリチウムや水素の分布に関する有益な情報が得られ、今後の炉工学の進展のうえで非常に有用であることがわかった。

Fe₂O₃-Al₂O₃ 固溶体負極の Al リッチ領域における 過剰容量と反応機構

高井茂臣¹, 藪塚武史¹, 中石隼人¹, 古川舜也¹, 森井孝², 八尾健³

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科

² 京都大学エネルギー理工学研究所, ³ 京都大学名誉教授

1. はじめに

α -Fe₂O₃ および α -Al₂O₃ はいずれもコランダム型構造を示すものの、Al₂O₃ の格子定数は Fe₂O₃ に比べて 5.8 % 程度小さく、Fig. 1 のように固溶範囲は両端の組成から 10 % 程度に留まり、室温ではほとんどの領域で α -Fe₂O₃ と α -Al₂O₃ の混合相として存在する⁽¹⁾。近年我々は、 γ -Fe₂O₃ と γ -Al₂O₃ を出発物質として、高速の遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイング法により、Fe₂O₃-Al₂O₃ 系固溶体を全率で合成できることを見いだした⁽²⁾。X 線回折実験より、得られた試料は初期組成比に応じた格子定数をもつコランダム型の単一相であることがわかった。また XAFS から求めた動径分布と TEM 観測から、Fe と Al は原子レベルで均一に分布していることも明らかになった。

固溶体の合成はもとよりリチウムイオン電池負極材料への応用を目指した研究であった。 α -Fe₂O₃ の電極反応は $6\text{Li}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{Li}_2\text{O}$ のようなコンバージョン反応で、生成した金属 Fe が凝集して著しいサイクル劣化を示すことが知られていた。固溶体形成により Fe がコランダム型構造の近くで反応すれば、Fe が凝集せず可逆的な反応が期待できる。我々は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ の組成式において $x < 0.5$ の領域で良好なサイクル特性を示すことを見いだしてきた。 $x > 0.5$ ではサイクル特性は低下するものの、Al₂O₃ に近い組成では充放電容量は再び高い充放電容量で優れたサイクル特性を示した(Fig. 2)。300 サイクル近い充放電を繰り返した試料の X 線回折からは有為の情報を得るのは難しく、インピーダンス測定を中心とした解析が重要になると思われる。本研究では Al-リッチ組成の Fe₂O₃-Al₂O₃ 系固溶体電極の反応機構に関する知見を得るため、インピーダンス測定を主とした実験を行った。

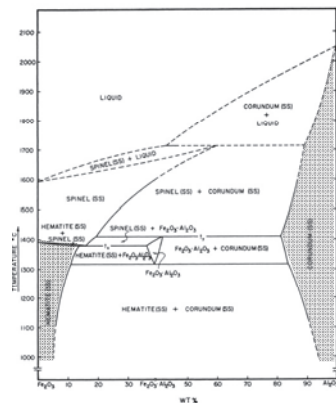


Fig. 1 Equilibrium phase diagram of Fe₂O₃-Al₂O₃ system reported by Muan⁽¹⁾.

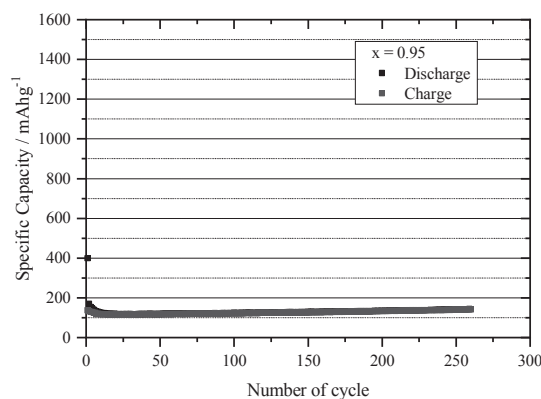


Fig. 2 Cycle performance of $(\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.95})_2\text{O}_3$ solid solutions as the electrode of the cell⁽²⁾.

2. 実験

コランダム型構造の Fe₂O₃-Al₂O₃ 系固溶体の合成は、京大エネルギー科学研究科 機能固体化学研究室で行った。化学量論比の γ -Fe₂O₃ と γ -Al₂O₃ を窒化ケイ素製のポットに入れ、遊星型ボールミル(Fritch PL-5)を用いて 800 rpm の回転速度で 240 min ミリングして試料を得た。組成は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ の式で $x =$

0.95 とした。得られた固溶体は粉末 X 線回折計(Rigaku Ultima IV)で単一相を確認後、導電材(AB)と結着剤(PVdF)とともに NMP を用いて集電体の Cu 箔上に塗布・乾燥して試験極を作製した。正極材料の混合比は固溶体試料: AB: PVdF = 80: 15: 10 (重量比)とした。対極および参照極にはリチウムを、電解液には 1 M LiPF₆ EC/DMC 溶液を用いて三極式試験セルを構成して充放電実験を行った。インピーダンス測定では、参照極と試験極の間の電位応答を調べた。

電気化学インピーダンス測定は、電気化学測定装置(Biologic VMP3)を用いて、1, 30, 50 および 70 サイクル目のリチウム脱離後に 1 Hz から 1 MHz の周波数範囲で行った。

3. 結果と考察

Fig. 3 にメカニカルアロイングにより合成した(Fe_{0.05}Al_{0.95})₂O₃ のインピーダンスの周波数依存性を示す。全体的に類似した傾向を示しているが、30 サイクル目では 10 kHz ~ 100 kHz 付近のインピーダンスが大きくなり、その後のサイクルでは減少した。Fig. 4 のインピーダンスプロットからわかるようにこの領域は電極の抵抗に相当し、比較的初期の段階で大きくなるものの、その後はサイクルとともに小さくなっている。この傾向はメカノケミカル処理を行った LiMn₂O₄ 正極材料の傾向に類似している。充放電カーブを比較すると、サイクルを繰り返した試料では中程度の容量領域で電位が低くなっていた。このことから形成した Fe / Fe₂O₃ の配置が充放電サイクルにより最適化し、過電圧が低くなるためにカットオフ電位までの容量が増加したものと考えられた。さらにインピーダンスの円弧の低周波側での立ち上がりを見ると、50 サイクル目までは立ち上がりが鋭くなってゆくことから、Fe / Fe₂O₃ の位置の最適化により、試料内部でのコンバージョン反応が速やかに行われるものと考えられた。Fe / Fe₂O₃ の配置については更なる研究が必要であるが、本研究により定性的な理解は得られた。

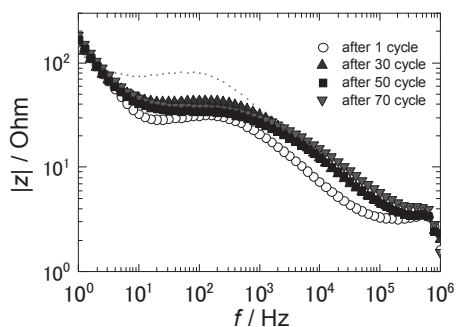


Fig. 3 Frequency dependence of impedance for (Fe_{0.05}Al_{0.95})₂O₃ electrode vs. lithium reference.

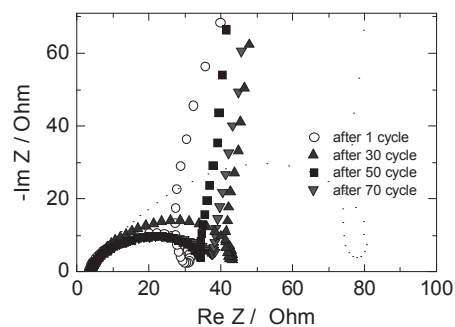


Fig. 4 Impedance plot of (Fe_{0.05}Al_{0.95})₂O₃ electrode.

参考文献

- (1) A. Muan, C.L. Gee, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 207 (1956).
- (2) S. Takai, E. Sawada, J. Harada, S. Park, M. Oda, S. Esaki, M. Nishijima, T. Yoshie, T. Yabutsuka, T. Yao, *Solid State Ionics*, 313, 1 (2017).

4. 口頭発表リスト

- (1) 古川舜也, 高井茂臣, 薮塚武史, 八尾健, 「交流インピーダンス法を用いた正極材料 LiMn₂O₄ に対するメカノケミカル処理の影響の解析」 第 14 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会 (京都工芸繊維大学) (2019.07.10) (ポスター).
- (2) 中石隼人, 高井茂臣, 薮塚武史, 八尾健, 「メカニカルアロイング法により合成した固溶体 (Fe_{1-x}Al_x)₂O₃ (x=0.5) の中性子回折による構造解析」 第 45 回固体イオニクス討論会 (九州大学) (2019.11.26).



2. 暗黒物質探索用素子の中性子応答評価

前節とは話題の異なる暗黒物質探索実験について述べる。暗黒物質は銀河系に対して止まっていると考えられており、その場合、太陽系の銀河面での運動により、白鳥座方向から暗黒物質が飛来してくると考えられている。つまり、暗黒物質の感度を向上させるためには、方向感度を持った検出器を開発し、白鳥座方向からくる暗黒物質の特徴をとらえる必要がある。これまで方向感度検出器として、主にガス飛跡検出器の開発が行われているが、検出効率が低いことが問題である。そこで大型化可能な固体方向感度検出器の実現をめざして、シンチレータ（固体）での検出を目指している。特に、暗黒物質探索の質量が不明であるため、軽い元素と、重い元素、および、中間の元素を持つ ZnWO_4 単結晶シンチレータに着目して研究を進めている。

元来、シンチレータ内での発光は一様等方であり、入射放射線の到来方向に依存した発光量や発光分布というものは無いとされてきた。しかし、 ZnWO_4 においては図3のように5.5MeVのアルファ線を ^{241}Am 線源から照射した時に、発光量が異なることが分かってきた。ここで、 ZnWO_4 は単斜晶と呼ばれる結晶系で、単位格子はほとんど直方体に近い形である。また、b軸面(B面)にへき開面を持つ。図3のように、アルファ線を照射させる面によって、発光量が異なる因については未だに未解明である。そして、アルファ線は荷電粒子であるが、暗黒物質は中性であるため、同様に電荷をもたない粒子でのテストも必要であった。

そこで、京都大学エネルギー理工学研究所の小型中性子源を用いてテストを行った。なお、当該中性子源は、放電型 D-D 核融合中性子源であることから、中性子のエネルギーがほぼ単色 (2.5 MeV) である点が、発光量を評価する上でよりシンプルで利点となる。今回は時間の都合上、 ZnWO_4 を光電子増倍管にマウントして、90°ごとに回転させて、結晶の B 軸と C 軸に中性子を照射した。

その結果、図4のような波高値スペクトルを得ることができた。ここで、(a)に示すようなピークを得ることができた。このピークについては、酸素の反跳によるものと考えているが、現在 PHITS などのシミュレーションを使いながら確認中である。そして、このピークに関しては、発光量の大きなばらつきを見ることができなかった。

今後、中性子散乱法など、さらに詳しくみることで、中性子での発光量の方向依存有無を確定させたい。

[参考文献]

[1] Pidol, et al. IEEE TNS **51**, 1084(2004)、[2] Kawamura, et al. NIMA**583**,356(2007) [3] P. Dorenbos, NIMA**486**,208(2002)

3. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[1] S. Kurosawa, et al., “Scintillation properties of Y-admixed $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ scintillator” Rad. Mes. **126**, 106123 (2019)

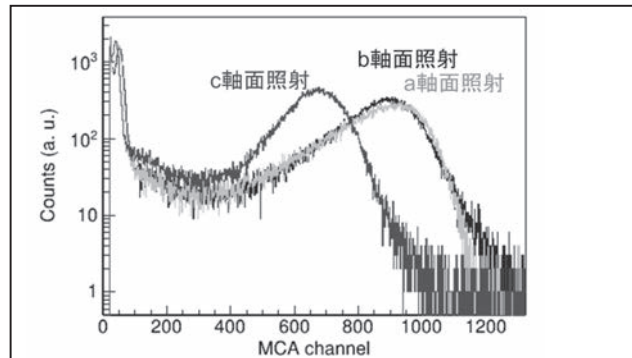


図3 アルファ線を各結晶面に照射させたときの波高値スペクトル（ピークの位置が右にいくほど、発光量が高い）

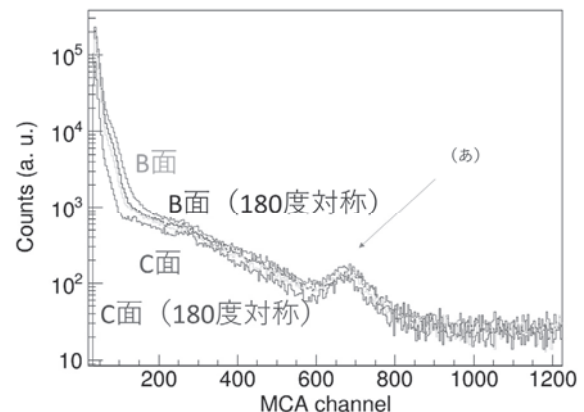


図4 d-d 中性子

トロイダルプラズマ周辺乱流揺動の統計解析

永島芳彦¹, 大島慎介², 稲垣滋¹, 藤澤彰英¹

¹九州大学応用力学研究所

²京都大学エネルギー理工学研究所

核融合プラズマ研究では、核融合反応を発生させる上で求められる高性能プラズマの実現に向けて、プラズマの乱流輸送のメカニズムの解明が急務である。近年乱流輸送の非局所性・大域性が注目され[1]、ガウス過程を元とする局所輸送モデルからの破れの検証がなされている。プラズマの境界から離れた周辺部では古くから非拡散的輸送が注目され、ブロップと呼ばれる時空間局在揺動構造が早い輸送に寄与することが同定された。ブロップが存在する場合、その局在構造は時系列データに非ガウスの確率密度関数・高次モーメントとして現れ、特に局在構造が互いに重畳・相互作用していない場合は条件付き平滑化によって単体の輸送量が同定できる。また輸送の分布形状への影響について、拡散輸送モデルでは勾配が指数関数的に減衰するモデルが適合するが、ブロップが担う非拡散的輸送の結果分布がより平坦に近い構造になる。このように非拡散輸送の実態解明に向けたアプローチ法として、確率密度関数やその高次モーメント、条件付き平滑化、分布形状のモデル検証が挙げられる。本研究代表者も閉じ込めプラズマではないが準乱流状態の大域的揺動駆動粒子・運動量輸送の確率密度関数の非ガウス性特に大偏差統計にかかわる研究を行い、非拡散輸送研究の開拓を行ってきた[2]。

一方、輸送を担う乱流揺動は閉じ込めプラズマ全体に広がって存在するが特にプラズマ境界より少し内側に強い乱流が存在し揺動駆動輸送へ定量的に強く寄与することが知られており、当該領域における輸送の非局所性の検証が重要である。強い乱流では揺動場そのものの確率密度関数はガウス分布に近いという観測結果が多くの場合得られているが、その一方揺動速度場の空間微分（構造関数）や乱流駆動輸送そのものの確率密度関数に非ガウスの高次モーメントが現れると指摘され、拡散輸送からの破れとしてのいわゆる異常輸送が確率密度関数から検証されている。そのような背景のもと、これまでの本共同研究では、実験のフレキシビリティを持つ閉じ込めプラズマ装置である Heliotron-J において、プラズマ境界近傍の既存データ[3]を用いてまずどのようにアプローチできるかを探索してきた。解析対象の実験データは、中性粒子ビーム入射加熱プラズマをベースに電子サイクロトロン追加加熱をスイッチした放電時のデータであり、計測された揺動場は浮遊電位揺動のみであるため構造関数や揺動駆動輸送などを直接知るすべはないが、スペクトル解析や揺動の確率密度関数、そして加熱のスイッチによってプラズマ全体の輸送をスキャンした場合に揺動の性質が変化するかどうか、さらには揺動の性質が径方向空間位置でどのように変わるかが判断できる。

本年度より前の研究では、当該データの揺動場の解析にあたり固有のアプローチ法を開発し、いくつかの非ガウスの揺動確率密度関数の実験事実が明らかになっている。まず揺動場のスペクトル解析によって、乱流揺動以外の周波数的にコヒーレントな磁気流体的揺動の存在を識別したが、それらは周波数空間でフィルターすることによって乱流帯域のみを選別することに成功した。その結果、揺動の確率密度関数に弱い非ガウス性（3 次のモーメント/キュムラントの歪度や 4 次の尖度）が見いだされた。電子サイクロトロン追加加熱時には揺動の分散が増大し全体輸送が増大したことが寄与していると考えられるが、高次モーメントには大きな違いは見出されず、追加加熱の揺動非ガウス性の定性的性質への影響は小さいことが判明した。さらに先行研究から尖度と歪度の間の関係性についてパラボリックモデル[4]に従うことが判明し、強い乱流場でも何らかの時空間局在構造の存在を示唆する結果が得られた[5,6]。

本年度はさらに複数観測点のデータを用いて、そのようなパラボリックモデルの妥当性・普遍性や、プラズマ径方向位置にどの程度広がりを持つかを検証した。もしそのような空間局在構造が径方向輸送に寄与するのであれば、少なくともパラボリックモデルに当てはまるデータが径方向に広く観測されるはずである。複数観測点のデータは必ずしも部分的には同一放電条件ではないが、加熱による非ガウス性の変化が小さいことが以前の研究で判明しており、加熱条件が若干異なる条件下で比較検証

することとした。図1はデータが存在する径方向観測点におけるパラボリックモデルの検証曲線である。ばらつきはあるものの、パラボリックモデルへのフィッティング自体は悪くはなく、径方向に普遍的に観測されると解釈できる。図2はパラボリックモデルのパラメータである尖度と歪度の自乗を結び付ける係数の径方向位置による違いであり、 $R=0\text{mm}$ の境界より若干外側で違いがあるが、おおむね幅広い径方向位置でモデル(0.709)と近い値を持つことが判明した。しかし値自体の解釈は単純ではない。パラボリックモデルはそもそも周辺プラズマのような揺動場が極度に時空間で局在化して揺動場そのものに非ガウス性が強く表れる場合のモデルであり、本実験対象の強い乱流場における弱い非ガウス性をもつ実験系とは歪度や尖度の範囲が異なるため単純に比較できない。しかし、パラボリックモデルの妥当性が径方向に普遍的に観測されたことは、強い乱流中でも時空間に局在した構造が普遍的に潜んでいることを示唆している[7]。

本年度を含むこれまでの本共同研究で実施されたデータ解析によって、ヘリオトロン J の周辺乱流に対し理解が進められた。具体的には、強い境界プラズマ乱流の非ガウス性とパラボリックモデルから類推される時空間局在構造の可能性、その性質の径方向広がりが見事に明らかになってきた。今後は、揺動場の空間微分・空間相関や揺動駆動輸送の非ガウス性の検証、平均的分布との相関への理解を進めるため、いよいよ新規実験提案を行う段階に入ったと想定している。もし許されれば、測定回路を変更しまたマシンタイムを確保することで新規実験データの取得を目指していく予定である。

[1] 岸本泰明、「非局所性と大域性に支配されるプラズマ乱流」日本物理学会誌 73 7 (2018) 454

[2] Y. Nagashima, et al., Phys. Plasmas 18 (2011) 070701

[3] S. Ohshima, et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 016009

[4] D. Guszejnov, et al., Phys. Plasmas 20 (2013) 112305

[5] Y. Nagashima, et al., 第8回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2017年9月5-7日

[6] Y. Nagashima, et al., 第9回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2018年9月3-5日

[7] Y. Nagashima, et al., 第10回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2019年9月4-6日

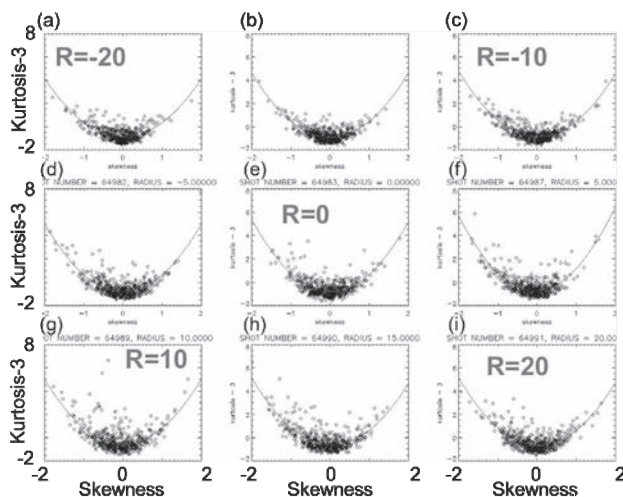


図1 (a-i) 径方向複数観測点 ($R=-20\text{mm}$ から 20mm の 5mm 毎) における揺動の歪度と尖度 (3 を差し引いている) の関係式[7]。各観測点の複数プロット点は、同一放電で時刻が異なっている。 $R=0\text{mm}$ はプラズマの境界を表す。

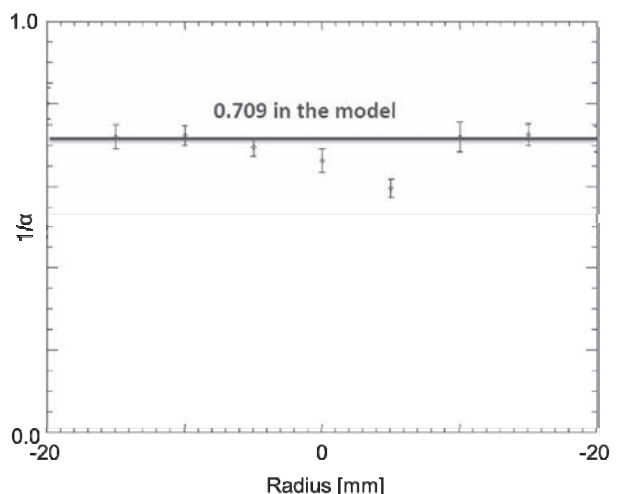


図2 複数観測点実験データから得られる尖度と歪度の関係をパラボリックモデルに当てはめた場合の二次の項の係数[7]。0.709 は文献[4]で用いられているモデル式における二次の項の係数。幅広い位置で観測から得られた係数とモデルの係数が近い値を示しているが、モデルと実験観測では歪度や尖度の範囲が異なるため、単純には比較できない。

集光色素アンテナタンパク質複合体フィコビリソーム の人工再構成の試み

渡辺智¹、前田海成¹、森井孝²、中田栄司²

¹ 東京農業大学生命科学部

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. フィコビリソーム

酸素発生型光合成を行うシアノバクテリアは地球上の様々な場所に生息し、地球環境の維持に大きく貢献している。シアノバクテリアは光を効率よく捕集するために、フィコビリソームと呼ばれる集光アンテナタンパク質複合体を発達させている。フィコビリソームはチラコイド膜の光合成反応中心上に配置されており、反応中心のクロロフィルが利用出来ない光を吸収して光合成の反応中心へと伝達する。フィコビリソームを構成するフィコビリタンパク質はそれぞれ特有のビリン色素と結合することで様々な光を吸収し、光合成に利用することができる。フィコビリタンパク質としては、フィコシアノビルリン (PCB) を結合するアロフィコシアニン (APC) やフィコシアニン (PC)、フィコビオロビルリン (PVB) を結合するフィコエリスロシアニン (PEC)、フィコエリスロビルリン (PEB) を結合するフィコエリスリン (PE) などが知られている。一般的なシアノバクテリアのフィコビリソームはロッド構造とコア構造の2種類のサブ構造から構成され、リンカータンパク質によって連結されている (図1)。光合成反応中心より遠位の部位が、より短波長の光質を吸収し、反応中心に近づくにつれて長波長の光質を吸収することで段階的に光エネルギーを伝達する。

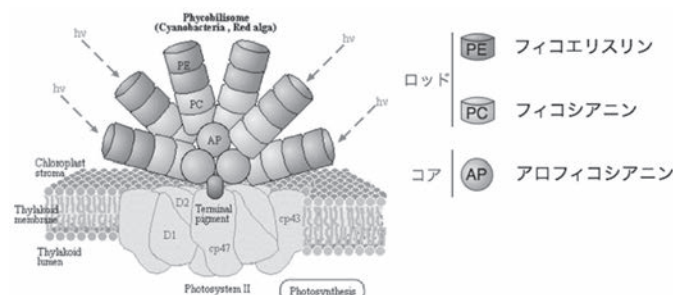


図1 フィコビリソームとエネルギーフロー

PE F575nm > PC F640 nm > APC F660 nm > Lcm F682 nm > PSII

(<https://www.genome.jp/kegg/pathway.html> および、Green, *Biomolecules* 2019 より引用、改変)

2. 研究の目的

近年、DNA の高い配列特異的な自己集合能を利用した DNA ナノテクノロジーによって構築される DNA ナノ構造体が、精密に分子を配置するための足場として注目されている。(A. Rajendran, *et al.*, *ChemBioChem* **2017**, 18, 696.) 例えば、酵素を1分子ずつ配置する技術の確立と併せて、DNA ナノ構造体上で酵素分子間の距離を調節して多段階酵素反応場(分子コンビナート)が構築され報告されている。(T. A. Ngo, *et al.*, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12428.)

本申請研究ではフィコビリソームを DNA ナノ構造体上に配置して再構成することを着想した。フィコビリソームのもつ光を吸収する特徴を DNA ナノ構造体上で人工的に再構成できれば、光捕集という観点から人工光合成の分野に貢献できるだけでなく、藻類の光合成機能向上に向けた基礎的知見が得られると考えた。

3. 方法と結果

フィコビリタンパク質への色素の結合にはそれぞれの組み合わせに合ったリアーゼが必要であり、複合体そのものを *in vitro* で再構成するには、大変な労力を要する。また、DNA ナノ構造体にタンパク質を配置するためには、DNA 結合に必要な認識部位を目的タンパク質に付加する必要がある。これらの問題を突破するために、シアノバクテリア細胞内での融合タンパク質の発現を試みた。APC タンパク質である *ApcA* を最初のターゲットとし、*ApcA* の N 末端に His タグを、C 末端に DNA 結合タンパク質 *Zif268* を融合した人工遺伝子をデザインした。これを高発現ベクターにクローニングしシアノバクテリア *Synechococcus elongatus* PCC 7942 で発現することを試みた。発現ベクターを有する *S. elongatus* PCC 7942 は得られたものの、誘導剤を添加しても目的タンパク質のシグナルを検出することはできなかった。また内在性 *ApcA* の欠損も試みたが、破壊株は得られなかった。

4. 今後の課題

ApcA はフィコビリソームの中心に位置するタンパク質であり、*S. elongatus* PCC 7942 において必須の機能を担っている。このようなタンパク質は細胞内において発現量や品質が厳密に管理されるため、シアノバクテリア細胞内での過剰発現には適していない可能性がある。今後は、DNA ナノ構造体に呈示するターゲットとしてフィコビリソームのロッドやリンカータンパク質にフォーカスし、研究を進める予定である。具体的な候補としてはロッドコアリンカーである *CpcG* (*Synpcc7942_2030*) やコアメンブレンリンカーである *ApcE* (*Synpcc7942_0328*) が挙げられる。これらのタンパク質の C 末端に DNA 結合タンパク質 *Zif268* を結合させることで、機能的なロッドや複合体を回収できると期待する。

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[論文発表リスト]

なし

[受賞、プレス発表等]

なし

[口頭発表リスト]

なし

[ポスター発表]

T. Kawaguchi, M. Koseki, K. Maeda, R. Narikawa, M. Watanabe, M. Ikeuchi, S. Watanabe, Artificial modification of cyanobacterial phycobilisome. The 10th International Symposium of Advanced Energy Science~Beyond the Decade of Zero Emission Energy~, 4th, Sept.2019

中赤外線 FEL 照射実験によるアメリカザリガニ複眼の 生物物理学的研究

宍倉文夫¹, 全炳俊², 早川恭史¹, 境武志¹, 住友洋介¹, 紀井俊輝²,
大垣英明²

¹ 日本大学量子科学研究所

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

赤外自由電子レーザー(Infrared-Free Electron Laser: IR-FEL)は高出力の単波長パルスレーザーおよび広範囲領域の波長連続可変性等優れた特性を有し、さまざまな研究分野で光源として利用されている。日本大学量子科学研究所電子線利用研究施設(Laboratory for Electron Beam Research and Application: LEBRA)と京都大学エネルギー理工学研究所の FEL 施設(KU-FEL)を相互利用することにより可視から中赤外線の主要な領域の波長を網羅(0.4~26 μm)する照射実験が可能になる。とくに中赤外線の短波長側 3 μm ~6 μm は両施設で発振できる重複した波長になるので照射実験の追試・検証実験に貴重な波長となっている。

私たちはさまざまな研究分野の光源として優れた特性をもつ IR-FEL が生物の生理作用にどのような影響を齎すか、アメリカザリガニの視覚器官・複眼を標的材料に照射実験を実施している。現在までの知見(新しい発見を含む)は、京都大学エネルギー理工学研究所との共同研究成果としてすでに公表した。

2. ザリガニ複眼への KU-IR-FEL 照射実験

中赤外線が生物にどのような影響をもたらすか。KU-FEL の赤外線をアメリカザリガニの複眼・角膜に照射したところ、電気シグナルの発火を観察した(ZE27-C4)。アメリカザリガニの複眼が中赤外線に反応する現象は新しい発見である。LEBRA-FEL と KU-FEL を共同利用した結果アメリカザリガニは可視光の全波長領域及び近・中赤外線の長波長側まで(~17 μm)応答することを見出した(ZE28-C5)。なお、可視光の照射実験は追試実験である。一方、私たちの予備実験では紫外線(UVA と UVB)にも反応(電気シグナルの発火)することを確認している。アメリカザリガニの複眼が中赤外線に反応する現象は2施設で重複して発振できる波長領域(4, 5 と 6 μm)で検証した(ZE29-C3)。昨年度アメリカザリガニ複眼の中赤外線への反応様式には2つの反応(速い反応と遅い反応と命名する)を発見した(ZE30-C5)。そこで、今年度(ZE31-C9)はKU-FELの中赤外線領域(3~26 μm)の4 μm から 14 μm の照射実験を実施して λ_{max} (アメリカザリガニの複眼は中赤外線のどの波長にもっとも強く反応するか)を実験・解析した(表1参照)。

【結果のまとめ】

今回(ZE31-C9)の照射実験では：

- ① 照射パワーを平均 2 mJ (1.9~2.1 mJ) に設定してアメリカザリガニ複眼へ KU-FEL 中赤外線(6 波長：4, 6, 8, 10, 12, 14 μm)の照射実験を実施した。実験では、各波長の照射実験で5個体~6個体(成体)の左右複眼(従って、1波長に対して10~12例の複眼サンプル)へ照射した。
- ② ザリガニからの反応の評価には電気シグナルの振幅の閾値(-10 mV)を-側へ超える反応を Positive 反応とした。
- ③ 6波長のデータ解析の結果 λ_{max} を特定できなかったものの各波長へのザリガニ複眼の反応は表1にまとめた。また、典型的な Positive 反応と Negative 反応は図1のA及びBにそれぞれ示す。
- ④ KU-FEL 6 μm の照射結果は他の波長の照射結果とは異なる結果となった。この現象は前回の追認となった(ZE29-C3)。この波長の結果が弱い Positive 反応になるのか。理由は未解決である。

表1 中赤外線 (KU-FEL) 照射実験に対するアメリカザリガニ複眼の Positive 反応

中赤外線の波長 (μm)	4	6	8	10	12	14
Positive 反応の比率 (%) 注1	45.5	25.0	36.4	45.5	54.5	54.5
複眼のサンプル数	11	12	11	11	11	11

注1 Positive 反応の例数を複眼のサンプル数で割り算して Positive 反応の比率を算出した。

(V)

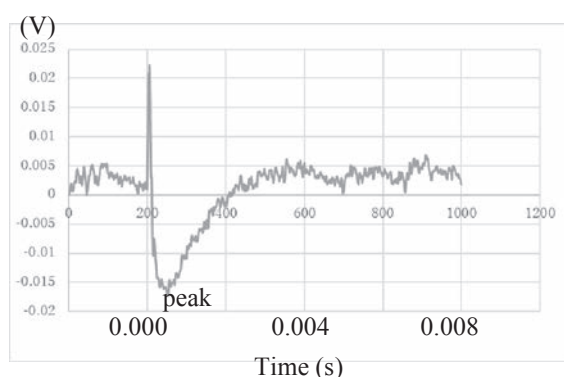


図 1-A Positive 反応の例: 0.017 V

照射条件 : KU-FEL 4 μm , Power: 2.0 mJ,
Sample No. 244 (left compound eye)

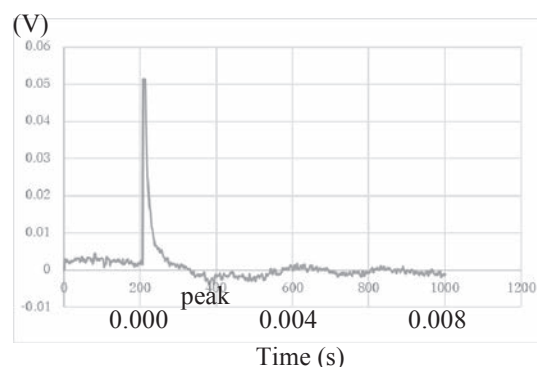


図 1-B Negative 反応の例: 0.003 V

照射条件 : KU-FEL 12 μm , Power: 2.0-2.2 mJ,
Sample No. 249 (left compound eye)

3. 今後の実験計画

表1に依れば中赤外線に反応するアメリカザリガニの複眼の λ_{max} は、中赤外線長波長側に存在すると推測できる。今後、26 μm 付近まで発振可能な KU-FEL を利用して、アメリカザリガニ複眼の λ_{max} を特定したい。また、「速い反応」と「遅い反応」とからなる複雑な反応系の生物学的意義と分子メカニズムなど懸案テーマを解明したい。これらは今後の研究課題である。

[論文発表リスト]

- (1) 宍倉文夫, 全炳俊, 早川建, 小松崎良将, 早川恭史, 境武志, 野上杏子, 高橋由美子, 田中俊成, 紀井俊輝, 大垣英明, “中赤外線 FEL 刺激によるアメリカザリガニ複眼からの電気シグナル”, J. Jpn. Soc. Infrared Science & Technology, Vol.29 (No.1) 51-57, 2019 (発行済)

[口頭発表リスト]

- (1) 宍倉文夫, 早川建, 早川恭史, 小松崎良将, 野上杏子, 境武志, 住友洋介, 高橋由美子, 田中俊成, 全炳俊, 紀井俊輝, 大垣英明 “FEL 中赤外線刺激によるザリガニの網膜電位: 速い反応と遅い反応” (国内) 参加者総数概数 30 名, 2019 年 10 月 19 日, 日本大学量子科学研究所研究報告会, 東京・お茶の水, 日本大学理工学部タワースコラ
- (2) 宍倉文夫, 全炳俊, 早川建, 小松崎良将, 早川恭史, 野上杏子, 境武志, 住友洋介, 高橋由美子, 田中俊成, 紀井俊輝, 大垣英明, “自由電子レーザー (Free-Electron Lasers) の光生物科学への応用とその実験” (招待講演・国内) 参加者総数概数 40 名, FEL-TUS 医工連携シンポジウム「光及びレーザーによるバイオ・医学・工学融合研究の新潮流」, 2019 年 11 月 20 日, 東京・神楽坂, 東京理科大学, 森戸記念会館第2フォーラム
- (3) Fumio Shishikura, Heishun Zen, Yasushi Hayakawa, Toshiteru Kii, Hideaki Ohgaki, “Bio-physical reactions of crayfish's compound eye stimulated by mid-infrared radiation of free-electron lasers”, (国際) 第10回京都大学エネルギー理工学研究所国際シンポジウム, 2019 年 9 月 4 日~9 月 6 日, 京都府宇治市, 京都大学エネルギー理工学研究所, 宇治キャンパス (ポスター)

赤外半導体検出器の飽和現象と光源のパルス構造

池本夕佳¹, 全炳俊²

¹ 高輝度光科学研究センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

1. 概要

中赤外領域の分光測定では、半導体である HgCdTe(MCT)を素子とした検出器(MCT 検出器)が最も一般的に利用される。広帯域をカバーし、高感度かつ応答速度が早いというよい特性を持つ検出器だが、飽和しやすく、線型性が悪いことが難点である。MCT 検出器が飽和した際には、スペクトルの歪みをもたらし、測定に重大な支障を来す。本研究では、光源のパルス構造と強度が MCT 検出器の飽和現象にどのような効果をもたらすか検証を行なった。

2. 実験と考察

中赤外領域の分光で最もよく利用される半導体検出器である MCT (Mercury Cadmium Telluride) 検出器の飽和現象に関する検証を行った。赤外線領域の放射光や自由電子レーザー (FEL) など高輝度・高強度光源に対して MCT 検出器を利用することを想定し、光源の強度に対して、MCT 検出器の飽和がどのように起こるか実験を行った。

図 1 は、FEL を利用して検出器の飽和現象を観測した際の実験配置の模式図をしめした。実験は京都大学の KU—FEL で行った。実験に利用した波長は $11\mu\text{m}$ であった。FEL から放射される赤外光を分光器を通してビームスプリッターで2つに分離した。性能が同じ光起電流型 MCT 検出器を2台用意し、2つに分けた赤外光をそれぞれの検出器で検出した。この際、MCT-2 には強度を十分落とした赤外光を入射し、MCT-1 には様々な強度に調整した赤外光を入射した。出力に影響するパラメータは、MCT 検出器に入射する光の強度と、検出器のプリアンプのゲインである。プリアンプのゲインは、この検出器では、low、mid、high の3段階で可変である。

FEL から放射される赤外光の強度がパルスごとに揺らぐことを利用して、MCT-2 の出力に対する MCT-1 の出力を図 2 にプロットした。曲線 a は、プリアンプのゲインは high とし、検出器 1 に対する入射光強度はおおよそ 0.1mW として測定した。曲線 b は、ゲインを low とし、入射光強度はおおよそ 0.3mW として測定した。

曲線 a は、入射光強度が低い領域では線形に増加しているが、高い領域では出力がおおよそ 1.8V で一定になっている。入射光の強度は一定として、プリアンプのゲインを下げた場合には、出力が一定になる領域が減少し、線形に近づいていく結果を得た。このことから、曲線 a を測定した 0.1mW では検出器の素子は飽和していないことを示しており、曲線 a の状態は、プリアンプが飽和していることが示

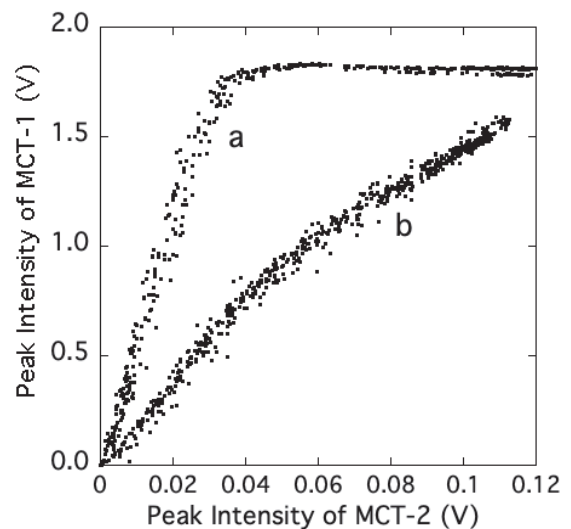
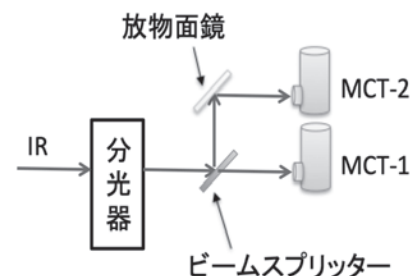


図 2 MCT 検出器の出力のプロット。入射強度が十分弱い場合の出力に対して、様々な条件で測定した MCT 検出器の出力をプロットした。

唆される。一方、曲線 **b** では、入射光強度が低い領域から、徐々に線形から逸脱する傾向を示している。曲線 **b** は、プリアンプのゲインは **low** で最も低く設定しており、この状態でも線形状の応答を示さないことは、0.3mW の入射で検出器の素子が飽和していることを示している。このように、検出器の飽和は、素子とプリアンプ両方の寄与が考えられるが、どちらの飽和が起こっているかによって、検出器の応答が異なることがわかった。

また、SPring-8 の赤外放射光を利用した検証も行なった。本研究では、SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR で検証を行った。装置は、BRUKER 社製のフーリエ変換分光器 VERTEX70 と顕微鏡 HYPERION2000 を利用し、検出器は光電動型の MCT 検出器であった。SPring-8 の蓄積リングの電流値は 100mA で、海外で赤外ビームラインが稼働している施設に比べると低い。しかし、スペクトルは検出器の飽和による影響を受けていることがわかった。検出器の飽和は、スペクトルを測定する際に、ローパスフィルタを光路に入れて測定すると検証できる。ローパスフィルタとしては、 1700cm^{-1} 以下を透過するものを利用した。本来であれば、フィルタの透過率はおおよそ 9 割であり、透過帯域でのスペクトル強度は、フィルタがない場合と比べて 0.9 倍となることが期待される。しかし、SPring-8 の赤外ビームライン BL43IR で検証したところ、強度が逆に 2 倍程度になることが観測された。これは、検出器の飽和が起こっていることを示している。検出器が飽和している状態で、ポリプロピレンの吸収を測定すると、ピーク強度が約 6 割に小さくなったり、スペクトル全体の形状が変形したりする重大な影響がある。SPring-8 は、種々のフィリングパターンがあり、これによってパルス の時間構造が異なる。飽和現象はフィリングパターンに依存することも見出しており、実験を行う際に注意が必要であることがわかった。

[論文発表リスト]

Y. Ikemoto, H. Zen, “Accelerator Based Infrared Sources and Detector Saturation”, submitted to Infrared Physics and Technology.

[口頭発表リスト]

Y. Ikemoto, H. Zen, “Accelerator Based Infrared Sources and Detector Saturation”, 10th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (WIRMS 2019), held in Brazil, 23-27 September 2019.

ヘリオトロンJに於ける磁場対応型プローブによる 周辺計測と高周波加熱の研究 III

上原和也¹, 定本嘉郎², 雨宮宏³, 大島慎介⁴

¹原子力科学研究所, ²上越教育大学, ³理研技術相談機関, ⁴京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

京都大学 のヘリオトロンJは定常運転を目指すヘリカル装置で核融合科学研究所のLHDと共に世界でも有数の実験装置である。最近、ヘリカル装置として低磁場ながら、高密度ガス供給制御によるプラズマ領域の拡大によりNBI/ECH加熱を併用して平均密度 $2.0 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ で、電子温度 1.6 keV 、蓄積エネルギー 6.0 kJ が得られている。このようなプラズマでの周辺プラズマの挙動は重要なプラズマパラメーターである。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、予備的な測定でのデータを解析して、ヘリオトロンJでの周辺イオン温度を評価した。また、多様な磁力線に適応出来るような磁場対応型ダブルプローブ(Field Sensitive Double Probe for Heliotron J, FSDP-HJ)の設計を検討し、制作を行った。

2. ヘリオトロンJでのイオン温度の評価

以前取得した ADP-HJ でのデータを再検討して、イオン温度の評価を行った。イオン温度 T_i は電流比 $I_{\text{long}}/I_{\text{short}}$ の測定値で求まり、ADP-HJ では $L_1/L_2=12/6, a=1.5 \text{ mm}$ で、 $L/a=8, L/a=4$ の場合であるので、測定値は $I_{\text{long}}/I_{\text{short}}=1.01-1.21$ が得られており、 $T_i=120-270 \text{ eV}$ が評価できた。これは SN46971 のプラズマで、プローブ位置はリミターから $z=3 \text{ mm}$ の位置で、磁場は、 $B_t=1.1 \text{ T}$ である。この位置での ADP-HJ で測定された、電子温度 T_e は $T_e=20 \text{ eV}$ 、プラズマ密度 $n_e=3 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ であった。

3. 磁場対応型ダブルプローブの設計

FSDP-HJ は ADP-HJ と同じ様に、2種類の電極を持つダブルプローブである。ヘリオトロンのような複雑な磁力線に対応できるように、プローブ列が磁力線に対して、任意の角度でもイオン温度が測定できるように設計した。FSDP-HJ は球状電極と平面型電極とで構成される、非対称プローブである。電極の材質はモリブデンで、球状電極は直径 $2 \text{ mm}\phi$ 、太さ $1 \text{ mm}\phi$ 、長さ 15 mm のロッドが一体物をなして繋がっている。平板型電極は、材質はモリブデンで、円板の半径は球状電極と同じ $2 \text{ mm}\phi$ 、厚さ $1 \text{ mm}(t_1)$ 、長さ 15 mm のロッドが一体物をなして繋がっている。平板電極面は磁力線方向と 45 度の角度をなす (図 1)。

発表リスト

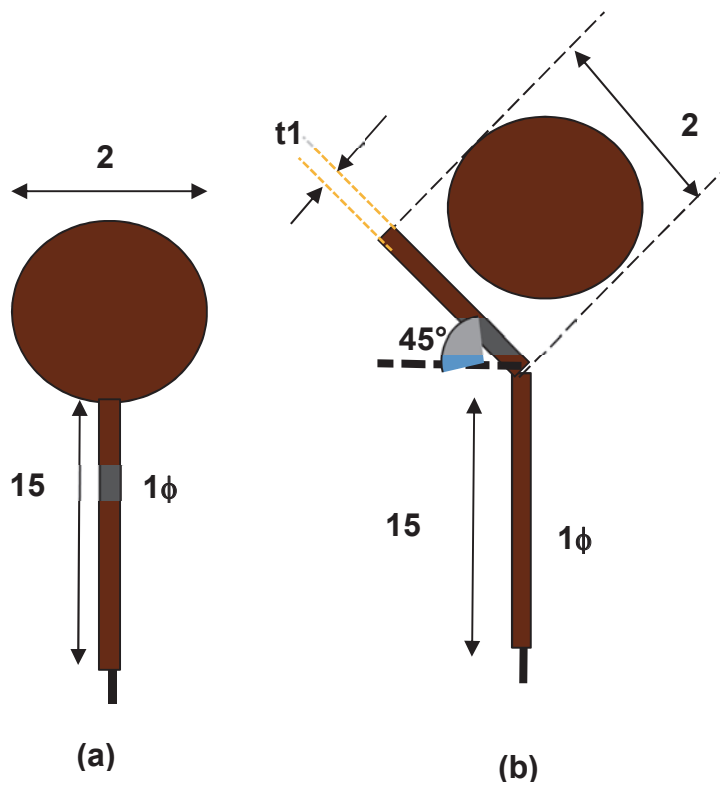


図1 磁場対応型非対称プローブ(FSDP)
(a) 球状電極 (b) 平板電極

1) 上原和也、定本嘉郎、雨宮宏、大島慎介、ヘリオトロンJに於ける磁場対応型プローブによる周辺計測と高周波加熱の研究III, 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30年度) p. 192

2) K. Uehara, Y. Sadamoto, H. Amemiya and S. Ohshima, "Boundary diagnostics using field sensitive double probe in Heliotron J", The 10th Proc. International Symp. Advanced Energy Science, p.249, 2019.

3) H. Amemiya, K. Uehara, S. Ohshima and T. Mizuuchi, "Probe method for measuring the diffusion coefficient in edge plasma" Jpn.J.Appl.Phys.55,038004 (2016)

コヒーレント THz アンジュレータ放射の偏光制御と計測

柏木茂¹, 齊藤寛峻¹, 全炳俊², 入澤明典³

¹ 東北大学電子光物理学研究センター

² 京都大学エネルギー理工学研究所

³ 大阪大学産業科学研究所

1. はじめに

近年、太陽電池のための半導体デバイスの内部評価などにテラヘルツ波が利用されている。こうした太陽電池材料の評価で使用されているテラヘルツ波の偏光は基本的には制御されておらず、反射吸収分光によりその特性が調べられている。本研究で任意の偏光状態のコヒーレントテラヘルツ波源が実現できれば、円二色性など偏光特性を活かした材料評価システムを確立することができ、太陽電池材料などの研究開発のスピードを飛躍的に向上させられる可能性を秘めている。

本研究では、アンジュレータ放射の共鳴波長よりも時間幅の短い電子ビームを使い発生したテラヘルツ領域のコヒーレントアンジュレータ放射 (CUR) を用いた、偏光制御に関する基礎研究を行った。可視光および赤外レーザーの場合は、 $1/2$ 波長板や $1/4$ 波長板などの光学素子を使用可能であるため、偏光操作を比較的容易に実現することができる。一方、テラヘルツ領域においては、広い波長範囲で使用可能な汎用の $1/4$ 波長板が存在しないために、直線偏光から円偏光への変換やまたその逆の円偏光から直線偏光への変換を行うことが困難である。本研究で開発を進めたマーチンパレット型干渉計を使った偏光制御方法は、アンジュレータ放射の可干渉性を利用した手法であり、原理的に偏光を操作する光の波長に制限は無いため、固体レーザーや自由電子レーザー (FEL) などへの応用も可能である。

2019 年度に KU-FEL 施設で実施したビーム実験では、偏光測定にフレネルロム $1/4$ 波長板を使い左右円偏光の識別を行った。

2. コヒーレントアンジュレータ放射の偏光操作

加速器駆動のテラヘルツ光源の一つである CUR の光位相を制御することによって、偏光操作を実現する。その原理は、一台のアンジュレータからの CUR をワイヤーグリッド偏光子により電場振動方向が 90° 異なる放射へと 2 分割する。分割された 2 光束はそれぞれ Roof-top ミラーで反射されると同時に直線偏光の電場振動方向が 90 度回転する。一方の Roof-top ミラーを可動ステージに搭載し、2 光束の相対位相を変化・調整させ、再び合成することにより偏光制御を実現する。この制御方法の特徴として、ミラーや偏光子などによる光の損失が殆どなく光輸送効率が高いこと、可動ステージを光の $1/4$ 波長移動させるだけで左右円偏光の反転が実現できることが挙げられる。

3. ビーム実験

京都大学エネルギー理工学研究所 KU-FEL 施設の THz-CUR 光源[1]を利用して、CUR 偏光制御実験と偏光測定を実施した。エネルギーが約 4.6MeV の電子ビームを 10 周期の平面型アンジュレータに入射し、コヒーレントアンジュレータ放射を発生させ、偏光を制御し、その偏光特性を測定した。CUR の波長は約 1.8mm (約 0.17THz) であった。図 1 に実験セットアップを示す。また、今回の偏光測

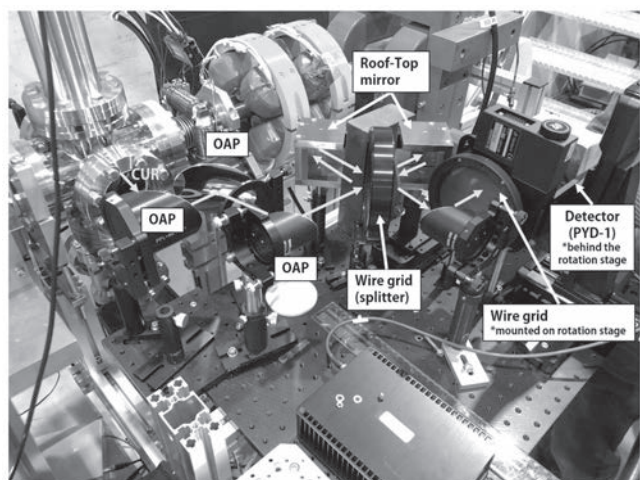


図 1: マーチンパレット型偏光制御システム実験セットアップ

定の概略図を図2に示す。最初に、偏光子（ワイヤーグリッド）のみを使い 5° ステップで 350° 回転させ焦電検出器でその透過パワーを測定した（図3（上））。このとき2光束の相対位相を干渉計のステージ位置を変え、水平・垂直直線偏光、左右円偏光が生成されるように調整した。また、回転させた偏光子が 0° の時に水平直線偏光が検出されるようになっている。図3上の極グラフでは、円偏光が主となるC1およびC2のとき、検出される信号強度はほぼ一定になり円環状のプロット（青色）となった。それに対して、L1およびL2ではそれぞれ水平偏光、垂直偏光が作り出されている。しかし、偏光子だけでは左右円偏光の電場回転方向の区別がつかないため、フレネルロム波長板を図2と同じように偏光子の上流側に設置し、同様の測定を行った（図3（下））。測定結果より、 $1/4$ 波長板を使うことによって偏光子だけでは区別のできなかった左右円偏光（図3（上）のC1, C2）が、図3（下）では $\pm 45^\circ$ 直線偏光へと変換されていることが分かる。また、図3（下）のL1とL2の測定結果から、フレネルロム波長板は光学軸方向とその 90° 方向では透過率が約30%異なることが判明した。ストークスパラメータから偏光度を導出する際には十分注意する必要がある。今回の測定結果から、 $1/4$ 波長（ $\pm 225\mu\text{m}$ ）だけ干渉計内の可動ステージを移動させることで、左右円偏光の反転操作が実現できていることを確認することができた。

4. まとめと課題

加速器ベースの CUR テラヘルツ源とマーチンパプレート型偏光制御システムを使い、任意の偏光状態を生成できる偏光可変光源を開発することに成功した。本方式は高速円偏光スイッチングも可能であるため、テラヘルツ帯の円二色性分光の光源として有用である。今後、偏光可変光源としてよりシステムの完成度を高めるためには、高速かつ高精度な偏光度測定システムが必要である。

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

5. 発表リスト

[論文発表リスト]

S. Kashiwagi et al., "POLARIZATION CONTROL OF COHERENT THZ UNDULATOR RADIATION", Proc. of the 16th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, pp747-750, 2019.

S. Kashiwagi et al., "Demonstration of Variable Polarized Coherent Terahertz Source", Submitted for publication (Infrared Physics & Technology)

[口頭発表リスト]

柏木茂, "テラヘルツコヒーレントアンジュレータ放射の偏光制御に関する研究", 日本物理学会第74回年次大会, 2019年3月17日, 九州大学(伊都キャンパス) 17aG107-2

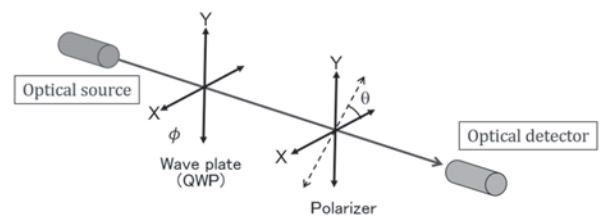


図2: 偏光度測定概略図

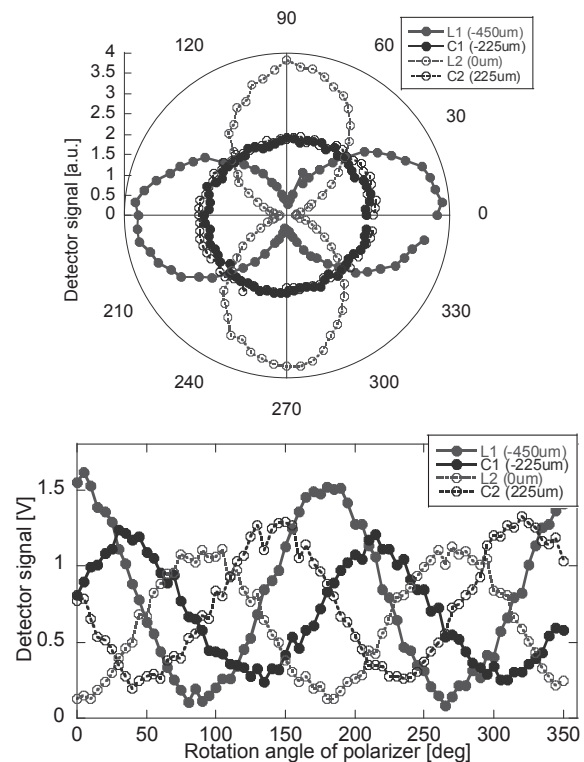


図3: 偏光測定結果。(上)偏光子のみ、(下)偏光子とフレネルロム波長板を用いて測定。

巻貝類（腹足綱, *Gastropoda*）の貝殻形成促進による大気中の炭酸ガス固定増進

河野哲朗¹, 寒河江登志朗¹, 岡田裕之¹, 境武志², 住友洋介², 早川建², 早川恭史²,

全炳俊³, 紀井俊輝³, 大垣英明³

¹ 日本大学松戸歯学部

² 日本大学量子科学研究所

³ 京都大学エネルギー理工学研究所

1. はじめに

本研究では、大気中の二酸化炭素を固定化させるために、炭酸塩殻を有する生物（二枚貝類、腕足類、サンゴ、有孔虫など）の殻形成能を促進させる光反応を見出す狙いがある。日本大学電子線利用研究施設（Laboratory for Electron Beam Research and Application: LEBRA）では、高調波への波長変換を含め、波長 400 nm～6 μ m（波長可変）までの自由電子レーザー（FEL）を供給している。

一方、京都大学エネルギー理工学研究所（KU）では、波長 3.4 μ m～24 μ m（波長可変）までの FEL を発振している。両 FEL 施設を共同利用することにより、中赤外線領域（3 μ m～30 μ m）の主要な波長の照射実験に対応できる。

短波長側の中赤外線領域は両 FEL 施設の重複波長になるので、実験の追試ならび検証に貴重な波長になる。そこで、我々は中赤外線領域の FEL が生物の生理作用にどのような影響をもたらすか、両施設の FEL を照射することで炭酸ガス固定の増進を指標に光生物反応を研究することにした。

これまで我々は、炭酸塩の貝殻を持ち、生息状況の激変にも耐えうる高い生活力を飼育に利用する予定で、巻貝類の生育環境と生育期間などを文献的に調査した。その結果、ここで目的とする光刺激に対する炭酸塩沈着の効果について、短期間で統計処理による有意な差を導き出すには、成長の早いヒメタニシを用いることが有効であると判明した。予備実験としてヒメタニシを市販の水槽（約 60×30×40 cm）2 つに 10 匹ずつ入れて、1 つの水槽は屋外の日当たりのよい場所に設置し、もうひとつは同所で黒いビニール袋で覆った。しかし目視できる大きな差異は生じなかった。

そこで実験計画を再考し、今回、我々は実験対象生物に貝類より原始的な生物で、培養実験が容易かつ石灰化能を有する *Corynebacterium matruchotti* (*C.m.*, ATCC : 14266) を選択した。*C.m.* が作り出す石灰化物は炭酸塩結晶を成分とするとの報告がある。今回、京都大学 KU-FEL, 日本大学 LEBRA-FEL を用いて菌の石灰化に影響する波長および出力の選定を行った結果の一部を報告する。

2. 方法

Corynebacterium matruchotti (*C.m.*, ATCC : 14266) は Brain Haert Infusion (BHI) +0.5 %Yeast 液体培地にて培養したものを BHI+0.5 %Yeast 寒天培地 (plate) 上に播種したものを用意した。plate は FEL 照射直前まで冷温下にて保存し成長を抑制した。実験群は LEBRA-FEL を波長 3 μ m および 5 μ m で 1plate あたり 15～480sec, KU-FEL は波長 9.5 μ m, 8 μ m, 7 μ m, 6.3 μ m で 1plate あたり 1～20 分間照射した。いずれもエネルギー密度は 1～2 μ J/cm² の範囲で行った。対照群は同じ環境下で FEL が照射されない箇所に同じ時間、静置した。照射後、実験群および対照群の Plate はインキュベーションチャンバー（37 $^{\circ}$ C, 5 % CO₂）内にてコロニー形成が確認できるまで培養を行った。コロニー形成を確認後、コロニーを採取しフリーズドライ化した。フリーズドライ化した菌体は、

微小部フーリエ変換赤外分光光度計（micro-FTIR）および微小部エックス線回析装置（PSPC-micro-XRD）にて *C.m* の菌体を測定した。

なお、本研究で使用した菌は国立感染症研究所病原体等安全管理規定において BSL1 であり、日本大学松戸歯学部バイオセイフティー委員会に届出済みである。

3. 結果

今回の結果から、主に LEBRA-FEL の波長 3 μm の FEL 照射した際に、FTIR, XRD 共に変化を確認することができた。ここでは FTIR の結果を示す（図 1）。両者の解析より *C.m* が石灰化をする際に、自身の有機質に変化を及ぼしていることが示唆された。バンドとピークにはなお詳細な解析が必要な変動がみられており、今後さらにデータを追加検索する予定である。KU-FEL での結果は現在、解析を行っているところであり、追って報告を行う。今後、レーザー照射による菌の石灰化能の増加を京大 KU-FEL と日大 LEBRA-FEL の両者の波長から石灰化能を向上させる波長のさらなる探索を行う予定である。

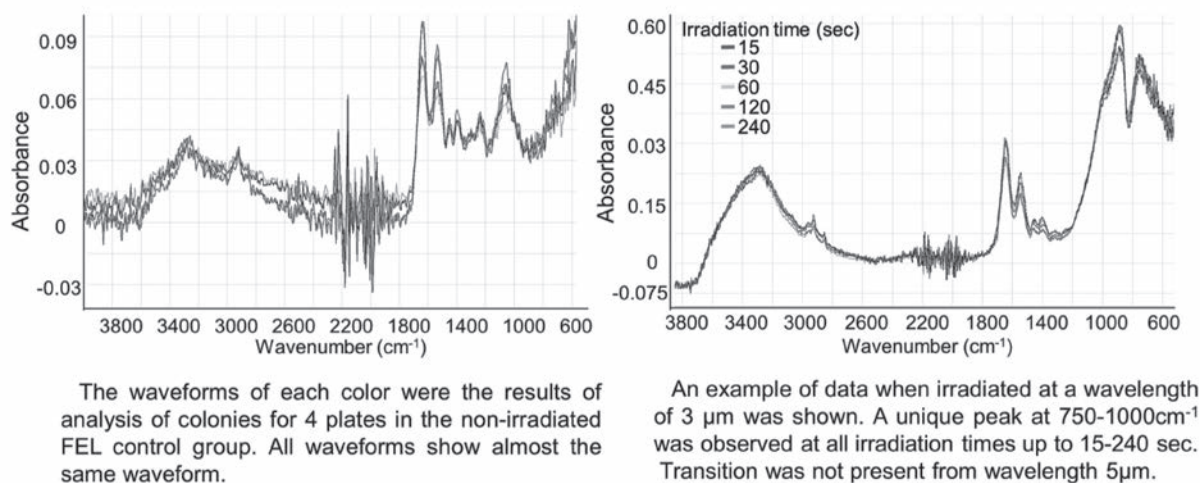


図 1 micro-FTIR の結果（右：対照群，左：実験群）

4. 参考文献

- Stair R, Coblenz WW (1935) Infrared absorption spectra of plant and animal tissue and of various other substances. J Res Nat Bur Stand 15: 295–316
- Landa AS, van der Mei HC, Busscher HJ (1997) Detachment of linking film bacteria from enamel surfaces by oral rinses and penetration of sodium lauryl sulphate through an artificial oral biofilm. Adv Dent Res 11: 528–538
- Perry SF (1998) Freeze-drying and cryopreservation of bacteria. Mol Biotechnol 9: 59–64

5. 「論文発表リスト」および「口頭発表リスト」について

[口頭発表リスト]

- T. Kono, T. Sakae, H. Okada, Y. Hayakawa, T. Sakai, H. Zen, T. Kii, H. Ohgaki., Enhancement of carbon dioxide gas fixation in the atmosphere by promoting shell formation of snails (gastropoda), 京都大学 第 10 回エネルギー理工学研究所国際シンポジウム 2019 年 9 月 4-6 日, 京都府宇治市 (ポスター)
- T. Kono, K. Hayakawa, Y. Takahashi, T. Sakai, A. Watanabe, M. Toda, R. Tamamura, Y. Hayakawa, T. Sakai, H. Okada., Laser irradiation reaction of calculus forming bacteria, 第 28 回硬組織再生生物学会学術大会・総会 2019 年 8 月 24-25 日, 北海道札幌市 (ポスター)

Late blooming phase の自由エネルギーの導出

松川義孝¹, 山口正剛², 牟田浩明³, 小林能直⁴, 本間佳哉⁵, 藪内聖皓⁶, 森下和功⁶, 木村晃彦⁶

¹ 熊本大学大学院先端科学研究部 物質材料生命工学研究部門

² 原子力研究開発機構システム計算科学センター

³ 大阪大学大学院工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 環境エネルギー材料工学領域

⁴ 東京工業大学 科学技術創生研究院先導原子力研究所

⁵ 東北大学金属材料研究所 アクチノイド物質科学研究部門

⁶ 京都大学エネルギー理工学研究所 エネルギー基盤材料研究分野

1. 背景

軽水炉の炉心を収納する圧力容器は、重量にして 900 トン（スペースシャトル 11 機分）の巨大構造物であり、交換することが実質的に不可能である。これは即ち、プラント全体の寿命が圧力容器の材料寿命で決まることを意味する。圧力容器の経年劣化（照射脆化）の主な原因は、いわゆる照射損傷ではなく、照射によって不純物や合金元素の拡散が促され、それらが析出することである。運転開始直後の数年間は不純物（Cu）が主に析出するが、設計時に想定した耐用年数の末期（～40 年）には合金元素（Ni、Mn、Si）が主に析出する。Ni-Mn-Si 析出物に関しては、幾つか異なる組成のものが報告されているが、便宜上それらは一括して Late Blooming Phase（LB 相、遅咲き相）と呼ばれている。LB 相が発見されたのは 1990 年代であるが、サイズが微細（2 nm 程度）であるため解析が難航しており、結晶構造や組成の情報は未だ断片的にしか得られていない。2015 年頃から、LB 相は金属間化合物 G 相（化学量論組成は $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ ）であると結論づける報告が散見されるようになった。LB 相の全てが G 相に該当するのかは依然不明である。但し、状態図（図 1）には Ni-Mn-Si 三元系化合物が G 相を含めて 10 種類存在するため、LB 相が金属間化合物である可能性は高いと予想される。原子力規制庁は、圧力容器の余寿命を評価するにあたって、民間の規格である日本電気協会 JEAC4201-2007（2013 年追補版）に記載された脆化予測式を引用しているが、この予測式で考慮されている析出元素は Cu と Ni のみである。三元系金属間化合物の析出は、Mn と Si も考慮しないと再現できない。

本研究の目的は、Ni-Mn-Si 三元系金属間化合物の単相インゴットを作成し、その自由エネルギーを実験で導出することである。自由エネルギーは析出核形成の駆動力を決定するパラメータであり、その定量精度は析出量・析出速度の予測精度に大きく影響する。既存の状態図計算ソフトには、各化合物の自由エネルギーのデータがライブラリとして備わっているが、本実験に先立って行った予備実験では、データベースの数値が必ずしも正確ではない可能性が示唆された。アーク溶解によって作成した G 相の単相インゴットの融点を測定した結果、計算状態図の融点は実際より 700 K も高いことが明らかとなった。データベースの自由エネルギーは、熱平衡状態にある多相インゴットに含まれる各相の体積比から間接的に導出した値である。本研究では、単相インゴットを作成し、それを用いて自由エネルギーを直接導出することを試みる。G 相については第一原理計算で自由エネルギーを求めた先行研究があるが、実物を用いた研究はこれが初の試みである。その他の化合物については、計算も皆無である。本研究で得られる実験データはゴールドスタンダードとして、国内だけでなく、海外の脆化寿命予

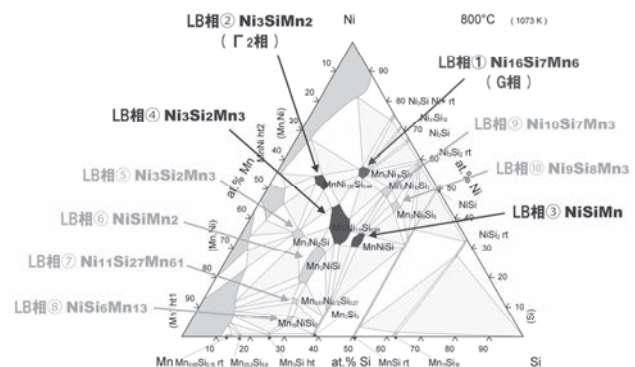


図 1 Ni-Mn-Si 三元系状態図

測式にも反映されることになるだろう。また、先行研究における計算機シミュレーションでは、G 相を非磁性と仮定した計算が多いが、Mn を含む合金は磁性を有する 경우가往々にしてある。本実験データは第一原理計算の精度を検証するためのガイドラインとしても有用である。

2. 実験方法

単相インゴットは地金をアーク溶解することによって作成した。使用した地金の純度はニッケルが 4N、マンガンが 5N、シリコンが 11N である。単相か否かの判定は、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による組織観察 (元素マッピング) と XRD (X-ray Powder Diffraction) による結晶構造解析の両面から行った。インゴットの融点の測定には TG-DTA (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis) を使用した。自由エネルギーを導出する実験は、エントロピーを導出する実験と、標準生成エンタルピーを導出する実験の 2 つで構成される。前者は比熱の温度依存性を調査し、それを積分すればよい。比熱の測定には PPMS (Quantum Design Physical Properties Measurement System®, 室温以下) と DSC (Differential Scanning Calorimetry, 室温～融点) を使用した。

3. 実験結果

単相インゴットを作成する試みは、G 相以外の 9 種類中 3 種について行った (図 1 において青でマーキングした 3 種)。アーク溶解したままの状態ではいずれも単相ではなかったが、1,273 K で 24 時間均一化熱処理を施した結果、NiMnSi だけが単相化した。結晶構造は oP12 であり、融点は 1,302 K であることが明らかとなった。これは LB 相として報告例がある組成比の一つである。

G 相の単相インゴットに関して、4 K から融点までの温度範囲で比熱の測定を行った (図 2)。~200 K において、磁気変態に由来する比熱の跳びが観測された。エンタルピーの測定に関しては、融点が ~1,000 K 以下であれば断熱型比熱測定装置を用いて融解熱を直接測定することが可能だが、G 相の融点はそれより高い (1,473 K) ことが判明したため、化学平衡法や起電力法など、複数の測定方法を試みた。本年度は G 相のインゴットを用いて測定条件の最適化を行った。本格的なデータ収集は次年度に行う予定である。

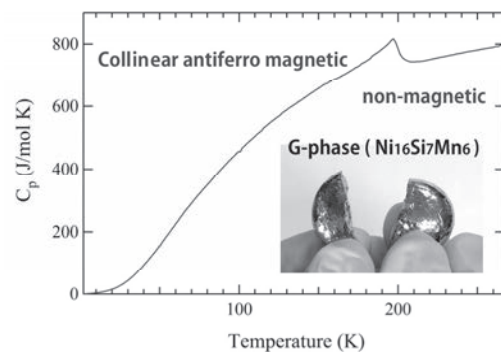


図2 PPMS による G 相の比熱測定結果。

4. 本年度 発表リスト

[学会発表リスト]

1) 松川義孝、“原子炉の寿命と金属材料学・転位論”、日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第 69 回 材質制御研究会—金属材料の高機能化技術とその応用—、2019.12.26 広島 (招待講演)

[その他]

1) [Book chapter] Y. Matsukawa, Crystallography of precipitates in metals and alloys: (1) Analysis of crystallography. in: M. Ali (Eds), Crystallography, IntechOpen, published online in 2019. DOI: 10.5772/intechopen.82693.

2) [Book chapter] Y. Matsukawa, Crystallography of precipitates in metals and alloys: (2) Impact of crystallography on precipitation hardening. in: M. Ali (Eds), Crystallography, IntechOpen, published online in 2019. DOI: 10.5772/intechopen.84273.

TEM-STEM Characterization of Oxide Nanoparticles in ODS Steels for Advanced Electric Power Plants

DOU Peng¹, YABUUCHI Kiyohiro², KIMURA Akihiko^{1,2}

¹ School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, China

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Introduction

The overall macroscopic behavior of oxide dispersion strengthened (ODS) alloys, including strength, creep resistance, irradiation tolerance and capability for managing helium etc., can be strongly influenced by the morphology and the crystal and metal/oxide interface structures of nanoparticles because oxides pin dislocations, help to self-heal vacancy and self-interstitial damage and trap otherwise highly damaging helium in harmless nanometer-scale interface bubbles.

In order to optimize the alloy design of ODS steels, in the present research, the effect of the minor addition of reactive elements on the phase, morphology and metal/oxide interface of the nanoparticles in ODS steels will be investigated by using TEM and STEM.

The results will contribute to the development of the precipitation crystallography and solid-state phase transition crystallography of ODS alloys. The knowledge of the phase of the nanoparticles and the corresponding proportions of various types of oxides, the insights of the shape, spatial and size distributions of the oxide nanoparticles in ODS steels and, especially, the interface structure information concerning the coherency of the nanoparticles and their crystallographic orientation correlations with the bcc steel matrix, are crucial to the understanding of the mechanical properties, irradiation resistance, helium management capability and thermal stability of ODS steels, to the understanding and optimization of the chemical and physical processes taking place during the various fabrication steps of ODS steels, and to improving ODS steels by means of targeted nanometer-scale structural tailoring. Research and development of ODS steels are very important for the construction of future energy systems including generation IV nuclear fission and fusion reactors. As well known that nuclear energy is green and zero emission energy. The collaborative research will toward efficient and safe utilization of nuclear energy.

2. Experimental

FeCrAl-ODS ferritic steels were synthesized by mechanical alloying of the alloy powders with 0.35 wt.% Y₂O₃ powders in an argon gas atmosphere using a high-performance attrition type ball mill, followed by degassing at 673 K in 0.1 Pa vacuum for 3 h and hot extrusion at 1423 K. After hot extrusion, a homogenization heat treatment was performed at 1323 K for 1 h followed by air cooling. Disc type samples of 3 mm diameter were punched from the sheets parallel and perpendicular to the extrusion axis, and then mechanically thinned to ~100 μm. Specimens for HRTEM characterization were finally thinned using a twin jet electro-polishing method with a solution composed of HClO₄ and CH₃COOH (1:19) at 293 K in a TENUPO device.

The crystal and metal/oxide interface structures of the particles were analyzed by HRTEM using a JEM 2200FS Schottky emission TEM/STEM instrument (accelerating voltage of 200 kV and ultimate lattice resolution of 0.1 nm) with a double tilt specimen holder. HRTEM images of the oxide particles were mainly taken in very thin regions (with thickness generally less than 15 nm) near the TEM sample edge, and then evaluated by means of fast Fourier transformation (FFT). To determine the orientation relationships, the specimen was tilted to the specific orientation where the zone axes from both the oxide and the bcc steel matrix were superimposed. At least two examples of each specific orientation relationship were used to confirm its occurrence.

The δ at the facets of the particles was analyzed in terms of the matching between the correlated planes of the oxides and the bcc steel matrix. The distance between the atomic planes of the oxide particle and the surrounding bcc steel matrix, was measured directly in the HRTEM lattice images. In this work, the spacing of crystal lattice fringes of the bcc steel (Fe–Cr) matrix with the space group of Im-3m and $a = b = c = 2.876 \text{ \AA}$ [61] has been used as calibration for the lattice parameters of the oxide particles. Therefore, the accuracy of the measurement results of the spacing of crystal lattice fringes of the oxides is high enough for phase identification.

3. Results

Although Al addition is very effective to improve corrosion resistance of ODS ferritic steels, most serious problem of Al addition is reduction of strength. Tensile test results showed the Al addition to 19Cr-4Al-ODS steel significantly reduced the tensile strength, although the tensile strength of 19Cr-4Al-ODS steel is still much higher than ordinary ferritic/martensitic steel. A dispersion of yttria (Y_2O_3) particles increased the strength of ferritic steels. The hardening mechanism in the ODS steels is interpreted in terms of dispersion barrier model against moving dislocations, in which the number density and size of the particles are the factor controlling the strengthening. In order to investigate the mechanism of this softening by Al addition, TEM observations were performed and revealed that the structure and dispersion morphology of the oxide particles were different between the steel with and without Al addition. In the Al added steel, the average diameter of the oxide particles is 6.7 nm but less than 3 nm in the steel without Al addition. The number density of the oxide particles was reduced by almost one order of magnitude by the Al addition (from $1.4 \times 10^{-23}/m^2$ to $1.6 \times 10^{-22}/m^2$). The structure of the oxide particle is also changed by the Al addition. The fine oxide particles in the steel without Al addition are mainly Y_2TiO_5 and partially $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore, while those in the steel with Al addition are mostly rather larger YAT and YAH (Fig. 1).

Since the distribution morphologies of oxide particles control the strength of the ODS steel, the addition of Al, which remarkably changes the oxide particles dispersion morphologies, changes the strength of ODS steel. As shown in the previous chapter, corrosion resistance was considerably improved by Al addition that is due to formation of alumina layer on the specimen surface. Therefore, it can be said that the most critical issue of Al added and corrosion resistant ODS steel is improvement of high temperature strength by alternation of oxide particle morphology.

4. Summary

Super ODS steels research and development have been carried out to fabricate fuel cladding for highly efficient next generation nuclear systems. Alloy design study suggests that 14-16Cr plus 4Al is necessary to keep corrosion resistance in SCPW together with suppressing a severe aging embrittlement. It is shown that the addition of Al remarkably decreases the tensile strength because of the change in oxide particles dispersion morphology, although the addition of Al is very effective to increase corrosion resistance of 16Cr-ODS steels in SCPW and in LBE. However, an effort was made to reduce and increase the size and the number density of the nano-scaled oxide particles, respectively, which was realized by a small addition of Zr or Hf. The positive effects of Zr or Hf addition is superior to the negative effects of Al addition on high-temperature strength.

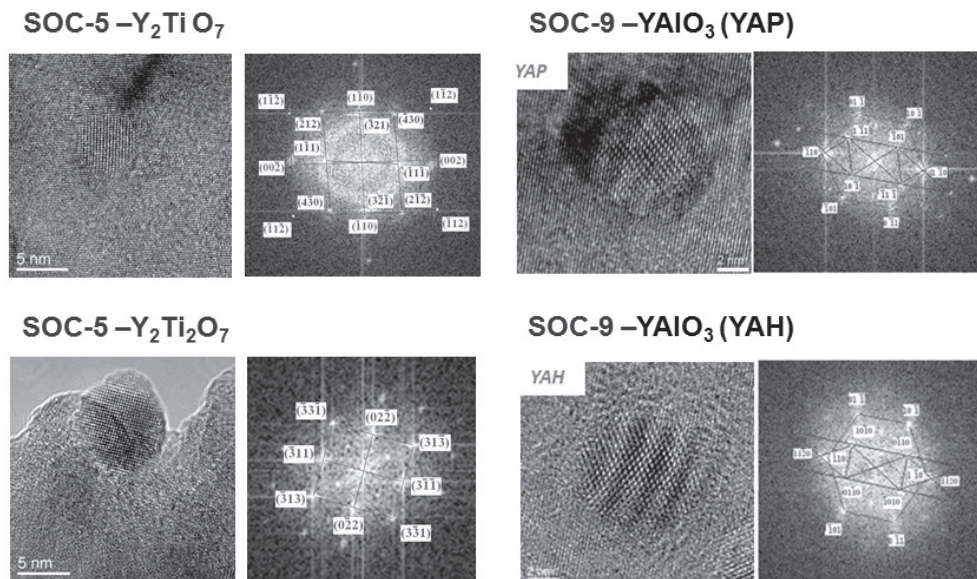


Figure 1. High-resolution TEM microstructures and diffraction patterns of 16Cr-ODS steel (SOC-5) and 16Cr-4Al-ODS steel (SOC-9).

The ion irradiation damage of 3C-SiC

Bingsheng Li¹, Kiyohiro Yabuuchi²

¹ State Key Laboratory for Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, China

² Institute of Advanced Energy, Kyoto University

1. Main text

The effect of the high-temperature irradiation on microstructural evolution of 3C-SiC was investigated by the combination of Raman spectroscopy, conventional transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). 3C-SiC wafers were irradiated with 130 keV He⁺ ions to fluences of 2×10^{16} He⁺/cm², 4×10^{16} He⁺/cm² and 2×10^{17} He⁺/cm² at 1000°C. He bubbles, dislocation loops, and their interaction with the stacking faults were focused on and characterized by TEM. He bubbles preferentially nucleate and grow on stacking faults. In addition, stacking faults can effectively trap irradiation-induced lattice defects to enhance the recovery of lattice defects. The type of irradiation-induced lattice defects and elemental distribution were also investigated. The research results are valuable for the 3C-SiC used in the advanced nuclear energy systems.

The experimental material for this work was a single crystal 3C-SiC film provided by MTI corporation. The used 3C-SiC crystal with surface orientation (002) was grown using the chemical vapor deposition (CVD) process on a Si substrate. The thickness of the SiC epitaxial layer was 1.25 μm. Due to the large lattice mismatch (4.359 Å for 3C-SiC and 5.430 Å for Si at RT) and different thermal expansion coefficients between Si and SiC, long stacking faults were formed on the {111} plane. He ion beam irradiation was performed at 320 kV Multi-disciplinary Research Platform for Highly Charged Ions of the Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences. 3C-SiC wafers were irradiated with 130 keV He⁺ ions to fluences of 2×10^{16} He⁺/cm², 4×10^{16} He⁺/cm² and 2×10^{17} He⁺/cm² at 1000°C. The current density was approximately 0.97 μA/cm². In order to provide uniform fluence across the sample surface, He-beam was scanned horizontally and vertically for lateral homogeneity by means of electric scanning. According to the Monta-Carlo code Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM-2008) quick cascade simulations using displacement threshold energies of 20 eV for C sublattice and 35 eV for Si sublattices, the peak values of displacement per atom (dpa) and He concentration in 130 keV He⁺ ion irradiation to a fluence of 2×10^{17} He⁺/cm² were approximately 5.8 dpa and 14 at.%, respectively.

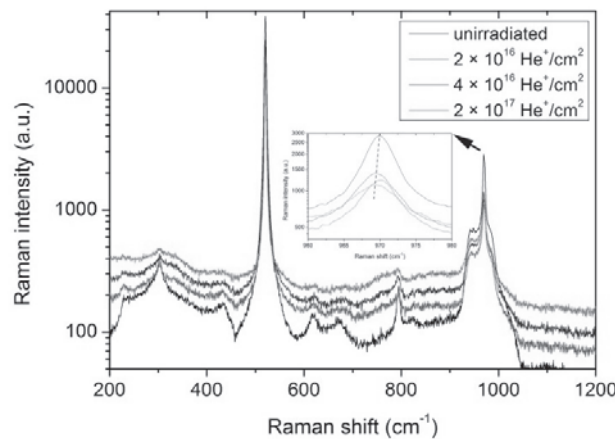


Figure 1. Raman scattering spectra of 3C-SiC before and after irradiated with 130 keV He⁺ ions to fluences of 2×10^{16} He⁺/cm², 4×10^{16} He⁺/cm² and 2×10^{17} He⁺/cm² at 1000°C. The inset depicts magnified portion of the spectrum around the 3C-SiC LO peak.

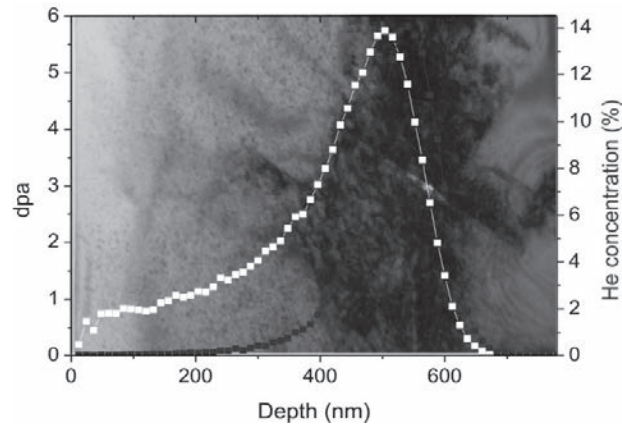


Figure 2. XTEM bright field micrograph of 3C-SiC irradiated with 130 keV He^+ ions to a fluence of $2 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ at 1000°C , superposed the distribution of damage and helium deposition of the He irradiated 3C-SiC simulated by SRIM-2008.

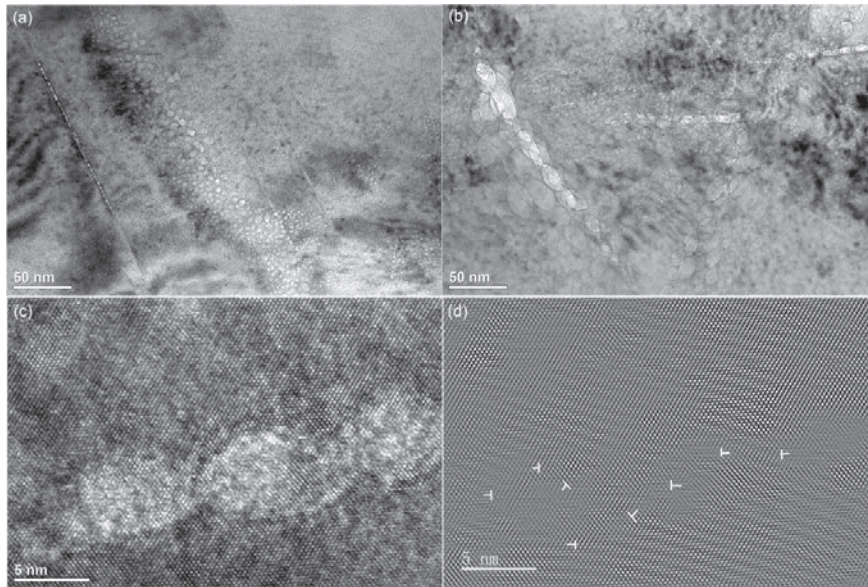


Figure 3. XTEM bright-field micrographs of 3C-SiC irradiated with 130 keV He^+ ions to fluences of (a) $4 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ and (b) $2 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ at 1000°C , showing bubbles under under-focused condition with $\Delta f = -512 \text{ nm}$, (c) HRTEM micrograph of the bubble link shown in (b), (d) IFFT of HRTEM micrograph showing many interstitial-type dislocation loops formed in the periphery of the observed bubble link.

[List of papers]

Bingsheng Li, Huiping Liu, Tielong Shen, Lijun Xu, Jie Wang, Fuqiang Zhao, Dingping Peng, Junhan Li, Yanbin Sheng, Anli Xiong, Irradiation-induced microstructure damage in He irradiated 3C-SiC at 1000°C , Journal of the European Ceramic Society (in Press)

＜開催概要＞ 生体機能化学国際シンポジウム： 生体エネルギーシステムの理解と応用に向けて (ゼロエミッションエネルギー研究会)

坂口 怜子¹，森井 孝²

¹ 京都大学高等研究院 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

本シンポジウム：The International Symposium of Biofunctional Chemistry は、国内外からバイオエネルギー・酵素学・生体工学などの幅広い分野から研究者らを招き、生物が構築している効率の良いエネルギー産生・利用・回収システムの解明と応用利用を目指す研究者同士の情報交換と交流促進・ネットワーク構築を目的に開催した。

第1回目は2019年4月6日に京都大学宇治キャンパスのおうばくプラザで開催した。10名の招待講演者らの講演は、生体高分子の工学応用や人工酵素の設計、生体内の事象の可視化技術など多岐に渡り、エネルギー理工学研究所・エネルギー科学研究科に所属する学生や外国人研究者も含む40名程度が積極的な討論を行った。午後から半日のプログラムであったが、当初の予定を1時間近く延長して充実した議論をすることができた。



図1 第1回研究会の参加者

＜The 1st International Symposium of Biofunctional Chemistry：演者一覧＞

Professor Takashi Morii (Kyoto University)

Dr Yasunori Aizawa (Tokyo Institute of Technology)

Dr Masaru Ueno (Hiroshima University)

Dr Masaki Hagihara (Hirosaki University)

Dr Shinichi Sato (Kyoto University)

Professor Kazuki Tainaka (Niigata University)

Dr Nobutaka Fujieda (Osaka Prefectural University)

Dr Reiko Sakaguchi (Kyoto University)

Dr Masatora Fukuda (Fukuoka University)

Dr Mamoru Sawada (Mitsuboshi Belting Ltd)

第2回目は2019年11月11日に京都大学エネルギー理工学研究所の会議室で行った。第1回には都合が付かなかった Thomas Jefferson University の Prof. Ya-Ming Hou と Prof. Howard Gamper に招待講演を依頼した。他に学内から3名の発表があり、外国人研究者や学内外の参加者総勢30名程度がディスカッションを行った。異なる分野の研究者からの助言を得ることができ、共同研究のアイデアや意見を交わす機会となった。

<The 2nd International Symposium of Biofunctional Chemistry：演者一覧>

Professor Ya-Ming Hou (Thomas Jefferson University)

"tRNA Methylation: A Global Determinant of Bacterial Multi-Drug Resistance"

Dr Howard Gamper (Thomas Jefferson University)

"Insight into genome recoding from the mechanism of a classic +1-frameshifting tRNA"

Dr Eiji Nakata (Kyoto University)

Dr Shun Nakano (Kyoto University)

Dr Reiko Sakaguchi (Kyoto University)



図2 第2回研究会の参加者

本シンポジウムは、関連分野の研究者を招いてゼロエミッションエネルギー拠点で実施することで、本拠点の事業を知らなかった研究者に対しての拠点の知名度向上への貢献と、将来的な共同研究・共同利用のきっかけを作ることができたと考えている。さらに、エネルギー理工学研究所の学生たちの参加を促したことで、次世代のゼロエミッションエネルギー研究者の為のグローバルなネットワーク構築にも資する研究集会となった。本拠点で開催し、国内外から研究者たちに来てもらうことによって、他のゼロエミッションエネルギー研究（核融合エネルギー・エネルギー材料など）についても関心を持ってもらうことができたことから、本研究集会は、本拠点で実施したことで最大の人的・知的交流の効果が得られたと確信している。

最後に、本研究会の開催にあたり、ゼロエミッションエネルギー研究拠点からの支援と、事務手続きや招待演者の対応などにおいて終始献身的にサポートして下さった共同利用・共同研究推進室の皆様、ならびに会場設営や運営に協力して下さいました森井研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

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
2019年度 共同利用・共同研究
【活動実績】**

2019年3月

3月20日 第10回国際シンポジウムに係る合同委員会
場所： 京都大学エネルギー理工学研究所 本館会議室（N-571E）

2019年4月

4月3日 技術講習会「遺伝子組換えタンパク質のダウンストリームに関する
実験セミナー」
場所： 京都大学宇治キャンパス 原研究室（N1-203E）
（参加者数：3名）

4月6日 生物機能化学国際シンポジウム 開催（研究集会 ZE31D-1）
場所： 京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ セミナー室
（参加者数：32名）

4月24日 技術講習会「プロテアーゼに関する技術セミナー」
場所： 京都大学宇治キャンパス 原研究室（N1-203E）
（参加者数：5名）

2019年5月

5月12日 「エネルギー理工学研究所 第24回公開講演会」
場所： 京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ きはだホール
（参加者数：130名）

5月27日 第1回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
2019年度 共同利用・共同研究公募申請
「受理もれ採否と配分額の決定」（1件）

5月28日 第1回共同利用運営委員会（メール会議）
2019年度 共同利用・共同研究公募申請
「受理もれ採否と配分額の決定」（1件）

2019年7月

7月4日 第2回共同利用・共同研究計画委員会（メール会議）
「第1回期間外臨時申請に対する採否および配分額原案の作成」
（申請数：2件）

7月5日 第10回国際シンポジウムのための助成金受領
公益財団法人京都文化交流コンベンションビューロー
京都府MICE開催支援助成金

7月29日 第2回共同利用運営委員会（メール会議）

「第1回期間外臨時申請に関する採否と配分額の決定」

（申請数：2件）

2019年9月

9月4日－6日 「第10回エネルギー理工学研究所 国際シンポジウム」

The 10th International Symposium of Advanced Energy Science

- Beyond the Decade of Zero-Emission Energy -

場所： 京都大学宇治キャンパス きはだホール、ハイブリッドスペース

京都大学エネルギー理工学研究所

（N-273E、N-571E、北4号棟大会議室）

内容： 9月4日－9月5日：全体会議 招待講演者18名（順不同）

【基調講演】

- 藤嶋 昭（東京理科大学）
- 秋元圭吾（地球環境産業技術研究機構）

【招待講演】

- Sang-Yong JU（Yonsei University, Republic of Korea）
- 雨澤浩史（東北大学）
- 松島永佳（北海道大学）
- 跡見晴幸（京都大学）
- Filippo SCOTTI（Lawrence Livermore National Laboratory, USA）
- 増崎 貴（核融合科学研究所）
- 吉川正志（筑波大学）
- 関村直人（東京大学）
- Konstantina LAMBRINO（SCK•CEN, Belgium）
- 福元謙一（福井大学）
- Jean-Guy BERRIN（INRA – Biodiversité et Biotechnologie Fongiques, France）
- 横田健治（東京農業大学）
- T. P. Radhakrishnan（University of Hyderabad, India）
- 上野 貢生（北海道大学）
- 北浦 守（山形大学）
- 野平俊之（京都大学）

9月4日：パネルディカッション

9月6日：パラレルセミナーI～III

（参加者数：383名）



- 9月6日 Topical Seminar on "Physics, Diagnostics and Analysis of Magnetic Fusion Divertor Plasmas"
場所： 京都大学宇治キャンパス 北4号棟大会議室
(参加者数：26名)
- 9月6日 Discovery of fungal carbohydrate-active enzymes to unlock the deconstruction of lignocellulosic biomass
場所： 京都大学宇治キャンパス 本館セミナー室3 (N-273E)
(参加者数：18名)
- 9月6日 Symposium on Exploring Broadband Energy Science 2019
場所： 京都大学宇治キャンパス 本館会議室 (N-571E)
(参加者数：27名)
- 9月24日 技術講習会「走査電子顕微鏡 (SEM) トレーニング」
場所： 京都大学宇治キャンパス 野平研究室 実験室
(参加者数：7名)
- 9月30日 第3回共同利用運営委員会
場所： 京都大学エネルギー理工学研究所 北4号棟小会議室
議題： 新任委員の紹介
2018年度 ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動報告について
2019年度 ゼロエミッションエネルギー研究拠点採択課題について
2019年度 ゼロエミッションエネルギー研究拠点活動状況について
2020年度 共同利用・共同研究公募について
2020年度 共同利用・共同研究予算配分について
その他

2019年10月

- 10月29日 第3回共同利用・共同研究計画委員会 (メール会議)
「2020年度公募要項書類案確認のお願い」
(11月5日〆切⇒11月8日に確定し、運営委員会へ意見を諮る)

2019年11月

- 11月11日 第4回共同利用運営委員会 (メール会議)
「2020年度公募要項書類等の確認のお願い」
(11月18日〆切⇒11月20日に確定)

11月11日 第2回生物機能化学国際シンポジウム 開催 (研究集会 ZE31D-1)
場所: 京都大学宇治キャンパス 本館会議室 (N-571E)
(参加者数: 24名)

11月12日 2019年度成果報告書・口頭論文発表リスト・論文発表リストの
提出依頼

11月16日 経費執行依頼・成果報告書提出依頼・成果報告会開催のお知らせ

11月29日 第10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」「パラレルセミナー」冊子発送

2019年12月

12月16日 2020年度共同利用・共同研究公募開始 (1月24日〆切)

2020年1月

1月15日 共同利用・共同研究推進室アンケート調査依頼 (1月24日〆切)

2020年2月

2月初旬 第4回共同利用・共同研究計画委員会 (メール会議)
「2020年度共同利用・共同研究公募申請書 審査依頼」

2月21日 第5回共同利用・共同研究計画委員会 開催
「2020年度共同利用・共同研究課題採否と配分額の方案作成」

2020年3月

3月9日 第5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 北4号棟小会議室
議題: 1. 2020年度公募型共同利用・共同研究課題採否と配分額の決定
2. 2019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. 2020年度活動計画
4. 今後の拠点活動に関する意見交換
5. 2021年度運営委員について
6. その他

3月9日 2019年度共同利用・共同研究成果報告会
場所: 京都大学エネルギー理工学研究所 北4号棟大会議室
内容: 共同利用・共同研究 研究課題成果発表

- 3月下旬 2019年度 共同利用・共同研究成果報告書配布
同報告書のゼロエミッションエネルギー研究拠点ホームページへの掲載
- 3月末 2020年度共同利用・共同研究公募課題の採択結果の通知

第三部 その他

**2020年度京都大学エネルギー理工学研究所
「ゼロエミッションエネルギー研究拠点」
共同利用・共同研究の公募要項**

目的

本研究拠点は、地球環境問題を抜本的に解決する「ゼロエミッションエネルギー¹」に関するエネルギー研究の推進のために、京都大学エネルギー理工学研究所が有する、先端的・分野横断的な知識・情報ならびに研究施設・設備を、全国の関連する研究者に供することを目的としています。

この主旨に沿って、2020年度の共同利用・共同研究を下記の要項で公募します。

ただし、当研究拠点での共同利用・共同研究による核融合研究に関しては、自然科学研究機構核融合科学研究所が実施する双方向型共同研究に含まれない研究を実施する課題を募集します。

記

1. 公 募 事 項：

ゼロエミッションエネルギーを指向する次の4種類の研究課題を広く公募します。なお、研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の3種類の内のいずれか1種類のみで、かつ1件のみです。また、集会代表者として(D) 研究集会に申請できるのは1件のみです。

※(D)については(A)，(B)，(C)に申請していても申請可能です。

(A) 企画型共同研究

本研究所共同利用運営委員会(以後、「運営委員会」と略称)が、既存分野間の融合的な研究を促進することを目的にして企画した課題テーマに基づいて、本研究所の研究者と共同で行う研究課題。

(B) 提案型共同利用・共同研究

申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究課題

(C) 共同利用

本研究所の設備・施設を利用する研究計画

(D) 研究集会

ゼロエミッションエネルギー研究に関する研究集会の開催

2. 応 募 資 格：

大学および国・公立研究所等の研究機関の研究者、または、これと同等の研究能力を有すると本研究所所長が認める者。原則として、所属機関もしくは公的機関による研究倫理教育を受講していること(※必要に応じて受講証明書を提出していただく場合があります)。

3. 応 募 方 法：

応募期間内に該当する申請書を電子ファイルで提出してください。メールの件名は、「ZE共同研究申請(〇〇〇〇)」(〇〇〇〇は研究代表者の氏名)としてください。

4. 応 募 期 限：

(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用、(D) 研究集会

2020年1月24日(金) 正午 必着

5. 採 否：

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

採否は、運営委員会の議を経て決定されます。なお、研究期間が年度を超えるような課題についても、次年度以降、公募手続きに従って改めて申請書を提出していただきます。

6. 採否決定通知の時期：2020年3月下旬

7. 研究経費：

予算の範囲内において本研究所で支出します。

8. 旅費：

予算の範囲内において国立大学法人京都大学旅費規程により支給します。

9. 保険等の加入：

大学院学生および学部学生等が共同利用・共同研究のため来所する際には、(財)日本国際教育支援協会の学生教育研究災害傷害保険（付帯賠償責任保険を含む）またはこれと同等以上の保険に加入していることが条件となります。申請した研究課題が採択された場合、学生（研究生を含む）、所属を持たない名誉教授および国外からの研究者は「学生教育研究災害傷害保険」又は同等の傷害保険に必ずご加入ください。

10. 施設等の利用：

研究所内諸施設の利用にあたっては、研究所の諸規則を遵守し、所内担当者の指示に従ってください。

11. 放射性同位元素や放射線発生装置等の使用：

放射性同位元素や放射線発生装置等を使用する場合は、原則として、事前に所属する機関で放射性同位元素等取扱者およびエックス線装置取扱者の資格を取得する必要があります。その後、研究所へ登録申請していただきます。ご不明な点は所内の教職員へお問い合わせください。

12. 保健および安全保持に関して：

保健および安全保持に関しては、本学の規程に従っていただきます。詳細は共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

13. 知的財産権の取扱いについて：

京都大学発明規程に定めるところによります。

14. 宿泊施設：

研究者用の宿泊施設は特に用意していません。近隣のホテルなどをご利用ください。

15. 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_shinsei2020@iae.kyoto-u.ac.jp
電話：(0774)38-3413（ダイヤルイン）

16. 共同利用機器：

共同利用設備・機器については添付資料を参照してください。

また、Web上（http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission/summary/application.html）に随時更新データを掲載します。

17. 応募期限以降の応募：

応募期限以降も応募を受け付ける場合があります。（企画型共同研究を除く）共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。ただしこの場合、審査は年2回（7月初旬および10月初旬を予定）まとめて行いますので、審査に時間を要する場合や研究費・旅費を配分できない場合もあります。可能な限り期間内にご応募ください。また、申請書の「その他」の欄に、期間外の申請となった理由を記してください。

18. そ の 他：

その他ご不明な点は、上記共同利用・共同研究推進室までお問い合わせください。

(A) 企画型共同研究公募要項

1. 企画型共同研究：

運営委員会よりテーマ課題を設定し、これに基づいて本研究所の研究者と共同で行う研究です。本年度設定されたテーマは以下の二つです。申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。

テーマ1 「太陽光・レーザー・バイオ等を利用したエネルギーシステムに関する研究」

- A) ゼロエミッションエネルギーシステムの一つである太陽エネルギー変換システムに関して、発電、蓄電、省エネルギーに関わる高機能有機／無機／生体材料の開発や、精密分析に関する革新的技術の創成を目指す研究課題
- B) 超短パルスレーザーや中赤外レーザー、バイオ技術等を利用した環境・エネルギーに関連する精密分析技術の開発や材料創製、エネルギー生成等を目指す研究課題

テーマ2 「先進原子力システムおよびプラズマ利用に関する研究」

- A) 社会基盤となるエネルギー源の開発を目的とした、先進エネルギー材料とプラズマとの相互作用の理解、および、核融合を含めた受動安全性の高い新たな原子力材料の可能性を持つ金属／セラミック材料の創製を目指す研究課題
- B) 核エネルギーの広範囲にわたる応用を目的とした、プラズマ／マイクロ波技術の応用や熱／粒子エネルギーの利用に関する革新的技術の創成を目指す研究課題

2. 研 究 期 間： 1年以内

3. 研 究 代 表 者： 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。

4. 内 容 等 の 説 明： 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、80万円を上限とします。

5. 研 究 報 告 書： 研究代表者は、2021年1月22日(金)までに共同研究実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、2021年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただきます。

6. 謝 辞 について： 成果発表の際には、謝辞に
This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。

7. 旅 費 について： 遠隔地の方は2021年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅

費申請を、2020年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(B) 提案型共同利用・共同研究公募要項

1. 提案型共同利用・共同研究：申請者が提案し、本研究所の研究者と共同で行う研究です。
申請に際しては、所内の教員と十分協議してください。
2. 研究期間： 1年以内
3. 研究代表者： 所外の研究者。ただし、研究組織の中に所内世話人を含む1名以上の所内研究者が参加していなければなりません。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。
4. 内容等の説明： 研究内容、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同研究が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、40万円を上限とします。
5. 研究報告書： 研究代表者は、2021年1月22日(金)までに共同研究実施成果報告書(得られた研究成果(A4:2枚)、発表論文リストおよび口頭発表リスト)を所長へ提出していただきます。また、2021年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について： 成果発表の際には、謝辞に
This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。
7. 旅費について： 遠隔地の方は2021年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2020年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

(C) 共同利用公募要項

1. 共同利用： ゼロエミッションエネルギーを指向する研究を促進するために、本研究所の設備・施設を利用する研究計画。申請に際しては、所内の教職員と十分協議してください。
2. 利用期間： 1年以内
3. 利用代表者： 所外の研究者。なお、同一人が研究代表者あるいは利用代表者として申請できるのは、(A) 企画型共同研究、(B) 提案型共同利用・共同研究、(C) 共同利用の内のいずれか一種類のみで、かつ1件のみです。

4. 内容等の説明： 利用内容、利用期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。申請書には、当該共同利用が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における購入経費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。
5. 研究報告書： 利用者は、**2021年1月22日（金）**までに共同利用実施成果報告書（得られた研究成果（A4：2枚）、発表論文リストおよび口頭発表リスト）を所長へ提出していただきます。また、2021年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その研究概要を報告していただくことがあります。
6. 謝辞について： 成果発表の際には、謝辞に
This work is (was) supported by the "Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (整理番号).
または、
This work is (was) supported by the "ZE Research Program, IAE (整理番号).
の一文を加えてください。
7. 旅費について： 遠隔地の方は2021年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2020年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

（D）研究集会公募要項

1. 研究集会： ゼロエミッションエネルギーを指向する研究者間の情報交換と交流を促進し、ゼロエミッションエネルギー研究の為にネットワークの構築に資する研究集会。申請に際しては、所内の教職員と十分協議してください。
2. 開催時期： 2020年度内に実施
3. 集会代表者： 所外の研究者。**なお、同一人が集会代表者として申請できるのは1件のみです。**
4. 内容等の説明： 研究集会の内容、期間、所要経費等について、共同利用・共同研究計画委員会で説明していただくことがあります。また研究集会は当拠点と共催の形をとっていただきます。申請書には、当該研究集会が「ゼロエミッションエネルギー」とどのように関連するのかも記載してください。なお、申請における開催費と旅費の合計額は、**40万円**を上限とします。
5. 成果報告書： 利用者は、**2021年1月22日（金）**までに共同利用実施成果報告書（開催概要A4：1枚）を所長へ提出していただきます。また、2021年3月初旬開催予定の研究成果報告会において、その成果概要を報告していただくことがあります。
6. 旅費について： 遠隔地の方は2021年3月上旬開催予定の成果報告会に参加するための旅費申請を、2020年11月頃に受け付けます。なお、予算の状況によっては未配分もしくは、一部配分の場合もあります。

FY2020 Institute of Advanced Energy, Kyoto University
“Zero-Emission Energy Research Base”
About the Public Offerings of Joint Usage/Joint Research

Purpose

Our research base provides relevant researchers nationwide with advanced and interdisciplinary knowledge/information and access to research facilities/installations possessed by the Kyoto University Institute of Advanced Energy in an effort to promote energy research on Zero-Emission Energy¹ with the goal of solving global environmental problems. In this spirit, we have the following public offerings for joint usage/joint research in FY 2020. With regard to nuclear fusion research through joint usage/joint research at our research base, we are looking for research themes that are not included in the interactive collaborative research carried out by the National Institute for Fusion Science within the National Institute of Natural Science.

Body

1. Description of Public Offerings:

We publicly invite applications for the following four research areas directed towards Zero-Emission Energy: **(A) Planned joint research, (B) Proposal-based joint usage/joint research, (C) Joint usage of facilities, and (D) Research meetings. For (A) – (C), applicants may apply for one category as either a research representative or a user representative. Additionally, applicants may also apply as a meeting representative for (D).**

NOTE: Applicants may apply to (D) in addition to one of (A) – (C).

(A) Planned Joint Research

The applicant proposes research based on the themes set by the Joint Usage Steering Committee of the Institute (hereinafter abbreviated as "Steering Committee") to promote integrated research among existing fields. Research in this category is conducted in collaboration with researchers of the Institute.

(B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research

The applicant proposes a unique research theme, which is conducted jointly with researchers of the Institute.

(C) Joint Usage of Facilities

The applicant proposes a research plan that utilizes the facilities of the Institute.

(D) Research Meetings

The applicant proposes a research meeting on Zero-Emission Energy research hosted jointly with the Institute.

2. Application Qualifications:

Applicants must be researchers of a research institution (e.g., university or a national/public research institute) or persons approved by the Director of the Institute to possess an equivalent research capability. As a general rule, the applicants are required to have already taken the course of research ethics education offered by either his/her affiliated institution or public agencies. (Depending on the situation, he/she may be required to submit the certificate of course completion.)

¹ Energy system that reduces or eliminates carbon dioxide emissions and harmful substances.

3. Application Submissions:

Applications must be submitted electronically during the application period.

4. Application Period:

For (A) – (D), applications are accepted until noon on Friday, January 24, 2020

5. Application Results:

The Steering Committee determines and accepts the applications. For themes that span multiple fiscal years, a new application must be submitted each year in accordance to the public offering procedure.

6. Notification of Results:

Successful applicants are notified in late March 2020.

7. Research Expenses:

The Institute provides support within its budget.

8. Travel Expenses:

The Institute provides support within its budget and in accordance to Kyoto University's Travel Expense Regulations.

9. Insurance:

Graduate and undergraduate students, post-doctoral fellows, and industry researchers at the Institute for joint usage/joint research must apply for the Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research (including Incidental Liability Insurance) of the Japan Educational Exchanges and Services or its equivalent. Students (including research students), professors emeritus not belonging to a specific entity, and researchers from abroad whose applied research theme has been adopted, must apply for the "Personal Accident Insurance for Students Pursuing Education and Research" or its equivalent.

10. Facility Usage:

When using the Institute's facilities, all rules of the Institute and the instructions of the personnel in charge must be followed.

11. Radioactive Isotopes and Radiation Generators:

A person, whose research requires the use of radioactive isotopes or radiation generators, must acquire the qualifications of the Persons Handling Radioactive Isotopes and the Persons Handling X-ray Equipment from his or her home entity prior to coming to the Institute. Additionally, he or she must register compliance with the Institute. Please direct all questions to our faculty or staff.

12. Health and Safety:

All University rules for health and safety must be followed. For details, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

13. Handling of Intellectual Property Rights:

Intellectual property rights are managed as per Kyoto University's Invention Regulations.

14. Accommodations:

Accommodations for researchers are not available. Please use neighboring hotels or the like.

15. Application Submittals:

Please email: ze_shinsei2020@iae.kyoto-u.ac.jp

16. Joint use Equipment:

For joint usage facilities and equipment, see Attachments. Additionally, updated information is available on our website.

(http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission_e/document/)

17. Applications Submitted after the Application Deadline:

The Institute reserves the right to accept applications after the application deadline. Please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office (except for Planned joint research). Such applications are reviewed twice a year in July and October. It is possible that research and/or travel expenses will not be allocated. To secure funding, please apply during the normal application period. If applying outside the normal period, a justification of why the application cannot be submitted during the normal application period must be written in the "Miscellaneous" column.

18. Miscellaneous:

For other inquiries, please contact the Joint Usage/Joint Research Promotion Office.

(A) Planned Joint Research Public Offerings

1. Planned Joint Research:

The Steering Committee selects themes for research to be conducted jointly with the researchers of the Institute. For this fiscal year, the following two themes are selected. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

Theme 1 Energy Systems Using Sunlight/Lasers/Biology

- A) Research on solar energy conversion systems, which are Zero-Emission Energy systems, with the aim of developing high-performance organic / inorganic / biological materials related to power generation, storage, and energy conservation, or innovative technologies.
- B) Research with the aim of developing precise analytical techniques, creating materials to generate energy, or investigating the environment and energy using ultrashort pulse lasers, mid-infrared lasers, or biotechnology.

Theme 2 Advanced Nuclear Power Systems and Plasma Uses

- A) Research with the aim of understanding the interactions between advanced energy materials and plasmas, creating metal/ceramic materials with the potential to realize new nuclear materials possessing a high passive safety, including nuclear fusion, or developing energy sources as social infrastructure.
- B) Research with the aim of creating innovations related to applications of plasma/microwave technologies or using thermal/particle energy for diverse applications of nuclear energy.

2. Research Period:

Less than one year.

3. Research Representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned Joint Research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is eight hundred thousand (800,000)JPY.

5. Research Report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 22, 2021**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2021.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.).” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2020 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2021. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research Public Offerings

1. Proposal- based Joint Usage/Joint Research:

A research project proposed by the applicant and conducted jointly with researchers of the Institute. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. Research Period:

Less than one year.

3. Research Representatives:

Outside researchers as well as one or more in-house researchers, including in-house caretakers, should participate in the research organization. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned Joint Research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research proposal relates to Zero-emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000)JPY.

5. Research Report:

The research representative must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 22, 2021**. Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2021.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.).” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2020 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2021. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(C) Joint usage of facilities public offerings

1. Joint Usage:

A research plan to utilize the facilities and/or equipment of the Institute in order to promote research oriented toward Zero-Emission Energy. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. Use Period:

Less than one year.

3. Use Representatives:

Outside researchers. **A person can apply as a research representative or a user representative for (A) Planned joint research, (B) Proposal-based Joint Usage/Joint Research, or (C) Joint Usage of Facilities. Each applicant may submit one proposal.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research content, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Research Report:

The user must submit a Joint Research Implementation Result Report [research results obtained (A4: 2 sheets), a list of published papers, and a list of oral presentations] to the Director of the Institute by **Friday, January 22, 2021**.

Additionally, the research representative must report the research outcomes at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2021.

6. About Acknowledgments:

When reporting outcomes, one of the following sentences must be added: “This work is (was) supported by the “Joint Usage/Research Program on Zero-Emission Energy Research, Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Reference No.)” or “This work is (was) supported by the ‘ZE Research Program, IAE (Reference No.)’.”

7. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2020 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2021. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

(D) Research meetings public offerings

1. Research Meeting:

A research meeting to promote information exchange and communications among researchers studying Zero-Emission Energy and to help establish a network for Zero-Emission Energy research. Prior to submitting an application, please consult with a faculty member of the Institute.

2. To be Held:

Within FY2020.

3. Meeting Representatives:

Outside researchers. **Note that a person can only apply once as a meeting representative.**

4. Briefing:

An applicant may be required to explain the research meeting outlines, meeting period, required expenses, and other pertinent information to the Joint Usage/Joint Research Planning Committee. In addition, the research meeting must be organized jointly with this research base. The application must clearly explain how the joint research relates to Zero-Emission Energy. The maximum allowable funding, which includes purchase and travel expenses, per application is four hundred thousand (400,000) JPY.

5. Implementation Result Report:

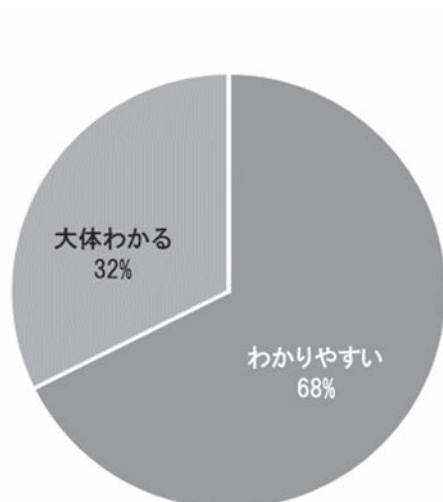
Users must submit a Joint Usage Implementation Result Report (meeting outlines; A4: 1 sheet) to the Director of the Institute by **Friday, January 22, 2021**. Additionally, users may be required to report the implementation result outlines at the Research Outcome Meeting, which is scheduled for early March 2021.

6. Travel Expenses:

For those in remote areas, travel expense applications are accepted beginning around November 2020 to participate in the Outcome Meeting scheduled for early March 2021. Travel expenses may be denied or partially allocated, depending on the budget.

2019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

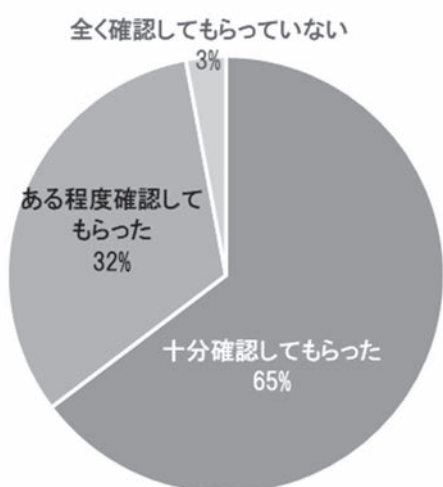
Q1. 共同研究申請書類の説明はわかりやすかったですでしょうか？



(申請書類に対するご意見・ご要望)

- ◆ エクセルの様式に合わせるのが面倒。
- ◆ 他機関の申請書よりも作成が容易でよい。
- ◆ 生年月日は重要な個人情報であるため、記入は任意にしてほしい。
- ◆ 申請書類作成する際に、少しわかりにくいところがありました。どれくらい書けばいいのかがよくわかりません。
- ◆ 作成例の中に申請書はなるべく4ページに収まるように、という指示がありましたが、プリンタの設定によってページ数が変わってしまうことがあり、本文の長さを決める際に迷いました。
- ◆ 電子メールでの受付であるため非常にありがたいです。

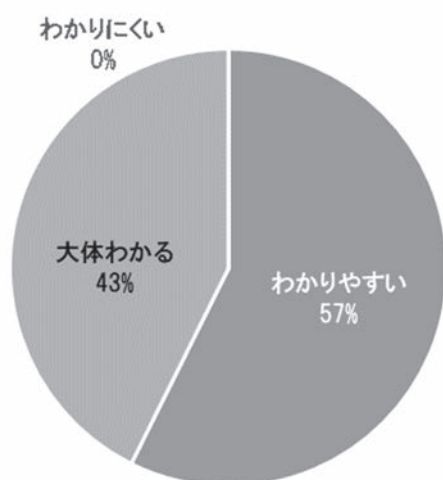
Q2. 申請書類（継続を含む）は申請前に所内世話人の確認が必要です。申請前に十分確認してもらいましたか？



(所内世話人との事前相談・確認に対するご意見・ご要望)

- ◆ このままでよい。
- ◆ It was very useful
- ◆ 対応が適切かつ迅速で、大変よかった。
- ◆ 特に問題なく、十分行うことができました。
- ◆ 申請前に「申請書類」の確認が必要なことを把握しておりませんでした。口頭でのやり取りにて終わってしまいました。申し訳ありません。

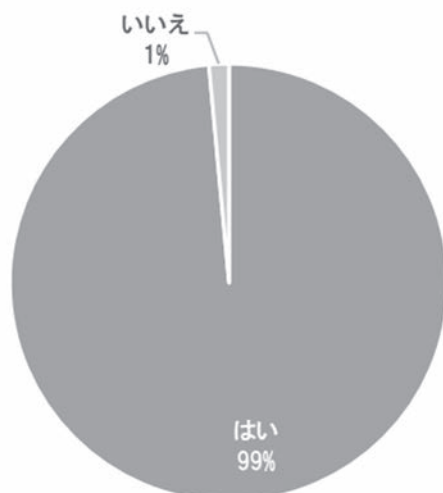
Q3. 共同研究実施に際しての事務手続きはわかりやすかったですでしょうか？



(事務手続きに対するご意見・ご要望)

- ◆ 一つのファイルですべて終わるのがよい。
- ◆ 発注の予算管理表について、フォーマットでは入力行数が少ないので、最初から行数を増やしたフォーマットだと助かります。
- ◆ 教育訓練の初回受講日など記録は残っておらず、形式ばった要求は避けていただきたい。
- ◆ 京大の旅費規程等が、遠方からの参加者にはわかりにくく、やりとりが多くなったのが面倒でした。共同利用の方はよくしてくれたので感謝しています。
- ◆ 分からないことで問い合わせるたびに担当の方がとても親切に教えてくださったので助かりました。
- ◆ 先週来期の申請書を提出したが、受領の知らせが届いていない。受領連絡は早いほうがよい。
- ◆ 共同研究実施時に共同利用・共同研究推進室に立ち寄って署名することが求められていますが、この実行が難しく困っております。桂キャンパスからの連絡バス(17:25 着)で作業に行くことが多く、また、9時開始の実験に参加する場合は、事務室が空いている時間帯に現場を離れられないことが多々あります。例えば、共同研究を実施している建物の事務室でも対応できるようにしていただけませんか。
- ◆ 対応が迅速であり助かっております。
- ◆ 初めてということもありますが、自分はどれに記載し提出すればいいのか、どのようなステップを踏まなければならないのか、把握しにくいことが多かったですが、お電話でご対応いただけ助かりました。

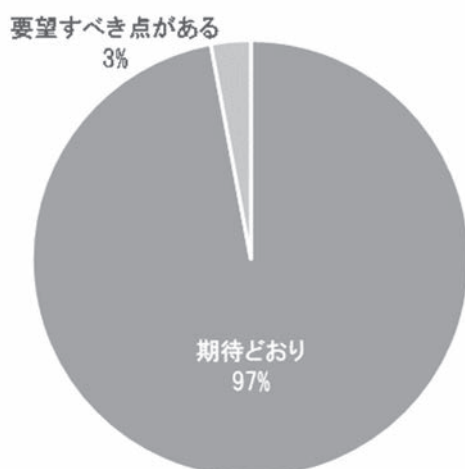
Q4. 9月初旬に行われるエネルギー理工学研究所国際シンポジウムにて、中間報告としてポスター発表をお願いしていることはご存知でしたか？



(国際シンポジウム及びポスター発表に関するご意見・ご要望)

- ◆ シンポジウムの旅費を共同利用の旅費とは別に配分していただきたい。シンポジウムに参加すると共同利用のための旅費が不足する。
- ◆ ポスター発表は、今年のように2階の会場でやる方が場所も広くて良かったです。
- ◆ 毎回、自分の専門であるバイオマス分野はもちろんのこと、さまざまな分野のトップサイエンティストによる講演を聴くことができ、とても刺激的で勉強になります。それぞれの世話人の方に感謝しています。
- ◆ 発表内容が広範で研究内容と一致しない場合は、議論できないことがある。
- ◆ 旅費を別途支給していただけると助かります。
- ◆ 優秀発表賞などのコンテストを、学生だけでなく社会人も対象として実施してほしい。
- ◆ ポスター発表者が不在のことが多いと思います。
- ◆ ポスターの時間を午後から翌日の午前とかににして、長くするとか？

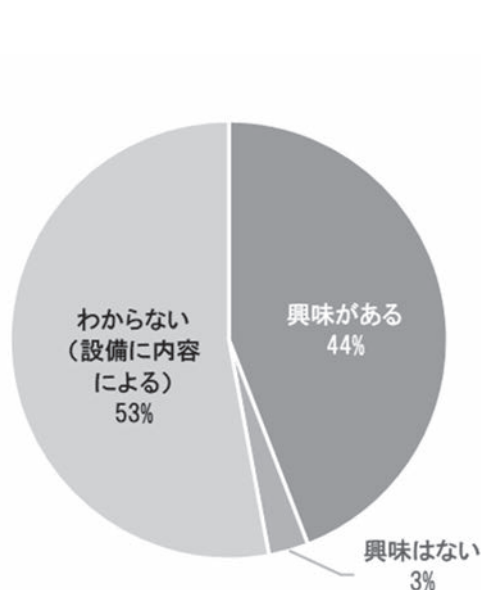
Q5. 共同研究の研究設備・環境へは期待どおりでしたか？



(研究設備へのご要望)

- ◆ 装置維持のための予算があってもよい。
- ◆ 計画通り進めることができるので、特に問題は感じておりません。
- ◆ 集束イオンビーム加工観察装置のビームが弱く、加工にかなりの時間を要したため、整備をお願いできれば助かります。
- ◆ 装置の予約状況などが学外からもわかるようにしてほしい。

Q6. 学内設備を適切に一元管理するために、宇治地区にある大型施設（他研究所も含む）を共同運用する計画があります。そのような大型設備の使用に興味はありますか。



（大型設備の種類など、機能面でのご要望）

- ◆ 共同利用の場合は利用料を安く設定していただくと助かります。
- ◆ 機器担当者が、その装置の保守やユーザーの相手だけで手いっぱいになってしまい、自身の研究やアプリケーション利用について勉強する余裕がなくなるよう切に希望します。
- ◆ 陳腐化しないための人的・財政的支援を継続することを望む。
- ◆ コールドルームなど、検体が冷蔵保管できる施設が借りられると助かります。
- ◆ タンデム加速器
- ◆ 電子顕微鏡
- ◆ 参加する場合の旅費などの手当
- ◆ 個々の装置をつかうだけなら興味はありませんが、それらを組み合わせたユニークなシステムを利用させていただけるとありがたい。

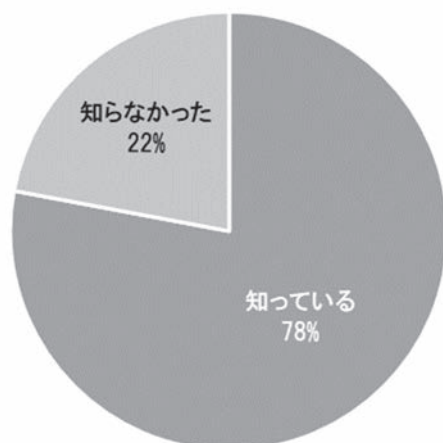
Q7. 放射線作業が発生する装置利用の際は、事前に（約1か月前までに）申請が必要であることをご存知でしたか。

Q8. ゼロエミッションエネルギー研究拠点のホームページに各種書類の様式が掲載されているのはご存知でしたか。

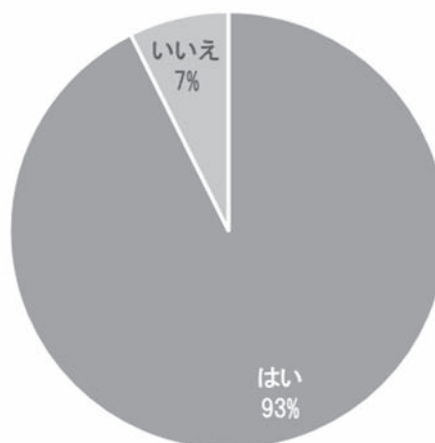
（ホームページへのご要望）

- ◆ 特にないが少々分かりにくいかも。

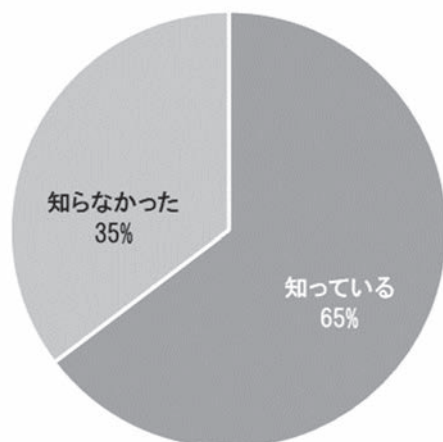
Q7



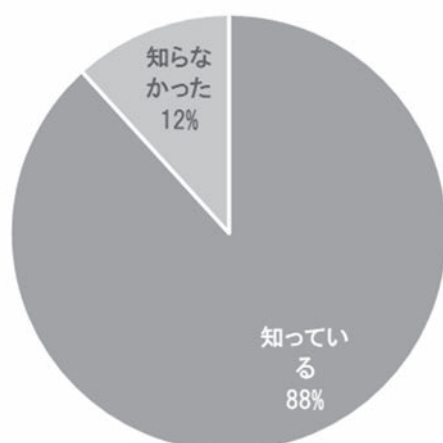
Q8



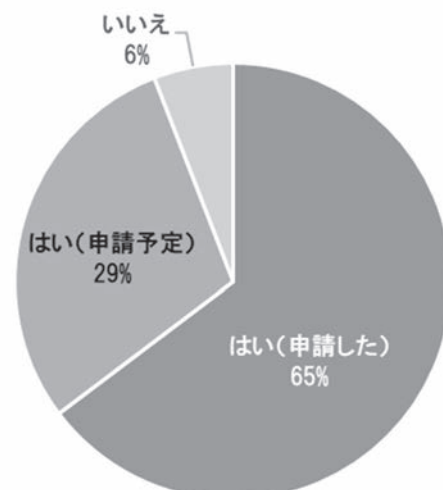
Q9. 物品購入の納品先を、写真検収のお手続きをいただくことで、直接ご所属先にすることが可能であることはご存知でしたか。



Q10. 物品購入の際、10万円以上の商品は備品として登録される場合があること、10万円未満でも換金性物品は資産登録される場合があることをご存知でしたか？



Q11. 来年度も申請されますか、もしくは申請予定ですか？



(申請に関するご意見・ご要望)

- ◆ もう少しでもいいので遠方者が参加するのに支援があれば助かります。
- ◆ 申請時期を成果報告書の提出と少しずらして、遅くしていただけると助かります。
- ◆ 参加資格が公的機関所属しかないのが不便。

【その他のご意見・ご要望】

- ◆ 本制度を活用して、今後も引き続き共同研究させていただきたいです。
- ◆ 全体に送付されるメールに対して、個人の研究者が提出書類を一斉送信するケースがしばしばあり、大変迷惑しています。送信メールに返信できないようにしたほうがよいように感じています。
- ◆ 課題申請に対して相対順位付けを行う評価基準等が不明なように思います。
- ◆ ぜひ今後もこの活動を継続していただきたい。
- ◆ 予算の拡充を望む。
- ◆ 非常に貴重な機会でありますので、引き続き継続をいただけるとありがたく存じます。
- ◆ 少なくとも利用者である私よりも共用装置と関連する学術に関する理解の深い先生がいるべきである。装置を貸すだけの共同利用のみならず学術分野の拠点たるべき人材の充実と議論できる環境があるとよい。
- ◆ CO2 に限らないゼロエミッションエネルギーなら大いに良いのではないのでしょうか。当方は CO2 犯人説は信じておりません。
- ◆ 大変助かっています。この先も継続していただければありがたいです。
- ◆ DuET による材料照射の機会をいただき、大変感謝しています。今後とも、よろしくお願いいたします。