

ISSN 2434-1088

KURNS-EKR-15

PRINT ISSN 2434-6209

PRINT KURNS-KR-4

京都大学複合原子力科学研究所
「第 56 回学術講演会報文集」

Proceedings of the 56th KURNS Scientific Meeting

開催日：令和 4 年 2 月 9 日、10 日
(February 9 & 10, 2022)

京都大学複合原子力科学研究所
Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University

第 56 回京都大学複合原子力科学研究所学術講演会プログラム

開催日：令和 4 年 2 月 9 日(水) 10:00 ～ 2 月 10 日(木) 15:10

依頼講演：Zoom ウェビナーによるオンライン開催

一般講演：Zoom ブレイクアウトルームによるオンライン開催

2 月 9 日(水) 15:30～17:30

セッション A (15:30～16:00)

セッション B (16:00～16:30)

セッション C (16:30～17:00)

セッション D (17:00～17:30)

2 月 9 (水) 10:00～17:30

開会の挨拶 (10:00～10:10) 所長 中島 健

プロジェクト研究成果講演

PJ1) 10:10～10:50 座長 渡邊 翼

Gd-NCT 研究の基礎的検討 1

粒子線腫瘍学研究センター (粒子線腫瘍学研究分野)

鈴木 実

プロジェクト研究成果講演

PJ2) 10:50～11:30 座長 渡邊 翼

BNCT における正常組織研究 2

粒子線腫瘍学研究センター (粒子線腫瘍学研究分野)

鈴木 実

プロジェクト研究成果講演

PJ3) 11:30～12:10 座長 田端 千紘

アクチノイドの物性化学と応用 3

原子力基礎工学研究部門 (アクチノイド物性化学研究分野)

山村 朝雄

————— (休 憩) 12:10～13:10 —————

新人講演

- N1) 13:10～13:50 座長 井上 倫太郎
マルチドメインタンパク質 ER-60 の溶液構造解析 8
粒子線基礎物性研究部門 (粒子線物性学研究分野)
奥田 綾

ユニット研究活動報告

※講演のみで報文の掲載はありません。

- U1) 13:50～14:20 座長 五十嵐 康人
量子ビーム生体システム解析・応用ユニットの3年間の活動報告
-研究トピックスの紹介-
粒子線腫瘍学研究センター (粒子線腫瘍学研究分野)
鈴木 実

ユニット研究活動報告

※講演のみで報文の掲載はありません。

- U2) 14:20～14:50 座長 五十嵐 康人
中性子イメージング研究ユニット活動報告
安全原子力システム研究センター (熱エネルギーシステム研究分野)
齊藤 泰司

ユニット研究活動報告

※講演のみで報文の掲載はありません。

- Y3) 14:50～15:20 座長 五十嵐 康人
生命分子動態解析ユニットの成果と次期計画
粒子線基礎物性研究部門 (粒子線物性学研究分野)
杉山 正明

————— (休 憩) 15:20～15:30 —————

一般講演

2月9日 15:30～17:30

セッション A (15:30～16:00)

- No. 1) 102番元素ノーベリウムの化学研究に向けたクラウンエーテルを用いた2族元素の固液抽出..... 10
○渡邊瑛介、笠松良崇、中西諒平、大高咲希 (阪大院理)、高宮幸一 (京大複合研)、篠原厚
(阪大放射線機構、大阪青山大)

No. 2)	316L ステンレス鋼における欠陥と水素、ヘリウムとの相互作用 ……	11
	○鈴木優太郎 (京大複合研)、土田秀次 (京大量子理工センター)、徐虬 (京大複合研)	
No. 3)	BNCT のための熱外・高速中性子束絶対強度測定検出器の実験的検証 ……	12
	○多田翔哉、青木計志、畑野大輔、玉置真悟、日下祐江、村田 勲 (阪大工)、田中浩基 (京大複合研)	
No. 4)	納豆菌が生産する水溶性ビタミン K2 の立体構造解析 ……	13
	○茶竹俊行 (京大複合研)、柳澤泰任 (千科大薬)、奥田 綾、守島 健、井上倫太郎、杉山正明 (京大複合研)	
No. 5)	陽子加速器を用いた指向性中性子源検討 ……	14
	○日野正裕、中村吏一朗 (京大複合研)、安部 豊 (京大工)	
No. 6)	過飽和空孔を導入した Fe-Al 金属間化合物における水素捕獲 ……	15
	○大友彦卓、金野泰幸、岩瀬彰宏 (大阪府大工)、大澤一人 (九大応力研)、徐虬 (京大複合研)、前川雅樹、河裾厚男 (量研機構)、堀 史説 (大阪府大工)	
No. 7)	超遠心分析と小角散乱の複合的手法 (AUC-SAS) を用いた多分散溶液中のタンパク質の構造解析 ……	16
	○守島 健、井上倫太郎、柚木康弘、清水将裕、奥田 綾、佐藤信浩、裏出令子、杉山正明 (京大複合研)	
No. 8)	ガンマ線照射時に三重同軸ケーブルに誘起する電流の測定 ……	17
	○後藤康仁 (京大院工)、佐藤信浩 (京大複合研)、奥野泰希 (東北大金研)、秋吉優史 (大阪府大放射線セ)、今泉 充 (宇宙機構)、小林知洋 (理研)、岡本 保 (木更津高専)	
No. 9)	自由界面渦によるガス巻き込み現象の定量評価 ……	18
	○鳥川智且、大平直也、伊藤大介、伊藤 啓、齊藤泰司 (京大複合研)	
No. 10)	亜鉛同位体から明らかにする難揮発性包有物中の揮発性元素起源 ……	19
	○加藤千図 (阪大工)、Frederic Moynier (IPGP)、藤井俊行 (阪大工)	

セッション B (16:00~16:30)

No. 1)	照射還元を用いた卑金属系合金ナノ微粒子合成制御と特性評価 ……	20
	○朱科蒙、山田智子、松井利之、岩瀬彰宏 (大阪府大)、徐虬 (京大複合研)、田口 昇、田中慎吾 (産総研)、堀 史説 (大阪府大)	
No. 2)	大気エアロゾル土壌成分の長期的変化 ……	21
	○伊藤憲男、溝畑 朗 (大阪府立大学)	
No. 3)	物理化学的手法と計算機による概日リズムの発振に関わるタンパク質複合体の構造解析 ……	22
	○矢木宏和 (名大院薬学)、柚木康弘 (京大複合研)、松本 淳 (量研)、守島 健、井上倫太郎 (京大複合研)、加藤晃一 (ExCELLS)、河野秀俊 (量研)、杉山正明 (京大複合研)	
No. 4)	硝酸溶液からのスズの溶媒抽出特性 ……	23
	○高橋 真、加藤千図 (阪大院)、福谷 哲 (京大複合研)、松村達郎、鈴木英哉 (JAEA)、藤井俊行 (阪大院工)	
No. 5)	ホウ素中性子捕捉療法のための線量計算アルゴリズムの開発と実験的検証 ……	24
	○野尻摩依 (京大院工)、高田卓志、櫻井良憲、田中浩基 (京大複合研)	
No. 6)	京大複合研陽子サイクロトロンを利用した加速器中性子源の検討 ……	25
	○中村吏一朗、日野正裕、田中浩基、栗山靖敏、岩下芳久 (京大複合研)	

No. 7)	分子機械 KaiC6 量体による概日リズムの制御	26
	○柚木康弘(京大複合研)、児玉篤治 (ExCELLS)、矢木真穂 (ExCELLS、IMS、名市大院薬)、 守島 健、清水将裕、奥田 綾、佐藤信浩、井上倫太郎、裏出令子(京大複合研)、矢木宏和 (名市大院薬)、加藤晃一(ExCELLS、IMS、名市大院薬)、杉山正明(京大複合研)	
No. 8)	バナジウムの酸化還元に及ぼすシュウ酸の影響	27
	○和田直也、杉原英幸、(阪大院工)、上原章寛 (量研)、福谷 哲 (京大複合研)、加藤千凶、 藤井俊行 (阪大院工)	
No. 9)	球充填層内気液二相流の計測手法の高度化	28
	○八杉憲彰、大平直也、伊藤大介、伊藤 啓、齊藤泰司 (京大複合研)	
No. 10)	3 価および 4 価金属水酸化物固相の X 線・中性子回折測定	29
	○南上怜央、小林大志 (京大工)、佐々木隆之 (京大院工)、森 一広 (京大複合研)	

セッション C (16:30~17:00)

No. 1)	加速器 BNCT における強度変調体を用いた照射野の重ね合わせによる中性子分布の改善に 関する研究	30
	○笹木彬礼 (京大院工)、高田卓志 (京大複合研)、呼 尚徳 (大阪医科薬科大学・京大複合研)、 松林 錦、野尻摩依 (京大院工)、櫻井良憲、田中浩基 (京大複合研)	
No. 2)	重水内で変性/再生操作を行ったリゾチームの重水素置換位置よりわかったこと	31
	○喜田昭子、森本幸生 (京大複合研)	
No. 3)	野生ニホンザル(Macaca fuscata)の食物に含まれる微量元素とその摂取量の推定	32
	○福島美智子、辻 大和 (石巻専修大)、飯沼勇人 (京大複合研)	
No. 4)	重水素化小麦タンパク質の調製と中性子小角散乱測定	33
	○佐藤信浩、裏出令子、奥田 綾、柚木康弘、清水将裕、守島 健、井上倫太郎、 杉山正明 (京大複合研)	
No. 5)	原子炉および電子線形加速器を用いた多元素メスバウアー線源開発の現状	34
	○北尾真司、小林康浩、黒葛真行、瀬戸 誠 (京大複合研)、田嶋寛介、山下拓之、藤原 拓 (京大理)、 窪田卓見 (京大環境安全保健機構)	
No. 6)	フィン型ヒートシンク内気液二相流の圧力損失評価	35
	○張煥然 (京大院)、大平直也、伊藤大介、伊藤 啓、齊藤泰司 (京大複合研)	
No. 7)	陽子サイクロトロン加速器による次期中性子源施設の建設に向けて	36
	○栗山靖敏、中村吏一朗、田中浩基、日野正裕、岩下芳久 (京大複合研)	
No. 8)	BNCT における QA 測定のための熱中性子線・ γ 線ハイブリッド検出器の開発	37
	○加藤寛明、松林 錦 (京大工学研究科)、高田卓志 (京大複合研)、武川哲也、菅 啓大 (住友重機械)、櫻井良憲、田中浩基 (京大複合研)	
No. 9)	X 線小角散乱法による潤滑油内添加剤の構造解析	38
	○平山朋子、南保壮平、八木 渉 (京大工)、高嶋頼由 (出光興産)、佐藤信浩、杉山正明 (京大複合研)	
No. 10)	5 価ウラン固相の水溶解における鉄の影響	39
	○頓名龍太郎、佐々木隆之、小林大志 (京大院工)、関本 俊 (京大複合研)	

セッションD (17:00~17:30)

- No. 1) KUR を用いた永久磁石の放射線減磁評価 40
○不破康裕 (原子力機構 J-PARC)、栗山靖敏、岩下芳久、高宮幸一 (京大複合研)、高柳智弘 (原子力機構 J-PARC)
- No. 2) 陽電子・軟 X 線・高エネルギーイオンビームを用いた DLC 膜の構造解析 41
○神田一浩、三嶋友博 (兵庫県大)、堀 史説 (大阪府大)、藪内 敦、木野村淳 (京大複合研)
- No. 3) γ 線を選択圧とした適応進化によって獲得された大腸菌の放射線耐性機構 42
○齊藤 毅 (京大複合研)
- No. 4) 加速器 BNCT ビームモニタリングのための高速中性子用電離箱の開発 43
○松林 錦、笹木彬礼 (京大院工)、高田卓志、櫻井良憲、田中浩基 (京大複合研)
- No. 5) パイオニア転写因子 GATA3 の結合したヌクレオソームの構造解析 44
○田中大貴、滝沢由政 (東大定量研)、奥田 綾、守島 健、佐藤信浩、井上倫太郎、杉山正明 (京大複合研)、胡桃坂仁志 (東大定量研)
- No. 6) 飽和塩化カルシウム溶液中におけるモリブデンの同位体分別挙動 45
○鈴木航太、加藤千図 (阪大工)、大野 剛 (学習院大)、福谷 哲 (京大複合研)、藤井俊行 (阪大工)
- No. 7) MTR 型燃料要素の冷却流路内気液二相流界面積濃度に関する研究 46
○沈 秀中、山本俊弘 (京大複合研)、日引俊詞 (香港城市大学)
- No. 8) 化学交換法による同位体分別研究 47
○裕 隆太、義本孝明、Rittirong Anawat (大産大)、佐久間洋一 (東工大原子炉)、藤井俊行 (阪大工)、福谷 哲、芝原雄司、砂賀彩光 (京大複合研)
- No. 9) X 線小角散乱法と計算シミュレーションを用いたマルチドメインタンパク質の構造解析 48
○清水将裕、奥田 綾、守島 健、柚木康弘、井上倫太郎、佐藤信浩、裏出令子、杉山正明 (京大複合研)
- No. 10) 中性子位相イメージング法による機械要素内潤滑油挙動の可視化 49
○平山朋子、ソンリン (京大工)、關義親 (大阪電通大)、篠原武尚 (原研 J-PARC センター)、日野正裕、中村吏一朗 (京大複合研)

2月10日(木) 10:00~15:10

新人講演

- N2) 10:00~10:40 座長 田中 浩基
マイクロドジメトリを利用した BNCT 中性子照射場の線質評価 50
粒子線腫瘍学研究センター (粒子線腫瘍学研究分野)
呼 尚徳

新人講演

- N3) 10:40~11:20 座長 黒崎 健
マテリアルズ・インフォマティクス
— 大規模な実験データ収集 Web システムの開発と応用 — 51
安全原子力システム研究センター (原子力防災システム研究分野)
熊谷 将也

新人講演

N4) 11:20~12:00 座長 奥地 拓生

レーザー衝撃圧縮法を用いた高圧下の惑星物質の研究…………… 53

粒子線基礎物性研究部門（中性子材料科学研究分野）

梅田 悠平

—————（休 憩）12:00~13:00—————

プロジェクト研究成果講演

PJ4) 13:00~13:40 座長 徐 虬

材料照射及び欠陥評価における研究手法の高度化…………… 56

粒子線基礎物性研究部門（照射材料工学研究分野）

木野村 淳

トピック講演

T1) 13:40~14:20 座長 岩下 芳久

次世代粒子加速器に向けた多角的研究…………… 60

安全原子力システム研究センター（加速器応用工学研究分野）

栗山 靖敏

トピック講演

T2) 14:20~15:00 座長 日野 正裕

トポロジカル解析による非晶質材料の構造—物性・機能関連の研究…………… 64

粒子線基礎物性研究部門（中性子材料科学研究分野）

小野寺 陽平

閉会の挨拶（15:00~15:10） 所長 中島 健

(PJ1) Gd-NCT研究の基礎的検討

(京大複合研) ○鈴木 実

1. はじめに：

プロジェクトの背景：ガドリニウム中性子捕捉療法 (Gadolinium Neutron Capture Therapy, 以下 Gd-NCT) は、ガドリニウム 157 (^{157}Gd) の熱中性子捕獲断面積がホウ素中性子捕獲療法 (BNCT) で使用されている ^{10}B の約 66 倍であることが着目され、その基礎研究は Kyoto University Research Reactor を使用して、多くの基礎研究が実施されてきた。Gd-NCT では、 $^{157}\text{Gd}+n \rightarrow ^{158}\text{Gd}+ \gamma + [\text{Ice}+\text{Auger } e+X \text{ rays}]+7.94 \text{ MeV}$ の反応を利用する。多くの研究報告があるが、単独では、十分な治癒線量を与えられないなどの問題点が指摘されてきた。

Gd-NCT の役割に新たな可能性を与える状況の変化として、医療機関に設置された中性子発生装置が医療機器として導入され、2020 年 6 月から、頭頸部がんに対して BNCT が保険診療として実施されたことがある。BNCT 単独では、十分な線量を与えられない腫瘍深部に対して、Gd-NCT による線量の付与、Gd-NCT 製剤と BNCT 製剤の組み合わせにより、前者を Magnetic resonance imaging (MRI) 造影剤として利用する Theranostics に注目した研究など、新たな基礎研究の切り口が期待されることから、本プロジェクト研究を立案した。

プロジェクトの目的：ガドリニウム中性子捕捉療法 (Gd-NCT) の基礎的検討を行い、医療機関に中性子照射システムが導入された現在を見据えての、Gd-NCT の現段階での進捗状況の確認と、新たな研究展開を目指す。

2. 各年度の研究課題数の推移

- ・令和元年度
8 課題
- ・令和 2 年度
10 課題
- ・令和 3 年度
9 課題

3. 研究内容の紹介

令和 3 年度の共同利用は、本原稿提出時では Ongoing である。本稿では、令和 2 年度の Progress report から、新潟医科薬科大学・柳衛宏宣教授の研究グループが実施した「中性子捕捉療法の一般外科領域難治性癌への応用にむけたガドリニウムデリバリーの基礎的研究」の結果を紹介する。本研究では、ガドリニウム含有薬剤として、Gadolinium oxide (Gd_2O_3) をナノミセルという形態にして取り込ませ、

Gd-NCT の薬剤送達システム (Drug delivery system、として、ヒト膀胱癌担癌マウスを使用して実験を実施した。対照とする Gd 薬剤として MRI 造影剤である Gd-DTPA (細胞外液に分布) を使用した。

結果を以下に示す。(2020. Progress report より抜粋)

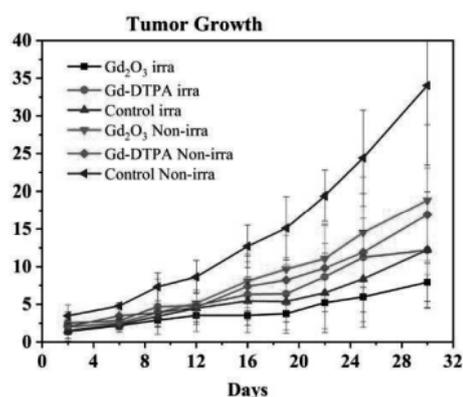


Fig 1. Tumor growth suppression in the group of Gd₂O₃ incorporated nanomicelle and bare Gd-DTPA

横軸が、照射日からの経過日数で縦軸が腫瘍体積を示す Tumor growth delay assay のグラフである。Gd₂O₃-ナノミセルが最も良好な抗腫瘍効果を示している。ただし、本実験では、対象の薬剤非投与の照射群も抗腫瘍効果を示しており、Gd-BNCT の効果については、より詳細な検討が必要である。

学術講演会では、令和 3 年度の他の共同利用グループの研究成果を含めて、3 年間のプロジェクト研究の総括と今後の方向性を報告する予定である。各研究の詳細は、Progress report を参照して頂きたい。

(PJ2) BNCTにおける正常組織研究

(京大複合研) ○鈴木 実

1. はじめに：

プロジェクトの背景：医療機関で実施されている放射線治療において、処方線量は腫瘍に照射される線量である。多くの腫瘍に対しては、60-80 Gyの線量が処方線量となる。腫瘍に対して処方線量を照射した場合に、腫瘍周囲の正常組織に照射される線量が、その正常組織が重篤な有害事象を引き起こす線量以下にならないと治療は成立しない。

ホウ素中性子捕捉療法 (Boron Neutron Capture Therapy, 以下 BNCT) においては、腫瘍への処方線量は設定しない。マクロな観点からは、中性子照射中の腫瘍内ホウ素濃度を測定する手法がないため、腫瘍の照射線量を決定することはできないこと、ミクロな観点からは、BNCTの殺細胞効果を担う2つの重粒子線の飛程が $10\mu\text{m}$ 以下であることから、腫瘍内の吸収線量は極めて不均一であり、ホウ素薬剤の微視的分布に依存するものであるということが、その理由である。BNCTにおける処方線量は、正常組織に対する線量で規定されるが、その処方線量は、有害事象を引き起こすX線の等価線量に換算される線量として求める必要がある。腫瘍における殺細胞効果、及び正常組織に対する有害事象においては、ホウ素薬剤と中性子の反応からなるホウ素中性子捕獲反応による線量 (ホウ素線量) が重要である。臨床では、そのホウ素線量は、照射直前に患者からサンプリングされる血液のホウ素濃度から求められる正常組織内の血液に対するホウ素線量の物理線量を求めて、その線量に、有害事象をエンドポイントとして規定した場合の、X線等価線量に変換する係数を乗じて求める。この係数は、ホウ素薬剤の微視的分布、対象とする正常組織に依存するものであり、Compound biological effectiveness (CBE) factor と呼ばれる。

ホウ素薬剤である Boronophenylalanine に対する CBE factor は皮膚、粘膜、脳、肺、肝細胞などで求められている。今後、新規ホウ素薬剤開発においても、動物実験により、CBE factor を求める必要がある。また、これらの研究は、放射線生物学にも新たな知見を与えることが期待される。

プロジェクトの目的：本プロジェクト研究においては、有効な新規ホウ素薬剤の正常組織への影響を評価するプラットフォーム的研究手段を確立することを目的とする。

2. 各年度の研究課題数の推移

- ・ 令和元年度
5 課題

- ・ 令和2年度
5 課題
- ・ 令和3年度
6 課題

3. 研究内容の紹介

令和3年度の共同利用研究は、本原稿提出時では Ongoing である。本稿では、令和2年度の Progress report から、本稿執筆の鈴木が実施した「BNCTにおける正常肺組織の影響」の結果を紹介する。本研究では、肺組織に対する正常組織の影響について検討した。マウス全胸部照射を実施し、死亡をエンドポイントとして評価した。その結果を以下に示す。横軸は照射からの日数、縦軸が死亡率である。Fig.1 が熱中性子照射の生存率曲線で、Fig.2 が X 線照射後の生存率曲線である。

Fig.1.

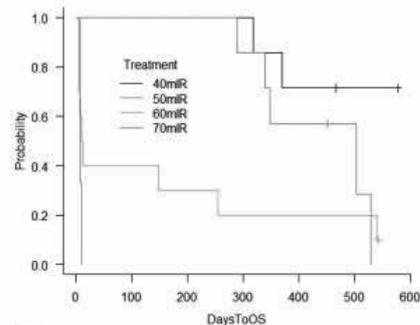
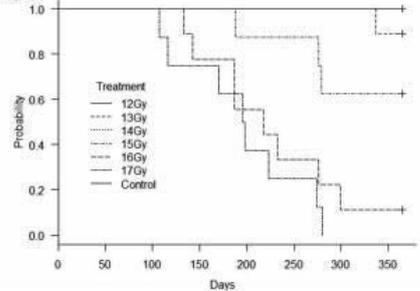


Fig.2.



熱中性子照射群では、70m (5 MW) の熱中性子照射 (混合モード) 群のマウスが全匹、1 週間以内で死亡した。この結果と X 線照射群の結果から、熱中性子ビームの High Linear transfer energy 成分の Relative biological effectiveness は、全マウスの急性期死亡をエンドポイントとした場合、2 以上であることが判明した。

学術講演会では、令和3年度の他の研究成果を含めて、3年間のプロジェクト研究の総括と今後の方向性を報告する予定である。各研究課題の詳細は、Progress report を参照して頂きたい。

(PJ3) アクチノイドの物性化学と応用

(京大複合研、原子力機構¹、京産大²、北大院理³、長岡技科大⁴、東北大金研⁵、近大院総合理工⁶、東京都立大院⁷、東北大院工⁸、東工大⁹、近大理工¹⁰、京大理¹¹、福島県医大¹²、阪大¹³、金沢大¹⁴)

○山村朝雄、田端千紘、芳賀芳範¹、矢板 毅¹、山上浩志²、網塚浩³、石田憲二¹¹、今 布咲子³、金子佑真³、早坂英海³、鈴木達也⁴、麻卓然⁴、F. H. Ikhwan⁴、村山琳⁴、IRVIN MARDONGAN⁴、芝原雄司、福谷 哲、白崎謙次⁵、菊永英寿⁵、鷲山幸信¹²、篠原厚¹³、吉村崇¹³、野上雅伸⁶、横田正凱⁶、喜多大輝⁶、阿部穰里⁷、波田雅彦⁷、砂賀彩光⁷、佐藤有汰留⁷、吉田 玲⁷、宍戸博紀⁸、橋爪秀利⁸、中瀬正彦⁹、針貝美樹⁹、中井英隆¹⁰、小林徹¹、窪田卓見、奥村良、小川数馬¹³

1. はじめに：アクチノイドは、内遷移元素として電子が充填される5f軌道の中間的な遮蔽により、特徴的な化学的・電子的物性を有する。超伝導と強磁性の共存や、アルファ放射体核医薬などへの波及効果がある。しかるに、一般の大学では規制のためアクチノイドの研究環境獲得が困難である。本課題ではアクチノイドのこれら物性に関心を持ち、化学、物性物理学、核医薬の研究者からなるグループを形成し、アクチノイド混合酸化物、アクチノイド錯体、ウラン金属間化合物の調製を通じて、上記の研究を進め、アクチノイドの物性化学と応用についての研究進展に資することを目的とする。

このような物性化学研究には一定の物質質量が必要であり、トレーサー規模での研究と異なり、研究環境が非常に限定され、複合研ホットラボはこのような研究の進展が期待される場所となっている。実験装置、環境は複合研ホットラボのみでは完結しない。しかしながら、当該分野の実験装置・設備については、東北大学金属材料研究所の2施設、日本原子力研究開発機構・物質科学研究センター（SPRING-8 光束ライン BL22XU）などと相補的環境があり、研究者同士の連携があり、最大限の効果が得られるよう工夫して進めていく。

2. 研究成果の概要：

1) 局所構造とフェルミ面から探るアクチノイド電子状態 (○芳賀芳範、矢板 毅、山上浩志、田端千紘、山村朝雄)

物性化学の目的は、対象とする物質の結晶学的及び電子的構造を理解し、またその特性を予測することであると言える。アクチノイドのように大きな自由度を持ち、かつ多体相互作用をする電子系は、これらの問題が相互に絡み合う複雑系であり、予期せぬ新現象の発見が実験的理論的研究を刺激し続けている。本研究では、アクチノイドが二次元的配置をとる金属間化合物を対象に、その局所構造と電子状態を実験的に研究した。その過程で新物質の同定に成功し、基礎的な物性を報告した。[1]

$\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_2\text{Si}_{4.9}$ 型構造をとる化合物は希土類を中心に多く報告されており、希土類が作る二次元面内の置換による構造の乱れが報告されていた。我々は、U-Pt-Ga からなる三元系で同型の物質を発見、同定した。単結晶 X 線回折を用いた詳細な解析により、ウランが作る二次元面内での乱れはなく、ウランはハ

ニカム格子を作ることを明らかにした。構造の乱れとして見えていたのは、ハニカム格子の積層方法がランダムになっているためである (図1)。このことは物性にも反映されており、ウランの磁気モーメントがハニカム格子内で反強磁性秩序を持つことを、磁気特性及び放射光 X 線散乱[2]により明らかにした。一方、構造的特徴を反映して電気伝導は異方的であり、フェルミ面の異方性を反映している可能性が高い。さらに低温における大きな電子比熱は、5f 電子有効質量の増大を示しており、多体相互作用を反映していることを明らかにした。

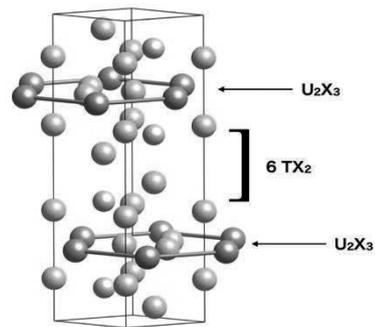


図1. $\text{U}_2\text{Pt}_6\text{Ga}_{15}$ の結晶構造モデル。実線は六方晶平均構造の単位胞を示す。U を含むハニカム格子は六方晶より大きいためその配置はユニークに決まらない。

2) ウラン系超伝導体における 5f 電子状態の基礎理解および物理と化学の協働による物質機能開拓 (○網塚浩、石田憲二、今布咲子、金子佑真、早坂英海、山村朝雄、田端千紘)

電子間のクーロン相互作用の効果が強い、いわゆる強相関電子系の物質群において、5f 電子が主役を担うアクチノイド化合物の研究は 3d、4f 電子系に比べるとその歴史は浅く、多くの課題と未踏領域を残している。この分野の集中的な物性研究は、 UBe_{13} (1983年、スイス) 及び、 UPt_3 (1984年、米国) における重い電子による超伝導の発見に端を発する。日本では 1988 年に重点領域研究 (代表者：東北大学 (当時)・糟谷忠雄教授) として組織的な研究がスタートした。以来、日・欧・米を中心とする四半世紀を超える研究から、数多くの新物質・新物性が発見され、現在も国内外で活発な研究が展開されている。

中でもウラン系の物性に関する大きな興味として、非従来型超伝導が明確に他の秩序状態と共存し、どちらも5f電子が担うという振る舞いが挙げられる。反強磁性秩序と共存する物質(UPd₂Al₃, UNi₂Al₃)や、強磁性秩序や揺らぎと共存する物質(UGe₂, UIr, UCoGe, URhGe, UTe₂)、さらには30年以上に渡って未解決の「隠れた秩序」と共存する物質(URu₂Si₂)が見つかっている。上述のUBe₁₃やUPt₃においても磁性と超伝導とが密接に関係し、内部自由度を持つ超伝導状態が発現しているものと考えられている。

本研究では、重い電子系超伝導体典型物質であるUBe₁₃について、Uを5f電子を持たないThで部分置換し、U単一サイトの性質とUサイト間の相関効果による物性の変化について調べ議論した。全濃度域に渡る結晶作製及び比熱・磁化率・電気抵抗測定から、5f電子状態は、U単一サイトでは低温でフェルミ液体(FL)状態にあり、U濃度(x)の増加とともにサイト間相関効果によって非フェルミ液体(NFL)状態にクロスオーバーし、U全濃度の超伝導状態の発現に至ることを明らかにした(図2)。

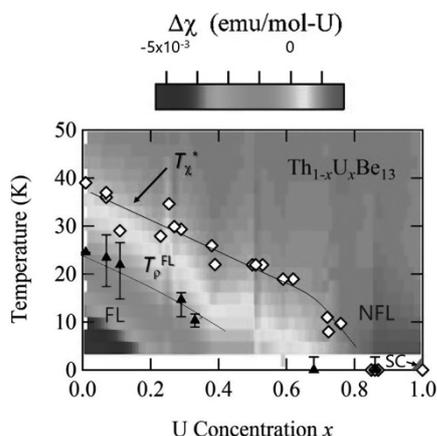


図2. Th_{1-x}U_xBe₁₃ の磁気相図。T_c^{*}及びカラーマップはそれぞれ磁化率が Curie-Weiss 則から外れる温度とその度合いを、T_p^{FL} は降温に伴い電気抵抗が T² に比例する振る舞いを示し始める温度を表す。

3) 固体吸着剤へのアクチノイド化学種の吸着特性評価 (○鈴木達也、田端千紘、麻卓然、F. H. Ikhwan 村山琳、IRVIN MARDONGAN、芝原雄司、福谷哲、山村朝雄)

使用済み燃料、核燃料デブリに含まれるアクチノイドや核分裂生成物の分析や利用、鉱石残渣などに含まれるアクチノイドのその壊変生成物の分析や利用を考えると、アクチノイドを選択的に吸着させて分離するというのが有力な方法の一つである。そのための吸着剤としてピロリドンに注目し、市販の polyvinylpolypyrrolidone (PVPP)を用いて、6価のアクチノイドイオンの代表としてウラニルイオンを、4価のアクチノイドイオンの代表としてトリウムイオンを用い、硝酸及び塩酸で分配係数を評価した。ウラニルイオンの結果を図3に示す。

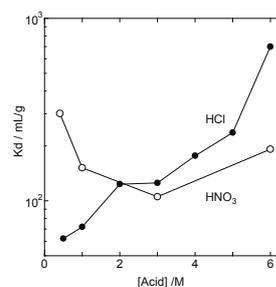


図3. 硝酸溶液及び塩酸溶液でのPVPPへのウラニルイオンの吸着特性

硝酸溶液では濃度に依存性はあるが、どの領域でも吸着すると言ったことが確認された。塩酸溶液では塩酸濃度が高い時は吸着するが薄い時には吸着をせず、脱着が可能であることがわかる。トリウムイオンでは塩酸では吸着は観測されず、硝酸では低濃度では吸着しないが、6 mol/dm³以上の高濃度の硝酸では吸着することが確認された。

また、実際に工学的な吸着をするためには市販のPVPPは使い勝手が悪いので、N-ビニル-2-ピロリドンとジビニルベンゼンの共重合体をシリカ担体でつくるための方法を検討すると共に、ジビニルベンゼンの割合を変化させたときにウラニルイオンの吸着に及ぼす架橋度の影響、また、ピロリドン基の割合を一定にしてスチレンとの三元系での合成を行って架橋度がウラニルイオンの吸着に及ぼす影響を調べた。その結果、ピロリドン基が一定でも分配係数が架橋度に依存し、二元系では、架橋度40~45%で分配係数が最大になることを見出した。

4) アクチニウムの錯体形成の安定化と核医薬応用 (○白崎謙次、菊永英寿、鷲山幸信、篠原厚、吉村崇、山村朝雄、田端千紘)

アクチニウム (Ac) は、アクチノイド系列の最初の元素であり、そのイオンである Ac³⁺は周期表上最も大きな3価イオンである。しかし、Acの核的特性(核異性体を含めて35種存在するが最も長い半減期の核種²²⁷Acであっても22年程度と安定な核種がない)、多量に製造することの難しさ(ターゲット核種²²⁶Raの希少性)などの理由により、その大きさを含めて化学的な性質の詳細は未だ不明瞭のままである。近年の標的アルファ線療法(Targeted Alpha Therapy, TAT)における²²⁵Acの有効性の立証により、Ac³⁺の化学的性質、配位化学へ関心が高まっている[5]。

核医薬に利用されるAc同位体は²²⁵Acであり、²²⁹Thのアルファ壊変による²²⁵Raの生成に続く²²⁵Raのベータ壊変により得ることができる。しかし、²²⁹Th(²³³Uの娘核種)は希少であり、ガンマ線の放出率(最大の放出率は99.9 keVにて1.0%)も極めて低いためにAc³⁺の化学的性質、配位化学の研究に用いるのは困難である。Ac同位体には²³²Th系列の²²⁸Ac(半減期6.15時間)があり、この核種は多くのガンマ線を放出する(最大放出率は911 keVにて25.8%)ため、放射線検出器で容易に評価が可能で

ある。本研究では、 ^{228}Ac の定期的な入手を可能とするように、 ^{228}Ac ジェネレーターの調製を行った。

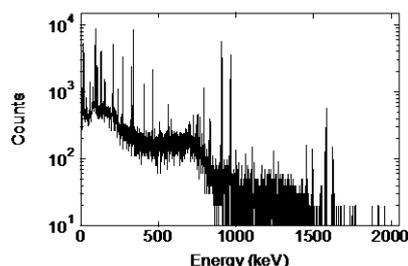


図 4. ^{228}Ac のガンマ線スペクトル

^{228}Ac ジェネレーター (^{228}Ra 溶液) の調製では、 ^{232}Th の酸化物粉末を出発物質とし、クエン酸もしくは塩酸に溶解した後、イオン交換カラムクロマトグラフィーもしくは前述を沈殿法と組み合わせて ^{228}Ra を分離した。分離精製法を ^{228}Ra 収率で評価し、最適な方法を決定した。現在、この ^{228}Ac ジェネレーター調製法を用いて作られた ^{228}Ac (図 4) による DGA 配位子等の錯形成能の評価を開始しており、本プロジェクト研究の成果が有効に活用されている。

5) アクチニルイオン配位性アミド化合物の錯形成挙動に関する研究 (○野上雅伸、田端千紘、横田正凱、喜多大輝、山村朝雄)

アミド化合物とは分子内にアミド結合 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{N}<$) を有する化合物のことであり、分子内にアミド結合を一つ有する「モノアミド化合物」は、一般に水溶液中において 4 価と 6 価のアクチノイド (以下各々 $\text{An}(\text{IV})$, $\text{An}(\text{VI})$) に対し選択性を有する。後者は AnO_2^{2+} とも表記され、アクチニルイオンとも呼ばれる。我々は多くの水溶液中で最も安定なアクチニルイオンに対し選択性を有する各種新規モノアミド型分離媒体の開発を行ってきた。これまで、合成してきたモノアミド樹脂の硝酸酸性水溶液中における $\text{An}(\text{VI})$ への吸着特性が、モノアミドの化学構造の違いにより大きく異なることを明らかにしている。モノアミドはその酸素原子がアクチニルイオンに配位して結合するが、両者の結合力の大小には二つの要因、即ち(i) アクチニルイオンとモノアミドポリマーにより形成される「キレート環の安定性」、および(ii) アクチニルイオンを捕捉するモノアミド部位の「空間的自由度」があると考えられる。

(i) のキレート効果では、五員環または六員環が多く金属錯体で安定であることが知られている。しかし我々が合成しているような樹脂では状況が異なるように思われる。例えば、硝酸中で $\text{U}(\text{VI})$ に対し高い選択性を有することが明らかとなっているポリジメチルアクリルアミド(DMAA)樹脂では、図 5 に示すように、 $\text{U}(\text{VI})$ 吸着時に八員環構造を形成していると予想される。ここでは、DMAA の五つの炭素原子と二つの酸素原子、さらにウラン原子が環を構成している。

一方、(ii) の自由度は上述のキレート効果とは傾向が異なる。自由度とは「モノアミドという手がア

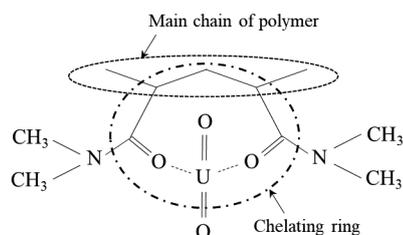


図 5. Expected bond style between DMAA resin and UO_2^{2+}

クチニルイオンに届くか否か」を意味しており、一般的には「手が長い」、即ちポリマー主鎖からの距離が長い、更にはポリマー主鎖とモノアミド部位との間の炭素数が多いほど自由度が高いと言える。これまで検討してきた樹脂の結果からは、効果的な吸着には(ii)より(i)の効果の寄与が大きいと予想されるが、まだ未解明の点も多い。今後更なる新規樹脂の合成によるデータ蓄積に加え、計算化学の結果も活用し、アクチニルイオン配位性アミド化合物の錯形成挙動を明らかにしていきたい。

6) ウラン化合物における相対論を含む量子化学計算の実験との整合性検討 (○阿部穰里、波田雅彦、砂賀彩光、佐藤有汰留、吉田 玲、山村朝雄、田端千紘)

アクチノイド化合物の新規物性を理解・予測するために、理論計算手法の発展は重要である。我々は相対論的量子化学に基づくアクチノイド化合物の計算手法の確立を目指している。本研究では、地球化学で広く議論されているウランの同位体分別係数に対して、実験値と理論計算値との整合性を検証した。 ^{235}U と ^{238}U の間での平衡論的同位体分別係数(e)を考え、電子状態に起因する核体積項($\ln K_{nv}$)と振動状態に起因する核質量項($\ln K_{nm}$)の和として e を求めた。核体積項はウラン同位体分別の主要な要因であり、相対論法に厳密 2 成分(X2C)法を適応し、DIRAC16 プログラムを用いて求めた。 e の実験値が報告されている塩酸中の $\text{U}(\text{IV})-\text{U}(\text{VI})$ 系において、計算値は 1.72%と求まり [3]、実験値の 1.64%と良い一致を示した。理論計算の信頼性が確認できたため、種々の配位子(H_2O , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , Cl^- , NO_3^- 等)を持つ 6 価、5 価、4 価状態の計 54 種の U 化学種に対して、 e を計算した(図 6, [4])。価数ごとに類似の傾向を示すが、6 価は配位子環境によって値がばらついていることがわかる。これらのデータは地球化学における U 同位体分別のより正確な議論に役立つと考えられる。

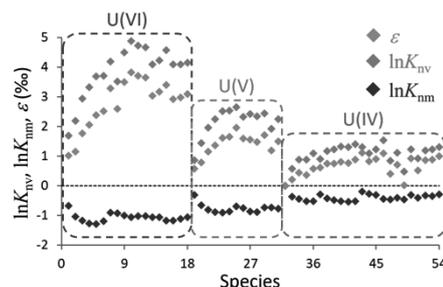


図 6. 54 種の U 化学種における核体積項($\ln K_{nv}$)、核質量項($\ln K_{nm}$)、同位体分別係数 (e)

7) CALPHAD 計算によるマイナーアクチノイド燃料の相図作成 (○宍戸博紀、山村朝雄、田端千紘、橋爪秀利)

本研究では高レベル廃棄物の核変換システム実現に資するため、ウランを含まないマイナーアクチノイドの混合酸化物系に対する CALPHAD 法を用いた状態図評価手法確立を目指す。CALPHAD 計算の実施にあたり、まずはマイナーアクチノイド酸化物系に対する相対論効果を取り入れた熱力学データが必要と考え、まずは第一原理計算による熱力学データ評価手法の確立を行った。

本研究ではまず UO_2 を対象として、電子状態計算から熱力学量評価を試みた。電子状態計算には全電子計算手法を用いた第一原理計算プログラムの WIEN2k を使用した。図 7-1 に E-V 曲線の結果を示しており、得られた格子定数は実験値とよく一致することが確認された。さらに、Phonopy を用いて擬調和近似に基づいたフォノン計算を実施し、自由エネルギーを評価した。図 7-2 に得られた結果を示す。試算的な位置づけとしてサンプリング k 点数を抑えた状態で計算しているため、温度ごとの各エネルギー値は曲線から外れ、がたついてしまっているものの、当該手法により熱力学量を評価できることが確認された。以降は、マイナーアクチノイド酸化物、さらにそれらの混合系へと展開し、CALPHAD 計算に必要な熱力学量のデータ整備を進めていく。

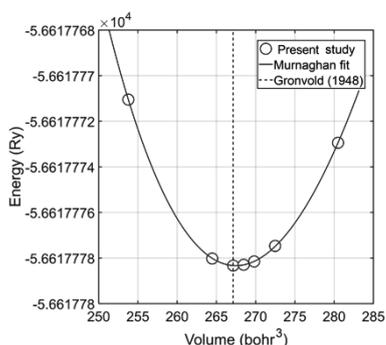


図 7-1. UO_2 に対する E-V 曲線

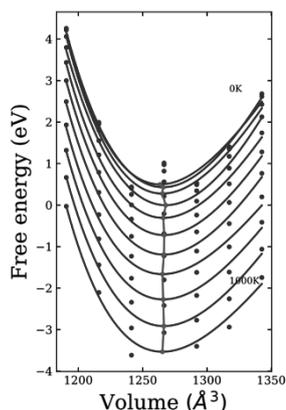


図 7-2. 各温度に対する UO_2 の自由エネルギー

8) 新規フタロシアン誘導体合成とその置換基修飾による軽アクチノイドイオン認識と諸物性との相関 (○中瀬正彦、田端千紘、針貝美樹、山村朝雄)

軽アクチノイドの性質を理解するとき、その溶液化学、抽出挙動等を知ることは固体物性理解と同様に重要なアプローチである。本サブテーマではアクチノイドの物性研究で頻用されるフタロシアンを有機溶媒に溶解できる形に改良し、溶液中での錯形成、抽出構造、構造を理解することを目的としている。フタロニトリルといった幾つかの原料のビルディングブロックからフタロシアン誘導体を合成し、まずは精製方法について検討した。アクチノイド化合物にする際には廃棄物発生量低減は重要である。そこで、有機合成で頻用される 1. カラムクロマトグラフィー、2. 薄層クロマトグラフィー、3. ソックスレー抽出に加えて、4. 昇華精製について検討した。昇華精製装置は京大複合研の工場で田端助教と共に加工・作成し、動作確認を行った。現状では精製具合が不十分な場合が見られるため、精製法をさらに検討したのちに、多様なフタロシアン誘導体を合成し、物性評価につなげる。

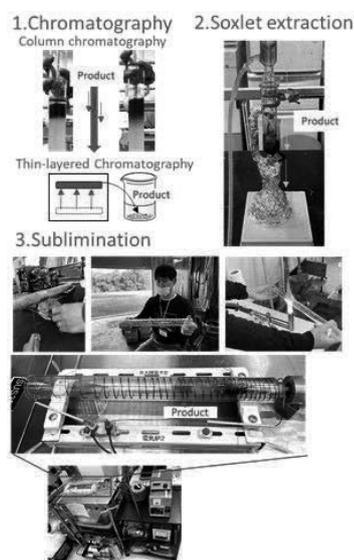


図 8. フタロシアン誘導体精製の様子

9) 新規アクチノイド錯体の合成と光機能探求 (○中井英隆、山村朝雄、田端千紘)

本研究の目的は、光機能性配位子を用いてアクチノイド錯体を合成し、合成した新規光機能性錯体の発光・光触媒特性を明らかにすることである。具体的には、独自に開発する光機能性配位子を用いてウランに代表されるアクチノイド錯体を合成し、得られた錯体の「構造」と「発光・光触媒特性」との相関の解明を目指している。図 9 には、本研究を通して、新たに開発した光機能性配位子のプロトン付加体の構造を示す。いずれも多座配位によって、安定な金属錯体の形成が期待できるものである。青で示した環状の骨格によって、赤で示した置換基を導入する数が制御できる。赤で示した部分は、光捕集部位であると同時に、分子構造が制御可能な部位となっている。

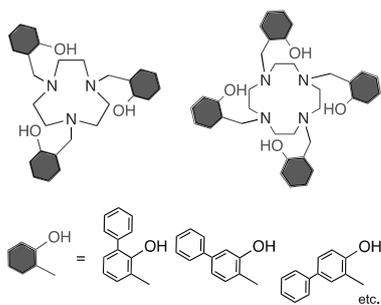


図 9. 新たに開発した光機能性配位子のプロトン付加体の構造

貴重なアクチノイド原料を無駄にしないために、模擬原料として種々のランタノイド原料を用いて、金属錯体を合成した。その結果、いずれの場合も、金属：配位子 = 1：1 の安定な金属錯体が得られることがわかった。さらに、これらの錯体の溶液中にキラル分子を添加することで、グレイの芳香族環部分の配向が固定され、キラル錯体へと誘導できる系を見出すことにも成功した。すなわち、アクチノイド錯体による円偏光発光材料やキラル光触媒の創製に繋がる「光機能性配位子の分子設計指針」を得ることができた。

10) 模擬デブリの化学状態および性状変化に関する研究 (○小林徹、矢板 毅、田端千紘、窪田卓見、山村朝雄)

福島第一原子力発電所の廃炉作業においては、燃料デブリの性状把握が非常に重要な課題となっている。特にデブリを安全かつ確実に取り出すためには、炉内におけるデブリの組成、化学状態やその分布、経年変化、取出し時の環境変化に伴う性状変化を理解することが不可欠である。そこで本研究では、浸水した模擬デブリ試料に γ 線を照射することで高放射線場の原子炉内の環境を模擬し、XAFS 法により化学状態や構造に関する検討を行った。また、試料を大気に晒し、雰囲気変化に伴う性状変化についても検討を行った。

試料の調整は原子力機構原子力科学研究所および京大複合研のホットラボにて実施し、 γ 線照射は京大複合研の LINAC にて実施した。また、XAFS の測定は SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU にて行った。

その結果、 γ 線を照射し浸水し続けた試料では、試料表面のウランが 4 価から 6 価へと酸化されることや、これに伴い U-O 距離が短くなることが分かった(図 10)。また、この時 U が水中へと溶出する様子は観測されなかった。さらに、試料を水から取り出して大気に晒しても U の原子価や局所構造に変化は

見られず、デブリは大気中では安定である可能性が示唆された。

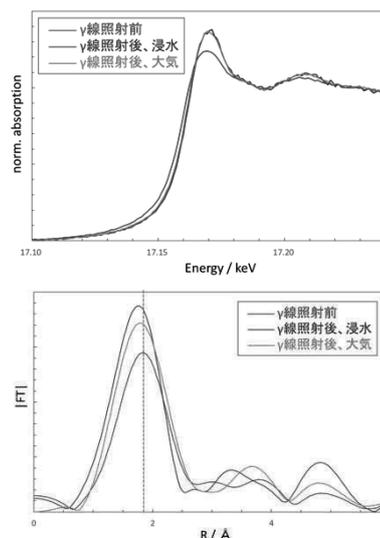


図 10. 種々の環境下における模擬デブリの U-L3 吸収端 XAFS スペクトル (上) と EXAFS 動径構造関数 (下)

参考文献

- [1] Y. Matsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 90, 074707 (2021).
- [2] 田端他、日本物理学会第 76 回年次大会(2021 年)
- [3] A. Sato, R. Bernier-Latmani, M. Hada, and M. Abe, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **307** (2021), 212-227.
- [4] A. Sato, R. M. Hada, and M. Abe, in preparation.
- [5] T. Yamamura, et al., *Radiation Safety Management*, 19 (2020) 35.

Chemical and electronic properties of Actinide compounds and their applications

Tomoo Yamamura, Chihiro Tabata, Yoshinori Haga, Tsuyoshi Yaita, Hiroshi Yamagami, Hiroshi Amitsuka, Kenji Ishida, Fusako Kon, Yuma Kaneko, Eikai Hayasaka, Tatsuya Suzuki, Z. Ma, F. H. Ikhwan, Rin Murayama, Irvin Mardongan, Yuji Shibahara, Satoshi Fukutani, Kenji Shirasaki, Hidetoshi Kikunaga, Kohshin Washiyama, Atsushi Shinohara, Takashi Yoshimura, Masanobu Nogami, Yokota Masayoshi, Kita Daiki, Minoru Abe, Masahiko Hada, Ayaki Sunaga, Ataru Sato, Rei Yoshida, Hiroki Shishido, Hidetoshi Hashizume, Masahiko Nakase, Miki Harigai, Hidetaka Nakai, Tohru Kobayashi
yamamura.tomoo.2e@kyoto-u.ac.jp

(N1) マルチドメインタンパク質 ER-60 の溶液構造解析

(京大複合研) ○奥田綾

1. はじめに: ER-60 はタンパク質の酸化的小分子を担う酵素群 PDI ファミリーに属しており、活性中心システインペアを持つドメイン **a**、**a'** と、シャペロン会合ドメイン **b**、**b'** が **a-b-b'-a'** の順に並んだ構造を持つマルチドメインタンパク質である[1]。活性中心が酸化型の場合は酸化反応を、還元型の場合は還元反応を担い、これらの反応を駆使して基質の酸化的小分子を担う。この触媒過程において、ER-60 が機能を発揮するには、適切なドメイン構造を持つ必要がある。したがって、ER-60 は活性中心の酸化還元状態に応じてドメインコンフォメーションが変化し、基質を酸化/還元することができるかと推測される。

これまで、ER-60 の基質認識と反応触媒における鍵と鍵穴のような静的な構造と機能の相関の研究が多く行われてきた。一方、タンパク質が機能を発揮する場である細胞は、溶液中であるため基質に対して各機能を担うドメインの配置は絶えず揺らいでおり、その動的な構造 (ダイナミクス) が機能発現に関与していると考えられる。しかし、具体的にどのようなドメインダイナミクスが存在し、それぞれのダイナミクスがどのように機能に関与しているかは未解明である。

溶液中の生体高分子の構造を観察するには、X 線や中性子を用いた溶液散乱の手法が強力なツールである。しかし、溶液散乱法は、夾雑物や凝集物に非常に敏感であり、特に大きな分子は少量でも大きな影響を及ぼしてしまう。そこで、測定に用いる ER-60 を高純度に精製し、試料の品質を慎重に評価するとともに、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) と組み合わせた SEC-SAXS 法[2]と分析超遠心 (AUC) を利用した解析手法 (AUC-SAS) [3] を実施することで、高精度な SAXS プロファイルを得ることにした。

2. 実験: ER-60 タンパク質試料は大腸菌発現系を用いてリコンビナントタンパク質として発現させ、ヘパリンカラム (AF heparin toyopearl 650M, 東ソー)、イオン交換カラム (Resource Q, GE Healthcare)、ゲルろ過カラム (Superdex 200 Increase 10/300GL, GE Healthcare) を用いて精製した。活性中心が酸化型または還元型の ER-60 を調製するため、精製した試料を 0.1 mM GSSG または 10 mM DTT を含む 20 mM Tris-HCl (pH 7.4), 150 mM NaCl, 1 mM CaCl₂ 緩衝液で 4°C、2 時間インキュベートした。

SAXS 測定は NANOPIX (Rigaku) を用い、 q 範囲 0.01 ~ 0.07 Å⁻¹、カメラ長 1330 mm では SEC-SAXS のストップモードを用いた測定を行い、試料から夾雑物や凝集物を除いた。SEC には分離カラムとして Superdex 200 Increase 10/300GL を使用し、酸化型および還元型試料調製用の緩衝液を移動相として使用

した。5.0 mg/mL, 500 µl の試料をカラムにアプライし、流速 0.02 mL/min、25°C で測定を行った。 q 範囲 0.04-0.70 Å⁻¹、カメラ長 300 mm では標準的な SAXS 法を適用した。

SAXS 測定を行った試料は直ちに AUC および LC-ESI-TOF MS による品質チェックに供試した。AUC 測定は ProteomeLab XL-I (Beckman Coulter) により 25°C、60,000 rpm で行った。LC-ESI-TOF MS は、150 mM 酢酸アンモニウム (pH 6.8) を 2 µL/min で通液した TSK G3000 SW 樹脂 (東ソー) 充填キャピラリーカラム (φ0.3 mm×550 mm, ケムコ) とエレクトロスプレーイオン源を設置した質量分析計 microTOF II (Bruker Daltonics) を用いて測定した。マススペクトルはポジティブイオンモードで m/z 500~10,000 の範囲で検出した。

3. 結果: Fig. 1 に示すように、ER-60 のリコンビナントタンパク質は多段階の過程を経て、高純度に精製を行った。

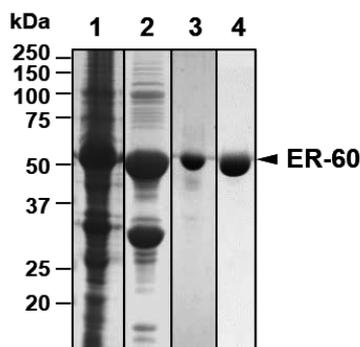


Fig. 1. Expression and purification of recombinant ER-60. Recombinant ER-60 expressed in *E. coli* (lane 1) was purified by the AF heparin column chromatography (lane 2) followed by ion-exchange chromatography (lane 3) and gel-filtration chromatography (lane 4). Proteins in each fraction were separated by SDS-PAGE and stained with CBB.

Fig. 2 に活性中心が酸化型と還元型の ER-60 の SAXS プロファイルを示す。これは AUC から得られた単量体 ER-60 と凝集体の重量分率から単量体 ER-60 のプロファイルのみを抽出したものである。実験から得られた SAXS プロファイルを結晶構造 (3F8U) から計算したものと比較すると、溶液中の ER-60 の酸化型および還元型の SAXS プロファイルは結晶構造のプロファイルとは異なっており、 χ^2 の値は酸化型で 13.5、還元型では 10.7 であった。これは、ER-60 の溶液中の構造が結晶構造とは異なることを示している。

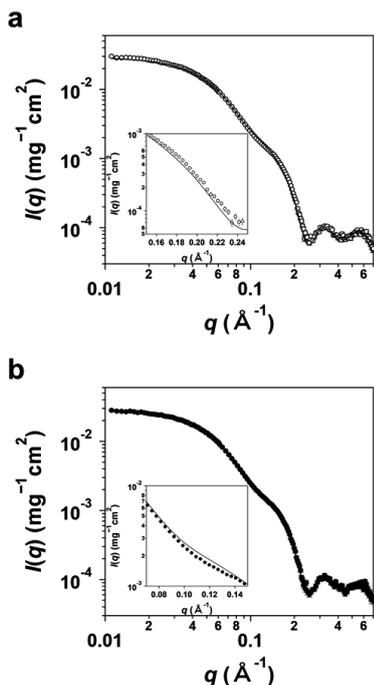


Fig. 2. Solution scattering of ER-60. **a**, **b**. Small-angle X-ray scattering (SAXS) profiles of oxidized (**a**, white circles) and reduced (**b**, black circles) ER-60, respectively. Black lines indicate the profiles calculated from the crystal structure (3F8U).

次に、酸化型 ER-60 と還元型 ER-60 の構造を比較する。ギニエプロットと SEC の溶出チャートを Fig. 3 に示す。また、ギニエ解析による慣性半径 R_g と、距離分布関数から得られた最大分子長 D_{max} 、LC-ESI-TOF MS から得られた平均質量、SEC の溶出容積を Table 1 に示す。測定された平均質量はアミノ酸配列から計算された値とほぼ同じであったことと、SDS-PAGE (Fig. 1) から、酸化型および還元型の ER-60 試料は、アミノ酸の切断や分解を受けていない完全鎖長であることがわかった。したがって、還元型と比較して酸化型の R_g と D_{max} が大きく、SEC の溶出容積が小さいことは、ER-60 は溶液中で酸化型が還元型よりも広がった構造を呈することを示している。

以上のように、高度に精製した試料を用いた高精度の SAXS 測定により、ER-60 には活性中心が酸化型と還元型のものの間に確かな構造上の違いが存在することを見出した[4]。

現時点の SAXS による全体構造の観察のみでは機能と構造の相関に深く迫ることはできていない。しかし、今後の展望として、軽水素と重水素の散乱長が大きく異なる中性子散乱の特長を利用した「コントラスト同調中性子小角散乱法」により、ドメイン選択的な動的構造の解析を予定している。本法では特定のドメインを選択してタンパク質中の水素を軽

水素のみで調製し、それ以外のドメインは重水素のみで調製する。すると重水溶媒中では軽水素化した特定のドメインの散乱だけを抽出することが可能である。本法の実現には重水素化/軽水素化ドメインを個別に調製した後、タンパク質のライゲーション技術により繋ぐ必要がある。しかし、必要な技術が十分に確立されていないのが現状である。本講演では現在取り組んでいるコントラスト同調中性子小角散乱解析を目指した試料調製技術についても紹介する予定である。

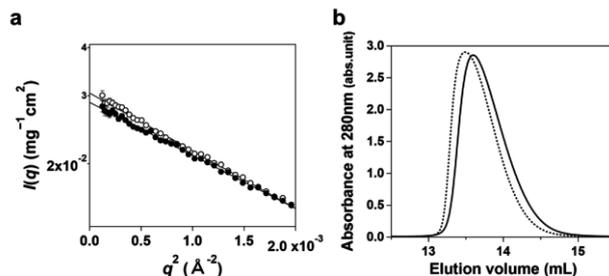


Fig. 3. **a**. Guinier plots of oxidized (white circles) and reduced (black circles) ER-60. The straight lines indicate the results of the least square fitting using the Guinier formula. **b**. SEC elution chart of ER-60 in SEC-SAXS. Dotted and solid lines indicate the elution charts of oxidized and reduced ER-60 in SEC-SAXS, respectively.

Table 1. The values obtained from the SAXS measurement, SEC, and ESI-TOF MS of ER-60.

	R_g (Å)	D_{max} (Å)	Measured average mass (Da)	Calculated average mass (Da)	Peak top of elution volume (mL)
oxidized	32.1±0.2	126.7±4.9	54259.3	54260.5	13.48
reduced	30.8±0.2	117.1±4.2	54264.0	54264.6	13.60
crystal	31.0	109.0	-	52807.8	-

謝辞

本研究には京都大学複合原子力科学研究所 粒子線基礎物性研究部門 杉山研究室の皆様から多大なるご支援とご協力をいただきました。ここに心からの感謝と御礼を申し上げます。

参考文献

- [1] G. Kozlov *et al.*, FEBS J., **277** (2010) 3924-3936.
- [2] R. Inoue *et al.*, Sci. Rep., **9** (2019) 12610.
- [3] K. Morishima *et al.*, Commun. Biol., **3** (2020) 294.
- [4] A. Okuda *et al.*, Sci Rep., **11** (2021) 5655.

(A-1) 102 番元素ノーベリウムの化学研究に向けた クラウンエーテルを用いた 2 族元素の固液抽出

(阪大院理、京大複合研¹、阪大放射線機構²、大阪青山大³) ○渡邊瑛介、 笠松良崇、 中西諒平、 大高咲希、 高宮幸一¹、 篠原厚^{2,3}

1. 緒言

ノーベリウム(No)は原子番号 102 番のアクチノイド元素である。他の f ブロック元素が水溶液中で+3 価以上の価数を安定に取るのに対し、No は基底状態の電子配置が[Rn]5f⁴7s²であることから+2 価を最安定にと考えられている。過去のイオン交換実験では No は Ca²⁺と Sr²⁺と類似した化学挙動を取ると報告されている¹。一方で近年我々のグループでは、水酸化サマリウム共沈実験から、No のみが NH₃ と錯イオンを形成するなどアルカリ土類金属とは異なる性質を見出しており²、No の形成する化学種とその電子状態についてさらなる研究が求められている。本研究は、クラウンエーテルが担持された Sr レジンによる固液抽出系において、酸の種類を変えることで二族元素の抽出選択性の傾向が変わること³に着目した。抽出される包摂錯体の分子構造の変化に伴う分配係数の変化を系統的に調べることで、No のもつ電子状態を調べることが目標である。No の研究に用いられる ²⁵⁵No は半減期 3.5 分であり、迅速に抽出平衡に到達する抽出系を用いる必要がある。本研究では、バッチ法に基づき Ca, Sr, Ba, Ra の固液抽出実験を行い、²⁵⁵No の化学実験への適用可能性を調べた。

2. 実験

放射性トレーサー⁴⁷Ca, ⁸⁵Sr, ¹³³Ba, ²²⁶Ra を含む硝酸または塩酸溶液 0.5–2 mL (⁸⁵Sr, ¹³³Ba, ²²⁶Ra は無担体、⁴⁷Ca については 1 mg/mL 程度 ^{nat}Ca が溶存) と、Sr レジン 50–500 mg とを接触させ、1–1440 分間振とうした。遠心分離により液相のみを取り出し、各核種の γ 線を Ge 半導体検出器により測定した。樹脂を含まないサンプルも作成し、間接的に樹脂に吸着した金属イオンの量を算出し、分配係数 K_d を求めた。

なお ⁴⁷Ca は、KURNS で ^{nat}CaO 粉末に中性子照射したものを精製して使用した。

3. 結果と考察

図 1 と図 2 に 3.5 M 硝酸系あるいは 7.6 M HCl 系における K_d 値の振とう時間依存性を示す。Sr, Ba, Ra については、いずれの系も振とう時間 1 分で K_d 値が一定になっており、抽出平衡に 1 分以内で到達していることが示唆された。一方で Ca については平衡到達に 5 分程度要した。このような平衡到達挙動の違いは、Ca のみマクロ量の担体が含まれていたことに起因していると考えられるが、Sr や Ba についても同様に担体を含む条件での平衡到達挙動を調べることが必要である。

また硝酸系と塩酸系いずれの場合においても Ca が著しく低い分配係数を取ることが分かった。Ca²⁺ のイオン半径ととりうる配位数が小さいためにクラウンエーテルによる包摂錯体の安定性が小さくなったことに起因すると考えられる。

今後は、抽出平衡到達下での ²⁵⁵No の K_d 値取得に向けて我々が過去に開発したバッチ型固液抽出装置 AMBER⁴ を用いて、詳細な加速器実験条件を決定する予定である。また抽出化学種である Ca-クラウンエーテル包摂錯体の詳細な分子構造に向けて、X 線吸収分光研究も行う計画である。

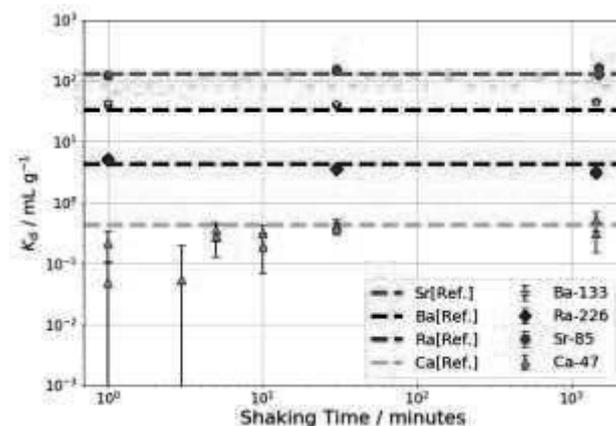


図 1. 3.5 M HNO₃ 系の分配係数 (Ref は文献³)

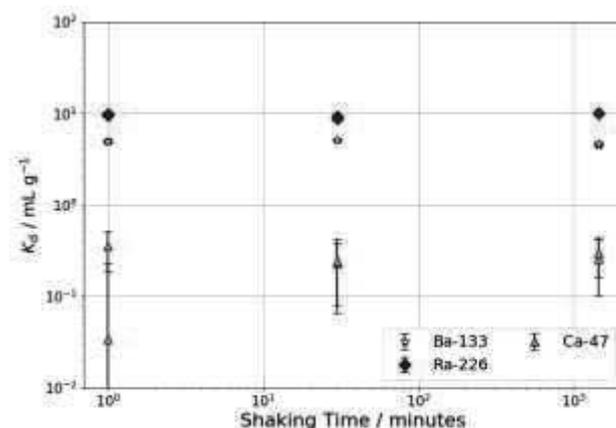


図 2. 7.6 M HCl 系の分配係数

参考文献

1. R. Silva *et al.*, *Inorg. Chem.*, **13**, 2233 (1974).
2. 二宮秀美, 大阪大学大学院理学研究科修士論文 (2019).
3. D. V. Filosofov *et al.*, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **33**, 496 (2015).
4. Y. Kasamatsu *et al.*, *Radiochim. Acta*, **103**, 513 (2015).

(A-2) 316L ステンレス鋼における欠陥と水素、ヘリウムとの相互作用

(京大院工、京大量子理工センター¹、京大複合研²) ○鈴木優太郎、土田秀次¹、徐虬²

1. はじめに：原子炉における長寿命の放射性廃棄物という問題点を解決するには、核種の短寿命化という方法がある。ステンレス製のターゲット容器に放射性廃棄物を格納し、陽子加速器からビームを照射して核破砕反応を起こすことで、長寿命の核種を破壊し短寿命化する。ターゲット容器の窓近傍では、高温条件だけでなく、核破砕反応に起因する陽子や中性子による強い粒子線に晒されるため、大きな損傷が与えられる。また、照射データによってターゲット容器の寿命が決まっている[1]。さらに、ターゲット容器の窓近傍では陽子や中性子の照射による損傷だけでなく、核反応による水素やヘリウムが照射損傷部にトラップされることで脆化が起ってしまう[2]。しかし、SUS316Lの照射欠陥と水素及びヘリウムの相互作用の研究データは少ない。そこで、本研究では、昇温脱離ガス分析法(TDS)によってSUS316Lの照射による欠陥に対する重水素及びヘリウムの保持を評価した。

2. 実験：本研究では、市販のSUS316Lを0.1 mmに圧延し、5 mmφに打ち抜くことで試料を作製した。作製した試料の表面を電解研磨し、中性子照射による損傷を想定して、京都大学量子理工学研究センターのイオン加速器の1.0 MeVのFeイオンを用いて損傷ピークがそれぞれ0.07、0.3、0.7 dpaまで照射した。Feを照射した試料と照射していない試料の両方に、5 keVのオメガトロニイオン銃を用いて、重水素を 1.0×10^{20} 、 1.0×10^{21} D⁺/m²まで、ヘリウムを 1.0×10^{19} 、 1.0×10^{20} He/m²まで注入した。その後、昇温脱離ガス分析法(TDS)により、欠陥と重水素、ヘリウムとの相互作用を調べた。TDSは、1 K/sで1473 Kまで加熱することで行い、四重極質量分析計を用いて重水素及びヘリウムの放出をモニターした。試料を加熱する前に、真空ポンプを用いてTDSチャンバー内の圧力を 1.0×10^{-5} Pa以下に維持した。

3. 結果：図1に重水素(a)とヘリウム(b)のTDSスペクトルを示す。重水素の照射では、Feの予照射の有無にかかわらず500 K付近に単一のピークが観察された。SUS316Lにおける単空孔と水素の束縛エネルギーが0.6 eV程度である[3]ことを考えると、室温で照射欠陥にトラップされた重水素がなく、500 K付近のピークは欠陥ではなく酸化膜へのトラップであると考えられる。つまり、SUS316Lに対しては、重水素は試料内部にトラップされず、Fe予照射の影響は小さいことがわかる。ヘリウムの照射では、1100 K、1250 K、1400 K付近に3つのピークが観察された。1100 K付近のピークは格子間原子型転位ループ

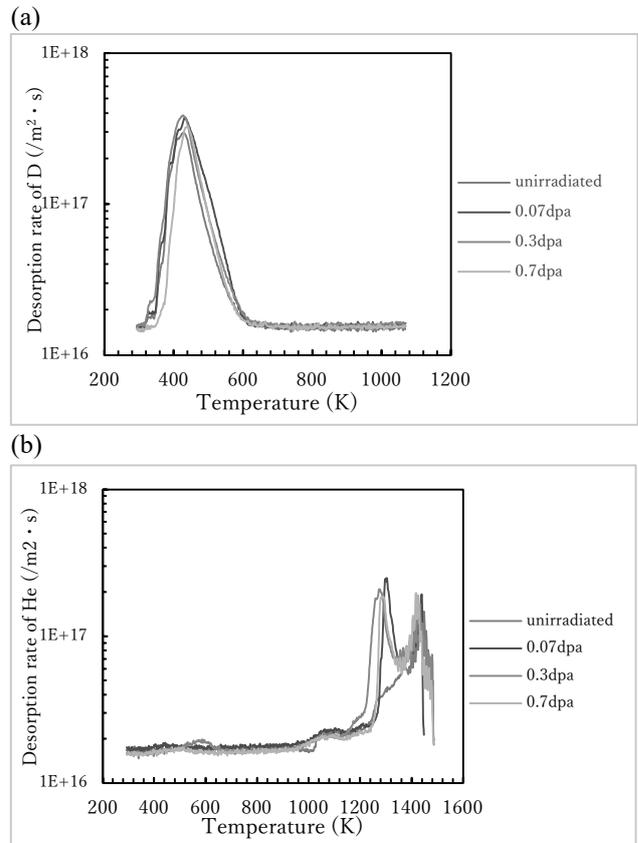


Fig.1 TDS spectra of deuterium (1.0×10^{21} D⁺/m²) (a) and helium (1.0×10^{20} He/m²) (b).

に、1250 K 付近のピークは単空孔に、1400 K 付近のピークは空孔クラスターに対応すると考えられる。1250 K 付近と 1400 K 付近のピークの高さを比較すると、Fe 予照射によって空孔が導入され、その空孔にヘリウムがトラップされていることがわかる。まとめると、TDSの結果はHe及びFeイオン照射によって欠陥が形成されたことを示し、重水素はFe予照射の影響を殆ど受けず、試料内部にトラップされずに酸化膜にトラップされたことを示した。ヘリウムは格子間原子型転位ループ、単空孔、空孔クラスターにトラップされ、単空孔及び空孔クラスターへのトラップ量はFe予照射によって増加したといえる。

参考文献

- [1] K. Haga, Journal of the Japanese Society for Neutron Science, Vol. 27, No.4 (2017) 155-158.
- [2] A. D. Rossin, T. H. Blewitt, A. R. Troiano, Nuclear Engineering and Design, Vol. 4 (1966) 446-458.
- [3] K. L. Wilson, M. I. Baskes, Journal of Nuclear Materials, 76-77 (1978) 291-297.

(A-3) BNCTのための熱外・高速中性子束絶対強度測定検出器の実験的検証

(阪大院工、阪大工¹、京大複合研²) ○多田翔哉¹、青木計志、畑野大輔、玉置真悟、日下祐江、村田 勲、田中浩基²

1. はじめに：ホウ素中性子捕捉療法(BNCT)とは、ホウ素と中性子の核反応によりがん細胞を死滅させる放射線治療法である。BNCT を実用化するために解決しなければならない問題の1つに、加速器型中性子発生装置が作る中性子場を評価する検出器の開発がある。我々はこの問題を解決するために、箔放射化法を用いた熱外・高速中性子束絶対強度測定検出器の開発を行っている。この検出器は、熱外及び高速中性子に対し感度が一定になるように設計しており、それぞれ熱外中性子(0.5 eV~10 keV)束と高速中性子(10 keV~1 MeV)束の測定を目標としている。本報では、前者を測定する検出器を第一モニター、後者を第二モニターと呼んでいる。本研究では、BNCT 用熱外・高速中性子束積分測定検出器の設計と製作を行い、実験的検証を実施した。

2. 実験：第一モニターは、立方体のポリエチレンの内部に GaN 箔を設置し、⁷¹Ga (n,γ) ⁷²Ga 反応により生成される ⁷²Ga の放射能から入射熱外中性子束を計測する装置である。本検出器の感度は図 1 のようになっている。第二モニターは、立方体のポリエチレンの内部に Cd 板に挟まれた GaN 箔からなる検出器と、同様の構造に外部を B₄C 板で囲っている検出器の 2 つの検出器で構成され、それぞれの ⁷²Ga の放射能の差を取ることで入射高速中性子束を計測する装置である。本検出器の感度は図 2 のようになっている。本実験では、それぞれのモニターを KUR にて、照射し検証実験を行った。KUR では、5MW 重水レールの熱外モードを利用した。また、第一モニターは 5 分、第二モニターはそれぞれ 15 分ずつ照射した。第二モニターの照射時間が長い理由は、2 つの検出器の差を取り評価するためで、5 分間では統計精度が落ちる懸念があるからである。

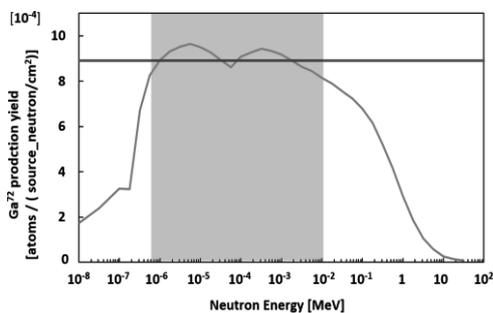


Fig.1. Sensitivity of epi-thermal neutron detector.

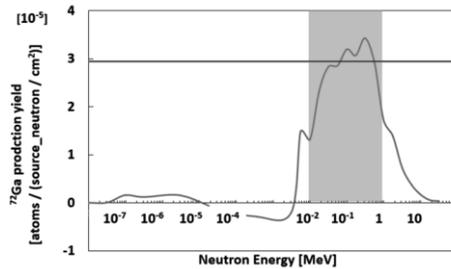


Fig.2. Sensitivity of fast neutron detector.

3. 結果:表1、表2に実験結果を示す。測定は HP-Ge 検出器を用いた。なお、Nominal value は、KUR の公称値である。

Table.1. Result of epi-thermal neutron detector

	Experimental Value (E)	Nominal Value (N)	N / E
GaN radioactivity [kBq]	3.59	-	-
[n / cm ² / sec]			0.76

Table.2. Result of fast neutron detector

	Experimental Value (E)	Nominal Value (N)	N / E
GaN radioactivity [kBq]	1.35	-	-
GaN radioactivity [kBq]	1.47	-	-
[n / cm ² / sec]			0.16

表 1 から第一モニターの測定結果は公称値に対して過大であることがわかった。図 1 に示すように第一モニターは高速中性子束に対しても感度を持つため、高速領域を補正することが必要であり、今後の課題である。第二モニターは第一モニターの高速成分を補正するために開発したが、表 2 に示すように公称値に比べてかなり大きな値を示すことが分かった。中性子の多くが熱外領域に存在していることが原因であると推測している。今後は、この効果を適切に補正し、正確な高速中性子束評価を目指す。

参考文献

- [1] Y. Kashiwagi, “Development of epi-thermal neutron beam intensity detector with ⁷¹Ga (n,γ) ⁷²Ga reaction for boron neutron capture therapy.” Appl. Radiat. Isot. Vol. 151, pp.145-149, Sep.2019.
- [2] 青木計志, “BNCTのための絶対熱外・高速中性子束強度測定検出器の開発” 2021年2月
- [3] Glenn F. Knoll, “放射線計測ガイドブック(第4版)(訳: 神野郁夫、木村逸郎、阪井英次),” 株式会社オーム社,2013,pp. 800-804.

(A-4) 納豆菌由来水溶性ビタミン K₂ の構造分析

(京大複合研、千葉科学大薬¹) ○茶竹俊行、柳澤泰任¹、奥田綾、守島健、井上倫太郎、杉山正明

1. はじめに：納豆は日本古来の伝統的発酵食品である。納豆菌は大豆を発酵させる過程で、ナットウキナーゼ [1] やビタミン K₂ [2] など、様々な生理活性物質を生産する。中でも、メナキノ-7(MK-7) は骨形成や血液凝固に関連するビタミン K₂ の一種であり、特に骨形成機能は医薬・健康分野への貢献が期待され、納豆由来の MK-7 はサプリメントとして市販されている。MK-7 は脂溶性ビタミンとして知られているが、納豆が生産する MK-7 の大きな特徴は、MK-7 を含む K-binding factor と呼ばれるペプチド (KBF) が会合して MK-7 を含んだ水溶性粒子 (natto-MK-7) を生産する [3]。これは、ビタミン K の応用における大きな利点であり、natto-MK-7 の構造を決定することは、脂溶性ビタミンの可溶化メカニズムを明らかにするに留まらず、この KBF による水溶性機構を他の難溶性物質に応用できることが期待できる。我々は、物理測定に必要な高純度 natto-MK-7 を得る方法を確立した [4]。今回は KBF の構造解析結果を報告して、natto-MK-7 の構造について考察する。

2. 実験：納豆菌宮城野株 (*Bacillus subtilis natto miyagino*) を液体培養して、培地から高速タンパク質液体クロマトグラフィーを 4 回繰り返して高純度の natto-MK-7 を得た。精製後、Tris-Tricine SDS 電気泳動、BCA プロテインアッセイと MK-7 の活性測定を用いて純度を確認した。

物理化学測定はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) と動的光散乱 (DLS) を組み合わせた SEC-DLS を用いて行った。DLS 測定は He-Ne レーザー ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) を用いて ALV-5000 を用いて室温で測定した。また、MALDI-TOF 質量分析 (MALDI-TOF-MS) と標準アミノ酸組成分析を行なった。MALDI-TOF-MS は、4 つの測定範囲 ($m/z = 300\text{--}4000, 3000\text{--}20000, 20000\text{--}201500, 820\text{--}14000$) でマススペクトルを得た。アミノ酸組成分析は北海道大学のグローバルファシリティーセンターの機器分析受託サービスを利用した。なお、SEC-DLS に用いた試料と MALDI-TOF-MS・アミノ酸組成分析に用いた試料はそれぞれ独立に生産・精製した。

3. 結果：SEC-DLS で得られた粒径分布を Fig. 1 に示す。Fr.1 と Fr.2 は SEC のチャートから natto-MK-7 の凝集物と予想され、decay time も遅い。これに対して Fr.3 と Fr.4 は decay time が 0.01~0.1 sec で大きなピークが存在しており、これを分子量によるウエイ

トと合わせて考えると、溶液中で natto-MK-7 がほぼ単分散の状態をとっていることがわかる。CONTIN 解析により流体力学半径 (R_H) を計算したところ、過去に得られた R_H とほぼ同じ値を取っており、単一の natto-MK-7 粒子であると結論できる。また R_H の値から natto-MK-7 は分子量としては数万程度の大きさであることが示唆される。

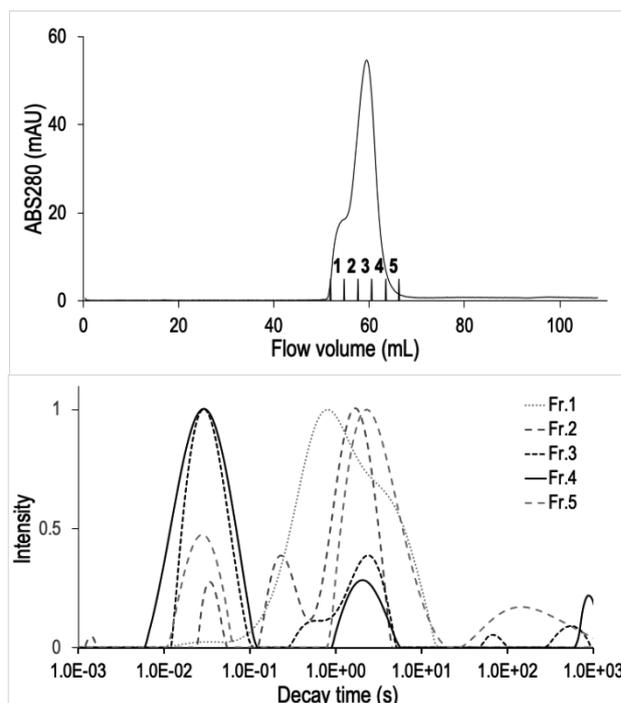


Fig. 1. SEC-DLS of natto-MK-7. The chart of size-exclusion chromatography (Sephacryl S-300 16/60) (upper), and DLS charts of the five fractions of the chromatography.

本報告では、この結果に基づいて、natto-MK-7 の MALDI-TOF-MS と標準アミノ酸分析の結果を示し、natto-MK-7 の構造についての考察を行う。

参考文献

- [1] (a) H. Sumi *et al.*, *Experientia* **43** (1987) 1110-1111. (b) H. Sumi *et al.*, *Fibrinolysis* **6** (1992) 86.
- [2] T. Sakano *et al.*, *Vitamins* **63** (1988) 393-398.
- [3] (a) H. Ikeda, Y. Doi, *Eur. J. Biochem.* **192** (1990) 219-224. (b) H. Ikeda, *J. Home Econ. Jpn.* **43** (1992) 643-648.
- [4] T. Chatake *et al.*, *J. Food Biochem.* **42** (2018) e12630

(A-5) 陽子加速器を用いた指向性中性子源検討

(京大複合研、京大工¹) ○日野正裕、中村吏一朗、安倍豊¹

○はじめに

中性子ビーム利用は、生命・物質科学研究から高エネルギー物理研究、産業利用まで多岐にわたるが、その大多数は、熱中性子や冷中性子といった、低速中性子ビームの利用である。近年、J-PARC等の加速器中性子源の発展は著しく、比較的小型の加速器による中性子源開発、ビーム利用も進んでいる。小型加速器中性子源は、中性子発生量自体は J-PARC や原子炉中性子源と比較すると非常に少ないが、それら大型中性子源施設、特に原子炉施設とは異なり、中性子源周辺の開発が可能である。また目的に適した中性子源設計とビーム輸送をすることで、実効中性子強度の大幅な増加が期待できる。必要な中性子が得られれば、中性子総量が少ないことは、遮蔽や放射性廃棄物等が大幅に軽減され、S/N の高い測定を可能とする。

京大複合研では、世界最高レベルの NiC/Ti スーパーミラーが成膜可能であり、様々な曲面形状のスーパーミラー開発も行っている。ただ実際世界最高レベルの多層膜中性子ミラー（例えば $m=10$ ）でも、波長 0.1nm の中性子を反射できる角度は 1° 程度であり、熱中性子を大きな臨界角を反射することは依然難しい。中性子源からの低発散ビームを効率的に得られれば、その利用効率は飛躍的に向上する。

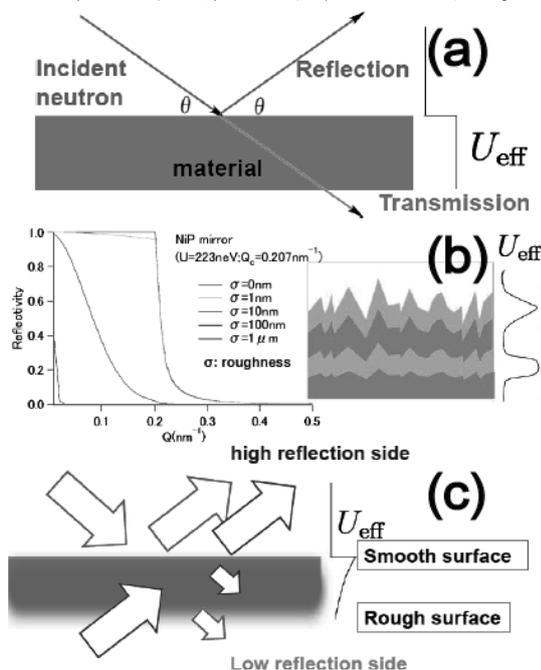


Fig.1 Schematic views of (a) effective potential in specular reflection, (b) relation between surface roughness and neutron reflectivity, (c) reflectivities and transmission probabilities by rough and smooth surfaces.

○中性子光学を利用した指向性中性子源

中性子減速材に中性子光学のアイデアを持ち込むことで、低速中性子で低発散なビーム強度を実効的に上げる、指向性を持つ中性子源の実現可能性を検討する。中性子光学のアイデアとは、Fig.1に示される表面粗さによる反射率の違いを利用する。鏡面反射は Fig.1(a)に示されるように、入射角が浅い場合、中性子は物質による有効ポテンシャル U_{eff} を感じて、全反射を起こす。ここで鏡面でなく荒れてくると、その粗さに比例して実効的な U_{eff} は小さくなり、反射率が下がる（ただし散漫散乱成分は増加する）。Fig.1(b)に示すように、粗さが 100nm 以上となると、ほとんど反射しないで透過することになる。ここで、Fig.1(c)のように片面は鏡面、片面はラフ面を持つ中性子ミラーで全反射臨界角以下の入射角を考えた場合、この中性子ミラーによって、鏡面側のビーム領域の中性子が増え、ラフ側は減ってくる。これらの効果は波長の長い低速中性子ほどその効果（つまり臨界角）が大きく、冷中性子源との組み合わせが最も効果を発揮する[2]。ただし冷中性子源ではミラー効果を有する減速材構造構築が容易ではない。そこで熱中性子源において、コリメーター的に減速材を配置し、指向性のあるビームが取り出せないか試みた。

検討は実際に実験可能性を考慮して、京都大学理学部加速器中性子源(KUANS)[3]を想定した。KUANSは3.5MeVの陽子エネルギーをBeターゲットに照射して中性子を発生し、ポリエチレンブロックで熱中性子に減速する。コリメーター的減速材とは、ポリエチレンブロックを格子状のコリメーターかつミラー効果を付与したものである。計算には放射線輸送コードPHITS3.24を用いた。格子状とすることで、減速材の実効的密度は下がるが、低発散の中性子強度が増加することが確認できた。ただし、バルクのポリエチレン減速材にリエントラントホールを開けて、中性子を取り出した場合と比較すると、中性子強度の観点では及んでいない。これから減速過程における中性子のリークが大きく、目的とする指向性を持った、つまり格子形状に沿ったコリメーションされた低速中性子になる確率が非常に小さく、ミラー効果はかなり限定的である結果が示唆された。現状はまだ減速材で形状の依存性が大きい。当日はこれらの検討結果を紹介し議論を行いたい。

[1] 中村吏一朗、他、本学術講演会報文集

[2] M.Hino, *et al.*, Physics Procedia, Vol.60 (2014) 294.

[3] 沖田 将一朗、田崎誠司、安部豊、日本原子力学会和文論文誌, vol19 (2020) 178.

(A-6) 過飽和空孔を導入した Fe-Al 金属間化合物における水素捕獲

(大阪府大工、京大原子炉¹、九大応力研²、量研機構³) ○大友彦卓、金野泰幸、岩瀬彰宏、大澤一人²、徐虬¹、前川雅樹³、河裾厚男³、堀史説

1. はじめに：複数の金属元素で構成される金属間化合物は、その元となる金属との電子状態の違いから、純金属にはない機械的特性や耐食性を持つ金属材料として実用化されている。特に B2 型 Fe-Al は空孔を多く含む合金として知られており[1]、侵入した水素は空孔へ捕獲されると考えられている。第一原理計算によると、この合金では単一空孔あたりに 8~12 個の水素を捕獲する計算結果があり、電子線照射試料が電解水素チャージにより多量の水素が捕獲されることが確認されている[2]。本実験では、異なる水素注入方法としてプラズマ水素注入による水素注入が行った。プラズマ水素注入は、溶液浸漬による腐食がないことなどのメリットがあり、捕獲挙動にも影響を与える可能性がある。そこで、注入方法による捕獲挙動の違いを調べることを目的とした。

2. 実験：Fe-50at.%Al の組成合金をアーク溶解にてボタン材を作製し、4mm×4mm×1mm の板状に切り出し鏡面研磨を行ったものを用いた。この試料を京都大学複合原子力研究所 LINAC にて 8 MeV の電子線照射を水中で冷却しながらおよそ 40°C に維持して行った。照射量は $4 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ である。この試料に対し陽電子消滅測定および X 線回折測定を行った。さらにプラズマ水素注入装置を用いて水素注入を行った。注入時の条件は試料移動速度 0.01mm/s で 3.5%N₂ を混合した H₂ ガスをプラズマ状にして 200L/min で吹き付けて注入を行った。その際のガス温度は 70°C である。その後、昇温脱離法による測定を行った。

3. 結果：X 線回折測定では、B2 構造の単相のみ見られ、電子線照射および水素注入による構造の変化は見られなかった。Fig.1 に電子線照射試料のドップラスペクトルの比率曲線を示す。電子線照射試料が未照射試料に比べ、Al の曲線に近づいていることから、Fe 空孔が増加したと考えられる。Fig.2 に電子線照射前後の各試料に対するプラズマ水素注入後の水素放出挙動ピークを示す。未照射試料に対するプラズマ水素注入では電子線照射後に電解水素チャージした際に観測された 480°C 付近のピークに近い 440°C で水素の放出が確認された。このことから、プラズマ水素注入では吹き付けにより電子線照射と同様に新たな空孔型の欠陥が導入され、そこに水素が捕獲された可能性が考えられる。次に電子線照射した試料へのプラズマ水素注入した場合の水素放出挙動は、440°C 付近に放出のピー

クが見られず、280°C 付近に広い分布を持った水素の放出ピークが観測された。このピークは、電子線照射試料への電解水素チャージでも観測されているが、空孔型欠陥ではなく粒界や転位などのポテンシャルの浅い捕獲サイトからの放出を考えられている。そのため、電子線照射試料へのプラズマ水素注入では欠陥の複合化などが生じ種々の浅い捕獲サイトが形成したため低温放出する広い分布になったと考えられる。

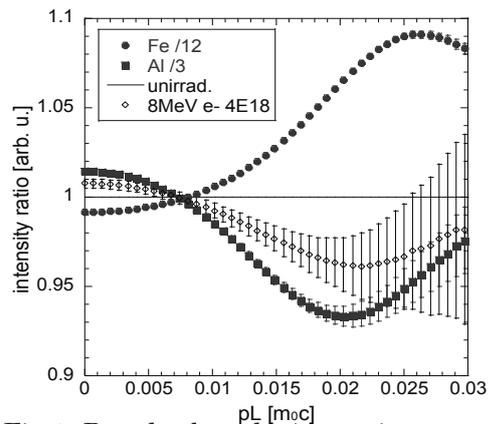


Fig.1. Doppler broadening ratio spectra of irradiated FeAl, Fe and Al samples relative to unirradiated FeAl.

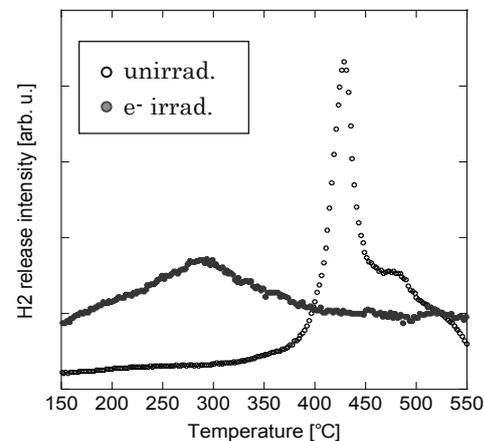


Fig. 2. H₂ release behavior from unirrad and 8 MeV electron irradiated FeAl alloys with plasma hydrogen charging method.

参考文献

- [1] M. Kogachi *et al.*, Scripta Materialia, 39, 489-492 (2000).
- [2] F. Hori *et al.*, Jpn. J. of Appl. Phys. (2022) in press.

(A-7) 超遠心分析と小角散乱の複合的手法 (AUC-SAS) を用いた多分散溶液中のタンパク質の構造解析

(京大複合研) ○守島健、井上倫太郎、柚木康弘、清水将裕、奥田綾、佐藤信浩、裏出令子、杉山正明

1. はじめに:

小角散乱 (SAS) は生理条件に近い溶液中のタンパク質構造解析を行うことができる強力な測定手法である。特に近年では計算機シミュレーションとの組み合わせにより高分解能な構造解析が可能となっている。この高度な溶液構造解析のためには目的とするタンパク質の正確な散乱プロファイルを得ることが必須である。SAS 測定では溶液中の全分子の時間・集団平均として散乱プロファイルが得られるため、一般的には目的分子のみが存在するように精製した試料を用いる。しかし、試料によっては精製直後でも目的分子同士の凝集体が残存する場合がある。凝集体は少量であっても散乱プロファイルに影響を与えるため、目的とする単量体に加えて凝集体が共存する多分散系では、単量体のみ由来する散乱プロファイルを得ることが困難となる。

そこで、我々は凝集体が含まれる多分散溶液の散乱プロファイルから単量体のみ由来する散乱プロファイルを導出する方法として、超遠心分析 (AUC) と SAS を組み合わせた AUC-SAS 法^[1]を開発した。これまでに、凝集体の重量分率が 10% 以下で AUC-SAS 法が適用可能であることが確認されたが、10% を超える場合には導出される散乱プロファイルが不正確となることが課題となっていた。本研究では凝集体の重量分率が多い場合でも適用できるよう AUC-SAS 法の改良を行った。

2. 結果と考察:

AUC-SAS 法では単量体の散乱プロファイルを以下の手順で導出する。

- (1) 多分散溶液の SAS と AUC の結果を用いて、単量体の原点散乱強度 $I_1(0)$ を求める。
- (2) 多分散溶液の SAS と AUC の結果を用いて、単量体の High q 領域の散乱強度 $I_{1H}(q)$ を求める。
- (3) Low q 領域 (Guinier 近似領域) の単量体の散乱強度 $I_{1L}(q)$ を Guinier 式で与え、パラメータである回転半径 R_g を最適化することで $I_1(0)$ と $I_{1H}(q)$ の間をなめらかに接続する。

ここで、(1) では凝集量に依存せず $I_1(0)$ を正確に求められる。一方、(2) では単量体と凝集体の内部構造が同じであることを利用して、High q 領域で単量体と凝集体の単位濃度あたりの散乱強度が等しいと近似する。しかしこの近似では凝集体中の単量体ユニットの配置因子を考慮していなかった

ため、凝集体の重量分率が高いほど $I_{1H}(q)$ が不正確となる。 $I_{1L}(q)$ との接続点付近の q 領域で $I_{1H}(q)$ が不正確であれば、結果として (3) で求められる $I_{1L}(q)$ もまた不正確になってしまう点が問題であった。

そこで (2) の改良として、ランダムフライトモデル^[2]を用いて凝集体中の単量体ユニットの配置因子を仮定して $I_{1H}(q)$ を求めた。Fig. 1 には、20% の凝集体が含まれるウシ血清アルブミン (BSA) 溶液の SAS 測定結果に対して、従来法 (黒丸) と改良法 (白丸) によって導出された単量体の散乱プロファイルを示す。改良法で求められた散乱プロファイル $I(q)$ および二体距離分布関数 $P(r)$ は、実線で示した BSA 単量体のデータをよく再現した。本改良によって、AUC-SAS 法が適用可能な凝集の重量分率を 20% 程度まで拡張することができた。

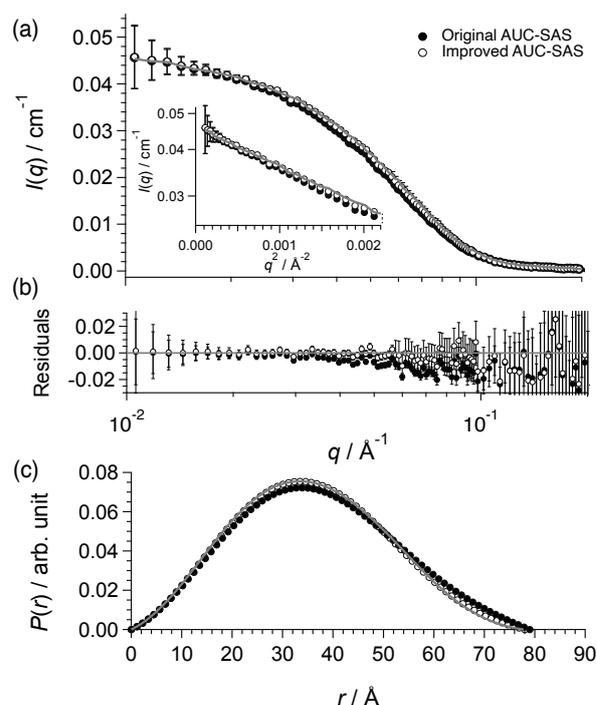


Fig. 1. Black and white circles show the results of original and improved AUC-SAS, respectively, for the BSA solution including aggregates at weight fraction = 20%. Solid line indicates the data of BSA monomer. (a) Scattering profiles and Guinier plot (inset). (b) Residuals of scattering profile from the data of BSA monomer. (c) Pair distance distribution functions.

参考文献:

- [1] K. Morishima *et al.*, *Commun. Biol.* **3**, 294 (2020).
- [2] A.H. Larsen *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **53**, 991 (2020).

Integrated approach for structural analysis of protein in polydisperse solution with small angle scattering and analytical ultracentrifugation (AUC-SAS)

Ken Morishima, Rintaro Inoue, Yasuhiro Yunoki, Masahiro Shimizu, Aya Okuda, Nobuhiro Sato, Reiko Urade, Masaaki Sugiyama morishima@rri.kyoto-u.ac.jp

(A-8) ガンマ線照射時に三重同軸ケーブルに誘起する電流の測定

(京大院工、京大複合研¹、東北大金研²、大阪府大放射線セ³、宇宙機構⁴、理研⁵、木更津高専⁶)
○後藤康仁、佐藤信浩¹、奥野泰希²、秋吉優史³、今泉 充⁴、小林知洋⁵、岡本 保⁶

1. はじめに：筆者らはこれまで、福島第一原子力発電所の廃炉作業において必要とされる、高い耐放射線性をもつ能動素子、すなわち、撮像素子[1]、センサ[2]、能動素子[3]などの開発を行ってきた。原子炉の圧力容器や格納容器の内部では無線が利用できないため、これらの素子との信号の授受は有線のケーブルに頼らざるを得ない。ケーブルの長さは100 m程度に及ぶと考えられるが、このケーブルも放射線環境下に曝される。このため、ケーブル内で生じる放射線励起電流がセンサ信号や制御信号に重畳し、計測の誤差や誤動作の原因となる。前回までに同軸ケーブルに誘起される電流を見積った[4,5]。今回、ガンマ線照射時に三重同軸ケーブルを用いて信号線における誘起電流の低減に取り組んだので報告する。

2. 実験：実験は京都大学複合原子力科学研究所のコバルト 60 ガンマ線照射装置を用いて行った。長さ15 mの1.5D 三重同軸ケーブルをガンマ線源に対向させて照射を行い、誘起される電流を計測した。通常、三重同軸ケーブルでは、中心導線と内側被覆線を用いて信号を伝送し、外側被覆線が外界からの電磁雑音を遮蔽する役割を果たす。今回は、中心導線と外側被覆線を用いて信号伝送を行い、内側被覆線は、中心導線と外側被覆線間に励起電流が流れるのを阻止する役割を持たせられないか検討した。以下では、前者を通常モード、後者を耐放射線モードと呼ぶ。アルミ製の小型ケースを用いて、三重同軸ケーブルの中心導線と外側被覆線、内側被覆線と外側被覆線を同軸ケーブルに変換する変換器を作製した。

2.1 耐放射線モードの効果検証：直径 20 cm 程度に巻いた 15 m の三重同軸ケーブルの出力を照射室内で上記変換器により同軸ケーブル 2 対に変換し、それら同軸ケーブルで計測室まで信号を伝送して電流を計測することで、耐放射線モードの検証を行った。通常モードと耐放射線モードの変更は、内側被覆線を接地しないしは開放することで行った。ガンマ線源からの距離を変化させることで、異なる線量率において電流を計測した。計測時には、ガンマ線照射を受ける側の片端は開放とした。

2.2 三重同軸ケーブルに誘起する電流の評価：耐放射線モードにおけるガンマ線誘起電流量をより正確に見積もるために、木枠に一定間隔で巻いた三重同軸ケーブルに誘起される電流を計測した。この場合は、照射室から計測室まで三重同軸ケーブルを用いて信号を伝送した。その際、InGaP 太陽電池を用いた線量計[6]によりケーブルの位置におけるガンマ線の線量率の具体的な値を得た。

3. 結果：

3.1 耐放射線モードの効果検証：直径 20 cm 程度に巻いた状態での三重同軸ケーブルに誘起する電流は、巻き線中央における線量率の評価値に対してほぼ線形に変化した。中心における線量率が 200 Gy/h 程度の時、通常モードでは -25 pA の電流が流れたのに対し、耐放射線モードでは -20 pA の電流となった。わずかではあるが、耐放射線モードの効果があることが示された。

3.2 三重同軸ケーブルに誘起する電流の評価：木枠に巻いたケーブルの位置で、線量率はおおよそ 40~60 Gy/h 程度の値であった。誘起される電流は、通常モードで -8.2 pA、耐放射線モードで -3.5 pA となった。ただし、ガンマ線源が照射室に移動したのち、励起電流は過渡的な変化を示し、一定の値に落ち着くまでに時間を要した。落ち着いた一定値から、ガンマ線照射に伴い三重同軸ケーブルに誘起する電荷量は 0.14~0.21 pC/(cm Gy) 程度と評価した。過渡的な電流が生じる原因を今後調べる必要がある。

謝辞：本研究は日本原子力研究開発機構の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発」として行われた。またガンマ線照射は複合原子力科学研究所共同利用研究 Nos. 31118, R2008 により行った。

参考文献

- [1] Y. Gotoh *et al.*, “Development of a field emission image sensor tolerant to gamma-ray irradiation”, IEEE Trans. On ED **67** (2020) 1660-1665.
- [2] T. Okamoto *et al.*, “Gamma-ray irradiation effects on dosimeter utilizing CdTe solar cell”, Jpn. J. Appl. Phys. **60** (2021) SBBF02.
- [3] T. Morito *et al.*, “Operation of field emitter arrays under high dose rate gamma-ray irradiation”, The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference, Kyoto, July 9-13, 2018, pp.96-97.
- [4] 後藤他、「ガンマ線環境下の伝送線路において生成する励起電流の評価」、京都大学複合原子力科学研究所第 54 回学術講演会報文集 (2020) p.50.
- [5] 後藤他、「同軸ケーブルにおいてガンマ線照射によって生じる励起電流の測定」、京都大学複合原子力科学研究所第 55 回学術講演会報文集 (2021) p.27.
- [6] Y. Okuno *et al.*, “Application of InGaP space solar cells for a radiation dosimetry at high dose rates environment of Fukushima Daiichi nuclear power plant”, J. Nucl. Sci. Technol. **56** (2019) 851.

Measurement of current induced on triaxial cables under gamma-ray irradiation

Yasuhito Gotoh, Nobuhiro Sato, Yasuki Okuno, Masafumi Akiyoshi, Mitsuru Imaizumi, Tomohiro Kobayashi, Tamotsu Okamoto
gotoh.yasuhito.5w@kyoto-u.ac.jp

(A-9) 自由界面渦によるガス巻き込み現象の定量評価

(京大院, 京大複合研¹) ○鳥川智旦, 大平直也¹, 伊藤大介¹, 伊藤啓¹, 齊藤泰司¹

1. はじめに: ナトリウム冷却高速炉において, 炉容器上部プレナム内においてガス巻き込みを伴う自由界面渦流れが発生する可能性がある. 巻き込まれたガスが炉心に流入すると, 炉出力の擾乱を生じる恐れがあるため, 自由界面渦によるガス巻き込み量を定量的に評価し, その影響を明らかにする必要がある. 先行研究では, 円筒形状の上部水槽内にガス巻き込みを伴う自由界面渦を発生させ, 吸込み管によって上部水槽と接続された下部水槽内で気液の分離を行い, ガス巻き込み流量の計測が行われてきた. その結果, 上部水槽の液位の低下や, 液相流量の増加によってガス巻き込み流量が増加することが明らかにされている[1]. 上下水槽間の圧力差は, ガス巻き込み現象の最も重要なパラメータであることは容易に想像できるが, これまでその圧力差に着目した研究はなされていない. そこで, 本研究では上下水槽間の圧力差を変化させながらガス巻き込み流量の計測を行う. また, 吸込み管内に形成される旋回環状流の圧力損失の計測も行う.

2. 実験方法: 実験装置を図 1 に示す. 装置は, 上部水槽 (直径 100 mm の円筒), 下部水槽, 両水槽を繋ぐ吸込み管 (内径 8.0 mm の円管), およびその他の配管 (ポンプ, 流量計やバルブを含む) からなり, 作動流体として水と空気を用いた. 液の流れは, 上下水槽間の圧力差によって駆動される. 上下水槽間圧力差 (ΔP_{tanks}) は下部水槽に取り付けた真空ポンプによって調節し, 上部水槽液位を 60 mm 一定に保つように, 下部水槽からの循環液流量を調節した.

上下水槽間圧力差を増加させていくと, 上部水槽内に自由界面渦が発生し, ある条件から下部水槽内へガスを巻き込むようになる. このガス巻き込み量は上部水槽に取り付けた流量計によって計測した. また, このとき吸込み管内に旋回環状流が形成される. この吸込み管の側面に 2 箇所細孔を設け, 旋回環状流の圧力損失を差圧計によって計測した. なお, 圧力タップ間の距離は 260 mm である.

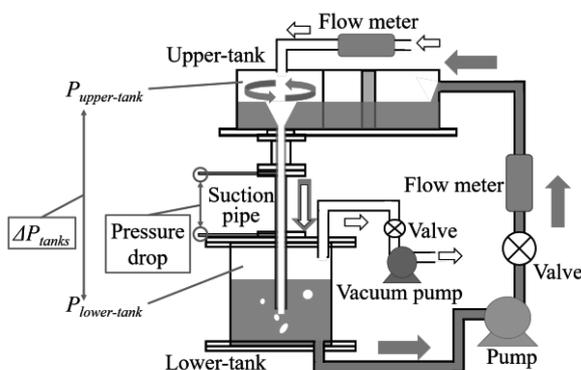


Fig. 1. Schematic of experimental setup.

3. 実験結果: 図 2 に上下水槽間の圧力差を変化させた場合の, ガス巻き込み流量 (GE flow rate), 液相流量, および旋回環状流の圧力損失の計測値を示した. 試験部内に流れが生じていない場合, 上下水槽間の圧力差が約 -5.3 kPa となるが, これは上下の水槽間の水頭圧と内圧差がつりあっていることを示している. 上下水槽間の圧力差を徐々に増加させると, 図 3(a) のように, 上部水槽において渦が形成され, 自由界面にくぼみ (ガスコア) が生じる. 圧力差を増加させると, ガスコアが吸込み管内で伸長され, 図 3(b) に示すように, ガスコア先端から分裂した気泡が下部水槽内に流れるようになるが, それによるガス巻き込み流量は非常に小さい. 圧力差が約 1.0 kPa より大きくなると, 図 3(c) のようにガスコア先端が吸込み管出口に達し, 圧力差の増加とともにガス巻き込み流量が増加する. また, 旋回環状流の圧力損失も, この領域において同様に増加する. 実験結果より, 上下水槽間の圧力差とガス巻き込み流量の関係は, 吸込み管内の旋回環状流の状態によって変化し, ガスコア先端が吸込み管出口に達している状況においては, 上下水槽間圧力差の増加に伴ってガス巻き込み流量がほぼ直線的に増加することが分かった.

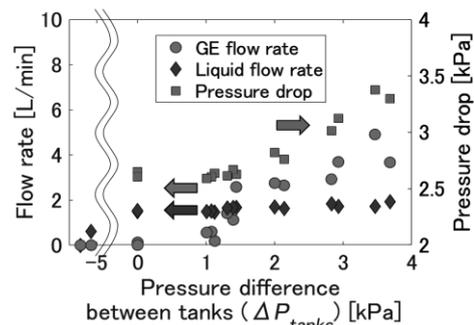


Fig. 2. Change of measured value with pressure difference between upper and lower tanks.

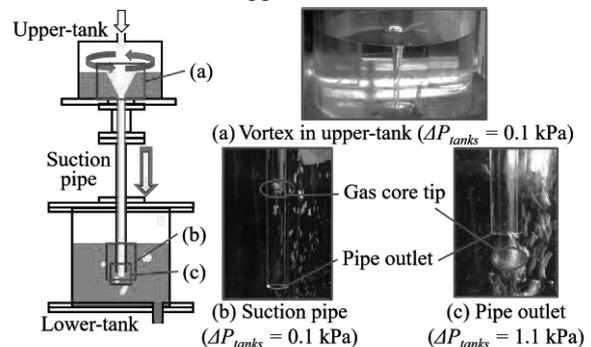


Fig. 3. Observation of vortex flow behavior.

参考文献

[1] Y. Koizumi *et al.*, Nucl. Japanese Journal of Multi-phase Flow, Vol. 34, No. 1, (2020) 118-124.

(A-10) 亜鉛同位体から明らかにする難揮発性包有物中の揮発性元素起源

(阪大工、Institut de Physique du Globe de Paris¹) ○加藤千図、Frédéric Moynier¹、藤井俊行

1. はじめに：隕石の構成物にはコンドリュールや FeNi 金属粒、ガラス質のマトリックス物質の他にカルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)に富む難揮発性包有物(CAI; Ca-Al rich Inclusion)がある。CAI は、難揮発性元素である Ca と Al に富むため、初期太陽系の高温環境下(1300K 以上)より凝縮した始原的な試料と考えられている[1]。通常、このような高温環境では揮発性元素は凝縮することはできず、CAI には取り込まれない。しかし過去の元素濃度分析では一部の CAI 中の低揮発性元素(Zn [T_{50%} = 729 K], Ga [T_{50%} = 968 K], Ge [T_{50%} = 883 K], In [T_{50%} = 536 K])が CAI 中に存在しているだけではなく、周囲の隕石の平均濃度以上に濃縮しているのが発見された[e.g. 2]。さらに CAI 内部での元素分布に着目すると、中心部と比較して外側のリム部に低揮発性元素が濃縮していた[2]。これには 2 つの説が唱えられている。低揮発性元素が CAI 形成後に太陽系内のガスの温度が低下することで母天体に取り込まれる前に CAI 表面へ凝縮した[3]、もしくは母天体上での水質変成を受け、CAI 周囲に濃縮したと考えられている[4]。太陽系内中の揮発性元素の挙動を知るため、本研究では亜鉛(Zn)に着目し CAI 中の同位体比を測定することで凝縮課程と CAI 中の揮発性元素の起源を明らかにする。

2. 実験：Allende 隕石よりマイクロドリルを用いて取り出した Fine grained CAI 3 つと Allende 隕石の全岩を乳鉢で粉末状にした後、HF/HNO₃ 処理で溶解し、カラムクロマトグラフィーで Zn を分離した。Zn の分離法は Kato et al. (2015)を用いた。亜鉛の濃度と同位体比測定は Thermo Fisher Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS (IPGP)を使用した。得られた同位体比は下記の式でデルタノーテンションで示す。

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sam}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC-Lyon std}}} - 1 \right]$$

3. 結果と考察：図 1 に Zn 濃度と同位体比を示す。CAI1-3 中の Zn 濃度は 91~702 ppm、同位体比は $\delta^{66}\text{Zn} = -0.19 \sim -1.23\%$ であった。CAI2 と 3 は CAI が含まれていた Allende 隕石と比較して明らかに Zn 濃度が高く、軽い同位体に富んでいた。一方で CAI1 はほとんど同じ値を示した。また全ての CAI は地球のケイ素質部分の平均 Zn 濃度より高かった。これら CAI1-3 の REE 濃度は Group 2 パターンを持ち、熔融ではなく凝縮により形成されたことが示唆されている[5]。軽い同位体に富んだガスの作成はレイリ

一分別モデルで説明することが可能である。先行研究より CAI のリムに低揮発性元素が濃縮していることから CAI 形成後にレイリ一分別効果で軽い Zn 同位体に富んだガスが CAI 表面に凝縮したことが考えられる。

4. 結論と今後：本研究では 3 つの CAI 中の Zn 濃度と同位体比を測定した。全ての CAI は地球や元の Allende 隕石と比較して軽い同位体に富んでいた。これは CAI 形成後に Zn の軽い同位体に富んだガスが CAI 上に凝縮したためと考えられる。一方で本研究では全岩分析を行っているため、平均 Zn 同位体組成を示している。CAI の中心部とリム部の Zn 濃度が異なることから CAI の部位ごとに Zn 同位体比の違いが示唆される。また、CAI はさまざまな鉱物で構成されているが、各鉱物内の同位体比の違いや、元素ゾーニングが見られることから単結晶中での同位体分別がある可能性も考えられる。以上より、今後は点同位体分析を行い、単結晶中、また CAI の部位ごとの Zn 同位体比を求める。

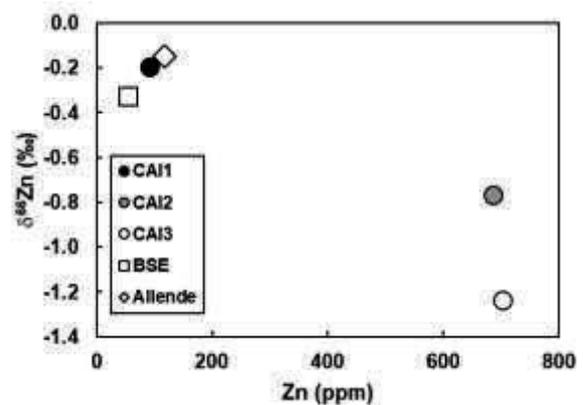


図 1 Allende 隕石中 CAI(CAI1~3)の Zn 同位体比と濃度[7]。

参考文献

- [1] Y. Amelin *et al.*, *Science* **297** 1678-1683 (2002).
- [2] C. Chou *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40** 85-94 (1976).
- [3] H. Wanke *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **23** 1-7 (1974).
- [4] L. Grossman and J. W. Larimer *Rev. Geophys. Space Phys.* **12** 71-101 (1974).
- [5] C. Kato *et al.*, *Nat. Comm.* **6** 7617 (2015).
- [6] P. Sossi *et al.*, *Nat. Astron.* **1** 0055 (2017).
- [7] C. Kato and F. Moynier *Earth Planet. Sci. Lett.* **479** 330-339 (2017).

(B-1) 照射還元を用いた卑金属系合金ナノ微粒子合成制御および特性評価

(大阪府大、京大原子炉¹、産総研²) ○朱科蒙、山田智子、松井利之、岩瀬彰宏、徐虬¹、田口昇²、田中慎吾²、堀史説

1. はじめに：新エネルギーの開発や環境浄化、化学工業等に関わる反応プロセスにおいて触媒の働きは欠かせないものとなっており、その重要性は増してきている。そのため高い機能性を実現しつつも省資源な触媒の開発が要求されている。そこで注目されるのがナノ粒子 (nanoparticles, 以下 NPs) である。物質のサイズが小さくなり、直径が原子のド・ブロイ波長程度になると量子サイズ効果により電気的、光学的、磁氣的、化学的に新規な特性を発現する場合がある。現在使用されている NPs の多くはナノサイズ化による比表面積の効率化を図ったものが多く、省資源化と高機能化を両立するのに安価な卑金属が注目されている。しかし、卑金属は水中での還元が困難かつ安定化するのが難しい。我々は放射線照射還元法によって卑金属イオンが容易に還元できることと、卑金属と貴金属との合金化によって NPs が安定化することを見出してきた。そこで、卑金属を含んだ安定な合金 NPs の合成を目的とし、そのための照射還元での合成制御およびその特性評価を行っている。今回、Ni, Cu, Ag, Au を含む 3 元系合金の合成を進めており、それらの結果について報告する。

2. 実験：純水中に界面活性剤 Polyvinylpyrrolidone(PVP)、エチレングリコール、イソプロパノールをそれぞれ 0.3mM と 8.5vol%、water:isopropanol=2:1 になるように添加した 20mL の金属錯体水溶液を Ar ガスで 5 分間の脱気を行った後、PET 製の容器に密閉した。調整した溶液は Au:Cu:Ni=0.5:0.5:0.5、Ag:Au:Cu=0.5:0.5:0.5mM である。これらの溶液に京大複合原子力研の電子線型加速器による 8MeV の電子線 (線量率：1.2~1.4kGy/sec) を 10kGy 照射した。得られた NPs を可視近赤外光吸収測定(UV-vis)、X 線回折(XRD)、および高エネルギー加速器研究機構にて X 線光電子分光(XPS)、X 線吸収微細構造(XAFS)、X 線小角散乱(SAXS)等を用いた評価を行なった。

3. 結果：Fig.1 に Ag : Au : Cu=0.5 : 0.5 : 0.5 試料の XRD パターンを示す。この図から fcc の Ag と Au 回折ピークが観測され、これらの元素が還元されていることが確認できた。また Cu も還元しているが酸化銅として存在していることがわかった。Fig.2 は同じく試料の光吸収スペクトルを示す。このスペクト

ルでは、Au の表面プラズモンと酸化銅に対応する吸収ピークの間にはピーク分離せずに吸収が起こっている。これは金と酸化銅が独立せずに合金化している可能性が考えられる。すなわち酸化銅を含んだ金の合金になっている可能性が示唆された。多元系になると、各イオンの酸化還元電位差が大きいがいずれのイオンも照射中に還元し、還元した原子同士の相互作用のため合金状態となって残留したのではないかと考えられる。

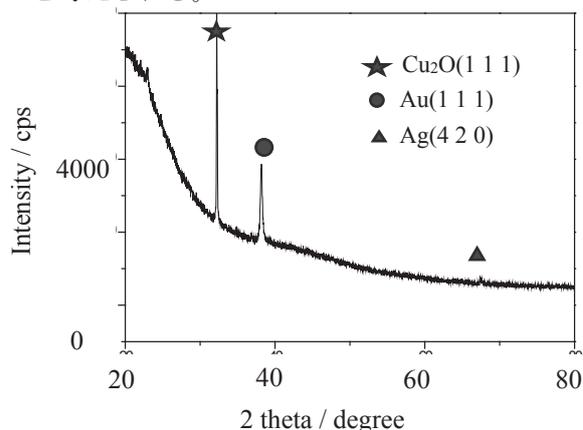


Fig.1. XRD profile of water solution including Ag, Au and Cu ions reduced by 8 MeV electron irradiation.

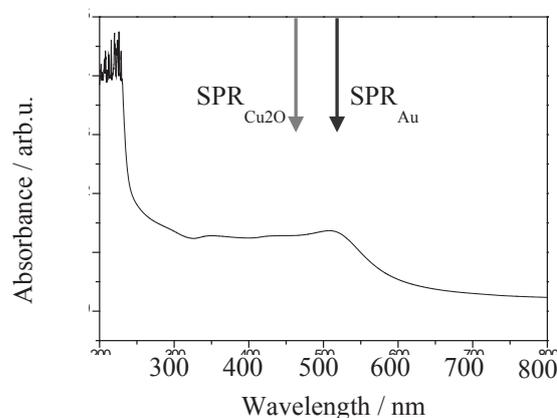


Fig.2. UV-vis spectrum of water solution including Ag, Au and Cu ions reduced by 8 MeV electron irradiation.

参考文献

[1] T. Hori, K. Nagata, A. Iwase and F. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 05FC05 (2014).

(B-2) 大気エアロゾル土壌成分の長期変化

(大阪府立大学) ○伊藤憲男、溝畑 朗

大気中に浮遊している粒子、大気エアロゾルは、 $0.001\sim 100\mu\text{m}$ の粒径(球形とした場合の半径)を持ち、さまざまな組成を持っている。どこで作られたかやどのように作られたかにより、粒径と組成が異なってくる。燃焼過程やガスから作られた粒子(微小粒子)の粒径は小さく($<2\mu\text{m}$)、土壌粒子や海塩粒子などの自然由来の粒子と物理的な破断で作らる粒子(粗大粒子)の粒径は大きく($>2\mu\text{m}$)なる。微小粒子は呼吸器官に入り、健康に影響があるとされている。粗大粒子は、雲形成や太陽光散乱に寄与している。そのため、粗大粒子が直接健康に影響を及ぼすことはあまりないが、気候に影響していることより、人類に多大な影響を及ぼす可能性がある。

1995 年以来堺市で観測している大気エアロゾルの濃度変化は微小粒子、粗大粒子とも低下傾向である。微小粒子の低下傾向は人為起源由来の粒子が環境対策により低下したことによるが、粗大粒子の低下傾向は、粗大粒子が環境対策により低下するとは考えづらく、土地利用を含めた自然環境の変化に起因する可能性がある。粗大粒子は土壌粒子の影響を大きく受けている。土壌粒子は、観測地点の周辺ばかりでなく、広範囲の区域からの土壌粒子の影響を受けている。黄砂粒子のように、 2000km 以上離れた地域の影響も受けている。観測地点近傍の影響なのかそれとも遠方の影響かを評価する必要がある。本報告では、粗大粒子の

主な部分を占める土壌粒子の主成分である、アルミニウム(Al)とカルシウム(Ca)に注目して、粗大粒子低下の要因について報告する。

粗大粒子は、粗大の粒径範囲($>2\mu\text{m}$)を5粒径範囲に分けて補集することが可能で、それぞれの粒径範囲での元素組成濃度に注目した。この中で、Al と Ca は土壌主成分で、これらの中性子放射化分析法により分析した。結果より次のことが分かった。

- 1) 粗大粒子の濃度は低下したが(1995-2020)、その主成分である Al と Ca は、低下傾向が見られた。(Fig. 1)
- 2) しかし、粒径が一番大きい粒径範囲($>11\mu\text{m}$)、近傍の影響が大きい、Al と Ca はこれ以下の粒径範囲の濃度と比べてはっきりした濃度の低下は見られなかった。

以上より、近傍土壌粒子の土壌の主成分であるケイ素(Si)に対しての Al と Ca の比率の変化が推測される。(Si は中性子放射化分析法で分析できない) この組成へ比の変化は、周辺地域からの土壌粒子の性状変化の影響によると考える。3, 4 月の粗大粒子の濃度は他の期間と比べて低下傾向がはっきりしない。そのため、この期間に影響の大きい中国大陸からの土壌粒子の影響はあまり低下してないと推察する。周辺地域からの土壌の影響は、土地利用の変化と交通量変化による巻き上げ土壌粒子の変化によるものと推定する。

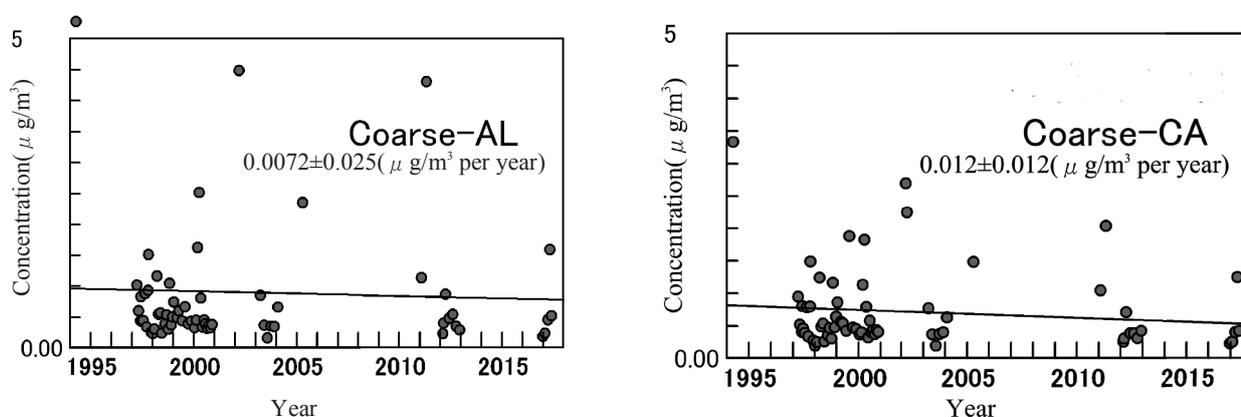


Fig.1 Long term (1995-2020) change in concentration of Al and Ca in the atmospheric coarse particle($>2\mu\text{m}$) observed at Sakai,Osaka.

(B-3) 物理化学的手法と計算機による概日リズムの発振に関わるタンパク質複合体の構造解析

(名市大薬、京大複合研¹、量研²、ExCELLS³) ○矢木宏和、柚木康弘¹、松本 淳²、守島 健¹、井上倫太郎¹、加藤晃一³、河野秀俊²、杉山正明¹

1. はじめに：

生体内の概日リズムは生物時計によって制御されている。シアノバクテリアの時計タンパク質は、3種類のタンパク質(KaiA、KaiB、KaiC)とアデノシン三リン酸(ATP)のみでKaiCのリン酸化状態が24時間周期を刻む系を構築できるというユニークな性質を有する。Kaiタンパク質は複合体を形成することで、KaiC上のリン酸化状態を制御することが報告されている。

KaiA-KaiB-KaiC三者複合体(KaiABC)は、KaiB-KaiC複合体中のKaiBがKaiAと相互作用を行うことで、リン酸化リズムのネガティブフィードバックの制御に重要な役割を果たすものと考えられている。近年、クライオ電子顕微鏡を利用した単粒子解析にて、三者複合体の立体構造が報告された。しかしながら、その構造では、KaiAのN末端ドメインの電子密度像が捉えられておらず、三者複合体の全体構造は明らかとなっていない状況である。一方で、KaiAのN末端ドメイン(KaiAN)の欠損した場合は、KaiCは高リン酸化状態を保ったままになってしまい、正常な概日リズムを示さないことが報告されており、したがって、概日リズムの制御機構の解明には、KaiANの働きを理解することが重要である。

そこで本研究では、リン酸化状態を模倣したKaiC変異体を用いて調製したKaiABC複合体を対象とし、中性子小核散乱(SANS)、X線小角散乱(SAXS)から得られる実験データと計算的アプローチを統合して、KaiABC三者複合体の構造解析を行った。

2. 実験：

溶液散乱実験は、京大原子炉実験所・杉山正明教授との共同研究で行った。SAXS測定に関しては、京大原子炉実験所に設置されているCu線源X線小角散乱装置(Cu-SAXS)を利用した。またラウエランジュバン研究所(フランス)にて、SANS実験は行った。

3. 結果：

本研究では、SAXSとゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)を組み合わせることで、三者複合体の精密な散乱プロファイルを得ることに成功した。さらには、SEC-SANSを利用することにより、三者複合体中のKaiAの散乱プロファイルのみを選択的に抽出するこ

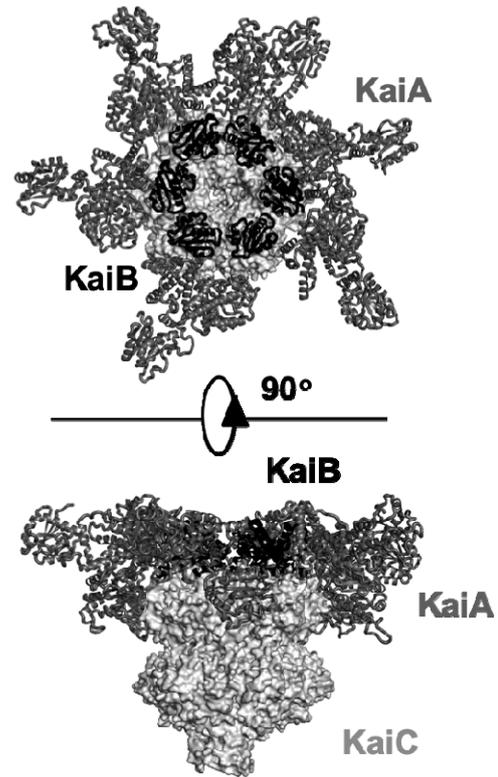


Fig. 1. Model of overall structure of ABC complex in this study.

とに成功し、KaiAのN末端ドメインの空間的配置を明らかにした。これらのドメインは、これまでに報告されている低温電子顕微鏡による構造解析では可視化されていなかった。計算機上で構築したKaiABCの20M構造モデルを、SAXSとSANSから得られる実験的データに基づく制約条件を利用して選別した。最終的に、分子動力学シミュレーションを行ってその安定性を調べた。最終的なモデル(Fig. 1)では、KaiAのN末端ドメインが動的に変動しているにもかかわらず、それらの位置が、KaiA-KaiC二者複合体形成時のKaiAのC末端ドメイン認識部位を覆い隠していた。つまりKaiA-KaiB-KaiC三者複合体中のKaiAは、溶液中に共存する他のKaiCとの相互作用が阻害されているため、リン酸化を亢進する機能に関して不活性化されている。結果として、KaiCのリン酸化が負に制御されることで、概日リズムの周期性が正しく維持されているものと考えられる。

参考文献

[1] M. Sugiyama *et al.*, *Sci. Rep.*, Article number: 35567 (2016).

Overall structure of a fully assembled complex in the cyanobacterial circadian clock analyzed by an integrated biophysical and computational approach

Hirokazu Yagi, Yasuhiro Yunoki, Atsushi Matsumoto, Ken Morishima, Rintaro Inoue, Koichi Kato, Hidetoshi Kono, and Masaaki Sugiyama

hyagi@phar.nagoya-cu.ac.jp

(B-4) 硝酸溶液からのスズの溶媒抽出特性

(阪大院工、京大複合研¹、JAEA²) ○高橋真、加藤千図、福谷哲¹、松村達郎²、鈴木英哉²、藤井俊行

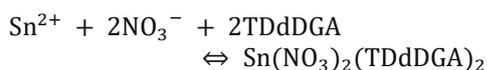
1. はじめに：「脱炭素化」が進む現在、日本において原子力発電は欠かすことのできないエネルギー源の一つである。しかし、原子力発電には使用済核燃料が排出される問題がある。我が国では、使用済核燃料を再処理した後の高レベル廃棄物をガラス固化し、地層処分することが検討されている[1]。この方法では、放射性核種の毒性が長期にわたって存在することとなる。そのため、ガラス固化前に放射性毒性の高いマイナーアクチノイド(MA)等の元素や長寿命核分裂生成物(LLFP)を分離・回収することが望ましい。分離・回収手法としては溶媒抽出法が用いられており、近年 MA に高い選択性を有する抽出剤 *N,N,N',N'*-テトラドデシルジグリコールアミド(TDdDGA)(図 1)が開発された[2]。TDdDGA は、P や S を含まず、CHON のみにより構成され、使用後に完全焼却が可能となる。

本研究では、半減期 23 万年[3]の LLFP である ¹²⁶Sn に着目した。TDdDGA を用いて、硝酸溶液からの Sn の溶媒抽出特性を調べた。

2. 実験：金属 Sn を 0.01~1 M の硝酸に溶解し、水相を調製した。30 vol % のオクタノールを添加したドデカンに 0.01~1 M の TDdDGA を溶解し、有機相として用いた。同体積の水相と有機相を 30 分間攪拌し、正抽出を行った。遠心分離後、有機相中の Sn を 0.1 M の硝酸により逆抽出した。誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)、及び誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて、Sn 濃度を定量した。分配比(*D*)は、次式により算出した。

$$D = \frac{[\text{Sn}]_{\text{org}}}{[\text{Sn}]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{逆抽出後の水相中の Sn}]}{[\text{正抽出後の水相中の Sn}]}$$

3. 結果と考察：0.1 M 硝酸における Sn の分配比(*D*_{Sn})の抽出剤濃度依存性(図 2)、及び 0.01 M TDdDGA における *D*_{Sn} の HNO₃濃度依存性(図 3)を示す。図 2 より、slope = 2 となったことから Sn と TDdDGA は 1 : 2 で錯体を形成していることが分かった。また、図 3 より、slope = 1.5 を示したことから、Sn と TDdDGA 抽出錯体には、主に NO₃⁻が 2 個関与していると考えられる。スロープアナリシスの結果より、抽出反応式は以下のように決定できた。



本研究から、Sn と NO₃⁻と TDdDGA が 1 : 2 : 2 で錯形成していることが明らかになった。

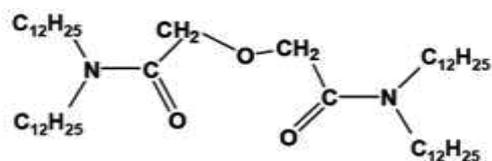


図 1 TDdDGA の構造式
(*N,N,N',N'*-tetradodecyl-diglycolamide)

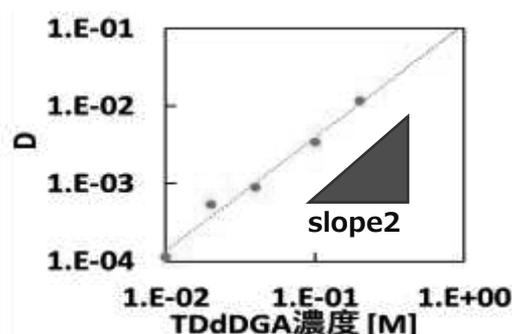


図 2 抽出剤濃度依存性
Org : [TDdDGA]=0.01~0.2 M in dodecane
Aq : [HNO₃]=0.1 M

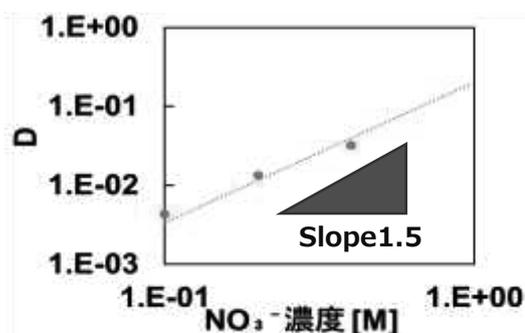


図 3 NO₃⁻濃度依存性

Org : [TDdDGA]=0.01 M in dodecane
Aq : [HNO₃]=0.1~1 M

参考文献

- [1] テキスト「核燃料サイクル」藤井俊行、日本原子力学会、2012.
- [2] 「群分離及び MA 燃料製造/乾式再処理に関する技術開発の進捗状況」：日本原子力研究開発機構、科学技術・学術審議会研究計画・評価分科会、2015
- [3] S. Chiba et al., Method to Reduce Long-lived Fission Products by Nuclear Transmutations with Fast Spectrum Reactors. Scientific Reports. 7 (2017) 13961.

(B-5) ホウ素中性子捕捉療法のための線量計算アルゴリズムの開発と実験的検証

(京大院工、京大複合研¹) ○野尻摩依、高田卓志¹、櫻井良憲¹、田中浩基¹

1. はじめに：加速器中性子源を用いたホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) の保険診療が開始されたことに伴い、治療計画の効率化の重要性が増してきている。BNCT における治療計画では線量計算アルゴリズムに Monte Carlo (MC) 法が従来用いられてきており、粒子が完全に止まるまで計算を行っているため、高い精度を求める上で数時間を要する。そこで、演者らは、線量計算の高速化を目指し、superposition 法と MC 法を組み合わせたハイブリッドアルゴリズムの開発を進めている。このアルゴリズムでは、MC 法により中性子の減速過程を計算し、後段の熱化過程をカーネルとしてあらかじめ用意する。そして、MC 法を用いた線量計算を、中性子が減速過程から熱化過程に切り替わるエネルギー (切り替えエネルギー) で打ち切り、時間の短縮を図る。本発表では、アルゴリズムの精度及び計算時間に関する検証の結果を報告する。

2. 方法：まず、ハイブリッドアルゴリズムを用いた計算方法について述べる。本研究では、切り替えエネルギーを 1 eV とした。ホウ酸水を満たした十分に大きい体系において、切り替えエネルギー以下で停止する中性子のエネルギースペクトルを線源としたときの分布を MC 法により計算し、カーネルとした。そして、ファントム内において、切り替えエネルギーで止まる中性子の分布を MC 法により計算し、その分布とカーネルを畳み込むことで最終的な熱中性子束分布を求めた。

次に、ハイブリッドアルゴリズムの計算精度に関する検証のために行った金の放射化法について述べる。まず、ファントム内の中心軸上及び横方向に金線を配置した。その後、京都大学研究用原子炉重水設備において、熱外中性子を照射した [1]。そして、ガンマ線検出器を用いて、各点における金線の反応率を測定し、熱中性子束を決定した。

上述したハイブリッドアルゴリズムによる計算と実験を比較することで、計算精度の検証を行った。また、full-energy の MC 法による計算も行い、同様に比較した。ここで、full-energy の MC 法と、ハイブリッドアルゴリズムにおける MC 法による計算は、モンテカルロコード PHITS を用いた [2]。

3. 結果：立方体ファントムにおける中心軸上の熱中性子束分布について、ハイブリッドアルゴリズムによる計算結果と、測定結果、full-energy の MC 法による計算結果を比較した (Fig. 1)。その結果、ハイブリッドアルゴリズムによる計算結果は、深い部分において測定結果と比較的良く一致したものの、浅い部分においては過大評価が見られた。また、横

方向の分布について、側壁部分で過大評価が見られた (Fig. 2)。full-energy の MC 法を用いた計算結果は、実験値と比較的良く一致した。ハイブリッドアルゴリズムの過大評価の原因としては、表面付近での中性子の漏れが考えられる。さらに、計算時間については、ハイブリッドアルゴリズムによる計算は、full-energy の MC 法による計算より短縮された。

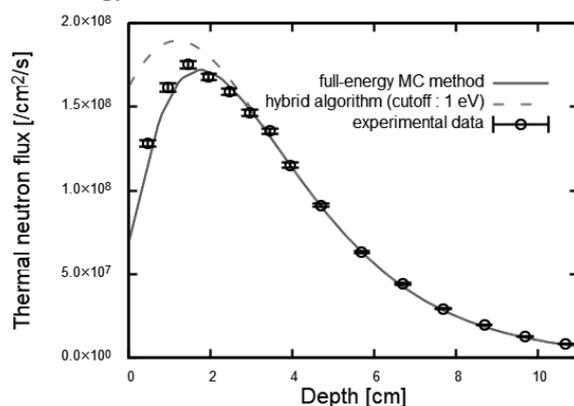


Fig. 1. The depth distribution of thermal neutron flux on the central axis. The calculation result was normalized to the experimental result at the depth of 5.7 cm.

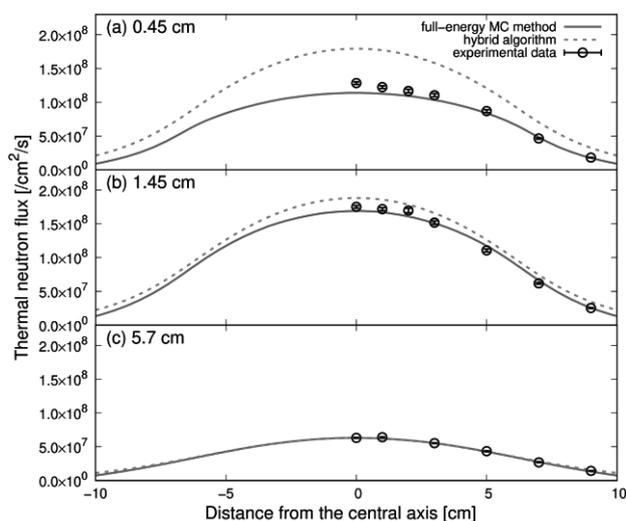


Fig. 2. The off-axis distribution of thermal neutron flux at the depth of (a) 0.45 cm, (b) 1.45 cm and (c) 5.7 cm.

参考文献

- [1] Y. Sakurai *et al.*, *Med. Phys.*, **29** (2000) 2328-2337.
- [2] T. Sato *et al.*, *Nucl. Sci. Technol.*, **55** (2018) 684-690.

(B-6) 京大複合研陽子サイクロトロンを利用した加速器中性子源の検討

(京大複合研) ○中村吏一朝、日野正裕、田中浩基、栗山靖敏、岩下芳久

1. はじめに：京都大学複合原子力科学研究所（京大複合研）は研究用原子炉（KUR）の共同利用を通じて西日本での原子力分野の研究開発・人材育成で中心的な役割を担ってきている。しかし、KURの使用済み核燃料の廃棄受け入れ期限が迫ってきており、2026年度以降の運転継続は未定である。KURの機能を将来発展的に担える炉型として、福井県もんじゅサイトにおける新型試験研究炉の検討が開始されており、京大複合研は幅広い利用を主担当にこの計画に参加している。但し、新型研究炉の利用は2030年代になることが予想され、KURの停止後は5年以上のブランクが想定されている。

京大複合研のイノベーションリサーチラボラトリ医療棟に設置されているHM-30は30 MeV 1 mAの陽子ビームを取り出せ、Be標的に照射することで 10^{14} n/sの中性子生成が見込まれる。HM-30は治療用途に使用が限られていたが、2019年度に京大複合研へ寄付され、他の用途にも利用できるようになった。現在のHM-30を利用した中性子源(C-BENS)はBNCT臨床に適した熱外中性子生成に特化しているが、中性子源を新たに構築することでKURで行っているようなBNCT基礎研究を実施できる。また、ビームポートを工夫することで熱中性子照射や中性子イメージング実験等のKUR共同利用研究の継続・発展が期待される。我々はKUR代替え中性子源開発の第一段階として、BNCT基礎研究のための大面積熱中性子照射ポートの概念設計を進めた。

2. 方法：構築する中性子場では照射対象をマウスとした。中性子は30 MeVの加速陽子を1 mAでBe標的に入射させることで発生させる。したがって、生成する中性子は最大で約28 MeVのエネルギーを持つ。発生した中性子ビームのエネルギースペクトルを熱中性子領域(0.5 eV以下)にピークを持つように整形しなければならない。スペクトルの整形には種々の減速材を利用するが、その厚さに依存して熱中性子量が増減するため、最適な厚さを導く必要がある。したがって、減速材の厚さ毎の中性子場を評価するため放射線輸送コードPHITS [1]を利用し、熱中性子束量(TNF)、単位熱中性子量に対する中性子線量(NDR/TNF)、単位熱中性子量に対する γ 線線量を算出した(GDR/TNF)。

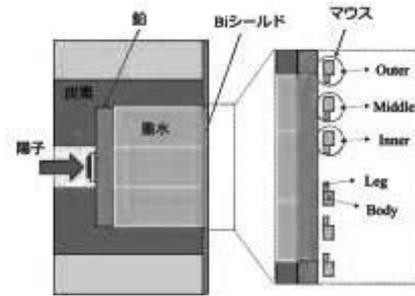


図1 ポート断面図とポート口でのマウスの配置

3. 結果：図1にビームポートの断面図を示す。ベリリウム標的の後方には(n, 2n)反応による高速中性子成分のみの減少を狙ってPbを配置し、その後は重水タンクを配置した。直径50 cmのビーム口にはマウスを円形に3列で並べることを想定している。腫瘍はマウスの足部分に移植される。計算より、ビーム方向に対してPb厚さが30 cm、D₂O厚さが40 cmの時、TNFとNDR/TNFはKURやその他BNCT研究を実施している中性子源における値と比較しうるオーダーにまで達する事が分かった(NDR/TNF: 1.0×10^{-13} [Gy*cm²], TNF: 1.0×10^9 [n/cm²/second])。

次にPb: 30 cm、D₂O: 40 cmにおいて、マウスの四肢部分での熱中性子量を増大させるため、マウス後方にPE製の反射材を配置し、マウス胴体の被爆を低減するため中性子吸収板を胴体下部に挿入した。提案する中性子場において、ホウ素薬剤の腫瘍殺傷効果が現れるかを評価するため、照射で各部(Leg, Body)に与えられる線量を算出し、マウス照射実験を実施しているアルゼンチンのRA-6炉の実験結果[2]と比較した。比較より、考案した中性子場において照射実験は可能で、ホウ素薬剤の腫瘍殺傷効果を確認出来ることが期待された。

4. まとめ：HM-30を利用した中性子源開発の初期段階として、BNCT基礎研究のための熱中性子照射ポートの概念設計を進めている。PHITSの計算結果からBNCT基礎研究に耐えうる中性子源開発の実現が期待できた。現在は詳細な遮蔽設計に取り組んでおり、当日はより建設に資する中性子源設計建設の報告を行う。

参考文献

- [1] Tatsuhiko Sato, *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., **55** (5-6), 684-690 (2018).
- [2] M. Dargosa, *et al.* Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., **69** (4) (2007) 1059-1066.

(B-7) 分子機械 KaiC6 量体による概日リズムの制御

(京大複合研、ExCELLS¹、IMS²、名市大院薬³) ○ 柚木康弘、児玉篤治¹、矢木真穂^{1,2,3}、守島健、佐藤信浩、奥田綾、清水将裕、井上倫太郎、裏出令子、矢木宏和³、加藤晃一^{1,2,3}、杉山正明

1. はじめに：シアノバクテリアの概日リズムは 3 種類の時計タンパク質 Kai (KaiA、KaiB、KaiC) によって制御されている。KaiC のサブユニット間のくさびとしてアデノシン 3 リン酸 (ATP) が結合しており、6 量体の形成を媒介している。KaiC は ATPase 活性を有しており、ATP をアデノシン 2 リン酸 (ADP) と無機リン酸 (Pi) に加水分解する。加水分解によって生じた Pi は KaiC に存在する 2 箇所のリン酸化部位 (S431 および T432) のリン酸化に利用され、ST → SpT → pSpT → pST → ST (S は S431、T は T432、p はリン酸化されたことを示す) のようにリン酸化と脱リン酸化のサイクルが約 24 時間の周期を刻むことで概日リズムを生み出す。

このサイクルにおいて、KaiC のリン酸化状態が Kai タンパク質間の相互作用に影響を与えており、その結果、Kai タンパク質の離散集合も約 24 時間の周期で変動し、溶液全体の概日リズムが発動されるものと考えられている。ただし、これまで得られている KaiC6 量体の挙動は電気泳動像のような分子全体を均らした描像である。溶液中で概日リズム発動時には、こうした KaiC6 量体のリン酸化状態は著しい多様性を示し、しかも共存していると考えられる。よって、KaiC6 量体のリン酸化状態が不均一なものを対象とした Kai タンパク質間相互作用解析が必要であると考えた。

そこで、本研究では KaiC の脱リン酸化変異体 KaiC_AA (S431A、T432A) と高リン酸化変異体 KaiC_DD (S431D、T432D) を組み合わせることで不均一なリン酸化状態を模倣した KaiC6 量体を調製し、KaiA や KaiB との相互作用解析を行った。

2. 実験：本研究は ExCELLS・加藤晃一教授のグループとの共同研究で行い、京大原子炉実験所に設置されている ESI-TOF/MS (micrOTOF II) を利用した。

3. 結果：KaiC_AA と KaiC_DD を組み合わせることで、KaiC6 量体のリン酸化状態が不均一な分子集団を調製することに成功した。そこで、こうした分子集団を対象として、KaiA や KaiB との相互作用解析を行った。

KaiC のリン酸化に重要な役割を果たす KaiA との相互作用解析を行ったところ、KaiC6 量体中に存在する KaiC_AA の数に依存して、KaiA との親和性が向上していくことが明らかとなった。さらには、核磁気共鳴法から、KaiC6 量体を構成する KaiC_AA のみ

が KaiA との相互作用を担う C 末端領域に高い運動性を有していることが明らかになった。これより、KaiC6 量体の中で脱リン酸化状態にあるサブユニットの数が KaiA との相互作用を規定しているものと考えられる結果となった。

一方、KaiC の脱リン酸化に重要な役割を果たす KaiB との相互作用解析を行ったところ、KaiC6 量体中に KaiC_DD が 4 個以上存在することで初めて複合体を形成することが明らかとなった。すなわち KaiC6 量体のリン酸化状態が非常に高くなければ KaiB と相互作用できないことが明らかとなった (Fig. 1)。

本研究を通じて、KaiC6 量体は自身のリン酸化状態を変化させることによって Kai タンパク質間の相互作用を制御していることを明らかにした。こうした成果は、Kai タンパク質の離合集散を通じた概日リズム発振機構の理解に資するものと考えられる。

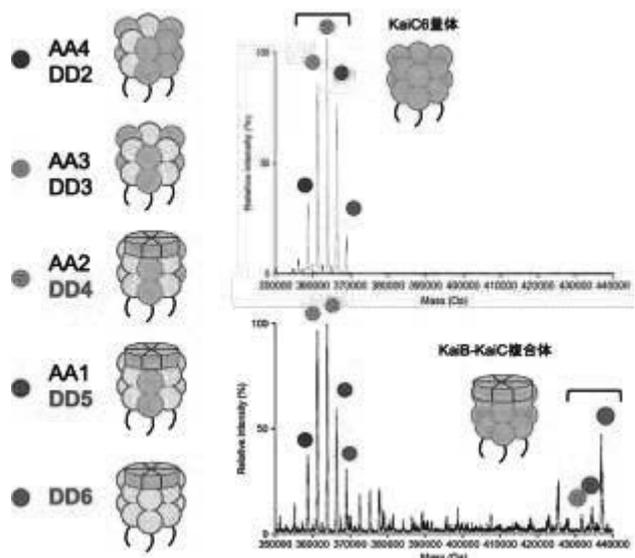


Fig. 1. リン酸化状態が不均一な状態を模倣した KaiC6 量体を対象とした KaiA との相互作用解析

KaiC_AA と KaiC_DD の 2 種類を 2 : 1 で混成後に ATP を添加して KaiC6 量体を調整した。こうして得られたリン酸化状態が均一な状態とリン酸化状態が不均一な状態を模倣した KaiC6 量体を対象に、KaiB を添加し計測された nMS スペクトルに対してデコンボリューション解析を行った結果を示す。AA : DD = 2 : 4、1 : 5、0 : 6 で構成される KaiC6 量体のみが KaiB と高い親和性を有する。

(B-8) バナジウムの酸化還元に及ぼすシュウ酸の影響

(阪大院工、量研¹、京大複合研²) ○和田直也、杉原英幸、上原章寛¹、福谷哲²、加藤千図、藤井俊行

1. はじめに: 近年、地球温暖化の進行を防ぐべく、温室効果ガスの一つである二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーの導入が拡大されつつある[1]。しかし、再生可能エネルギーを用いた発電の多くは発電量が天候に依存しているため出力の変動が大きく、大量に導入が進むと、周波数変動や余剰電力発生といった問題が生じ、電力供給が安定しないという課題がある[2]。バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)は、他のレドックスフロー電池に比べ、アノード・カソードいずれの電解液にも同一の金属イオンを用いるため、電解液の混合による容量の低下が起きない利点があり実用化に至った[2]。ところが、実用化されている VRFB の電解液に用いられている硫酸バナジウム溶液は安定性に課題があり、安定化の試みや溶存状態の研究が行われている[3]。Lee らはシュウ酸をベースとした電解液における、バナジウムの酸化還元の可逆性の高度化を報告した[4]。そこで本研究ではレドックスフロー電池におけるバナジウムイオンの電気化学的安定化を評価するため、シュウ酸が溶存する溶液中のバナジウムの電気化学的挙動を評価した。

2. 実験: 硫酸バナジウム 4 水和物、シュウ酸ナトリウム、硫酸を用いてバナジウム(IV)イオンとシュウ酸イオンが 1:1、1:5、1:10、となる溶液を調製した。また比較対象としてシュウ酸イオンを含まない硫酸バナジウム溶液も用意した。バナジウム(IV)イオンの濃度は 0.01 M とした。これらの溶液を紫外可視分光法とサイクリックボルタンメトリー(CV)で調査した。作用電極、参照電極および対極にはグラッシーカーボン(GC)電極(直径 3.0mm)、Ag/AgCl 電極、白金ワイヤーを用いた。作用電極である GC 電極は測定前に研磨用アルミナ(粒径 0.05 μ m)で研磨し、その後純水中で 5 分間超音波洗浄を行った。

3. 結果と考察: バナジウム溶液の吸光分析の結果を図 1 に、CV の結果を図 2 に示す。吸光スペクトルはバナジウム(IV)イオンとシュウ酸イオンが 1:1 のときはシュウ酸を含まないものと比較してほとんど変化がなかったが、1:5、1:10 のときではモル吸光係数が大きく上昇した。これはバナジウムにシュウ酸が配位し、バナジウム-シュウ酸錯体が形成された

ことによると思われる[4]。さらに CV 結果からシュウ酸を加えると可逆性が上がる結果が得られた。これはシュウ酸を含まないときのバナジウムの酸化還元に伴う酸素の結合解離がシュウ酸の配位によって抑制されたためであると考えられる。

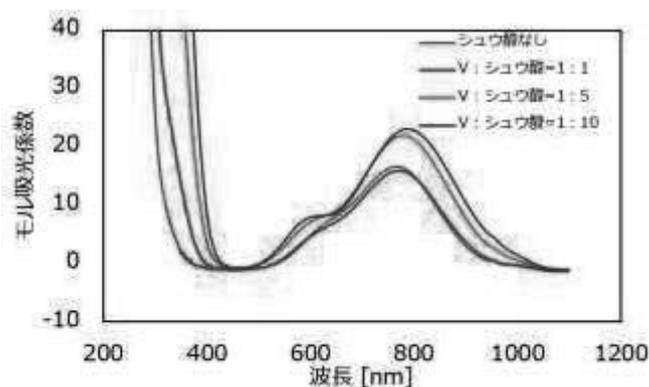


図 1. バナジウム溶液の吸光スペクトル

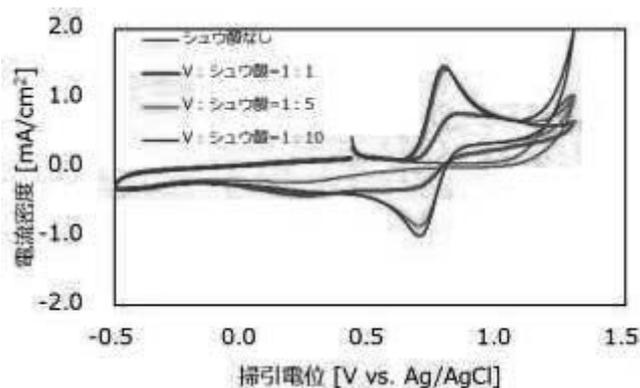


図 2. バナジウム溶液の CV (掃引速度 50mV/s)

参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁 令和元年度エネルギーに関する年次報告 第 3 部 第 3 章 (2020).
- [2] 重松 敏夫 SEI テクニカルレビュー 第 179 号 (7)-(16) (2011).
- [3] Jianlu Zhang *et al.*, Journal of Applied Electrochemistry 41, 1215–1221 (2011).
- [4] Jin Goo Lee *et al.*, RSC Advances 3, 21347 (2013).

Effect of oxalic acid on vanadium redox

Naoya Wada, Hideyuki Sugihara, Akihiro Uehara, Satoshi Fukutani, Chizu Kato, Toshiyuki Fujii
wada@qc.see.eng.osaka-u.ac.jp

(B-9) 球充填層内気液二相流の計測手法の高度化

(京大院、京大複合研¹) ○八杉憲彰、大平直也¹、伊藤大介¹、伊藤啓¹、齊藤泰司¹

1. はじめに：多孔質中における気液二相流を詳細に解析することは、化学や原子力工学をはじめとした幅広い分野で重要であり、近年ではネットワークモデルを用いた解析に期待が持たれている[1]。ネットワークモデリングでは、細孔をモデル化し、細孔同士を流路で繋いだネットワークを仮定している(図1)。そのため、各細孔には複数の流路が接続され、合流と分流を繰り返している。これらの適切なモデリングには、流路局所における二相流の状態を正確に把握する必要があり、流路形状(厚さ等)、ボイド率(気液分率)や気相・液相各相の流動速度の高精度計測は重要となる。また、二相流の実験において、X線を用いて流路内の情報を非接触で得られることが知られている。そこで本発表では、流路ネットワークにおける気相の分離や合一などの定量データの取得のため、X線を用いて、局所流路形状および局所ボイド率計測を行った結果を報告する。

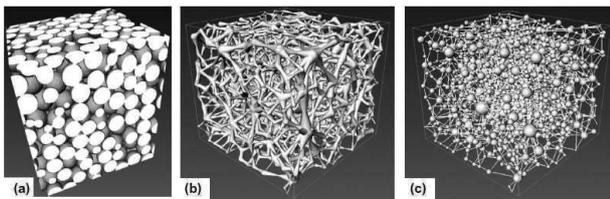


Fig. 1. Pore network modelling [1].

2. 実験：多孔質中における流路空隙および気液二相流のボイド率を得るために、X線透過計測を行った。一般的な充填層では、可視化方向に複数の流路が重なるため、たとえ透明材質を用いて試験部を作製しても可視化が困難である。そこで本研究では、試験体として、透明アクリル板上に直径10mmの半球を模擬したものを配置した板を2枚作製し、それらを密着させたものを流路として用いた。これによって流路ネットワークが可視化方向にオーバーラップしないようにした。この試験体を測定対象として、管電圧120kV、管電流1.7mAで80秒間のX線透過画像を3回測定し、時間平均画像を得た(図2)。

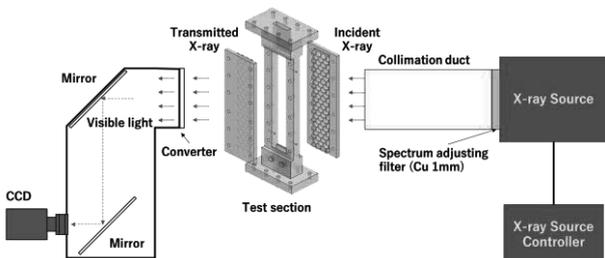


Fig. 2. Schematic diagram of X-ray imaging experiment system.

実験では、試験体が空気で満たされた場合と水で満たされた場合を撮像し、二相流の場合の画像輝度をスケールリングしてボイド率を求めた。ボイド率計測においては、鉛直上昇流を対象とし、気相みかけ流速 $j_G=0\sim 3.0$ m/s、液相みかけ流速 $j_L=0\sim 0.15$ m/sに変化させて行った。

3. 結果：図3(a)は実験から得られたX線透過方向の流路厚さ(空隙)、(b),(c),(d)は $j_L=0.003$ m/sにおける局所ボイド率分布をそれぞれ示している。図3(a)より、構造物同士が接している箇所では、X線透過方向の流路厚さ(空隙)がゼロとなる。二相流はそこを避けるように流れ、合流と分流を繰り返す。また、図3(c)の赤線で囲んだ部分は、流路が複数に分かれ、二相流の分流が生じると考えられるが、気相みかけ流速が変化した場合においても、これらの箇所では、ボイド率が高くなっていることが分かる。これは、分流地点において、流路の急縮小があるために、気相の圧力損失が大きくなり、気相が流れにくくなっているためと考えられる。

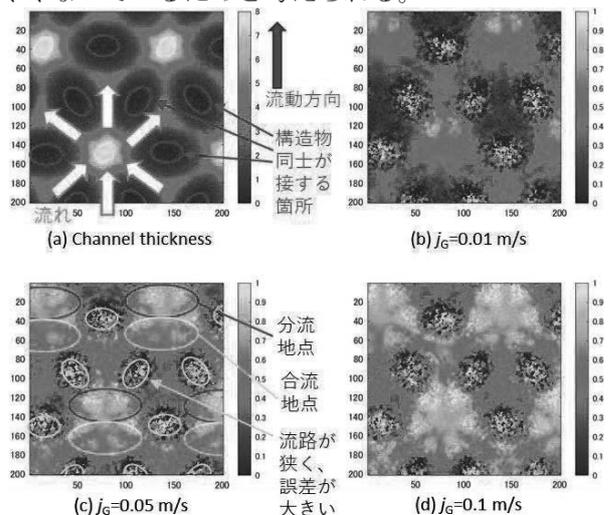


Fig. 3. Distributions of channel thickness and local void fraction for $j_L=0.003$ m/s.

4. おわりに：球充填層内気液二相流の流路ネットワークにおける気相の定量データ取得のため、X線透過計測を行い、局所の流路形状とボイド率分布を得た。今後は、局所気泡速度計測の結果と合わせてネットワークモデリングの改良検討を行う。

参考文献

- [1] R., Hannaoui *et al.*, "Pore-network modeling of trickle bed reactors: Pressure drop analysis", Chem. Eng. J., **262** (2015) 334-343.

(B-10) 3 価および 4 価金属水酸化物固相の X 線・中性子回折測定

(京大工、京大院工¹、京大複合研²) ○南上怜央、小林大志¹、佐々木隆之¹、森一広²

1. 諸言

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価では、処分環境下における放射性核種の移行挙動を予測する必要がある。長半減期核種であるアクチノイド元素は、処分環境下では多価金属イオンとして振る舞い、地下水の中性 pH 領域ではアモルファス水酸化物沈殿を形成し、その溶解度が移行挙動を支配すると考えられている[1]。しかし、廃棄物からの崩壊熱による地下水温度の上昇のため、アモルファス水酸化物はより熱力学的に安定な結晶酸化物に変化する可能性がある。一方、結晶酸化物を水溶液に接触させることで、水酸化物に変化することも報告されており[2]、水溶液下におけるアクチノイド元素の水酸化物、酸化物固相の安定性について十分明らかになっていない。処分環境におけるアクチノイド元素の溶解挙動を把握するためには、酸化物-水酸化物の変遷現象を解明する必要がある。そこで、本研究では、アクチノイド元素のアナログとして、4 価ジルコニウムおよび 3 価ランタンに着目し、水溶液下における酸化物-水酸化物の変遷現象を明らかにすることを目的とした。本実験では、まず、ジルコニウムおよびランタンの酸化物を出発物質として、90°C に加熱した水溶液に浸漬し、X 線回折および中性子回折により浸漬前後の固相構造の変化を調べた。

2. 実験

まず、酸化ランタン(La₂O₃)の試薬を 1000°C で 2 時間加熱することにより、残存する水酸化物を除き、所定量の La₂O₃ を計量し Ar ガス雰囲気下のグローブボックス内で保存した。以降の試料調製は、大気中の水分による水酸化物化の影響を防ぐため、Ar ガス雰囲気下で行い、水溶液は重水(D₂O)および重塩酸(DCl)、重水酸化ナトリウム(NaOD)により調整した。0.607 g の La₂O₃ を pH 緩衝材(TAPS)により pH8 に調整した試料溶液(イオン強度 I=0.1 (NaCl), 144mL)に、初期固相として添加し、90°C で 1、3 および 7 時間浸漬させた。浸漬後、遠心沈降により沈殿を取り出して乾燥させ、X 線回折および中性子回折により、固

相の構造を調べた。X 線回折は SmartLab((株)リガク)、中性子回折は、複合研の研究用原子炉の B-3 実験孔における多目的小型中性回折計を用いて行った[3]。ジルコニウムについても同様に試料を調整し、測定を行った。

3. 結果

図 1 に初期固相である La₂O₃ および 90°C の試料溶液に 1 時間浸漬した固相の X 線回折および中性子回折パターンを示す。X 軸は格子面間隔 d ($d=\lambda/2\sin\theta$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$ (Cu 線源) および $\lambda=1.0\text{\AA}$ (中性子)))を用いた。浸漬前後の固相の X 線回折パターンを比べると、La₂O₃ に相当するピークが消失し、水酸化物(La(OH)₃)に相当するピークが現れたことから、90°C、1 時間の浸漬により、La₂O₃ はほぼ完全に La(OH)₃ に変化したと考えられる。3 および 7 時間浸漬した固相の X 線パターンは 1 時間のそれと大きな変化は見られなかった。一方、中性子回折パターンでは、浸漬後の固相には、初期固相である La₂O₃ と近い位置に見られるピークがあるが、La(OH)₃ に相当するピークも見られた。3、7 時間の浸漬に加え、より長時間の浸漬後の中性子回折パターンを測定し、X 線回折の結果と合わせて、La₂O₃ の水溶液下での変化を明らかにする。また、ジルコニウムについても同様の測定を行い、その報告をする予定である。

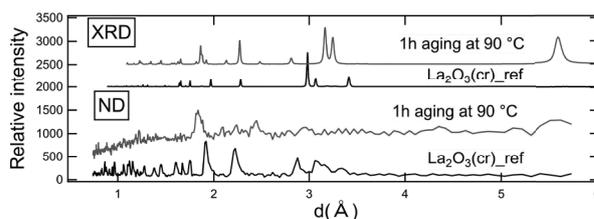


図 1 初期固相 La₂O₃ および 90°C、1 時間浸漬後の固相の X 線および中性子回折パターン

参考文献

- [1] 包括的技術報告:わが国における安全な地層処分の実現ー適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築ー, NUMO-TR-20-03 (2021).
- [2] Md.Moniruzzaman *et al.*, J. Nucl. Radiochem. Sci., **20** (2020) 32-42.
- [3] K. Mori *et al.*, JPS Cnf.Proc., **33**, 011093 (2021).

(C-1) 加速器 BNCT における強度変調体を用いた照射野の重ね合わせによる 中性子分布の改善に関する研究

(京大院工、京大複合研¹、大阪医科薬科大²) ○笹木彬礼、高田卓志¹、呼尚徳^{1,2}、松林錦、野尻摩依、
○櫻井良憲¹、田中浩基¹

1. はじめに：近年、BNCT のための中性子源は原子炉ベースから加速器ベースに移行しつつある。加速器中性子源においては、より深い位置にある腫瘍を治療することを目的とし、熱中性子よりエネルギーの高い熱外中性子を積極的に生成する。一方、表在性腫瘍に対しては、熱外中性子の減速が十分でなく、腫瘍部における熱中性子強度が低くなる。また、均一な熱中性子分布を形成することも難しい。加速器 BNCT が深部腫瘍だけでなく、表在性腫瘍にも適応するためには、最適な照射方法の開発が必要不可欠である。

これまでの研究によって、患者体表面に設置するボラスを用いることで、直径 50 mm 程度の小さな照射野においては熱中性子を均一に照射できることを明らかにした。一方で、より広範囲に広がるような腫瘍に対してはボラスを用いても、一回の照射では均一な熱中性子分布を形成することが困難である。そこで、本研究においては、コリメータ内に設置する減速体(以下強度変調体)を複数用意する。それぞれの強度変調体を用いることで、様々な照射野を形成することができる。このようにして出来た照射野のうち、いくつかを適切な時間比で組み合わせることで、理想的な熱中性子分布を形成する照射法を提案する。

2. 方法：複合研のサイクロトロンベース熱外中性子源 C-BENS を用いて、頭頂に生じた直径 100 mm 程度の表在性腫瘍に対する全頭照射(Fig.1)を想定した。強度変調体の形状を治療計画 SERA(Simulation Environment for Radiotherapy Applications)を基に設計した。腫瘍領域の熱中性子分布が均一になるような強度変調体の組み合わせを決定した。コリメータの直径は 18 cm とした。強度変調体として、ポリエチレン(PE)とフッ化リチウムを添加したポリエチレン(LiFPE)を用いた。現在の中性子源の強度では 1 回の治療あたり 2 回の照射条件しか変更することが出来ないため、組み合わせの回数は 2 回を最大とした。

3. 結果：照射野 A では、半径 90 mm、厚さ 20 mm の PE 製の円盤を中性子減速体として用いた。熱中性子束の分布は、照射野内の中央が高く、辺縁部が低かった。照射野 B では、PE と LiFPE を組み合わせた中性子減速体を用いた(Fig.2)。LiFPE

を照射野の中心に設置することで、照射野辺縁部の熱中性子束を中央部と比較して高くなるようにした。照射野 A と照射野 B の照射時間の比を 1:2 として重ね合わせた照射を行ったところ均一な熱中性子分布を形成することができた(Fig.3)。

複数の照射野を組み合わせることで、広範囲な照射部位に対して平均から 10% の範囲内で均一な熱中性子分布を形成できることを確認した。本手法により、加速器 BNCT が広範囲で表在性な腫瘍に対しても適応できることを確認した。

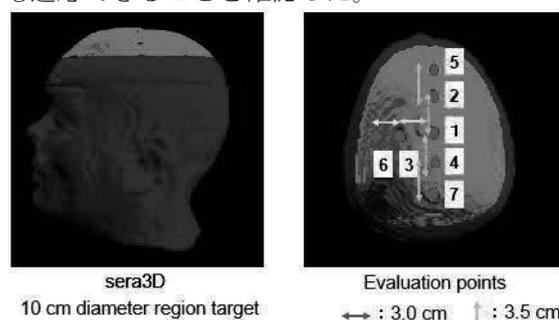


Fig.1. SERA における頭部の 3D モデル

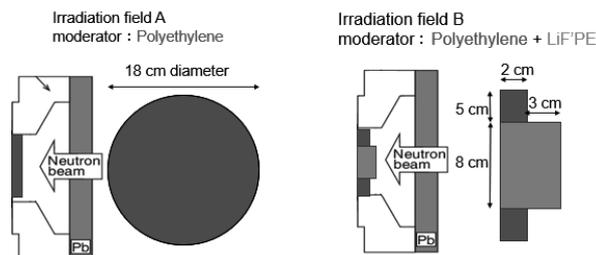


Fig.2. 照射野 A と B の模式図

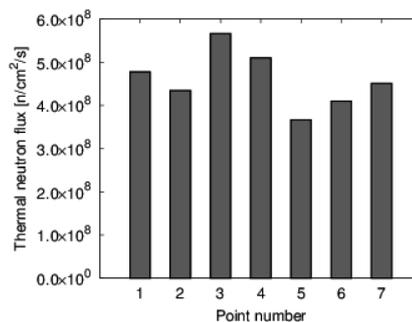


Fig.3. 照射野 A と B を時間比 1:2 で組み合わせて照射したときの熱中性子フラックス分布

Study on improvement of neutron distribution by overlapping of irradiation fields using intensity modulators in accelerator-based BNCT

Akinori Sasaki, Takushi Takata, Naonori Hu, Nishiki Matsubayashi, Mai Nojiri, Yoshinori Sakurai, Minoru Suzuki, Hiroki Tanaka
sasaki.akinori.22s@st.kyoto-u.ac.jp

(C-2) 重水内で変性/再生操作を行ったリゾチームの重水素置換位置よりわかったこと

(京大複合研) ○喜田昭子、森本幸生

1. はじめに: X線結晶解析法は、分子量の制限がなく、高分解能の解析が可能な、タンパク質の立体構造を決定する方法として非常にパワフルなツールである。X線結晶構造解析で得られるのは電子密度であることから、複数の電子を持つ原子である炭素、酸素、窒素などの位置は決定できるが、タンパク質中の原子の個数の半分を占め酵素反応に関与する水素原子位置の決定は困難で、水素原子位置を含めて解析された例は多くない。水素原子の決定には 1Å 分解能を超える "超高分解能" の反射を呈する結晶が必要となり、そのような良質な結晶を得ることは極めて困難だからである。超高分解能の反射を呈する結晶が得られない場合には、中性子線結晶構造解析は水素原子位置情報を得る非常に有用な方法である。使用できる中性子線の強度は X 線に比べて非常に弱いため、この方法を適用するには、反射強度を上げるために大型結晶を使用することと、回折パターンの S/N 比を向上させるために結晶に含まれる水素を重水素に置換 (重水素化) することが必須である。重水は高価なため、重水素化タンパク質を得るためには、大量培養の時点で重水素化試薬は用いられることは少なく、主として緩衝溶液や結晶化試薬に重水素化試薬を用いる方法、結晶を重水素化母液に浸漬する方法などによって行われてきた。われわれは、タンパク質分子内部の重水素化ができれば費用対効果の高いタンパク質重水素化法となることが期待できると考え、モデルタンパク質としてニトリ卵白リゾチームを用いてその方法を模索してきた。そして重水内で変性/再生操作を行ってタンパク質の分子内部を重水素化し、重水素化率を向上させることに成功した[1]。更に変性/再生試料における、新たに重水素化された部位を調べる目的で、重水内変性/再生操作を行った試料、およびコントロール[2]の重水素置換位置を決定した。ここではこれまでにを行った、変性/再生結晶における重水素置換位置からわかったことについて報告する。

2. 実験: リゾチーム粉末を D₂O に溶解し、10mg/mL に調整したものについて、DCI または NaOD を加えることで、それぞれ可逆的な酸性変性状態と塩基性変性状態を作りだした。そのまま一晩低温で静置させた各変性状態の試料に、NaOD または DCI を加えることで pH_(read) を中性付近に戻して構造を再生させ、酸性変性/再生試料、塩基性変性/再生試料とした。その後、それぞれについて D₂O を使って限外濾過法で

十分に脱塩し、最終的に 100mg/mL に濃縮したものを結晶作製に用いた。結晶化には、NaCl を重水素化試薬で作製した酢酸緩衝溶液 (pH_(read) 4.6) に溶解して 3-4% に調整したものを結晶化試薬として用いた。約 2 週間程度で、再現性良く 1 バッチ内に結晶が 1 ~ 数個析出する状態を得ることに成功した。バッチ内に 1 結晶のみが析出したものについて、リゾチーム試料溶液を数日おきに逐次追加することで結晶を成長させ、酸変性/再生結晶、塩基性変性/再生結晶を得た。約 4 ヶ月でミリメートル単位の結晶を得ることができ、石英ガラスキャピラリーへ封入して、アメリカオークリッジ国立研究所の中性子線施設に送付し、常温で回折データを収集した。また、X 線とのハイブリッド構造解析を行うために、室内型 X 線発生装置を用いて常温回折実験で回折データを収集した。

3. 結果: 酸変性/再生結晶は 2Å 分解能で、塩基性変性/再生結晶は 2.3Å 分解能でそれぞれ解析を行うことができた。重水素置換/非置換部位を検証したところ、酸性変性、塩基性変性の両方で重水素化されなかった部位、すなわち pH 変化への耐性が保持されている部位は、リゾチーム群でアミノ酸配列、三次元構造が共に最も保存されている部分[3]であることがわかった。これはタンパク質構造それ自体が構造の熱力学的な安定性意外に何らかの意味を持つ可能性があることを示唆している。また、酸性変性においてはジスルフィド結合の存在[4]が近隣残基の構造の安定化に寄与していることも実験的に示すことが出来た。これらの結果は、本研究で初めて明らかになったものである。

参考文献

- [1] A. Kita and Y. Morimoto, An effective deuterium exchange method for neutron crystal structure analysis with unfolding-refolding processes, *Mol. Biotechnol.*, **58**, 130-136 (2016).
- [2] A. Kita and Y. Morimoto, Hydrogen/deuterium exchange behavior in tetragonal hen egg-white lysozyme crystals affected by solution state, *J. Appl. Cryst.* **53** (3) 837-840 (2020).
- [3] A. Wohlkonig *et al.*, Structural relationships in the lysozyme superfamily: significant evidence for glycoside hydrolase signature motifs, *Plos One* **5**, e15388. (2010)
- [4] S. Radford *et al.*, Hydrogen exchange in native and denatured states of hen egg-white lysozyme, *Proteins* **14**, 237-248.

(C-3) 野生ニホンザル (*Macaca fuscata*) の食物に含まれる微量元素とその摂取量の推定

(石巻専修大理工、京大複合研¹⁾ ○福島美智子、辻大和、飯沼勇人¹

1. はじめに: 野生動物の栄養摂取量の検討は、基礎分野に、また応用分野において希少種の保全施策の策定に重要である。霊長類を対象とした研究分野では、エネルギーやタンパクといった基礎成分の摂取量を評価した事例がいくつかなされてきた。わが国の固有種ニホンザルについても、直接行動観察と栄養分析の組み合わせ、ないし安定同位体比分析を用いたエネルギーおよびタンパク摂取量を推定した報告がなされている⁽¹⁻³⁾。霊長類は、その生命を維持するためにエネルギーやタンパクといった基礎成分に加えて、微量元素(ミネラル分)も必要とする。飼育下の実験で、これらのミネラル分の必要量が推定されているが⁽⁴⁾、野生化のサルが食物からどの程度ミネラルを獲得しているのか、これまでのところ知見がほとんど得られていない。申請者のひとり辻は、2004-2005 年にかけて、宮城県石巻市金華山島に生息する、人付けされた野生ニホンザル (*Macaca fuscata*、以下サル) が採食した食物、ならびに糞を採集した。金華山は宮城県牡鹿半島から 0.7 km 離れた島で、金華山神社があるだけで住民はいない。そのため、純野生個体の採食行動を詳細に記録できる、稀有なフィールドである。これらの試料に含まれる微量元素(Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sc, V, Cl, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se の 16 元素)濃度を分析することにより、【[摂取した食物に含まれる微量元素含有量]-[糞に含まれる微量元素含有量]】から、サルが摂取した微量元素濃度を推定することが可能だと思われる。この知見は、霊長類学・哺乳類学上きわめて有用な資料となると期待される。

2. 実験: <サルの食物>2004-2005 年にかけて、野生個体の採食が確認された食物を採集した。食物は季節によって異なり、春は葉、夏と秋は果実、冬は樹皮と草本類が大部分を占めた。採取した試料は、サルが摂取した状態での分析を目的としたため、例えば土壌が付着していても、水での洗浄や拭き取りは行わなかった。持ち帰った試料を凍結乾燥後、乾燥粉末にして保管した。照射試料にはそのまま乾燥粉末を使用し、堅果類は高濃度の油脂を含み、照射の際に高温になることが予想されたため、550°Cで 5.5 時間加熱して得られた灰を試料にした。<サルの糞>上記と同時期に、同一個体の糞を採取し、70 %エチルアルコール中に保存した。照射のために、550°Cで 5.5 時間、電気炉で加熱して灰化した。得られた灰を照射試料に用いた。<サルの食物の酵素分解>食物の乾燥粉末 1 g を耐熱性 α -アミラーゼ、プロテアー

ゼ、アミログルコシダーゼで分解した。未分解物をろ別したのち、ろ液にエチルアルコールを加えて、水溶性食物繊維を沈殿させた。<中性子放射化分析>分析目的元素 16 元素のうち、Na, K, Mg, Ca, V, Cl, Mn, Cu, の 8 元素は TePn で 1.5 分間の照射、3 分間の冷却時間後、コンプトンサプレッションシステムを付属した Ge 検出器でガンマ線を 10 分間計測した。Rb, Cs, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Se の 8 元素は Pn-2 を利用した 1 時間の照射を行い、1 月間の冷却後に Ge 検出器で生成放射能の計測を行った。

3. 結果: 得られた結果のうち、葉の分析値の一部と標準偏差 (n=2~5) を図 1 に示す。Mn および Fe の濃度が非常に高いことがわかったが、Fe は植物の種類によって大きく異なり、またその理由は生物種の差異か、付着していた土壌によるものかは不明である。しかし、そのような高濃度の Mn および Fe をサルが体内に摂取していることは明らかである。<サルの糞>含まれる元素と季節の関係は現在検討中であるが、Rb, Sc, Cr, Fe, Co などが比較的高濃度で検出され、消化吸収しにくい元素が排泄されていると思われる。食物の酵素分解の結果については現在検討中である。

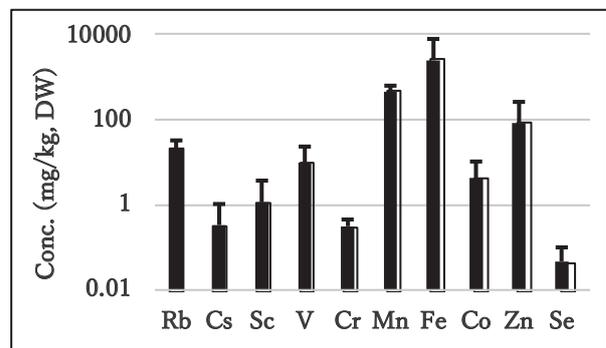


Fig.1. Levels of minor elements in leaves taken by Japanese macaque(s).

参考文献

- [1] Tsuji *et al.*, *Primates*, **49** (2008) 157-160.
- [2] Tsuji & Takatsuki, *Int. J. Primatol.*, **33** (2012) 489-512.
- [3] Kurihara *et al.*, *Primates*, **61** (2020) 427-442.
- [4] National Research Council (National Academic Press) (2003).

Estimation of trace elements in foods and amounts of intake of wild monkey (*Macaca fuscata*)

Michiko Fukushima, Yamato Tsuji, and Yuto Inuma
fukushima@isenshu-u.ac.jp

(C-4) 重水素化小麦タンパク質の調製と中性子小角散乱測定

(京大複合研) ○佐藤信浩、裏出令子、奥田綾、柚木康弘、清水将裕、守島健、井上倫太郎、杉山正明

1. はじめに：粘弾性や保水性、ゲル化能などの食品物性は、食感や嚥下特性、加工性などに影響を与える重要な要素であるにもかかわらず現象論的な観点からの研究にとどまることが多く、タンパク質などの構成分子の微視的構造と物性の発現機構の関連は未解明のままであり、栄養や生理機能など他の要素と比較して十分な研究が行われていない。小麦粉に水と食塩を加えてこねることによって作られる小麦粉生地には、グルテンと呼ばれるタンパク質複合体が存在する。グルテンは、弾性に寄与するグルテニンと粘性に寄与するグリアジンの2つの小麦タンパク質の複合体であり、パンの膨らみやうどんのコシなどの小麦粉食品の品質や食感に多大な影響を及ぼすことが知られている。グルテンの構造については、いくつかモデルが提案されているが、グルテニンとグリアジンが分子レベルにおいてどのような相互作用に基づいて、どのような凝集構造を形成しているかについては、いまだ明らかになっていない。

我々は、食品タンパク質のナノ構造解析の手法として、コロイドやゲルなどのソフトマター系の構造解析に用いられてきた量子ビーム小角散乱法を適用することを試み、これまでグリアジンの水溶液や水和凝集体について、主に X 線小角散乱 (SAXS) を用いたナノ構造解析を行い、タンパク質の持つ基本的な構造や、それらが水和して凝集した際の会合構造などを明らかにしてきた[1]。これにより、タンパク質の分子レベルにおける凝集構造を明らかにすることができたが、SAXS による構造解析では対象となる系全体の外形的なサイズや形態を明らかにすることにどまっていた。グルテンのような複合体中における各成分の部分構造を明らかにするには、中性子小角散乱 (SANS) がより効力を発揮する。SANS においては、一部を重水素化したタンパク質を用いて、組成の異なる軽水/重水混合溶媒中で複数成分のうち一部の成分からの散乱を見かけ上消去して、対象となる成分の部分構造を浮かび上がらせる、いわゆるコントラスト変調 SANS が有用な構造解析法となる。我々の研究室においては、重水中の大腸菌発現系を利用して得たリコンビナント重水素化タンパク質を用いてコントラスト変調 SANS 測定を多数行ってきた。しかし、小麦タンパク質においては、大腸菌発現系が確立されておらず、グルテンの構造解析にコントラスト変調法を適用するためには、新たなタンパク質の重水素化を開発する必要がある。そこで、我々は重水を用いた水耕で小麦を栽培し、登熟した種子から重水素化タンパク質を得ることを試み、これに成功した。本発表では、小麦の重水水耕の方法



Fig. 1 Hydroponics of wheat in cold heavy water.

およびそれにより得られた重水素化小麦タンパク質の重量や重水素化率について報告するとともに、回収した重水素化グリアジンについて行った SANS 実験の結果についても併せて報告する。

2. 実験：土中の種子から出穂した小麦穂を無機養分を含む重水中において水耕栽培し、登熟した種子を粉砕し水中において揉み出すことにより重水素化グリアジンを得た。得られた試料は重量を測定するとともに、質量分析により重水素化率を算出した。SANS 実験は、JAEA の研究炉 JRR-3 に付設された東 SANS ビームライン SANS-U において実施した。

3. 結果：炭素源としてスクロースを用いた水耕栽培の結果、およそ 30% 程度の重水素化率を有する重水素化グリアジンを得ることができた。一方、一回あたりに回収可能なタンパク質量が僅少であるため、精度の高い散乱実験を行うためには、複数回の栽培を繰り返す、十分な量のタンパク質を得る必要があることが分かった。SANS 測定の結果については、当日紹介する。

参考文献

[1] N. Sato *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, **63** (2015) 8715–8721.

Preparation of deuterated wheat proteins for small-angle neutron scattering measurements

Nobuhiro Sato, Reiko Urade, Aya Okuda, Yasuhiro Yunoki, Masahiro Shimizu, Ken Morishima, Rintaro Inoue and Masaaki Sugiyama
sato.nobuhiro.5u@kyoto-u.ac.jp

(C-5) 原子炉および電子線形加速器を用いた多元素メスバウアー線源開発の現状

(京大複合研、京大理¹、京大環境安全²) ○北尾真司、小林康浩、黒葛真行、瀬戸 誠、田嶋寛介¹、山下拓之¹、藤原 拓¹、窪田卓見²

1. はじめに：メスバウアー分光は、ある特定の元素（核種）だけについて、電子状態や振動状態の情報を抽出することができる非常に強力な分光法である。メスバウアー効果の対象となる原子核準位は100種類以上が知られているが、一般的に用いられているメスバウアー分光では、⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn, ¹⁵¹Eu といったごく一部の核種に限られている。これは、放射性同位元素であるメスバウアー線源の入手や管理の制限から、比較的取扱が容易な密封線源により実施可能な核種に限られていることによる。一方、本研究所では、研究炉(KUR)による中性子照射や電子線形加速器(LINAC)の利用により短寿命線源を生成して、多様な非密封放射性同位元素の取り扱いができる環境が整っているという世界的にも極めて限られた設備を有することから、多様な核種について、メスバウアー分光線源の作成手法の確立に取り組んできた。

2. 非密封線源を用いたメスバウアー分光核種：本研究所では、これまでより、KUR 照射による(n, γ)を用いた線源の作成手法の確立に取り組んできた。また、将来的に原子炉の運転停止が見込まれることから、KUR を利用せずに線源を生成することも重要になっていることもあり、本研究所のLINAC を利用し、電子線を Pt ターゲットに照射して高エネルギーのガンマ線を発生させ、(γ, n) または (γ, p) の光核反応により、いくつかの核種について線源生成を試みており、メスバウアー分光実験の実施についても取り組んできた。Table 1 は、これまでに開発を行い、メスバウアー分光として実用可能となった核種である。Table 1 のうち、(n, γ) 生成核種については、KUR の照射により生成可能な核種であり、現状で実用実

験が可能である。(γ, n) または (γ, p) 生成核種については、LINAC を利用した相補的な線源生成を目指している核種であり、現状では、実用可能な核種は⁶¹Niのみである。

3. メスバウアー線源の開発：照射により線源として使用するためには、メスバウアー線源として使用可能な化合物を照射する必要がある。メスバウアー線源としては、単純な(シングルラインの)メスバウアースペクトルを生じる化合物が選定される。また、スペクトルの線幅が狭く、無反跳分率の大きいものが望ましいなどの開発要素がある。これまで、さまざまな核種について、線源作成の開発を行い、メスバウアー分光として実用化し、応用研究を開始している。一例を示すと、これまで、¹⁶⁶Er のメスバウアー分光については、HoAl₂ を KUR で照射することで、¹⁶⁶Ho を線源とした実験が可能であり実用化に成功していた[1]。しかしながら、HoAl₂ は 25K 程度で磁気分裂により線幅が増大するため、線源を 40K 以下に冷却することができなかった。そこで、Ho_{0.4}Y_{0.6}H₂ を作成する手法[2, 3]を利用することで、10K 程度の低温でも使用可能な線源を実用化することができた。

参考文献

- [1] S. Nakamura, H. Yokota, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, R. Masuda, M. Seto, *Hyperfine Interact.* **240**, 75 (2019).
 [2] J. Stöhr and J. D. Cashion, *Phys. Rev. B* **12**, 4805 (1975).
 [3] D. B. Prowse, A. Vas and J. D. Cashion, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **6**, 646 (1973).

Mössbauer isotope	Energy (keV)	Half life (ns)	Source isotope	Source half life	Obtaining reaction	Typical source material
⁶¹ Ni	67.4	5.34	⁶¹ Co	1.65h	(γ,p)	Ni-V alloy
¹²⁵ Te	35.5	1.48	^{125m} Te	57.4d	(n,γ),(γ,n)	Mg ₃ TeO ₆
¹²⁹ I	27.8	16.8	¹²⁹ Te	69.6m	(n,γ),(γ,n)	ZnTe
			^{129m} Te	33.6d		Mg ₃ TeO ₆
¹⁶¹ Dy	25.7	29.1	¹⁶¹ Tb	6.88d	(n,γ) [*] ,(γ,p)	DyGdF ₃
¹⁶⁶ Er	80.6	1.82	¹⁶⁶ Ho	26.8h	(n,γ),(γ,p)	HoAl ₂ , Ho _{0.4} Y _{0.6} H ₂
¹⁶⁹ Tm	8.41	4.08	¹⁶⁹ Er	9.4d	(n,γ),(γ,n)	Er-Al alloy
¹⁷⁰ Yb	84.3	1.61	¹⁷⁰ Tm	128.6d	(n,γ),(γ,p)	TmAl ₂
¹⁹⁷ Au	77.4	1.91	¹⁹⁷ Pt	19.9h	(n,γ),(γ,n)	Pt

Table 1. Mössbauer isotopes in operation obtained by irradiation at KUR or LINAC (including plans).

^{*}¹⁶¹Tb is obtained by β-decay of ¹⁶¹Gd.

Present Status of Source Development of Various-Element Mössbauer Spectroscopy using KUR and LINAC at KURNS
 Shinji Kitao, Yasuhiro Kobayashi, Masayuki Kurokuzu, Makoto Seto, Hiroyuki Tajima, Hiroyuki Yamashita, Taku Fujihara, Takumi Kubota
 kitao@rri.kyoto-u.ac.jp

(C-6) フィン型ヒートシンク内気液二相流の圧力損失の評価

(京大院、京大複合研¹) ○張煥然、大平直也¹、伊藤大介¹、伊藤啓¹、齊藤泰司¹

1. はじめに：近年、電子機器の小型、高出力化による機器の高発熱密度化が進んでいる。そのため、より高性能な冷却技術の開発が必要となっている。高密度の熱流を効率的に除去するために、フィン付き伝熱面を用いて沸騰冷却を行うことが考えられる。しかし、フィン付き伝熱面では、伝熱効率が高くなると同時に、圧力損失も高くなる。その結果、システム全体の冷却効率が悪くなる可能性がある。したがって、単相流から沸騰領域においてフィン型ヒートシンクの圧力損失を予測することが重要となる。既往の研究において、フィン型ヒートシンクの圧力損失は様々な条件下で調べられているが、個々の配置パターンやフィン形状が異なるため、最適化が難しい。そこで、本研究では、フィン群を多孔質としてとらえ、多孔質モデルによってフィン群の特性を一般化することを目的とする。フィンについては様々な形状や配置が考えられるが、多孔質体の一種であると考えればそれらの一般的性質を表現できる可能性がある。そこで、本研究はフィン型ヒートシンクを用いて、気液二相流の圧力損失を計測し、Lipinski^[1]などの多孔質モデルを使って結果を評価することを目的とした。

2. 実験：図 1 に実験装置の概略図を示す。試験部は水平矩形流路で、流路幅 30 mm、流路高さ 8 mm、流路奥行 795 mm となっている。液相は装置底部に設置された入口から流入し、ヒートシンクを通過した後、試験部下流の出口から流出する。気相は液相と同様に底部ステンレス板に 3 個の吹込み孔を設け、空気を注入した。また、整流のために、気液入口の流路間隙に樹脂製多孔性スポンジを挿入した。ヒートシンクのベース部は 65×30 mm² の矩形となっている。フィン形状は正方形の角柱ピンフィンであり、フィン幅 2 mm、フィンピッチ 4 mm、フィン高さ 8 mm となっている。実験は、気液の流量を調節し、定常を確認した後、計測を行った。液温は 30℃一定に保ち、流量は超音波式流量計とマスフローメーターを用いて計測した。圧力損失は半導体式差圧計により計測した。流量、温度、差圧の信号はデータロガーに接続し、パソコンに取り込んだ。サンプリング周波数は 1000Hz で、60 秒間計測を行った。

3. 結果：図 2^[2]に液相見かけ速度 $j_L=0.208\text{m/s}$ と $j_L=0.347\text{m/s}$ の時の実験値とモデル計算値の比較を示す。図から、各モデルの予測精度が液流速によって変化していることがわかる。計算結果と実験値が合わない原因の一つは各モデルが対象としている実験

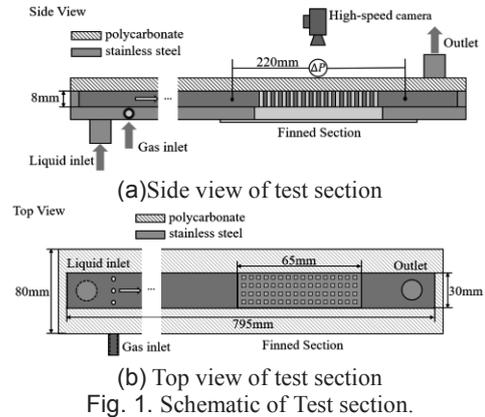


Fig. 1. Schematic of Test section.

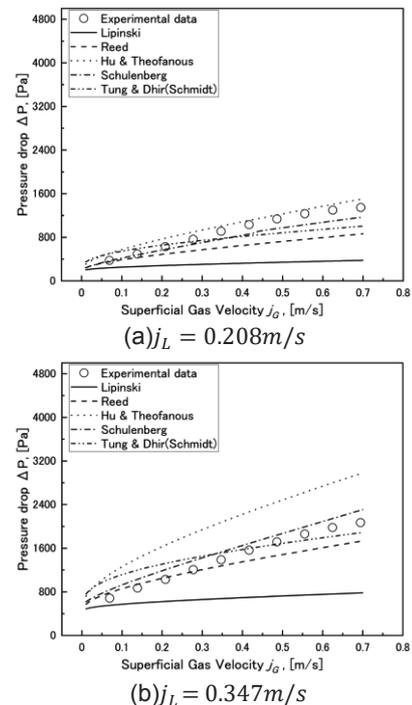


Fig. 2. Comparison of measured data and calculated data.

条件が本研究と異なるためと考えられる。今回の計測では、実験値は Hu & Theofanous に近く、Lipinski が最も実験値を過小評価する。液流速が大きくなると、実験値は Hu & Theofanous モデルからはずれ、Reed の計算値に近くなるのが分かる。しかし、現時点では、すべての液流速条件で、実験値と一致するモデルはなく、今後さらに検討する必要がある。

参考文献

- [1] Lipinski, R. J., U.S. NUREG/CR-2646, SAND82-0765 R7(1982).
- [2] Li, Liangxing *et al.*, Annals of Nuclear Energy 101(2017) 481-488.

(C-7) 陽子サイクロトロン加速器による次期中性子源施設の建設に向けて

(京大複合研) ○栗山靖敏、中村吏一朗、田中浩基、日野正裕、岩下芳久

1. はじめに：京都大学複合原子力科学研究所（以下、複合研）では、中型の中性子源として、最大熱出力 5MW の研究用原子炉（KUR）を用いた共同利用が盛んに行われているが、KUR は 2026 年以降の運転継続は困難と見込まれる状況[1]となっているため、KUR の代わりとなる中性子源施設の建設が急務となっている。複合研には、住友重機械工業株式会社製の平均ビーム電流 1mA、取り出しビームエネルギー 30MeV の陽子サイクロトロン（HM-30）がイノベーションリサーチラボラトリ（イノベ）医療棟に設置されている[2,3]。現在、HM-30 を KUR 代替中性子源のための陽子加速器として活用することが議論されている。

2. 加速器中性子源のための増設ビームライン：図 1 に中性子源のために増設を検討しているビームライン（BL2）を示す。HM-30 はイノベ医療棟に設置されているが、加速器中性子源のためのターゲットステーションは、イノベ実験棟にある照射ホールに設置することを検討している。HM-30 取り出し地点を起点とすると、中性子発生標的まではターゲットステーションの設計に依存するが、大凡 15~20m になる。

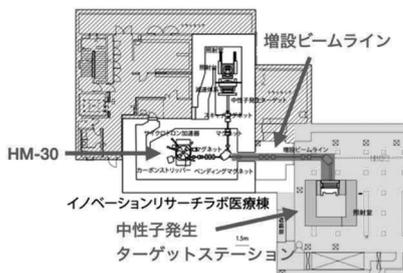


Fig. 1. New beam transport for the accelerator driven neutron source. Red objects indicate components of the new beam transport.

3. 消費電力の削減に向けて：加速器施設の維持管理費用の大きな部分を占めるのが、加速器構成機器である電磁石や高周波加速装置が使用する電気代であり、一般的には施設運用費用の大部分を占めることになる。電力消費を削減する方策の 1 つに超伝導化が挙げられるが、冷却設備や装置そのものの高額化など、建設初期に発生する費用は常伝導を利用する装置と比して大きなものにならざるを得ない。もう 1 つの省電力化の方策としては、ビームライン等での永久磁石の活用が挙げられる。初期製作に必要な費用は電磁石とした場合と大きな違いはなく、電磁石を構成するコイルや電源、冷却水が不要になるなどのメリットがある。永久磁石を磁石として使

用する際の問題点としては、磁場の強さの調整が難しい点が挙げられる。電磁石であればコイルに流す電流量で容易に調整できるが、永久磁石を使用する上では、何らかの調整機構を用意する必要がある。

4. 永久磁石を使用した補正磁石の試作：永久磁石を使用した磁場の調整機構を持った補正磁石の試作機の製作が行われた。図 2 に示すが、円柱形のフェライト磁石を 4 本使用し、それらが連動して円柱の軸を中心として回転する機構が用意されており、回転することで、磁場の強さを変更することが可能となっている。試作機の基本的な磁場性能の評価は終了しており、原理の実証が為されている。次の段階として、多極成分の抑制を念頭に置いた試作 2 号機の設計が進められている。

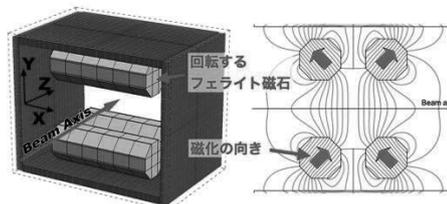


Fig. 2. Prototype correction magnet using a rotating ferrite.

5. まとめ：HM-30 を用いた中性子源施設の検討が進められている。加速器施設の維持管理で問題となる消費電力を削減するためにビームラインに永久磁石を使用することを検討している。補正用磁石の試作 1 号機を製作し原理の実証が為された。多極成分の抑制を念頭に置いた 2 号機に向けて設計が進められており、また 4 極、6 極といった多極磁石の設計や放射線による減磁についての検討を行っており、ビームラインが消費する電力の削減に向けた取り組みを進めていくことを予定している。

参考文献

- [1] 科学技術・学術審議会 研究計画・評価分科会 原子力学技術委員会 原子力研究開発基盤作業部会(第 2 回) H29.5.29 資料 4.
- [2] H. Tanaka *et al.*, "Characteristics comparison between a cyclotron-based neutron source and KUR-HWNIF for boron neutron capture therapy", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 267, Issue 11, 2009, Pages 1970-1977.
- [3] T. Mitsumoto *et al.*, "BNCT SYSTEM USING 30 MEV H- CYCLOTRON", Proceedings of CYCLOTRONS 2010, Lanzhou, China.

(C-8) BNCT における QA測定のための熱中性子線・ γ 線ハイブリッド検出器の開発

(京大院工、京大複合研¹、住友重機械²) ○加藤寛明、松林錦、高田卓志¹、武川哲也²、菅啓大²、櫻井良憲¹、田中浩基¹

- はじめに：加速器中性子源の実現に伴い、今後ホウ素中性子捕捉療法(BNCT)の普及が期待されている。BNCTでは、品質保証として γ 線線量及び熱中性子線の測定が求められており、簡便・迅速かつ高精度な測定を可能にする測定手法の確立が望まれている。品質保証において、これまでに石英封入型 TLD や異なる材質の電離箱を利用する対電離箱法による γ 線測定が検討されてきたが、前者は製造停止により今後入手が困難になること、後者については電離箱それぞれに対して検出ガスを継続的に流す必要があり、測定装置のセットアップが非常に複雑になるといった課題がある。そこで、本研究では空気電離箱と Eu:LiCaAlF₆(LiCAF)シンチレータを組み合わせた新たな γ 線線量評価手法に関する検討を行なっている。 γ 線及び中性子が混在した放射線場に対して、LiCAF シンチレータで ⁶Li の反応率を測定し[1]、窒素と中性子との反応による電荷量を差し引くことにより γ 線線量評価が可能になると考えている。電離箱と LiCAF を一体にしたハイブリッド検出器を構築し、熱中性子束と γ 線線量率を同時に測定することを本研究の目的とする。
- 実験：ハイブリッド検出器の測定原理を確認するため、LiCAF シンチレータと FWT 社のグラフィート電離箱 (IC-18G) を組み合わせて KUR 重水中性子照射設備において照射試験を実施した。300 x 300 mm 角のコリメータの出口にそれぞれ検出器を設置した(図 1)。空気による電荷量の増加を確認するために、炭酸ガスをフローした条件と比較した。カドミウムシャッターの開度を 0,100,200,300,400, 600 mm と調節することにより、熱中性子束を変化させながら照射した [2]。一方でコリメータ直径 120 mm の熱外中性子ビームを水ファントム中に入射した際の 100 mm 深さ位置における金の放射化法による熱中性子束を LiCAF の校正係数に使用した。それぞれのカドミウム開度における熱中性子束を金の放射化法を用いて測定し、LiCAF の結果と比較した。また LiCAF の計数率から Li の反応率を計算し、各シャッター開度における中性子スペクトルを作成した。さら

に W 値を考慮することで、空気電離箱で発生する中性子由来の電荷量計算を行なった。 γ 線線量導出の際には、比較対象として同一条件で測定した対電離箱法による測定結果を利用した。

- 結果：規格化した LiCAF による熱中性子束と金の放射化法で得られた結果を比較したところ、カドミウム開度 0 mm 以外は 5%以内で一致した。カドミウム開度 0 mm 以外で、空気電離箱で照射した電荷量は炭酸ガスをフローした時よりも増加した。これは空気中の窒素と熱中性子との反応で生成する主に陽子による電離電荷が上乘せされていることを示唆している。また、ハイブリッド検出器を用いて KUR において γ 線線量を導出する場合は、LiCAF の計数率から中性子由来の電荷量を導出する際に補正が必要であることがわかった。各シャッター開度の測定値からシャッター全閉時(0 mm)の測定値を差し引き熱中性子成分のみによる測定値を抽出した上で、対電離箱法によって測定された γ 線線量との関係を調べると、補正係数の値は各開度およそ 0.48~0.49 で一定であった。補正係数を用いることで、ハイブリッド検出器による γ 線線量率と、熱中性子束の同時測定が可能であることを確認した。

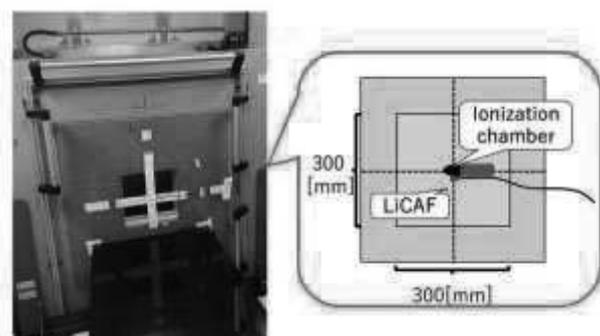


Fig.1. The photograph of experimental layout.

参考文献

- [1] Nishiki Matsubayashi *et al.*, Radiation Measurements 140 (2021) 106489.
- [2] Yoshinori Sakurai *et al.*, Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A 453(2000) 569-596.

(C-9) X線小角散乱法による潤滑油内添加剤の構造解析

(京大院工, 京大¹, 出光興産², 京大複合研³) ○平山朋子, 南保壮平¹, 八木渉, 高嶋頼由², 佐藤信浩³, 杉山正明³

1. はじめに：トライボロジーとは機械摺動面における摩擦, 摩耗, 潤滑技術を取り扱う研究分野であり, 摩擦低減に向けた多くの取り組みが研究されている。近年, 潤滑油にフラーレンを混入することで二面間の摩擦を提言する試みが提案され, その効果についての検証が行われている。実際, いくつかの研究グループが, フラーレンを 1000ppm 以上の比較的高い濃度で混入すれば摩擦低減に効果を発揮するとの報告を挙げており, フラーレンは近未来の潤滑添加剤として大きく期待されている。しかしながら, 基油に応じてその効果の大小が変化する等の報告もあり, それらは基油中でのフラーレンの分散形態に大きく左右されると推察されるものの, 実際の状態については依然不明点が多い。

基油中においてフラーレンは油分子を周囲にまとった状態であるとされている。そこで本研究では, ささまざまな基油中におけるフラーレンの分散形態を X 線小角散乱法 (SAXS) を用いて調査することとした。

また, トライボロジー条件下における潤滑油は大きなせん断を受けて構造変化している可能性がある。そこで, そこで SAXS 装置に設置可能な回転摺動機構を設計し, その動作確認を行った。

2. 実験：各温度条件下におけるフラーレンの分散形態を把握するため, SAXS 分析を行った。分析には, 京大複合研設置の Cu 線源小角散乱装置を用いた。初めに, フラーレンをポリアルファオレフィン (PAO4) に 1000ppm の濃度で溶かし, それを測定試料とした。温度条件は, 25°C と 100°C の 2 条件とし, 得られた散乱プロファイルから PAO 中におけるフラーレンの慣性半径 R_g を導出した。

3. 結果：得られた散乱曲線を Fig. 1 に, それを Guinier プロットに変換したものを Fig. 2 に示す。これより, PAO 中におけるフラーレンの慣性半径は 25°C で 0.78nm, 100°C で 0.96nm であることが分かった。また, PAO 中においては, フラーレンの凝集は見られなかった。フラーレンの外直径はおよそ 0.7nm であることから, PAO 中では元のサイズの約 2 倍の慣性半径となっていると言える。これが油分子をまとったためであるかどうかは今後検証を要するが, 少なくとも SAXS 分析により基油中でのフラーレンの慣性半径および凝集形態を見積もることができることを確認した。

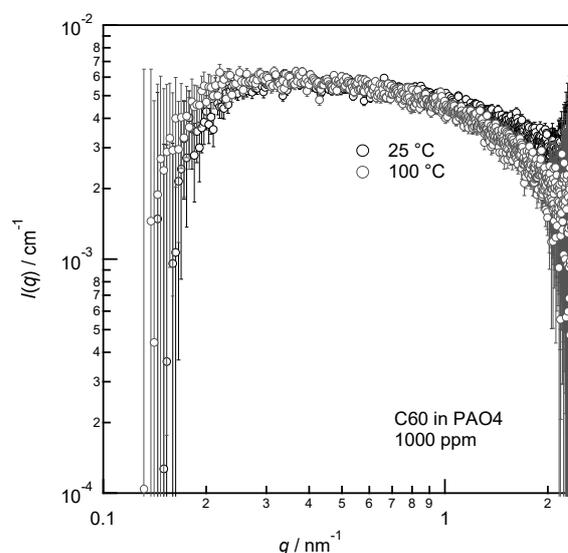


Fig. 1. $I(q)$ profiles of C60 in PAO4 at 25 and 100°C.

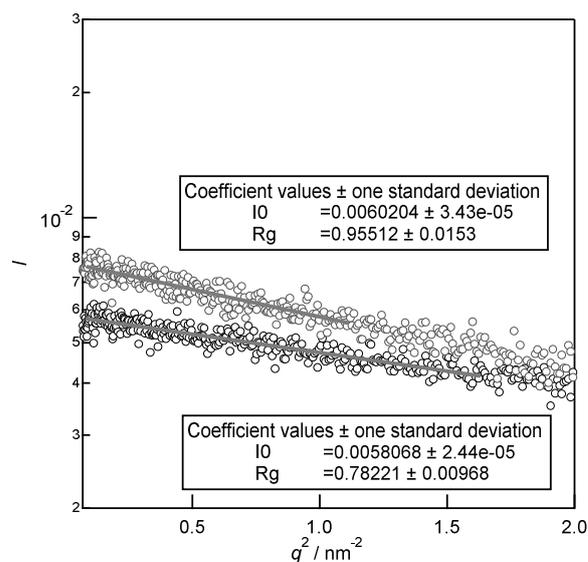


Fig. 2. Guinier plots transformed from Fig. 1.

(C-10) 5価ウラン固相の水溶解における鉄の影響

(京大院工、京大複合研¹⁾) ○頓名龍太郎、佐々木隆之、小林大志、関本俊¹

1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所事故では、LOCA時に炉心熔融状態に陥り、熔融燃料の一部がSUS配管や鉄製の圧力容器等の構造材と高温で反応し、合金系デブリを生成したと考えられる。事故から10年以上が経過し、デブリ相表面の酸化や構成成分の溶解など経年変化が起きていると考えられ、今後数十年かかるとされる燃料デブリの取り出し、長期保管、処理処分を安全かつ着実に進めるための工程を見通すには、燃料デブリの水中での化学的安定性、溶解メカニズムの知見に基づく経年変化特性を把握することが重要である。当研究室ではこれまで様々な模擬燃料デブリを調製し、浸漬実験により核種の溶解挙動について検討を試みてきた。燃料デブリの一つである合金系模擬デブリの多くの試料は、U、Zr、Feの各金属酸化物相、(U,Zr)₂O₇相、FeUO₄相など^[1]、種々の固相から成る混合物であることが確認された。一般に溶解挙動は固相により大きく異なることが知られているが、模擬燃料デブリ浸漬実験では試料(相状態)の違いに基づく溶解挙動の顕著な傾向は確認されず、1Fデブリの溶解メカニズムを理解し、その経年変化を見通すには、デブリの構成固相成分毎の溶解挙動を一つずつ明らかにする必要がある。これまで1Fデブリ中で生成が予想されたU、Zr、Feの各金属酸化物相、U、Zr固溶体相の水への溶解挙動は検討がなされてきたが^[2,3]、合金系デブリの中での存在が指摘されているFeUO₄は検討されていない。一般にU固相の水中での安定性および溶解挙動は、Uの固相中での酸化数に大きく依存することが知られており、水中で安定して存在する4価および6価U固相の溶解挙動については多くの知見が蓄積されている^[4,5]。一方、5価Uイオンは水中で極めて不安定で、6価Uへの酸化、高濃度条件下における不均化反応の可能性^[6]など、5価U化合物の水への溶解挙動は未解明の点が多い。そのため固相中のUの価数が5価との報告があるFeUO₄^[1,7]は水中で他のU固相とは異なる挙動を示す可能性がある。そこで本研究では5価Uを含む単成分FeUO₄について、大気雰囲気の水中の溶解挙動について実験的な評価を行うとともに、UおよびFe溶解度の時間変化をもとに経年変化特性を検討した。

2. 実験

U₃O₈とFe₃O₄をモル比(U:Fe)1:1で摩砕混合したのち、石英管に減圧封入し、管状電気炉で1200°C、24時間加熱した。生成物に希硝酸を加えて加温する酸処理を行うことで、未反応のU₃O₈を粉末X線回折(XRD)測定の検出限界以下にまで溶解除去したFeUO₄とHematite(α-Fe₂O₃)の混合固相試料を調製した。同試料をNaClO₄(I=0.5M)、pH2~8の水相に室温、大気雰囲気下で浸漬した。所定期間後、浸漬液のpH、Ehを測定するとともに、上澄み液を分取して3kDaの限外ろ過フィルタでろ過したのち、U、Feの濃度をICP-MSで定量した。また浸漬前後の固相変化を評価するために調製した固相を別途浸漬し、浸漬後の相状態をXRDにより測定した。固相分析用の試料は70°Cで浸漬を行い加熱により反応を促進させた。このとき初期pHは4.5および7.5とした。

3. 結果と考察

浸漬後1週(w)から1ヶ月(m)において、酸性pH条件でのU、Fe濃度は増加し、その濃度が概ね一致したことから、FeUO₄の調和溶解が進行したと考えられる。ここで、浸漬後1mの実測Eh値は1wのそれに比べ0.1V程度低下しており、浸漬液のpH、Ehを用いた熱力学計算は、Fe濃度を再現し、支配化学種はFe²⁺イオンであることが示唆された。一方、Uはプールベ図より液中で6価ウランイオンとして存在すると推定された。本実験は大気雰囲気下で行ったため溶存酸素による5価U酸化反応の可能性が考えられたが、6価Uと2価Feの液中濃度が一致したことから、FeUO₄から溶解した5価Uは、溶存酸素による6価への酸化反応より3価Feによる酸化の方が優位であると考えられる。当日は溶解挙動、浸漬後の固相状態をもとにFeUO₄の水中の経年変化特性について説明を行う。

参考文献

- [1] D. Akiyama *et al.*, J. Nucl. Mat., **520** (2019) 27.
- [2] T. Sasaki *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., **52** (2015) 147-151.
- [3] D. Rai *et al.*, Inorg. Chem., **29** (1990) 260-264.
- [4] O. Riba *et al.*, Env. Sci. Technol., **39** (2005) 7915-7920.
- [5] D. Cui *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol., **39** (2002) 500.
- [6] H. Steele *et al.*, Inorg. Chem **46** (2007) 6311-6318.
- [7] X. Guo *et al.*, Dalton Trans., **45** (2016) 4622.

(D-1) KUR を用いた永久磁石の放射線減磁評価

(原子力機構 J-PARC、京大複合研¹) ○不破康裕、栗山靖敏¹、岩下芳久¹、高宮幸一¹、高柳智弘

1. はじめに：永久磁石は磁場の発生に外部電源が不要であり、さまざまな機器に応用されている。近年、加速器分野では大強度化や高エネルギー化とともに、省エネルギー化が重点的な開発項目の一つであると位置付けられつつあり、加速器分野における永久磁石の重要性が高まっている。これまで加速器での永久磁石の利用は、放射光で使用されるアンジュレータが主だったものであったが、希土類磁石だけでなく安価なフェライト磁石も応用が進んでおり [1, 2]、今後はより多くの加速器機器で永久磁石が使用されると予測される。

加速器で永久磁石を使用する際の問題の一つは放射線による減磁である。放射光施設のアンジュレータでの減磁を模擬した実験は数多く実施されている [3] が、それらのデータにばらつきが多いことが知られている [4]。また、フェライト磁石に対する放射線減磁のデータが見当たらないなど大強度加速器での応用のためには不十分な点がある。そこで、本研究では永久磁石の中性子線による減磁を系統的に評価するため、KUR の照射設備を用いた実験を遂行している。

2. 実験と結果：本研究では、圧気輸送管(Pn-2)、水圧輸送管(Hyd)、長期照射プラグ(LI)を使用して磁石サンプルに最大で $3 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ の中性子を照射した。その照射前後のサンプルの磁化量を比較することで放射線減磁の大きさを評価した。磁化の測定には、磁石をヘルムホルツコイル中で回転させて、コイルに誘導される電圧を測定する方法を考案した [5,6]。この方法によりホールプローブを用いた場合より高精度かつ短時間で磁化量を評価が可能となった。

Fig. 1 に測定された減磁量と中性子照射量の関係を示す。フェライト磁石においては、中性子照射量 $3 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ において 10% の減磁が検出された。ネオジウム磁石に対しては N35H と N40 の2種類の組成のサンプルを用いて減磁量を測定し、組成が異なることで減磁量が大きく変わる事が確認された。このことは先行研究におけるデータのばらつきは組成の異なる試料を同一のものとして取り扱っていることが一つの要因である可能性を示唆している。

3. まとめと今後の展望：KUR の照射設備を使用して系統的な永久磁石の減磁特性の評価を実施している。これまでにフェライト磁石とネオジウム磁石を用いて照射実験を実施し、それらの中性子による減磁量の評価した。今後は、照射時の温度やスペクトル依存性なども含め、系統的な放射線減磁データの

取得体制を確立する。そして、サマリウムコバルト磁石などの多種の材料に対するデータも取得し大強度加速器への応用に向けたベンチマーク実施することを計画している。

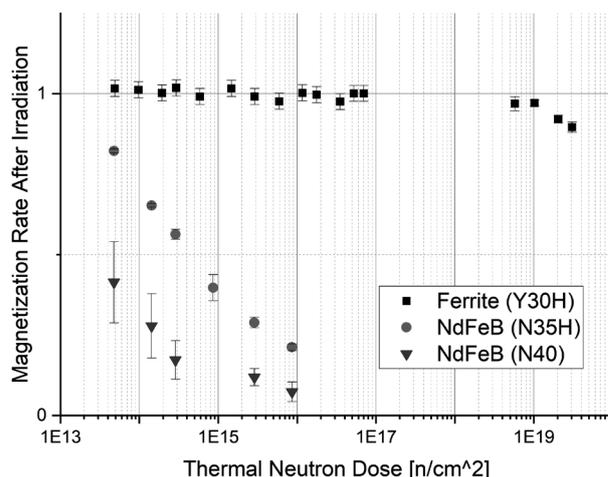


Fig. 1. Results of demagnetization induced by neutron irradiation in KUR. Irradiated samples were ferrite (Y30H), and neodymium magnets (N35H, N40).

参考文献

- [1] Y. Fuwa and Y. Iwashita, "Performance evaluation of a klystron beam focusing system with anisotropic ferrite magnet", Progress of Theoretical and Experimental Physics, 2017, 023G01.
- [2] Y. Iwashita, M. Abe, T. Yako, Y. Fuwa and N. Terunuma, "Bipolar Correction Magnet With Permanent Magnets", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 30, No. 4, JUNE 2020, 4003703.
- [3] 備前輝彦、北村英男, "挿入光源用永久磁石(Nd₂Fe₁₄B)の放射線減磁 について", Journal of JSSRR, March 2004 Vol. 17 No. 2 pp. 53-58.
- [4] X.-M. Maréchal, T. Bizen, Y. Asano, and H. Kitamura, "65 MeV Neutron Irradiation of Nd-Fe-B Permanent magnets", Proceedings of European Particle Accelerator Conference (EPAC) 2006, THPCH135, pp. 3116-3118 (2006).
- [5] 八子丈生, 岩下芳久, 阿部賢, 栗原俊一, 福田将史, 佐藤将春, 杉村高志, 不破康裕, 高宮幸一, 飯沼勇人, "中性子照射によるフェライト永久磁石の放射線耐性の測定", Proceedings of the 16th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, FRPH045, pp. 1003-1005 (2019).
- [6] 不破康裕, 栗山靖敏, 岩下芳久, "永久磁石の放射線減磁評価のための磁化測定手法", Proceedings of the 18th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, MOOB07, pp. 58-60 (2021).

Evaluation of Radiation-Induced Demagnetization of Permanent Magnets using KUR

Yasuhiro Fuwa, Yasutoshi Kuriyama, Yoshihisa Iwashita, Koichi Takamiya, Tomohiro Takayanagi
yfuwa@post.j-parc.jp

(D-2) 陽電子・軟 X 線・高エネルギーイオンビームを用いた DLC 膜の構造解析

(兵庫県大、大阪府大¹、京大複合研²) ○神田一浩、三嶋友博、堀史説¹、藪内敦²、木野村淳²

1. はじめに： ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon: DLC) 膜は、アモルファス構造を持つ炭素膜であり、ダイヤモンド構造(sp^3 混成軌道)を持つ炭素とグラファイト構造(sp^2 混成軌道)を持つ炭素原子が混ざり合って存在し、また、製法上水素を含むことが多い。さらにアモルファス構造特有の自由体積を有している。DLC 膜中の炭素の sp^3/sp^2 比は軟 X 線放射光を用いた吸収端近傍 X 線吸収端微細構造(NEXAFS)から高い精度で求めることができることが示されており[1]、また水素含有量は弾性反跳検出分析(ERDA)によって決定することができる[2]。一方、自由体積に関してはこれまで密度と言うマクロスコピックな値でしか評価されて来なかった。自由体積は、炭素の sp^3/sp^2 比、水素量と同じく DLC 膜の物性に強く結びついており、特に硬度・ヤング率・電気伝導性・ガスバリア性などの重要な膜の物性に強く関連していると考えられる。本研究では、低速陽電子線を用いた陽電子消滅測定(PAS)により、DLC 膜の自由体積の評価を行って DLC 膜の物性と比較を行った。

2. 実験： 試料の DLC 膜は実用化されている様々な製膜法を用い、Si ウェハを基板として膜厚 200 nm を目標に製膜を行った。NEXAFS は兵庫県立大学ニュースバル BL09A において測定、ERDA は長岡科学技術大学の静電加速器を用いて測定した。また、X 線反射率(XRR)測定から密度と膜厚を測定し、ナノインデンテーション法により、硬度を決定した。B-1 孔に設置された低速陽電子線を用い、ドップラー拡がり(DB)測定と陽電子消滅寿命(PALS)測定を行った。

3. 結果：

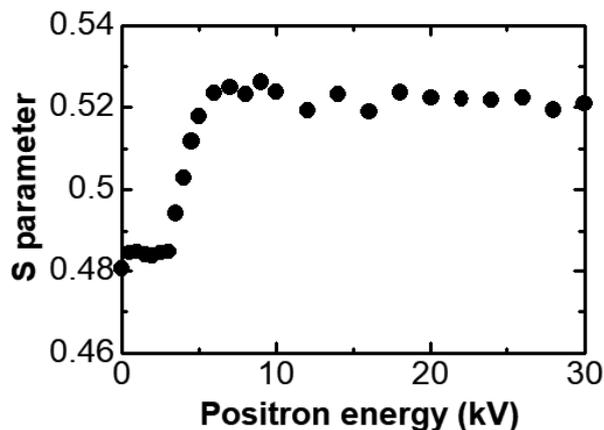


図1 Sパラメータの陽電子加速電圧依存性

図1にDB測定により得られたSパラメータの陽電子の加速電圧依存性の一例を、測定した30 kVまでの電圧範囲で示す。図1の試料はPlasma Enhanced CVD法で製膜したDLC膜の結果である。加速電圧6 kV以上の領域は基板であるSiウェハから得られたSパラメータを示しており、4 kV以下の領域でDLC膜のSパラメータを得ることができる。この結果からPALS測定は加速電圧2 kVで行った。

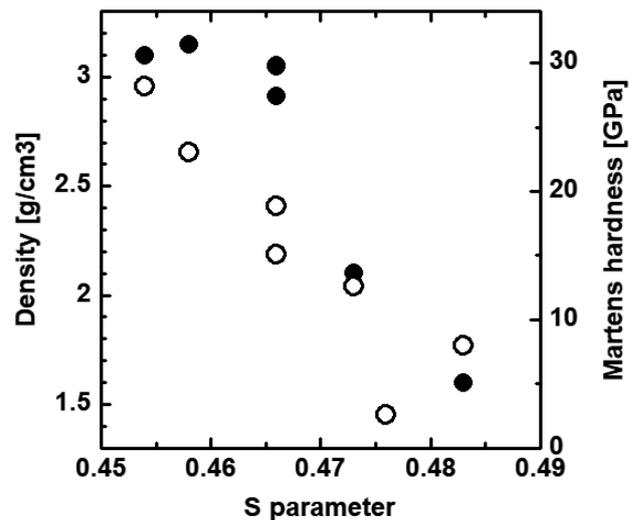


図2 DLC膜の密度、硬度とSパラメータの関係
●：密度 [g/cm³]、○：マルテンズ硬さ [GPa]

図2にDB測定から得られた各種DLC膜のSパラメータと、DLC膜の密度、マルテンズ硬さの関係を示す。密度・硬度が減少するとSパラメータは増加する。Sパラメータの増加は自由体積が大きくなっていることを意味していると考えられるので、密度・硬度が増加していることと一致する。なお、水素含有率や炭素の sp^3/sp^2 比とSパラメータは直接的には相関は見出されなかった。これはSパラメータの大きさが、まず第一に自由体積の大きさに依存し、自由空間周辺の化学環境の影響は副次的な因子になるからと考えている。

参考文献

- [1] K. Kanda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 4295-4298.
- [2] A. Saikubo *et al.*, Diam. Relat. Mater., **17** (2008) 1743-1745.

(D-3) γ 線を選択圧とした適応進化によって獲得された大腸菌の放射線耐性機構

(京大複合研) ○齊藤 毅

1. はじめに：自然界には様々な環境が存在し、生物はその多くの環境に適応できるよう多様な進化を遂げてきた。そして、我々の常識に基づく生物の生存にとって大変過酷と考えられるような極限環境下においても生存可能な生物種が存在している。このような生物種の過酷な外環境への適応機構を解明することは生物進化の全体像を捉え、進化の多様性を考察する上で極めて重要な情報を提供することになると考えられる。それらの生物の中において、ある種の細菌は放射線に対して極めて高い抵抗性を有していることが知られている [1]。この放射線耐性細菌の放射線に対する卓越した耐性機構は、生物の環境適応機構を考察する上で大変興味深い研究対象といえる。この放射線耐性機構を解明するためには、外部ストレスに対する生体防御機構を分子レベルで解明することが必要である。しかし、自然界に存在する放射性耐性細菌は、その遺伝学的、生化学的特性に関する情報が不足しており、それら細菌を対象とした遺伝学的、生化学的研究には大きな困難が予想される。そこで本研究では、放射線に対し高い耐性を有する細菌・生物の基本的な放射線耐性・生体防御機構を明らかにすることを目的として、遺伝学的、生化学的特性の詳細が明らかとなり取り扱いが容易なモデル生物である大腸菌を用い、 γ 線を選択圧とした適応進化実験により放射線耐性大腸菌を作出し、その性状を解析した。

2. 実験：大腸菌を PBS (-) に懸濁し γ 線を照射し生存曲線を求め 1%生存線量を算出した。次に、算出された 1%生存線量の γ 線で大腸菌を照射し、生存大腸菌を培養し、増殖した大腸菌の 1%生存線量を算出した。この選択操作を 20 回繰り返すという適応進化実験により放射線耐性大腸菌を作出した。野生型大腸菌および作出された進化放射線耐性大腸菌の遺伝子の発現状態を RNA-Seq により解析した。野生型大腸菌と放射線耐性大腸菌の遺伝子発現状態を比較し、Welch の t 検定および BH 法による多重検定補正により有意に発現量が変動した遺伝子を同定した。さらに、発現変動遺伝子に対する GO 解析によりそれら遺伝子の機能に関する解析を行った。

3. 結果： γ 線を選択圧とした適応進化実験により野生型大腸菌と比較して γ 線に対して 7.9 倍の耐性を有する放射線耐性大腸菌が得られた (Fig. 1)。大腸菌の γ 線に対する耐性が選択回数が増加に伴って漸次的に上昇していることより、本適応進化には多くの遺伝的な変化が関与していることが示された。

RNA-Seq 解析により、野生型大腸菌と進化大腸菌では遺伝子の発現状態が大きく異なっていることが明らかとなった (Fig. 2)。統計解析により、野生型大腸菌と比較して進化大腸菌においては、171 の遺伝子の発現量が有意に変動しており、内 115 の遺伝子の発現量が増加し、56 の遺伝子の発現量が減少していることが示された。GO 解析により、野生型大腸菌と比較して進化大腸菌では、ストレスに対する細胞回復、DNA 修復、生存、レスポンスに關与する遺伝子 (以下、抗ストレス遺伝子とする) の発現量が有意に増加していることが明らかとなった。これらの結果より、野生型大腸菌と比較した時の進化大腸菌における多数の抗ストレス遺伝子の発現量の増加が、進化大腸菌における高い放射線耐性に關与していることが強く示唆された。

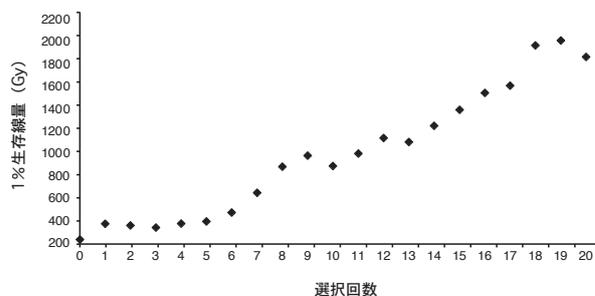


Fig. 1. Increase in gamma-ray resistance through adaptive evolution.

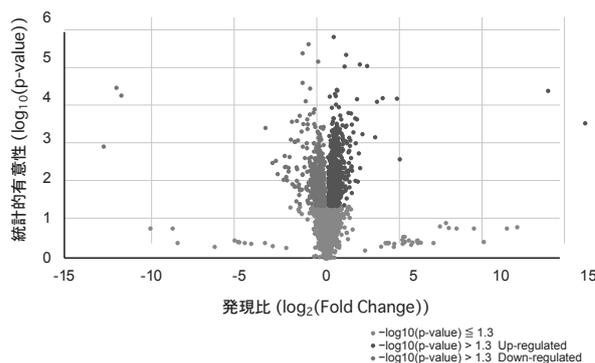


Fig. 2. Changes in the state of gene expression in evolved *E. coli*.

参考文献

[1] T. Saito, *Viva Origino*, **30** (2007) 85–92.

(D-4) 加速器 BNCT ビームモニタリングのための高速中性子用電離箱の開発

(京大院工、京大複合研¹) ○松林錦、笹木彬礼、高田卓志¹、櫻井良憲¹、田中浩基¹

- はじめに：ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) は、中性子とホウ素の核反応を用いた放射線治療で、腫瘍を選択的に破壊することができる。中性子源は、原子炉から加速器に移行しつつあり、2020年6月には病院併設可能な加速器 BNCT の保険診療も開始された。現在加速器 BNCT では、患者に照射される中性子線量を、ターゲットに照射される荷電粒子の電荷量により、間接的にモニタリングしている。しかし、ターゲットの健全性を確認するためには、中性子束を直接測定することが望まれる。特に、生物学的効果が高い高速中性子を測定することが重要である。

本研究室では、治療前の QA (品質保証) 照射において、電離箱による中性子線量と γ 線線量の弁別評価を行ってきた。しかし、この中性子線量には熱、熱外中性子が混在するため、高速中性子を弁別して測定できていない。そのため、本研究では、高速中性子を高感度に測定可能な電離箱の開発を目的とする。

- 方法：想定する電離箱は、図 1 に示すように組織等価プラスチック (A150) と 2 枚の電極板 (Al) を設置したチャンパー内に組織等価ガス (TE ガス) を封入したものである。前面に設置した A150 が高速中性子に反応しやすいことから、中段の Al に電圧をかけ、前段と後段の領域で生成される電荷量を測定し、それらを差し引くことで高速中性子に高感度な測定ができると考えた。

実際に製作する前に、PHITS を用いて生成される電荷量を計算し、弁別評価の実現可能性を確認し、検出器形状の最適化を行った。生成される電荷量は、PHITS で模擬した検出器体系の有感ガス領域において、荷電粒子ごとのエネルギー付与分布を W 値で除することで、中性子 (γ 線) フルエンスごとの生成電荷量を測定した。また今回扱った計算手法について、実験値と計算値が対応することを確認するために、既存の電離箱を用いて同様な測定を行った。

- 結果：中性子エネルギーフルエンスごとに生成される電荷量の分布を図 2 に示す。青 (front) が高速中性子に高感度な領域で、赤 (back) が低感度な領域である。10 MeV 付近で大きなピークをもち、前段と後段で生じた電荷量を差し引くことで、高速中性子に高感度な測定ができることを確認した。 γ 線については、低エネルギー領域で若干の差がみられたが、中性子に比べて電荷量の値が一桁程度低いため、全体の電荷量には大きく寄与しないと考えられる。

図 2 で示した電荷量分布に、加速器 BNCT 場における中性子 (γ 線) エネルギースペクトルをかけて積算し、電離箱で得られる電流値 [pA] を評価した。また熱、熱外、高速中性子、 γ 線が、前段と後段で差し引いた電流値に寄与する割合 [%] を求め、高速中性子の寄与が最大となるように検出器形状を最適化した。円板直径が 40 mm、極板間距離を 1.0 mm とした場合に、差し引いた電流値が 2.1 pA で、寄与する割合は高速中性子が 96 %、熱中性子 3 %、熱外中性子と γ 線で 1 % となり、十分な電流値が得られ、高速中性子に高感度な検出器であることがわかった。円板直径と極板間距離を変化させたときに、円板直径によって高速中性子が寄与する割合に変化はないが、極板間距離を大きくすることで γ 線の寄与が大きくなることがわかった。今後は、実際に電離箱の製作を行い、 γ 線場および中性子場において照射試験を行う。

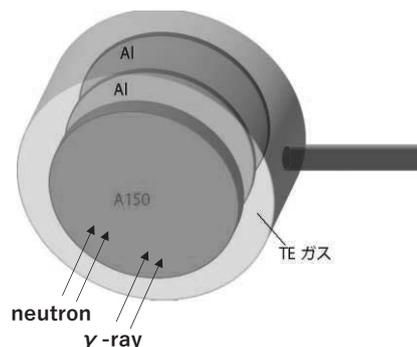


Fig.1. Schematic layout of the ionization chamber.

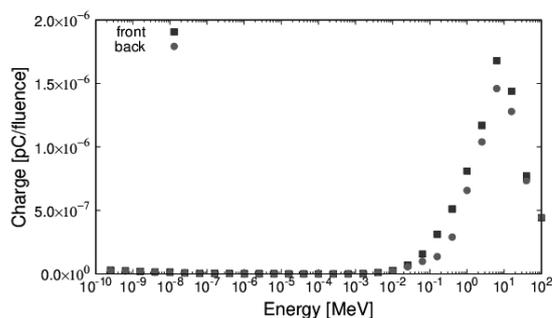


Fig.2. The spectrum of the charge per neutron fluence.

(D-5) パイオニア転写因子 GATA3 の結合したヌクレオソームの構造解析

(東大定量研、京大複合研¹)

○田中大貴、滝沢由政、奥田綾¹、守島健¹、佐藤信浩¹、井上倫太郎¹、杉山正明¹、胡桃坂仁志

1. はじめに：真核生物において、ゲノム DNA は 4 種類のコリヌクレオソームタンパク質からなるヒストン八量体に巻き付いてヌクレオソーム構造を形成し、細胞核内に収納されている。ゲノム DNA 上でヌクレオソームはリンカー DNA を介して数珠状に連なり、高次のクロマチン構造を形成している。ゲノム DNA にコードされた遺伝子は、その転写調節領域に転写因子が特異的に結合することで転写が調節される。しかし多くの転写因子は、ヌクレオソーム中の DNA にはヒストンとの立体障害により結合することができない。一方でパイオニア転写因子と呼ばれる特殊な転写因子群は、ヌクレオソーム中の標的配列に結合することができ、クロマチン構造を局所的に変化させるとともに他の転写因子やクロマチンリモデリング因子を呼び込むことにより、閉じたクロマチン構造中に存在する標的遺伝子の転写を調節し、発生や分化における重要な制御因子として機能することが知られている。我々が着目しているパイオニア転写因子 GATA3 は T 細胞の分化に関与する転写因子であり、ヌクレオソームに結合することでクロマチン構造を変化させることが報告されている[1,2]。しかし、GATA3 の結合によってどのようにクロマチンの構造が変化するかの詳細は未だに明らかになっていない。そこで本研究では、GATA3 の結合によるクロマチン構造変化を明らかにするために、GATA3 の結合したヌクレオソームの AUC および SAXS 解析を行った。

2. 実験：試験管内で再構成したヌクレオソームとリコンビナントタンパク質として精製した GATA3 の DNA 結合領域とを混合し、複合体を形成させた。複合体はショ糖密度勾配遠心法により精製することで遊離の GATA3 を取り除いた。調製したサンプルは非変性 PAGE および SDS-PAGE によって高純度のサンプルであること確認している。調製したサンプルを用いて、AUC および SAXS 測定を行った。AUC および SAXS は京大複合研に設置されている装置を用いた。

3. 結果：調製した GATA3-ヌクレオソーム複合体の AUC 測定の結果を Fig.1 に示す。低 s 値の領域に着目し複合体からの解離成分を検討すると、ピーク成分が検出されないことから、今回調製した複合体は解離を起こしていないことが考えられた。一方で高 s 値の領域に着目し、凝集成分を検討すると複数のピ

ークが見られることから、調製したサンプルには一部凝集した成分が含まれることが判明した。この結果を踏まえて、GATA3-ヌクレオソーム複合体の SAXS 測定を行い、含まれている凝集成分を除去した後の散乱プロファイルを図 2 に示す。ヌクレオソーム単体での SAXS プロファイルと比較して、GATA3-ヌクレオソーム複合体の SAXS プロファイルでは、 $q=0.12\text{\AA}^{-1}$ より大きい領域でピークや谷間の鈍化といったプロットの変化が見られた。この変化は GATA3 の結合により分子の非対称性が増加した結果ではないかと考えている。

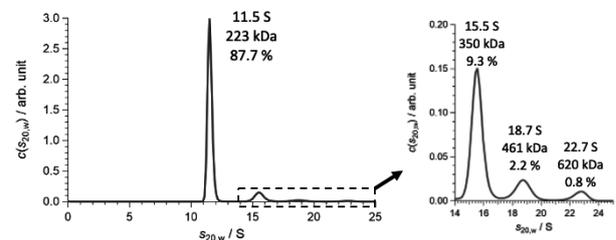


Fig. 1. AUC result for GATA3-nucleosome complex.

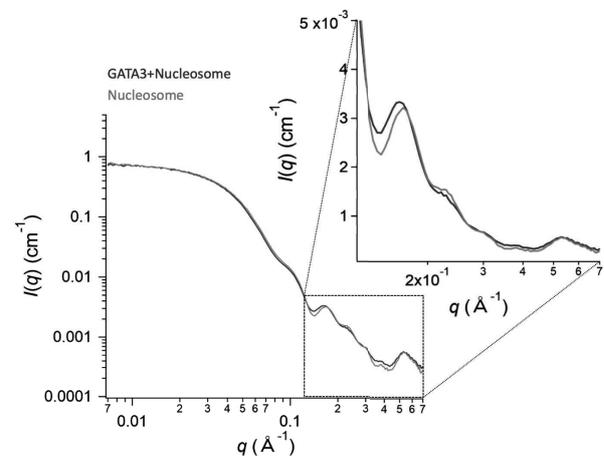


Fig. 2. SAXS profile for GATA3-nucleosome (black) and nucleosome (gray).

参考文献

- [1] I. Ho *et al.*, EMBO J., **10** (1991) 1187-1192.
- [2] M. Takaku *et al.*, Genome Biol., **17** (2018) 36.

(D-6) 飽和塩化カルシウム溶液中におけるモリブデンの同位体分別挙動

(阪大工、学習院大学院¹、京大複合研²) ○鈴木航太、加藤千図、大野剛¹、福谷哲²、藤井俊行

1. はじめに：^{99m}Tcは世界中で多用されている医用ラジオアイソトープである。^{99m}Tcは主に⁹⁹Moをβ崩壊させて製造されているが、現在日本ではすべての医療用に用いられる⁹⁹Moを海外からの輸入に頼っている。そこで、国産化のためMoの同位体分別の効率化が検討されている。田野城ら³は希塩酸中でクラウンエーテルを用いて同位体濃縮を行っており、水分子が配位し濃縮を妨げている可能性を指摘している。本研究では化学交換法によるMoの同位体分別における水分子の配位による影響を調べるため、飽和塩化物イオン環境中で同位体濃縮を行った。

2. 実験：本実験では飽和CaCl₂・2H₂O溶液中にMoO₂Cl₂を0.01M溶かした水相と、1,2-ジクロロエタンにdibenzo24crown8etherを0.01M溶かした有機相を用いた。水相をサーモフィッシャーサイエンティフィック社製iCAP 6300 Duoを用いて濃度測定し、Mo及びCaの分配比を算出した。その後陰イオン交換樹脂AG MP-1M 200-400meshを用いてMoだけを分離し、学習院大学にてNu Instruments社製Nu plasma 500を用いて精密同位体分析を行った。同位体濃縮の評価は、以下に示す同位体濃縮係数を用いて行った。

$$\delta^{100}\text{Mo} = \left(\frac{\left(\frac{100\text{Mo}}{95\text{Mo}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{100\text{Mo}}{95\text{Mo}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 10^3$$

その後、溶媒抽出実験に用いた水相と同様の溶液と希塩酸(0.1 M)にMoO₂Cl₂を0.01 M溶かした溶液を用意し、JASCO社製RMP510FSを用いて分子振動の分析を行った。得られたピークの波数から水相中のMoO₂²⁺の分子振動の¹⁰⁰Moと⁹⁵MoにおけるRPFを算出した。その後、精密同位体分析で求めた $\delta^{100}\text{Mo}$ から有機相中でのMoO₂²⁺の分子振動の振動数を推定し、精密同位体分析の結果の妥当性を評価した。

3. 結果：本実験における⁹⁵Moを基準とした⁹⁷Mo及び¹⁰⁰Mo同位体濃縮係数を図1に示す。飽和塩化物イオン環境中では同位体濃縮係数 $\delta^{100}\text{Mo} = -1.67$ で得られ、同位体濃縮係数が負の値であることから、質量数の小さい同位体が逆抽出水相に濃縮されたことが分かる。これは希塩酸中

で行われた実験と逆の反応である。下図2に示したようにラマン分光光度計による結合の振動ピークにはわずかな変動が見られた。Moに配位する配位子が水分子から塩化物イオンに交換されることでMo=O結合の振動が大きくなり、濃縮される同位体も変わったと考えられる。

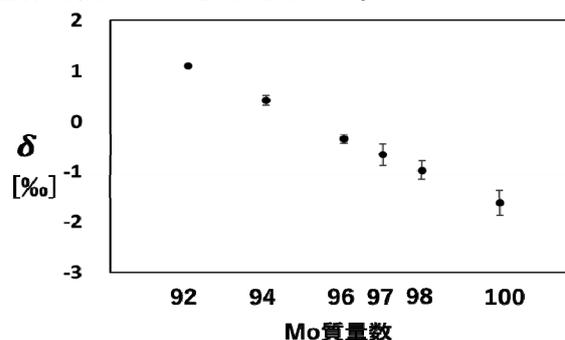


図1 $\delta^{100}\text{Mo}$ 質量数と同位体濃縮係数の関係

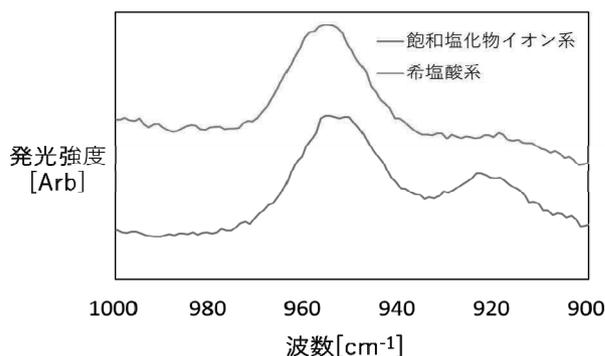


図2 各溶液中でのモリブデンの結合の振動数

参考文献

- [1] 田野城一希, 加藤千図, 福谷哲, 関本俊, 大槻勤, 大野剛, 梅原さおり, 藤井俊行, 化学交換法によるモリブデン同位体濃縮, 京都大学複合原子力科学研究所学術講演会報文集, vol. 54, p. 15
- [2] Jacob Bigeleisen and Maria Goeppert Mayer. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. 15, 5, 261-267(1947).
- [3] 西澤嘉寿成. 化学交換反応において質量の関わらない同位体効果. J. Mass Spectrom, Soc. Jpn. 第48巻, 2号. 71-78(2000).

(D-7) MTR 型燃料要素の冷却流路内気液二相流界面積濃度に関する研究

(京大複合研、香港城市大学¹) ○沈秀中、山本俊弘、日引俊詞¹

1. はじめに：材料試験炉（MTR）型の原子炉においては、高中性子束を得るため、高出力密度の特性と優れた除熱性能を持つ板状燃料要素が使用される。板状燃料要素はウラン燃料を挟むアルミニウム又はステンレスの平行燃料板で構成されている。平行燃料板間の冷却流路は、狭間隙・高アスペクト比の矩形流路断面形状をもつ。事故時の炉心では冷却材が沸騰し気液二相流となるため、非均質・間欠的流動挙動の把握、モデリング及びシミュレーションは、研究炉安全性評価に重要である。本研究は、既存狭間隙矩形管内上昇気液二相流の二群気泡の界面積濃度（IAC）を含む局所流動特性値データベース[1]を利用し、二群気泡界面積濃度輸送方程式（IATE）とその消滅・生成項のモデル[2]の検証研究を行った。

2. 二群気泡界面輸送方程式と数値計算：Sun[2]は狭間隙矩形管内気泡の壁面制限を考慮し、気泡の抵抗（二群気泡境界：ウェイク角 50° のキャップ気泡）により気泡を球状気泡とキャップ気泡・スラグ気泡の二群に分け、二群気泡 IATE を導出し、IAC の消滅項と生成項のモデルを提案した。定常次元二群気泡 IATE は次のように表される。

$$\frac{d}{dz} (\langle a_{i1} \rangle \langle v_{gz1} \rangle) = \left(\frac{2}{3} - CD_{c1}^{*2} \right) \frac{\langle a_{i1} \rangle}{\langle a_1 \rangle} \frac{d}{dz} (\langle a_{i1} \rangle \langle v_{gz1} \rangle) + \sum_j \phi_{j,1} \quad (1)$$

$$\frac{d}{dz} (\langle a_{i2} \rangle \langle v_{gz2} \rangle) = \frac{2}{3} \frac{\langle a_{i2} \rangle}{\langle a_2 \rangle} \frac{d}{dz} (\langle a_{i2} \rangle \langle v_{gz2} \rangle) + CD_{c1}^{*2} \frac{\langle a_{i1} \rangle}{\langle a_1 \rangle} \frac{d}{dz} (\langle a_{i1} \rangle \langle v_{gz1} \rangle) + \sum_j \phi_{j,2} \quad (2)$$

ここで、 $\langle a_{i1} \rangle$ と $\langle a_{i2} \rangle$ はそれぞれ一群と二群気泡 IAC で、 $\langle \alpha_1 \rangle$ と $\langle \alpha_2 \rangle$ はそれぞれ一群と二群気泡ボイド率で、 $\langle \langle v_{gz1} \rangle \rangle$ と $\langle \langle v_{gz2} \rangle \rangle$ はそれぞれ一群と二群気泡の気相速度で、 $\phi_{j,1}$ と $\phi_{j,2}$ はそれぞれ第 j 番目気泡分裂と合体（合計 7 種類）による一群気泡の消滅・生成項と第 j 番目気泡分裂と合体（合計 9 種類）による二群気泡の消滅・生成項で、 z , C , D_{c1}^* はそれぞれ垂直距離、群間輸送係数、群境界での無次元体積等価直径である。全気泡気相速度 $\langle \langle v_{gz} \rangle \rangle$ は次式で表される。

$$\langle \langle v_{gz} \rangle \rangle = \frac{\langle \alpha_1 \rangle \langle v_{gz1} \rangle + \langle \alpha_2 \rangle \langle v_{gz2} \rangle}{\langle \alpha \rangle} \quad (3)$$

ここで、 $\langle \alpha \rangle$ は全気泡ボイド率である。二群気泡の質量保存式は次になる。

$$\frac{d}{dz} (\langle \alpha_2 \rangle \langle v_{gz2} \rangle) = \frac{1}{1 + CD_{c1}^{*3}} \left[\frac{\langle \alpha_2 \rangle \langle v_{gz2} \rangle}{\langle P \rangle} \left(- \frac{d\langle P \rangle}{dz} \right) + \sum_j \eta_{j,2} + CD_{c1}^{*3} \frac{d}{dz} (\langle \alpha \rangle \langle v_{gz} \rangle) \right] \quad (4)$$

ここで、 $\eta_{j,2}$ は第 j 番目気泡分裂と合体（合計 6 種類）による二群気泡ボイド率の消滅・生成項で、 $\langle P \rangle$ は圧力である。

Ono [1] は、 $0.993\text{mm} \times 40\text{mm} \times 2\text{m}$ 狭間隙矩形管（水

力等価直径 $D_h=1.94\text{mm}$ ）内垂直方向 7 箇所 ($z/D_h=51.9, 104, 156, 207, 415, 622, 822$) の気液二相流において画像計測を行い、二群気泡境界のキャップ気泡のウェイク角が約 90° で円等価直径が約 8mm であることを明らかにし、14 流動条件の二群気泡のボイド率 ($\langle \alpha_1 \rangle$, $\langle \alpha_2 \rangle$, $\langle \alpha \rangle$)、IAC ($\langle a_{i1} \rangle$, $\langle a_{i2} \rangle$, $\langle a_i \rangle$)、全気泡気相速度 ($\langle \langle v_{gz} \rangle \rangle$) 及び圧力 ($\langle P \rangle$) の局所データを取得した。本研究では $z/D_h=51.9$ での実測データを境界条件とし、 $\langle \alpha_1 \rangle$, $\langle \alpha_2 \rangle$, $\langle \langle v_{gz} \rangle \rangle$ と $\langle P \rangle$ の実測分布を用い、 $z/D_h=51.9$ での $\langle \langle v_{gz1} \rangle \rangle = \langle \langle v_{gz2} \rangle \rangle = \langle \langle v_{gz} \rangle \rangle$ を仮定してオイラー数値解析法で式(1)-(4)から下流の $\langle a_{i1} \rangle$, $\langle a_{i2} \rangle$, $\langle \langle v_{gz1} \rangle \rangle$ と $\langle \langle v_{gz2} \rangle \rangle$ を計算した。

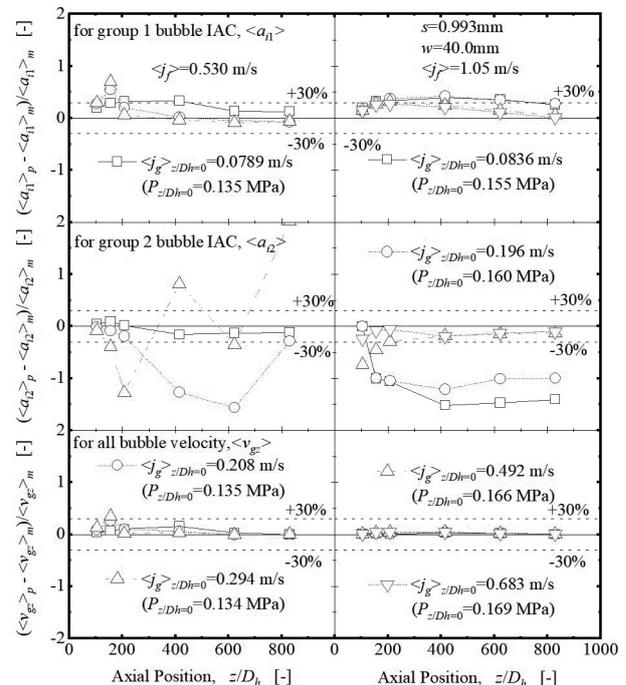


Fig. 1. Relative errors between the predicted data of 2 group bubble IATE and the experimental data.

3. 結果：一群と二群気泡 IAC ($\langle a_{i1} \rangle$, $\langle a_{i2} \rangle$) と全気泡速度 ($\langle \langle v_{gz} \rangle \rangle$) に対して、二群気泡 IATE の予測値と実測値の全データ平均相対誤差はそれぞれ 21.1%、33.4%と 3.43%であった。代表的な流動条件に対して、数値計算から得た $\langle a_{i1} \rangle$, $\langle a_{i2} \rangle$ と $\langle \langle v_{gz} \rangle \rangle$ (下付き文字 p) と実測した $\langle a_{i1} \rangle$, $\langle a_{i2} \rangle$ と $\langle \langle v_{gz} \rangle \rangle$ (下付き文字 m) の比較を図 1 に示す。これらの結果から予測誤差が液相と気相見かけ速度 ($\langle j_g \rangle$ と $\langle j_g \rangle$) に大きく依存し、今後既存の二群気泡 IATE とその消滅・生成項のモデルを改善する必要があることが分かる。

参考文献

- [1] T. Ono, MS Thesis, Kyoto Univ. (2001).
[2] X. Sun, Ph.D. Thesis, Purdue Univ. (2001).

(D-8) 化学交換法における同位体分別研究

(大産大、東工大原子炉¹、阪大工²、京大複合研³) ○碓隆太、義本孝明、Rittirong Anawat、佐久間洋一¹、藤井俊行²、福谷哲³、芝原雄司³、砂賀彩光³

1. **はじめに**：ストロンチウムの核種移行に伴う同位体分別研究として、同位体効果が見やすく取扱いも容易な同族元素のカルシウム及びリチウムを用いて、質量分析計により、大環状ポリエーテル（各種クラウンエーテル）等による液-液抽出・化学交換法に対する同位体分別効果の検証を行っている [1]。今回、水溶媒及び 12M 塩酸添加溶媒での得られた各々の分配係数(D)及び分離係数(α)を報告する。

2. **実験**： $^{40}\text{Ca}^{2+}$ (水相) \rightleftharpoons $^{48}\text{Ca}^{2+}$ L(有機相) \rightleftharpoons $^{48}\text{Ca}^{2+}$ (水相) \rightleftharpoons $^{40}\text{Ca}^{2+}$ L(有機相) (Lはクラウンエーテル)
液-液抽出法で、上記化学平衡により選択的に軽元素(^{40}Ca)がクラウンエーテル側に濃縮され、0.07M 濃度の DC18C6 クラウンクロロホルム有機溶媒と、10~30% (重量比) 濃度の塩化カルシウム水溶液、塩化リチウム水溶液の水溶媒のみ、及び水溶媒 0.3、3、30%濃度に 12M 塩酸も添加した場合の 2 通りの比較を行った。液液抽出は、室温中、攪拌 1 分、静置 10 分で分離し、Ca/Li 濃度は原子吸光度計 (島津 AA-6800)、同位体比測定は大阪大学のリアクションセル ICP-MS (Agilent 7900) で測定を行った (図 1,3)。

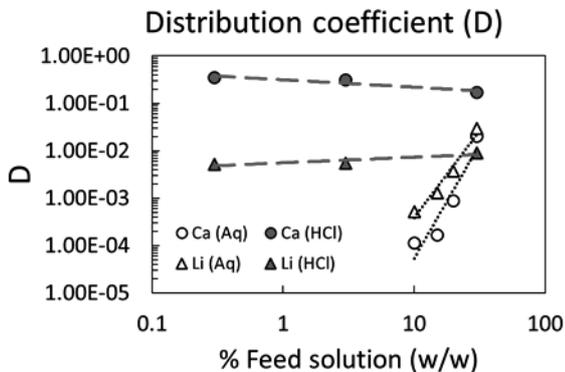


Fig 1. Distribution coefficient ($D = [\text{ion}]_{\text{Org}} / [\text{ion}]_{\text{Aq}}$) of LLE: Preliminary.

水溶媒のみの場合と比較し、12M 塩酸添加により、分配係数が劇的に改善され、水溶媒のみでは、低濃度での分配係数の低下が顕著であるが、特に Ca では塩酸添加により低濃度でも、Ca イオンとクラウンエーテル間の親和性が維持され、30%濃度で約 9 倍の向上が得られた (図 1)。一方、クラウンエーテル樹脂による固液抽出法 [2] では、Ca イオンとクラウンエーテル間の親和性が、塩酸無しには成り立たず、少なくとも 6M 塩酸以上の塩酸添加が必須であり、クラウンエーテルそのものを用いる液液抽出法では、塩酸添加無しでも親和性が得られるが、塩酸添加により、約 1 桁近い改善が得られ、Li の場合も、適切な空孔サイズのクラウンエーテルを用いることによ

り同程度の改善が期待されると思われる (今回は Ca と Li の比較のため、DC18C6 の同じクラウンエーテルを用いた)。

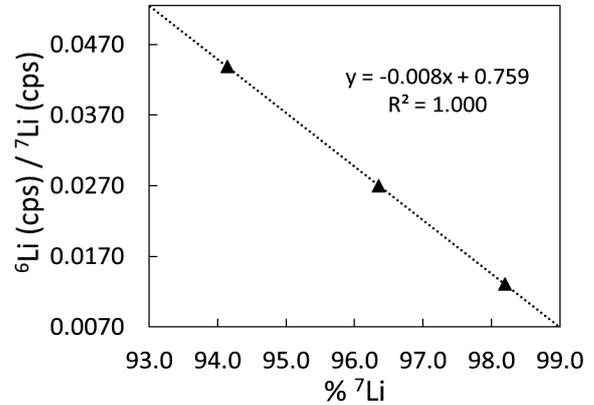


Fig 2. Lithium isotopic ratio measurement by using ICP-MS.

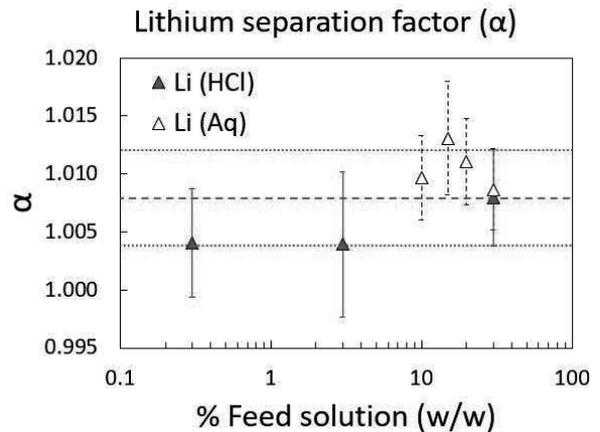


Fig 3. Lithium single stage separation factor ($\alpha = [^6\text{Li}/^7\text{Li}]_{\text{Org}} / [^6\text{Li}/^7\text{Li}]_{\text{Aq}}$): Preliminary. (Line for 30%.)
東工大先導原子力研より既知のスパイク試料 (7Li: 94.14, 96.35, 98.20%) を得て、ICP-MS の Li 同位体比測定の検証 (図 2) を行い、Li の 1 段当たりの分離係数として、30%濃度の水溶媒に対し、 1.009 ± 0.003 、12M 塩酸添加に対し、 1.008 ± 0.004 を得た (図 3)。

3. **結果**：上記分離係数では、約 1400 段数で 10 倍濃縮[3]が得られ、最適条件および多段濃縮の検討中。

参考文献

- [1] R. Hazama *et al.*, KURRI Progress Report 2019, 282.
- [2] K. Hayasaka *et al.*, Prog. Nucl. Energy 2008, 50, 510-513.
- [3] <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/mol3/shgsc2020/index.html>.

(D-9) X 線小角散乱法と計算シミュレーションを用いた マルチドメインタンパク質の構造解析

(京大複合研) ○清水将裕、奥田綾、守島健、柚木康弘、井上倫太郎、佐藤信浩、裏出令子、杉山正明

1. はじめに: 多くのタンパク質はドメインと呼ばれる構造単位が複数連なって構成されている。ドメイン同士は数アミノ酸から数十アミノ酸のリンカーによって連結されており、ドメイン同士の相対位置や運動はリンカーの長さやリンカーのアミノ酸配列に大きく影響を受ける。様々なタンパク質が複数のドメインの協同的運動によって機能を発現していることから[1-3]、マルチドメインタンパク質の分子運動を理解することは生体内分子プロセスの理解に重要である。

大抵の場合、タンパク質のドメイン相関運動はナノスケールの分子運動であり、X 線あるいは中性子小角散乱測定によりその情報を取得できる。加えて、分子動力学計算を組み合わせることで、より空間分解能の高い構造解析が可能となる。そこで我々は、小角散乱データと分子動力学計算を組み合わせ、マルチドメインタンパク質の挙動を高精度に解析する手法の開発を進めている。

2. 実験: 本研究では、4 ドメインから構成されるマルチドメインタンパク質である ER-60 を主な研究対象とし、分子動力学計算によって SAXS プロファイルに合致する分子構造及び分子運動の解析を進めた。本研究では、全原子分子動力学計算と粗視化分子動力学計算を組み合わせたマルチスケール分子動力学法を適用した。

具体的には、初めにドメイン内の構造揺らぎの程度を全原子分子動力学計算により解析した。全原子分子動力学計算には、Amber ff14SB 力場を用いた[4]。

続いて、マルチドメインタンパク質全体の挙動を粗視化分子動力学計算により解析した。粗視化分子動力学計算では異なる 2 つの解像度のシミュレーションを実施した。片方は各アミノ酸を一つのビーズで表現した粗視化分子動力学計算であり、もう一方は各アミノ酸を種類に応じて 1-7 ビーズで表現した粗視化粗視化分子動力学計算である。それぞれ、AICG2+力場[5]と Martini 3 力場のベータ版を利用した[6]。

分子動力学計算ソフト Gromacs[7]及び CafeMol[8]を使い、300 K の等温計算を実施した。

3. 結果: 全原子分子動力学計算からは、ER-60 の 4 つのドメイン(a ドメイン、b ドメイン、b' ドメイン、a' ドメイン)の結晶構造[9]からの揺らぎはほとんど 2 Å 以内に収まっており、各ドメイン内部の構造揺らぎは小さいことが示唆された。既に測定してある小角散乱プロファイル[10]は結晶構造と合致しないが、こ

の全原子分子動力学計算の結果は、合致しない原因がドメイン内部の構造ではなく、ドメインの配置によるものであることを示している。

各アミノ酸を一つのビーズで表現した粗視化モデルによる粗視化分子動力学計算からは、X 線小角散乱プロファイルに合致する構造を、多数モデリングすることができた[10]。構造のスクリーニングには、 χ^2 値および慣性半径を用いた。スクリーニングにより得られたこれらの構造は、いずれも 4 つのドメインが U 字状の配置をしていた。a ドメイン、b ドメイン、b' ドメインのなす角は 80° 周辺に分布していた。一方で、b ドメイン、b' ドメイン、a' ドメインのなす角は 130° 付近に分布していた。さらに、4 つのドメインによってつくられる二面角は 30° から 40° の範囲に主に分布していた。特にこの二面角は結晶構造との違いが顕著であり(結晶構造では 62°)、結晶構造と比較して、b-b' ドメインのねじれが溶液中では生じている可能性が示唆される。

各アミノ酸を種類に応じて 1-7 ビーズで表現した粗視化粗視化分子動力学計算からは、ER-60 の X 線小角散乱プロファイルに合致する構造アンサンブルの候補を得ることに成功した。

以上の解析を通じ、X 線小角散乱データに合致する単一の構造を抽出する場合と、構造集団を抽出する場合で結果が異なることが示されてきた。前者の抽出法の利点は構造抽出が容易である事と、いずれの構造も小角散乱データが有する情報を反映している点である。また、後者の抽出法の利点はより現実の分子の挙動を反映した構造集団を得ることが可能となる点である

参考文献

- [1] A. Basu, *et al.*, *Nat. Chem. Biol.*, **14** (2018) 565-574.
- [2] M. Mills, *et al.*, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **25** (2018) 1111-1118.
- [3] G. Kozlov *et al.*, *FEBS J.* **277** (2010) 3924-3936.
- [4] J.A. Maier *et al.*, *J. Chem. Theory. Comput.* **11** (2015) 3696-3713.
- [5] W. Li *et al.*, *PNAS* **111** (2014) 10550-10555.
- [6] Martini v3 beta:
<http://cgmartini.nl/index.php/martini3beta>
- [7] M.J. Abraham *et al.*, *SoftwareX* **1** (2015) 19-25.
- [8] H. Kenzaki *et al.*, *J. Chem. Theory. Comput.* **7** (2011) 1979-1989.
- [9] G. Dong *et al.*, *Immunity* **30** (2009) 21-32.
- [10] A. Okuda *et al.*, *Sci. Rep.* **11** (2021) 5655.

(D-10) 中性子位相イメージング法による機械要素内潤滑油挙動の可視化

(京大院工、京大工¹、大阪電通大²、原研 J-PARC センター³、京大複合研⁴) ○平山朋子、ソンリン¹、
關義親²、篠原武尚³、日野正裕⁴、中村吏一朗⁴

1. はじめに：機械摺動面における摩擦，摩耗，潤滑に関する問題はトライボロジー分野において精力的に研究が行われている．特に摺動面のトライボロジー特性に大きな影響を及ぼすのは油膜の形成状態であり，油膜の有無によって摺動面の摩擦係数は大きく変動するため，摺動面の潤滑状態を予測することは極めて重要である．トライボロジー分野ではこの油膜の形成状態の予測にレイノルズ方程式を用いる．しかしながら，例えばレイノルズ方程式をすべり軸受に適用する場合，すべり軸受端部を大気圧とする境界条件を用いることが多いが，より精密な予測を行うには，軸受端部における流体の挙動も計算に組み込む必要があると考える．一方で，軸受等の機械摺動部品は金属でできていることが多く可視化が困難なため，そのような機械部品端部の気液境界の挙動の把握は難しいのが現状である．

そこで本研究では，中性子位相イメージング法を用いてすべり軸受端部における気液境界形状の把握を試みることにした．中性子位相イメージング法を用いる主な理由は次の2点である．

- ・中性子線の高い透過能により，気液境界の直接観察が可能である．
- ・液体の一部を重水素化することにより，観察したい部分のコントラストを任意に調整することができる．

2. 実験：本研究では，京大複合研冷中性子ビームライン CN-3 を用いた．中性子移送イメージング法は Talbot-Lau 型干渉計によって対象物透過後の中性子線の波動の位相変化を検出し，そのイメージ像を得る新しい可視化技術である．特にこの手法により得られるビジビリティ像からは，対象場中の分子のサイズや密度の微視的な不均一状態をマッピングすることができることとされ，本研究に最適であると考えた．

なお実験に用いた軸受モデルを Fig. 1 に示す．Fig. 1 に示すようにすべり軸受端部はこのようなテーパ形状となっており，静止中および軸受回転中における気液境界形状の変化を観察することとした．

3. 実験結果：実験によって得られた吸収コントラスト像，微分位相コントラスト像，ビジビリティコントラスト像を Fig. 2 に示す．なお本実験では，一般的な機械油であるポリアルファオレフィン (PAO) を試料油として用いた．これより，位相イメージング法によって得られた像の数値演算により，得たい情報に着目した画像を得ることができたと言える．

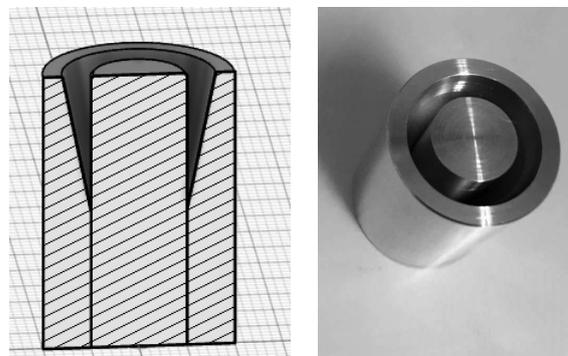


Fig. 1. Sliding bearing model with taper seal at the bearing end made from Aluminum.

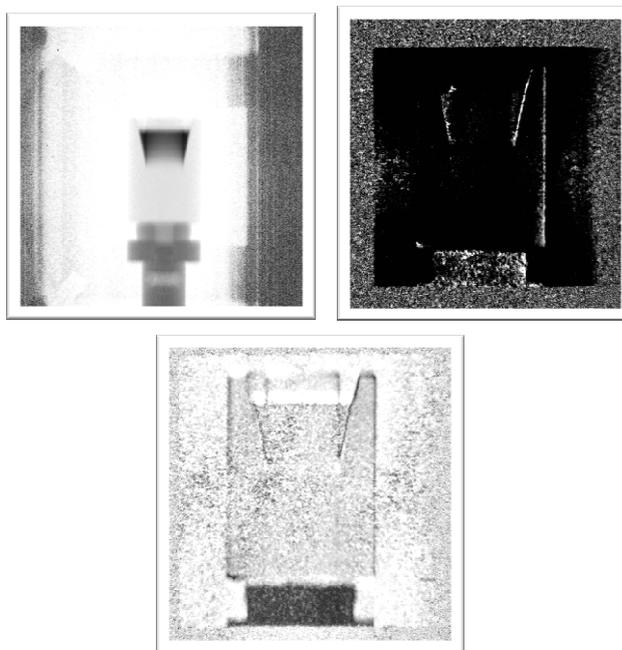


Fig. 2. Obtained images; adsorption contrast image (upper left), differential phase image (upper right), and visibility contrast image (lower).

4. 展望：現在，回転が可能な軸受モデル試験機を製作しており，製作が完了したら回転中における気液境界の観察を実施する予定である．なお，実験の実施は 2021 年 12 月を予定している．

(N2) マイクロドジメトリを利用した BNCT 中性子照射場の線質評価

(京大複合研) ○呼尚徳

1. はじめに：近年、病院設置型の次世代放射線治療法、BNCT のプロジェクトが進行しており、京都大学複合原子力科学研究所 (KURNS) を始め、幾つかの加速器 BNCT システムが国内の病院に導入されている。現在は頭頸部がんを対象とした保険診療が開始され、将来には体幹部への適応が期待される。従来の放射線治療と比べ、BNCT の照射場では多くの異なる放射線成分が存在しており、線量測定は困難である。また、BNCT の線量評価に対する現在の品質保証方法は煩雑であり、結果を得るに時間を要する欠点がある。本研究においては特殊なマイクロドジメトリ検出器を用いて、各粒子成分を正確に測定し、線量評価の品質保証方法を確立することを目的とする。

2. 実験：本研究は組織等価比例計数管 (Tissue Equivalent Proportional Counter: TEPC) を使用した。生体組織に等価な壁材およびガスを用いた比例計数管であり、粒子線治療におけるマイクロドジメトリに用いられている。

TEPCのBNCTへの適用可能性について、KURNSの原子炉ベース照射場および青森県量子科学センター (QSC) の加速器ベース照射場という線質の異なる2つのBNCT研究用照射場において実験を行った (図1, 2)。さらに、シミュレーション計算を用いて、生物学的効果 (RBE) の評価を行った。

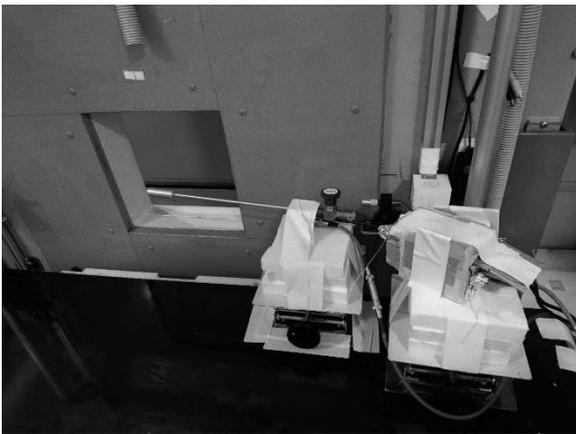


図 1. KUR 重水設備 BNCT 照射システムの測定

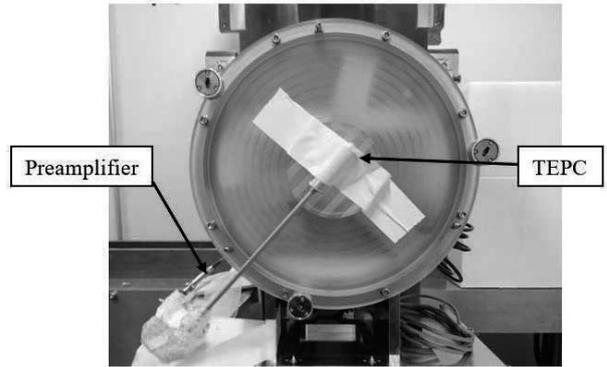


図 1. QSC BNCT 照射システムの測定

3. 結果：図 2 は、TEPC を使用して空気中で測定された KUR および QSC のマイクロドジメトリ線量分布スペクトルを示す。主な線量寄与因子は、20~100keV / μm の線エネルギー付与を持つ陽子成分であり、続いて約 300keV / μm の炭素イオンでした。PHITS 計算は、測定データと同様の結果を得た。KUR BNCT 照射場のマイクロドジメトリスペクトルは、TEPC を使用して測定された。陽子、炭素イオン、アルファ粒子からの中性子線量への相対的な寄与は、それぞれ約 0.92、0.07、0.01 であった。将来的には、深さの関数としての中性子ビームの品質を決定するために、ファントムを用いた実験を行う予定である。

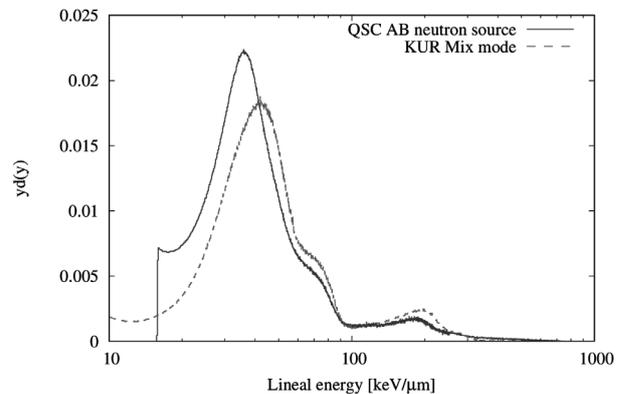


図 2. TEPC で測定した KUR および QSC の中性子源のマイクロドジメトリ線量分布

参考文献

- [1] N. Hu *et al.*, J. Radiat. Res., **61** (2020), 214-220.
- [2] N. Hu *et al.*, Appl. Radiat. Isot., **161** (2020).

(N3) マテリアルズ・インフォマティクス — 大規模な実験データ収集 Web システムの開発と応用 —

(京大複合研) ○熊谷 将也

1. はじめに：

情報科学におけるコンピュータ技術の急速な発展や機械学習アルゴリズムの進歩にともない、材料科学と情報科学を融合させたマテリアルズ・インフォマティクス (MI) 研究が注目を集めている。特に、大規模な材料データを用いた機械学習による新規材料探索の研究が盛んに行われており、磁気冷凍材料[1]やエネルギー材料[2]、形状記憶合金[3]や超合金[4]など、様々な材料分野での応用が報告されている。

MI で利用される大規模な材料データは、第一原理計算データが主流である。第一原理計算は、計算の自動化によりデータを大規模に生成することができる。そのため、すでに数十万を超える材料の電子構造や物性が計算され、且つオープンデータ化されることでこれまでの MI 研究を牽引してきた[5, 6]。ところが第一原理計算データは、結晶構造から様々な仮定の下で計算されているため、実験結果と一致しないことがある。そこで、実験データの存在が重要となってくる。大規模でオープンな実験データが存在すれば、実際の実験結果に基づいた予測モデルの構築や法則性の導出が期待できる。しかし、現在公開されている実験データの数は数百から千レコード程度がほとんどである[7]。

本講演では、私が独自に開発した「実験データの大規模収集を可能にする 2 つの Web システム」についての概要を述べたのち、集めた大規模実験データを利用したこれまでの応用事例を紹介する。

2. 論文内実験データ収集 Web システムの開発：

材料研究者が長年積み上げてきた実験データの大部分は、各研究機関の閉じられた環境に存在し、残りの一部は論文の紙面上のプロット画像として公開されている。そのプロット画像から全自動でプロットデータを抽出できれば良いが、単位や軸、凡例などのフォーマットが論文著者に依存するため、その実現も技術的に困難である。そこで私は、公開論文から実験データを効率良く収集できる Web システム Starryydata[8, 9]を独自に開発した。

Starrydata は、Fig. 1 に示すような論文管理システムをベースとし、各論文に抽出したデータを紐付けて管理・公開する仕組みとなっている。データ抽出については、プロット画像から少ない手数で抽出が可能な補助ツールをシステムに組み込むことにより効率化を実現している。2021 年 11 月現在で、すでに約 8,000 本の論文から約 44,000 試料分の実験データの収集に成功し、現在も継続してデータを増やしている (Fig. 2)。特に熱電材料分野における実験的物性値の温度依存性を収録したデータセットとしては、世界最大のデータ数である。収集した全実験データ



Fig. 1. Screenshot of Starryydata developed by the author.

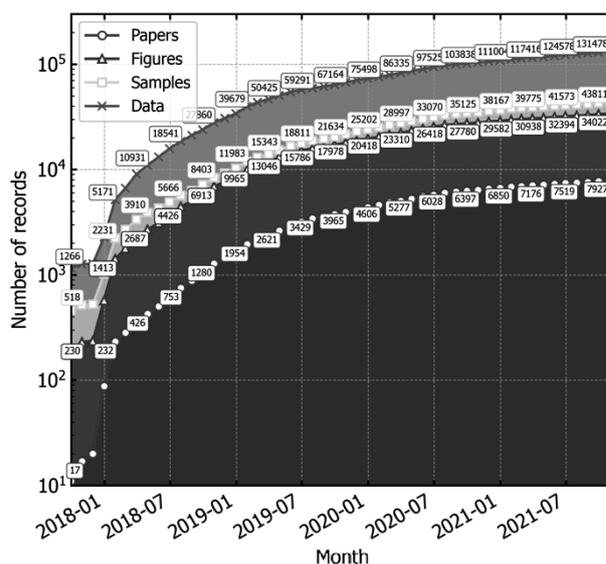


Fig. 2. Number of data recorded on Starryydata.

は、GitHub に随時公開[10]しており、誰でも自由に利用ができる。

3. 大規模実験データを利用した材料探索・設計：

Starrydata のデータは、化学組成と各種物性 (熱伝導率や電気伝導率、ゼーベック係数など) の温度依存性が主に収録されている。そこで、化学組成に基づく特徴量ベクトルと各種物性との関係を学習させた機械学習モデルを構築し、所望の物性を有する材料の化学組成を逆問題によって明らかにした。ここで特徴量は、構成元素の「族」「周期」「原子番号」「メンデレーエフ数」「原子半径」「原子量」「電気陰性度」「VEC」の平均、分散、差 (構成元素内の最大値-最小値) をそれぞれ算出した値、および「含有元素数」「主要元素数」である。また、機械学習手法にはランダムフォレスト、検証方法には 5 分割交差検証を使用した。

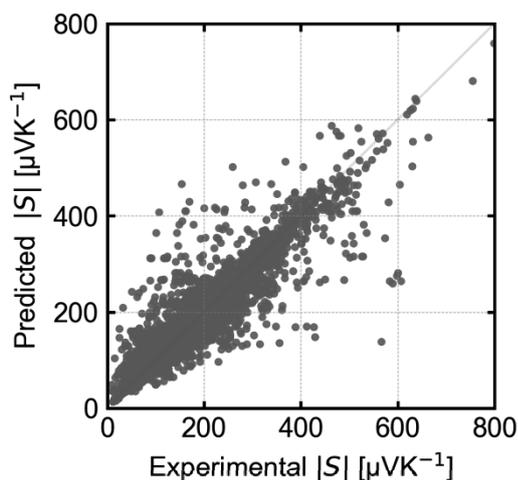


Fig. 3. Experimental and predicted Seebeck coefficient for validation data.

Fig.3は、検証データに対するゼーベック係数の実験値と予測値を示した結果である。対角線周りに分布しているほど予測精度が高いことを意味している。決定係数 R^2 は 85% であり、予測精度の高い機械学習モデルの構築に成功した。本機械学習モデルは、化学組成と温度を指定すれば物性が予測できる。そこで、任意の化学組成に対して物性を網羅的に予測し、所望の物性を有する材料の化学組成を逆問題によって提案できることを確認した。

Starrydata の大規模実験データを利用した応用研究は、その他研究機関でも報告されている[11, 12]。

4. 電子実験ノートによるプロセス収集：

論文から抽出した実験データを利用した機械学習により、物性が化学組成から予測できることが確認できた。しかし、あくまでも化学組成からの予測であるため、予測精度の向上には限界が存在する。実際の実験的な物性は、どのような合成プロセスで、どのような構造（結晶構造や微細構造、電子構造など）が形成されたかに影響を受ける。そのため、合成プロセスや構造情報のようなより詳細なメタ情報が物性に紐づいた実験データを作成することが、さらなる予測精度向上に必要である。ただし論文に記載されているメタ情報は、①論文著者によって載せている情報が異なるだけでなく、②失敗も含む多くの試行錯誤的実験のうちのごく一部である。そのため、Starrydata と同様に論文から抽出したとしても、機械学習に利用しやすい十分な数や質を持ったデータが生成できない可能性がある。そこで私は、失敗データを含む実験の過程全てをデータ化することを目的とした、独自の電子実験ノートをオープンソースとして開発している (Fig.4) [13]。

この電子実験ノートは、実験科学研究者にとって便利な実験ノートであると同時に、データ科学者に

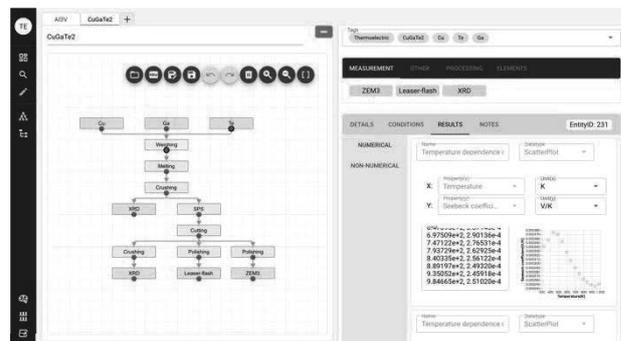


Fig. 4. Screenshot of the electronic lab notebook developed by the author.

にとって利用しやすいデータが出力される仕組みを追求している。特に、物性や様々なメタ情報を実験プロセスという鎖状に連なったデータとして保存される。このデータは、材料探索を主目的とした MI に利用できるだけでなく、製造過程を含んだプロセス・インフォマティクスにとって新しいデータである。今後は、このプロセスデータを用いた応用研究に取り組み予定である。

5. おわりに：

私が独自に開発した「実験データの大規模収集を可能にする 2 つの Web システム」およびその応用事例を紹介した。電子実験ノートについては、材料分野での応用研究を進めていくことはもちろん、実験プロセスが存在する他分野への展開を進めていきたいと考えている。

参考文献

- [1] P. B. de Castro *et al.*, NPG Asia Mater **12** (2020).
- [2] A. O. Oliynyk, A. Mar, Acc. Chem. Res. **51** (2017) 59-68.
- [3] D. Xue *et al.*, Nat Commun **7** (2016).
- [4] B. D. Conduit *et al.*, Materials & Design **131** (2017) 358-365.
- [5] A. Jain *et al.*, APL Materials **1** (2013) 011002.
- [6] S. Curtarolo *et al.*, Computational Materials Science **58** (2012) 227-235.
- [7] M. W. Gaultois *et al.*, Chem. Mater. **25** (2013) 2911-2920.
- [8] Y. Katsura, M. Kumagai *et al.*, Science and Technology of Advanced Materials **20** (2019) 511-520.
- [9] Starrydata2: <https://www.starrydata2.org/> (accessed 2021-11-09).
- [10] Starrydata2(GitHub): https://github.com/starrydata/starrydata_datasets/tree/master/datasets (accessed 2021-11-09).
- [11] G. J. Snyder *et al.*, Adv. Mater. **32** (2020) 2001537.
- [12] N. Shimizu, H. Kaneko, Materials & Design **196** (2020) 109168.
- [13] Labmine: <https://github.com/kumagallium/labmine-dev> (accessed 2021-11-09).

(N4) レーザー衝撃圧縮法を用いた高圧下の惑星物質の研究

(京大複合研、阪大院工¹、阪大レーザー研²、中国高圧科学研究中心³、エコールポリテクニク⁴、理化学研究所⁵、高輝度光科学研究センター⁶)

○梅田悠平、尾崎典雅^{1,2}、関根利守³、Alessandra Benuzzi-Mounaix⁴、Marco Guarguaglini⁴、犬伏雄一^{5,6}、福井敬也¹、上村伸樹¹、片桐健登¹、兒玉了祐^{1,2}、松岡健之¹、宮西宏併⁵、Alessandra Rivasio⁴、佐野孝好²、末田敬一⁵、富樫格^{5,6}、矢橋牧名^{5,6}、簗内俊毅^{5,6}、奥地拓生

1. はじめに：

衝撃圧縮法は、物質に衝撃波を伝搬させることによって構成原子を加速し、超高压状態を発生させる手法である。衝撃波の発生方法については、火薬銃、空気銃、爆薬を用いた手法など様々あるが、本稿では特にレーザー衝撃圧縮法について述べる。物質に高強度のレーザーを照射すると、物質表面に高エネルギー密度プラズマが生成される。生成されたプラズマはレーザー光を吸収し、アブレーションと呼ばれるプラズマの噴出がレーザー照射時間だけ維持される。このプラズマ噴出の反作用として、物質内部には運動量が与えられ衝撃波が発生する。衝撃圧縮法は、この衝撃波を駆使して物質に対して高温高压環境を作り出すものである。

衝撃圧縮中の物質において、衝撃波面の前後では以下の3つの関係式(ユゴニオ状態方程式)が成り立つ。

$$\rho_0(U_s - u_0) = \rho_1(U_s - u_1) \quad (1)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0(U_s - u_0)(u_1 - u_0) \quad (2)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1 + P_0)\left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1}\right) \quad (3)$$

ここで、 ρ_0 、 u_0 、 P_0 、 E_0 はそれぞれ初期状態の密度、粒子速度、圧力、比内部エネルギーである、添字1は、衝撃波速度 U_s で伝搬する衝撃波面における物質状態である。これら3式はそれぞれ質量(1)、運動量(2)、エネルギー(3)の保存則から導出される。これらの式中で未知数は ρ_1 、 u_1 、 P_1 、 E_1 、 U_s の5つなので2つを実験によって決めることによって衝撃圧縮中の物理量を決定できる。一般的に実験では衝撃波速度と粒子速度を測定する。

宇宙空間においては10 km/sを超えるような高速天体衝突現象が普遍的に発生しており、このような高エネルギー現象は、例えば、月の形成(ジャイアントインパクト)や恐竜絶滅などに代表されるような惑星の進化や大規模環境変動に大きく関わったと考えられている。また、炭酸塩鉱物や含水鉱物は地球及び惑星や隕石中に広く存在し、炭酸塩鉱物はCO₂成分、含水鉱物はH₂O成分を構造内に含むため、惑星表層や深部への大気や水の主要なキャリアとして注目されている。前述の恐竜絶滅を引き起こした6500万年前の大規模衝突イベントは、炭酸塩岩に富んだ地層に対して直径10 kmの小惑星がおおよそ20 km/sの速度で衝突し、直径160 kmの巨大クレーター(Chicxulub crater)を形成したと推察されている[1]。

また、この衝突で発生した高温高压環境から炭酸塩岩起源の二酸化炭素や一酸化炭素などが大量に放出されたことによって、大規模な環境変動が起こり、それが生物大量絶滅の引き金となったと予想されている[2]。このような地球脱出速度(11.2 km/s)を超える速度での衝突の場合、岩石質の惑星においては圧力200 GPa超、温度5000 K超の極限環境が発生するため[3]、天体衝突現象のスケージング、惑星形成、環境変動への影響などを考察する上で、主要惑星鉱物の超高压状態方程式データは絶対的に必要である。現在では、レーザー超高压実験技術の進展によって、主に珪酸塩の状態方程式の拡張や改良について進みつつある。一方で、100 GPa超の圧力域における炭酸塩鉱物や含水鉱物の振る舞いは、第一原理計算に基づいた様々なEOSモデルによって提案されているものの実験的な検証はほとんどなされていない。

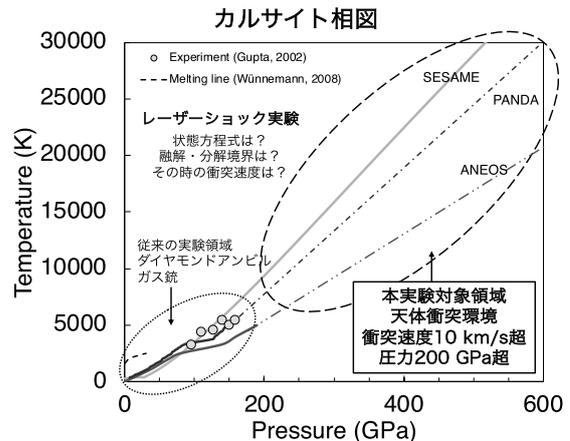


Fig. 1. Phase diagram of calcite as typical carbonate minerals [12, 13].

図1に炭酸塩鉱物の例としてカルサイト(CaCO₃)の相図を示す。100 GPaを超える圧力領域のカルサイトの状態方程式は、SESAME [4]、ANEOS [5]、PANDA [6]などの第一原理計算に基づいた計算モデルによって提案されているものの、各モデル間で2000 K以上の温度差が生じているのが現状である(図1、高压側のPANDA, ANEOSは外挿)。さらに相図や状態方程式の全体像を含む上で重要な融解境界や分解境界などに関する情報はほとんど得られていない。このような背景により、大規模天体衝突のモデリングや巨大惑星内部構造などを考察する上で、珪酸塩鉱物と同様に炭酸塩鉱物や含水鉱物の超高压

基礎研究は強く求められている。

本研究では、隕石中や惑星表層に普遍的に存在する炭酸塩鉱物であるカルサイト (CaCO_3) に着目した。超高压下におけるカルサイトの衝撃圧縮特性と、衝撃圧縮及び解放過程における構造変化を明らかにすることを目的として高強度レーザーを用いてカルサイトを衝撃圧縮した。衝撃圧縮中のカルサイトについて、圧力・密度・温度・比熱・光学特性などの物性計測と X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser: XFEL) を用いたその場構造観察を行った結果について報告する。

2-1. レーザー衝撃圧縮実験：

本研究では二つの実験プラットフォームを用いて、衝撃圧縮下の物性計測と X 線その場構造観察を行った。物性計測実験は、大阪大学レーザー科学研究所の激光 XII 号レーザー (GEKKO-XII) を用いて行なった。カルサイトに対して、レーザー駆動の衝撃波を伝搬させることによって、天体衝突や惑星深部における極限環境を再現した。レーザー条件は、波長 351 or 527 nm、集光径 600 or 1000 μm 、エネルギーは 300-900 J、パルス幅 2.5 ns の矩形波であった。試料は単結晶のカルサイト (CaCO_3 , 1 cm 角結晶) を 2 mm 角、厚さ 500 μm の平板状へ加工を行った。GEKKO 実験セットアップを図 2 に示す。レーザー照射側からアブレーターとしてポリプロピレン、標準物質としてアルミニウム (Al) と石英 (Qz)、その Qz と横並びの形で試料のカルサイト (CaCO_3) となっている。カルサイトの裏面の Qz には Qz と真空界面での反射を防止するために波長 532 nm の無反射コーティング (Anti-reflection coating) を行った。衝撃圧縮中の試料について、(i) 速度干渉計 (Velocity Interferometer System for Any Reflector: VISAR) を用いた衝撃波速度計測、(ii) 輝度温度計 (Streaked Optical Pyrometer: SOP) を用いた温度計測を行った。

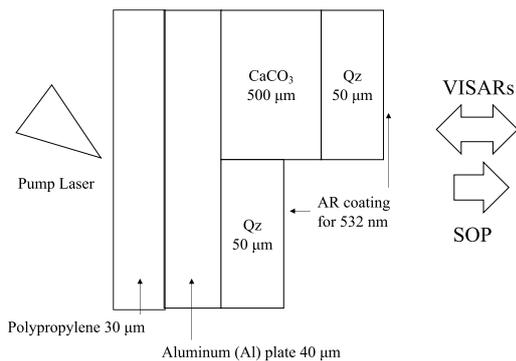


Fig. 2. Experimental setup of Hugoniot measurements using GEKKO-XII lasers in Osaka university.

XFEL を用いたその場 XRD 実験は、理化学研究所

放射光科学総合研究センター、SACLA (Spring-8 Angstrom Compact Free Electron LAsEr) のビームライン 3 の EH5 で行った。このビームラインは、プローブ光源の SACLA と衝撃波駆動用のハイパワーレーザーを組み合わせたポンププローブ実験プラットフォームである [7]。SACLA は超高輝度 X 線光源であり [8]、これとハイパワーレーザーを同期させることによって衝撃圧縮中の物質の構造変化を X 線その場観察することができる。図 3 に SACLA-XFEL 実験のセットアップを示す。衝撃波駆動用のレーザーを真下から照射し、試料に衝撃波を伝搬させる。衝撃波伝搬中の試料に対して SACLA-XFEL を空間時間的に高精度に同期することによって、その場の X 線回折パターンを得ることができる。ポンプレーザーは、波長 532 nm、集光径 170-260 μm 、エネルギーは 3-20 J、パルス幅 5 ns であった。XFEL レーザーのフォトンエネルギーは 10 keV であった。

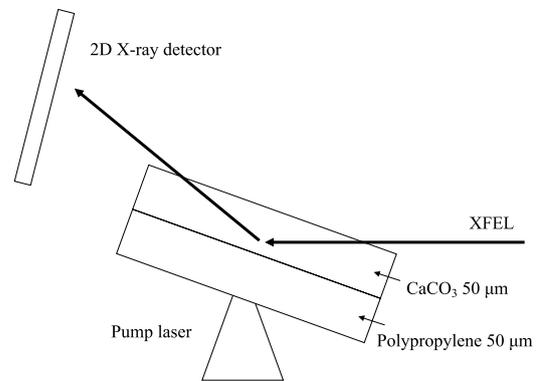


Fig. 3. Experimental setup of In-situ XRD observations using XFEL in SACLA platform.

2-2. 衝撃波速度と温度計測：

衝撃波速度や粒子速度計測は VISAR を用いて行った [9]。カルサイトは可視光波長領域で透明であるため、今回は透明体試料内部を伝搬する衝撃波速度の計測について述べる。十分に強いレーザーを物質に照射すると、衝撃波面では原子が電離を起こすことによって物質が反射体として振る舞う。本実験では、衝撃波駆動用レーザーの反対側から干渉計に導入した波長 532 nm のプローブ用レーザーを照射し、その反射光の干渉縞 (フリッジ) を観測する。ここで反射面は衝撃波速度で動いているため、フリッジのシフト量を観測することによって衝撃波速度を導出することができる。同時に波長 532 nm における反射率も取得できる。粒子速度は、ユゴニオ状態方程式がよく調べられているアルミニウム (Al) と石英 (Qz) を使用してインピーダンスミスマッチング法を用いて決定した [10, 11]。温度は SOP を用いて計測した。衝撃波面におけるターゲットからの放射スペクトル強度から灰色体輻射を仮定して輝度温度を決定した。

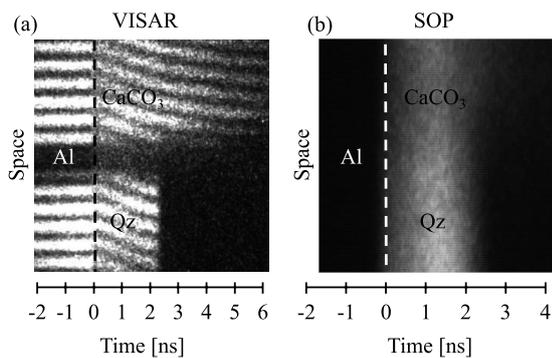


Fig. 4. Typical raw data by VISAR (a) and SOP (b) in laser shock experiments. The time zero is set to the arrival time of shock wave on the Al/CaCO₃ and Al/Qz interfaces indicated by dotted lines. The vertical width in images is about 300 μm.

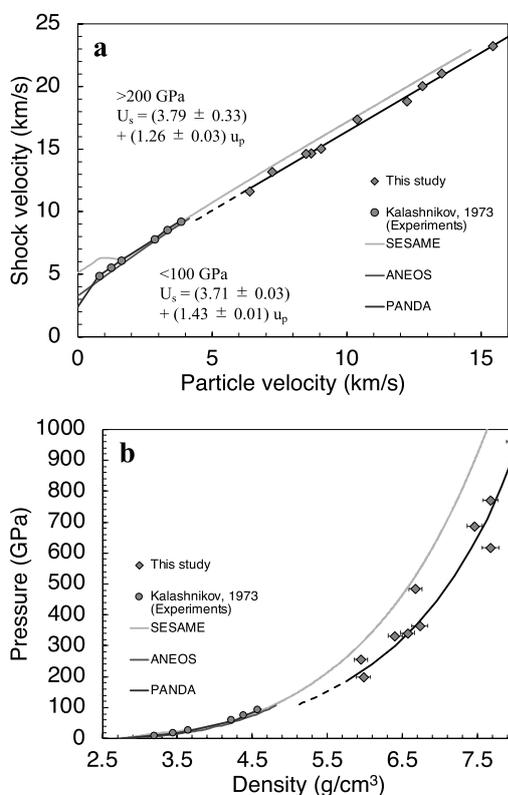


Fig. 5. Hugoniot data of calcite. (a) The U_s-u_p and (b) The pressure-density relations [14].

3. 結果と考察：

図4に本実験によって得られたVISARとSOPの生データを示す。衝撃波は図の左から右へ伝搬している。衝撃波がアルミニウムを抜けてカルサイトと石英に入ったタイミングでフリンジがシフトしている様子が確認された(図4a)。SOP計測結果からは、各試料の衝撃波面における熱輻射を観測することができた(図4b)。衝撃波速度と粒子速度の結果を図5aに示す。本研究によって、従来までの衝撃圧力を

大きく超えた衝撃圧縮特性データの取得に初めて成功した。次に図5bに圧力と密度の関係を示す。本研究結果とSESAMEモデルを比較すると、同圧力における密度が10%程度も異なることが明らかになった。従来までの100 GPa未満のユゴニオ実験データとSESAMEモデルは調和的な結果が得られていることから、100 GPa超の領域で密度変化を伴う相変化や化学反応が起きていることを示唆している。講演では、温度計測結果やその場XRD計測結果も踏まえて超高压下のカルサイトの相・衝撃反応、そのタイムスケールについて検討した結果を紹介したい。さらに、得られた結果から実際の大規模天体衝突シミュレーションや惑星内部環境モデリングなどに与える影響などを議論した結果と今後の展望についても発表する予定である。

参考文献

- [1] D. A. Kring, *J. Geophys. Res.* **100** (1995) 16979-16986.
- [2] S. Self *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **248** (2006) 518-532.
- [3] T. Sekine *et al.*, *Science Advance* **2** (2016)
- [4] J. Bernes and S. Lyon, SESAME 7331 for calcite: The Los Alamos National Laboratory Equation of State Database. (1992)
- [5] E. Pierazzo *et al.*, *J. Geophys. Res.* **103** (1998) 28607-28625.
- [6] G. I. Kerley, *High Pressure Research* **2** (1989) 29-47.
- [7] Y. Inubushi *et al.*, *Appl. Sci.* **10** (2020) 2224.
- [8] 犬伏雄一, *高圧力の科学と技術* **27** (2017) 102.
- [9] L. M. Barker and R. E. Hollenbach, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4669.
- [10] M. D. Knudson and M. P. Desjarlais, *Phys. Rev. Lett.* **1003** (2009) 225501.
- [11] 佐野孝好ほか, *高圧力の科学と技術* **19** (2009) 186.
- [12] S. C. Gupta, S. G. Love, and T. J. Ahrens: *Earth Planet. Sci. Lett.* **201** (2002) 1-12.
- [13] K. Wünnemann *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **269** (2008) 530-539.
- [14] N. G. Kalashnikov *et al.*, *Izvestiya, Physics of the Solid Earth* **2** (1973) 23-29.

(PJ4) 材料照射及び欠陥評価における研究手法の高度化

(京大複合研、東北大金研¹、鹿児島大²、法政大³、大阪府立大⁴、兵庫県立大⁵、産総研⁶)
○木野村 淳、井上 耕治¹、佐藤 紘一²、中村 俊博³、西村 智朗³、秋吉 優史⁴、神田 一浩⁵、中尾 節男⁶

1. はじめに：材料照射研究は原子力プラントの材料劣化予測にとどまらず、半導体など高機能材料の開発に欠かせないものとなっている。そして、材料照射研究と表裏一体となるのが欠陥評価研究である。これまで複合原子力科学研究所では精密制御照射管やライナック低温照射設備などの特徴ある照射設備の整備に努めてきたが、さらに照射手法の高度化を進める必要がある。一方、照射後試料の評価手法として、陽電子消滅分光法や集束イオンビームによる電子顕微鏡用試料加工装置など新たな機器の開発・導入が進められてきた。京都大学複合原子力科学研究所の共同利用制度の元で材料照射研究をより有効に進めていくためには、照射と評価という両輪で研究を高度化していくことが必要である。

材料照射研究に関わってきた共同利用ユーザーがこれまで用いてきた評価装置の使用法や解析方法を見直すこと、あるいはこれまで使っていなかった評価装置を導入すること、さらには最近導入が進んでいる評価装置を新たに用いることにより、複合原子力科学研究所における材料照射研究の新展開と新規ユーザー獲得が期待される。すなわち、既存の設備を単に使い続けるだけでなく、ハード面とソフト面の両方から新しい実験手法に挑戦し、共同利用の中から新しい研究方向を見つけ出すことが本研究の目的である。

2.1 低速陽電子ビームラインの輸送系及び測定系の性能向上に関する研究 (代表：木野村淳)

京都大学複合原子力科学研究所では研究用原子炉 KUR を用いた原子炉ベース高強度低速陽電子ビームシステムの開発を 2012 年以来行ってきた。2015 年にファーストビームが観測されたが、線源部のジュール熱や核発熱による温度上昇のため 5MW 運転時に使用できない問題があったが、線源部の冷却を He ガス導入により解決することにより解決した。その後、ドップラー広がり測定系、陽電子消滅寿命測定系の構築を行いながら、ビームラインの性能向上を目指し、利用運転と並行しながら開発を進めてきた。

KUR 低速陽電子ビームラインのビーム径は、試料上で 10 mm 以上である。このビームラインで陽電子消滅分光測定するためには、15 mm 角以上のサイズの試料が必要であるが、多くの材料研究の中で実際に測定する試料の多くが 10 mm 以下であることを考えると、ビーム径を小さくすることが必要である。この目的のため、ビームラインにはビーム径を効率良く縮小するための高輝度システムが設置されている。本研究では、低速陽電子ビームシステムの高輝度化装置に関して、陽電子減速用材料の効率を含めて装置のパラメータ最適化を行った。高輝度化装置

の調整を進めた結果、装置入射直前の MCP (Microchannel plate) 上で約 10 mm のビームが高輝度化後の MCP 上では 1.4-1.6 mm 以下の半値幅になったことが、MCP の発光強度分布の画像解析により示された (Fig. 1)。さらに 10 eV 以上あった入射前の陽電子ビームのエネルギー分散が、高輝度化後には 1.4 eV 以下になったことが示され、寿命測定に必要な陽電子のパルス化を行うためにより適したビームが得られていることも分かった。

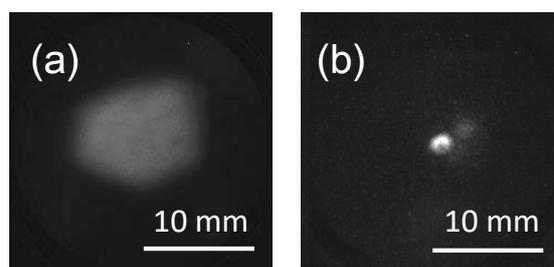


Fig.1 MCP images of positron beam spots before (a) and after (b) the brightness enhancement.

また、陽電子寿命測定を行うため、透過型チョッパと高周波駆動バンチャーからなる陽電子パルス化装置が KUR 低速陽電子ビームラインに設置されている。当初このパルス化装置を用いて陽電子寿命測定を行うと、正しい寿命値が得られないという問題があった。パルス化装置自体は電子ビームを用いてパルス化が問題なく行えることを確認しており、その原因が不明であった。シミュレーション計算や様々な測定条件を試した結果、炉室のバックグラウンド放射線の影響が示された。この影響を回避して陽電子寿命測定を行うために、ビーム由来のガンマ線を弁別するためのゲート回路を組み合わせた。その結果、正しい陽電子寿命が得られることが示された[1]。時間分解能として約 300 ps 前後の値が得られ、一般的な測定に使用可能な性能であった。また、ドップラー広がり測定と組み合わせた同時計数測定として、AMOC (Age-Momentum Correlation) 測定が可能なることも併せて示された。

2.2 高強度低速陽電子ビーム発生装置を用いた原子力材料の照射効果の解明 (代表：井上 耕治)

タングステン (W) は核融合炉プラズマ対向材料として有望である。照射下では水素同位体の滞留・蓄積が問題となるが、最近、W へのレニウム (Re) 添加によって水素同位体蓄積量が大幅に減少することが見出された。その機構として、Re は格子間原子と強く結びつくため、格子間原子と空孔との再結合が

促進され、水素捕獲サイトとなる空孔型欠陥の形成が抑制されることが提唱されているが、これに関する実験的な知見はあまり得られていない。そこで、Re や、Re とは逆に格子間原子との相互作用がほとんどないとされる Mo や Ta を添加した W 合金について、単純なフレンケル対のみを導入する電子線照射を行い、照射欠陥形成に対する添加元素効果を陽電子消滅法で調べた。

試料は純 W、W-1.5%Mo、W-3%Ta、W-5%Re (いずれも wt.%) である。京大複合研ライナックで電子線照射 (8 MeV、 $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、約 $2\times 10^{23}\text{ e}^{-}/\text{m}^2$) し、陽電子消滅寿命測定を行った。

純 W では、平均寿命 τ_{ave} は照射によって約 40 ps も増加した。照射後の寿命スペクトルは 2 成分で解析でき、単空孔が形成したことが分かった。W-Mo および W-Ta でも同様であり、Mo および Ta の添加効果は小さいことが分かった。一方、W-Re 合金では、照射による τ_{ave} の増加はわずかに約 10 ps であった。照射前後とも寿命スペクトルは 1 成分でよくフィッティングされ、単空孔への陽電子捕獲は顕著ではないことが分かった。したがって、Re 添加により空孔型欠陥の形成が抑制されることが分かった。

2.3 タングステン中の照射欠陥－水素複合体が機械的特性に及ぼす影響 (代表：佐藤 紘一)

核融合炉や核破砕中性子源の構造材料の候補材料として低放射化フェライト鋼などが提案されている。核融合炉などでは核変換によってガス原子が生成し、中性子照射によって形成した格子欠陥と相互作用し、材料内部に滞留することでより材料劣化が進む。本研究では高エネルギー粒子を照射した材料の硬さに及ぼす水素の影響を調べることが目的であるが、そのためには空孔集合体が水素を捕獲する量と硬さ変化の関係を調べる必要がある。そこで、今回は欠陥と水素の相互作用を陽電子消滅分光法によって調べた結果を報告する。

京都大学複合原子力科学研究所に設置されている電子線型加速器を用いて、低放射化フェライト鋼に電子線を照射した。照射量と照射温度はそれぞれ $1.75\times 10^{-4}\text{ dpa}$ と 333 K であった。照射後に電解水素チャージを行い、測定中に水素が逃げないように試料を液体窒素温度に保持しながら陽電子消滅寿命測定を行った。

電子線照射後に、254 ps の陽電子寿命値が得られた。これは平均して原子空孔 5 個から成る原子空孔集合体が形成したことを意味する。水素チャージを行うと、陽電子寿命値が 230 ps まで低下した。原子空孔集合体が水素を捕獲したことによって、その陽電子寿命値が短くなったと考えられる。陽電子消滅寿命値の低下量から、空孔集合体に捕獲された水素数は 7-8 個と予想された。しかし、電解水素チャージによって導入された固溶水素濃度から理論的に求めた空孔集合体の捕獲水素数は約 14 個であり、大幅に数値が異なった。今後、その原因がどこにあるのかを調べる予定である。

2.4 先端半導体結晶への照射効果と光学的特性に関する研究 (代表：西村 智朗、中村 俊博)

これまで京都大学複合原子力科学研究所の設置のコバルト 60 ガンマ線照射装置によりガンマ線を ZnO や GaN をはじめとした直接遷移型半導体に照射し、生成される格子欠陥準位をフォトルミネッセンスやカソードルミネッセンス法で評価を行ってきた。そして、長期照射 (ドーズ量 $\sim 1\text{ MGy}$ 程度) によって格子欠陥が生成し、未照射の抵抗率 $30\text{ }\Omega\text{ cm}$ から照射後 $10^4\text{ }\Omega\text{ cm}$ まで抵抗率が增加することを観測した。以上の結果は GaN が高いガンマ線照射耐性を持つことを示唆している。さらに、近年では半導体単結晶のシンチレーター応用を目指して、ガンマ線照射により GaN 単結晶ウエハーからの発光が観測されるかの実証実験を行った。その結果、室温にて、欠陥準位からの電子遷移に対応する $\sim 700\text{ nm}$ をピークとするブロードな発光バンドの観測に世界で初めて成功した [2]。観測された発光強度はガンマ線ドーズ量に比例し増加し、ガンマ線誘起発光であることを確認されている。以上の結果は GaN 単結晶ウエハーが高線量下でのシンチレーター材料として有望であることを示唆している。さらに、当該研究においては発光強度が基板厚さにも比例して増加することも観測しており、基板内部からの欠陥関連発光を検出していることが確認できている。このことはガンマ線照射誘起発光は基板内部の品質評価にも応用可能であることを示している。また、同様のワイドギャップ半導体である ZnO 単結晶ウエハーからも同様のガンマ線照射誘起発光の観測に成功し [3]、GaN ウエハーとの発光強度を比較した結果、ZnO からの発光強度は一桁程度低いことが認められた。これは、欠陥準位の再結合メカニズムの違いに起因した励起効率の違いによるものであると示唆される。

2.5 液体金属被覆材の耐食性評価 (代表：秋吉 優史)

核融合炉において、炉心周辺の構造材料は高温・高流速条件の液体増殖材に晒される。また、中性子照射により材料が損傷を受ける。高温・高流速条件下の腐食や、中性子照射効果は独立に研究が行われてきたが、液体ブランケットモジュールの成立性を検討する上で、複合環境下の材料挙動を解明する必要がある。

このため、基本的に非放射化条件で、かつ In-situ 試験が可能な電子線照射試験に注目した。電子線照射条件で液体金属環境下腐食試験を行い、材料の腐食挙動に対する電子線照射の効果を明らかにする。液体金属として錫 (Sn) を用いる。対象とする構造材料は、316L オーステナイト鋼と NTK04L (Fe-18Cr-3.3Al アルミリッチ鋼) で、0.5 mm 厚の SUS316L 製のキャプセル中に Sn と NTK04L 試料を封入して溶接した。NTK04L 試料表面には事前酸化により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成している。

2019 年に、LINAC による電子線照射を実施した。照射条件は、照射エネルギー 8 MeV、パルス幅 $4\text{ }\mu$

sec、パルス周波数 100 Hz、ピーク電流 300 mA 程度、平均ターゲット電流 120 μ A 程度である。照射時はビーム上流側、下流側のヒートシンク構成とブロー風量により温度コントロールを行い、上流側 500°C、下流側 310°C前後で、30h かけて 5.8×10^{19} e⁻/cm² まで照射を行った。

非照射環境 (480°C, 68h) ではキャプセル、試料共に Sn に対して健全であったが、電子線照射環境下では SUS316L キャプセルは著しい腐食、変形を示していた一方、表面を α -Al₂O₃ 皮膜でコーティングした NTK04L 試料表面は健全であった。STEM-EDS 像でも、 α -Al₂O₃ 皮膜中への Sn の拡散は確認されなかった。

2.6 陽電子消滅法を用いた第 3 元素含有 DLC 膜の自由体積に関する研究 (代表: 神田 一浩)

Diamond-like Carbon(DLC)膜は、高硬度・低摩擦係数・耐摩耗性・ガスバリア性といった優れた性質を持つため、保護膜として極めて優秀な素材であり、様々な産業部材のコーティングに使われている。DLC 膜はアモルファス構造を持つ炭素膜であり、ダイヤモンド構造(sp³ 混成軌道)を持つ炭素とグラファイト構造(sp² 混成軌道)を持つ炭素原子が混ざり合って存在している。また、水素を含むことが多い。このため、炭素の sp³/sp² 比と水素量が重要な構造因子となり、これまでこの 2つの因子を基に DLC 膜の構造は議論されてきた。しかし、DLC 膜にはアモルファス構造に起因する何もない領域—自由体積が存在し、これも硬度・ヤング率・ガスバリア性・様々な物質の貯蔵量など重要な物性に直結している。KUR B-1 孔に設置された低速陽電子線を用いた陽電子消滅測定(PAS)により、DLC 膜の自由体積に関して次のようなテーマで実験を行った。

1) 様々な DLC 膜の測定

製膜法・製膜条件を変えると、密度・硬度の異なる様々な DLC 膜を作製することができる。PAS 測定を行って、DLC 膜の自由体積が密度や硬度とどのような関係にあるかを調査した。その結果、密度・硬度が増加するにしたがって、陽電子消滅寿命・Sパラメータが減少することが確認された (Fig. 2)。S-W プロットでは多くの DLC 膜が直線に乗るが、特異的な DLC 膜では外れるものもあることがわかった。

2) 水素脱離による自由体積の変化

高水素化 DLC 膜は軟 X線や温度上昇により、軟 X線を照射して水素を脱離させ、自由体積の変化を観測した。その結果、水素を脱離させると陽電子消滅寿命が増加し、自由体積が増加することが判明した。

3) Si 含有 DLC 膜の自由体積

現在、さらなる機能性向上のために第 3 元素を含有させた DLC 膜の開発が盛んである。第 3 元素として代表的な Si に着目し、Si の含有量と自由体積の関係について調べた。Si を含有させると Sパラメータの顕著な増加が確認でき、自由体積は増加したと考えられる。

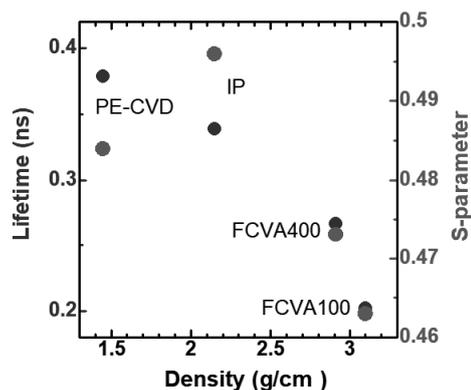


Fig. 2 Positron lifetimes and S parameters as a function of density.

2.7 ダイヤモンド状カーボン膜の耐熱性評価に関する研究 (代表: 中尾 節男)

本研究は、ダイヤモンド状炭素 (DLC) 膜のポロシティと耐熱性との関連性を明らかにすることを目的とする。DLC 膜は、高硬度、低摩擦係数等の優れた機械特性を持っている。そのため、機械部品等への応用が進められている。しかし、耐熱性が低く、高温環境下では使用することが困難であるという欠点がある。低い耐熱性は、加熱による結合水素の離脱とポロシティの増加、および、ポロシティと炭素原子との相互作用による微細構造の変化が原因であると考えられる。しかし、これまで、ポロシティと耐熱性を関連づける研究は全く行われていない。このため、材料中の原子レベルの空隙に関する情報が得られる陽電子消滅分光法は DLC 膜の研究に新たな知見を与えると期待される。

本研究では、産業技術総合研究所のプラズマ利用イオン注入装置を用いて作成した複数の種類の DLC 膜を対象とする。Si 添加した膜と無添加の膜も比較のため用意した。作成した試料の一部は電気炉により真空中で熱処理を行い、加熱による DLC 膜の微細構造の変化 (耐熱性) をラマン分光法で評価した。また、膜中の水素量を測定するために ERDA 法を用いた。加熱処理した DLC 膜のポロシティを陽電子消滅分光法により測定した。Fig. 3 の例にある様に複数の種類の DLC 膜をドップラー広がり測定法で評価し、測定データから S-W プロット図を作成したところ、異なる種類の膜であっても、ほぼ同じ直線上に S, W 値が分布し、測定した膜が類似の陽電子捕獲サイトを持つことが示された。また、含有水素量と陽電子寿命値を熱処理温度に対し調べたところ、同種の膜で見た場合、温度が高くなるにつれて、水素量が低下すると同時に、陽電子寿命値が上昇する傾向が見られた。これは水素脱離により空隙サイズは大きくなったことが理由として考えられる。

3. 装置開発: 本プロジェクトに関連する実験装置に対して行った改良

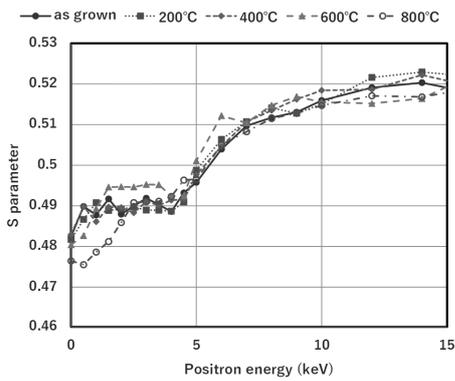


Fig. 3 S-E curves of annealed a-C:H films.

3.1 陽電子ビームライン試料室付近の改造

陽電子消滅分光測定を行う際に計数率は多ければ多いほど、多くの試料を迅速に測定できるメリットがある。このためには、線源部から出るビーム束を増加させることが第一の方法であるが、試料と検出器間の距離を低減して、検出効率を向上することも有効である。線源部の改良に比べて、試料検出器間の距離低減は比較的实施しやすい方法である。陽電子ビームライン試料室の半導体 Ge 検出器は左右のポートから挿入するが、このポート先端を延ばすことにより、検出器をより試料に近づけることが可能になる。これを実現するために、検出器ポートの先端部延長に加えて、Ge 検出器の窒素デュワーに合わせた架台の形状変更、試料付近を等電位に保つためのケージ電極の形状変更（円形からビームポート側をカット）を行った。Fig. 4 は改良後の試料室を後方から見た写真である。4 本の直線と 2 本の矢印でビームポートの延長距離を示している。これらの改良により約 2cm の延長を実現し、その結果、計数率が 1.5 倍程度向上したことを確認した。

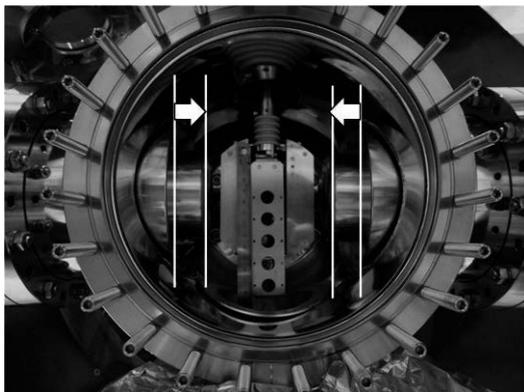


Fig. 4 Detector ports and sample cage after the modification.

3.2 陽電子ビームラインパルス化装置のゲート回路

2.1 節で説明したように、寿命測定において、バックグラウンド放射線の影響を回避するために、ビーム由来のガンマ線を弁別し、バックグラウンド放射線の信号をカットするためのゲート回路を寿命測定系に付加した (Fig. 5)。この回路では、シンチレーション検出器の出力のうち、時間分解能の良い Sig 出力はそのまま従来の時間計測回路に送るが、エネルギー分解能の良い DY 出力を監視して、消滅ガンマ線のエネルギーに対応した信号が来た時のみ、ゲート信号を送り時間計測回路の出力を有効にする方法を取っている。この回路を用いることにより、Kapton フィルムや単結晶 Si などの標準試料を測定したところ、文献値に近い値が得られた。

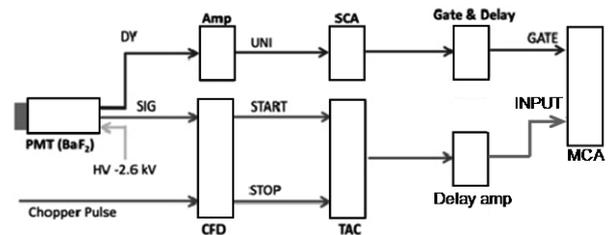


Fig. 5 Gate circuits for positron lifetime measurements.

4. 今後の展望 :

今後も複合研の照射装置、欠陥評価装置の性能向上を目指す。KUR 低速陽電子ビームシステムについては、性能と利便性の向上を目指して開発を続ける。電子線照射やイオン照射の設備については、利用可能な照射温度の範囲と照射線量の精度を上げることを継続して目指す。今回のプロジェクトに参加した各課題からも分かるように、単に装置の性能だけに依存するのではなく、装置をどのように使うか、どのような対象をターゲットに定めるかによって、今後も新たな研究テーマの開拓につながることを期待される。

参考文献

- [1] M. Nakajima, R. Taguchi, A. Yabuuchi and A. Kinomura, Rev. Sci. Instrum. 91 (2020) 125109; doi.org/10.1063/5.0013891
- [2] T. Nakamura, T. Nishimura, K. Kuriyama, T. Nakamura, and A. Kinomura, Appl. Phys. Lett. 118 (2021) 032106; doi: 10.1063/5.0031098
- [3] T. Nakamura, T. Nishimura, K. Kuriyama, T. Nakamura, and A. Kinomura, Solid State Communications 336 (2021) 114413-1 - 114413-3; doi:10.1016/j.ssc.2021.11441

(T1) 次世代粒子加速器に向けた多角的研究

(京大複合研) ○栗山靖敏

1. はじめに : 粒子加速器 (以後、加速器) は現代社会において、非常に重要な位置を占める装置となっている。産業界においては品種改良や新素材の開発などに使用され、医学分野においては診断装置や RI 製造、放射線治療に、学術分野においては新粒子の探索や精密測定など究極的な統一理論の構築や物質内部構造の解明、核変換を通じた廃棄物処理の研究など多岐に渡り使用されている。更なる加速器の発展並びに利用拡大を目指して、次世代加速器の開発研究は止むことなく進められている。本発表では、講演者が携わっている次世代加速器に向けた研究について報告を行う。

2. 加速器の抱える課題 : 一定の成功を収めている加速器ではあるが、その運用コストの高さが加速器を利用する上での大きな課題の 1 つとなっている。一般的な加速器施設においては、運用コストの 7~8 割が電力料金であり、運用コストの大部分を占めている。次世代加速器を開発し運用する上で、電力消費を削減することは必須の課題であり、様々な低消費電力化の取り組みが進められている。そのような取り組みの 1 つが超伝導技術の利用であり、また、永久磁石の活用である。現在、国内では KEK を中心に、次世代を担う電子線形加速器である International Linear Collider (ILC) 加速器の実現に向けた超伝導加速空洞ならびに永久磁石を使用した加速器マグネットの開発研究が進められている。図 1 に ILC における主要装置の配置図[1]を示す。

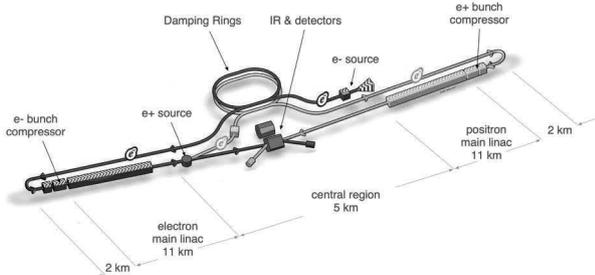


Fig. 1. Schematic layout of the ILC.

ILC では、電子、陽電子を 2 つの超伝導線形加速器を利用し加速させ、200~500GeV (重心系) で衝突させることが想定されている。全長は 30km を超えるものになり、ビームを輸送するビームラインだけで 20km 以上である。これに加えて、ビーム品質を向上させるためのダンピングリングも必要であり、ILC 実現のためには、運用コストも含めて様々なコスト削減が必須となっている。

3. 超伝導加速空洞の性能評価 : ILC Machine Staging Report [2]によると、ILC250 加速器では、電子および

陽電子をそれぞれ 125GeV まで加速するために約 8,000 台の超伝導加速空洞の使用が予定されている。超伝導加速空洞の性能は単位長さ当たりの加速性能を示す加速勾配 (= 電位差) で示されることが多いが、ILC では 31.5MV/m (1.3GHz, $Q_0 > 1 \times 10^{10}$) [1] が目標値となっている。図 2 に ILC に向けて開発が進められている 9 セルの超伝導加速空洞の写真を示す。



Fig. 2. A 1.3 GHz superconducting niobium nine cell cavity.

各国での活発な開発研究の結果、加速空洞への要求性能は達成されているが、問題となっているのが、空洞を製作した際の歩留まりの悪さである。ILC と同じ 1.3GHz の超伝導加速空洞を使用する European XFEL での性能試験[3]では、加速勾配 26MV/m 以上を要求した場合に、実用可能な空洞の歩留まりは 66% に留まっている。要求性能を満たさないものについては、その原因を調査する工程に回されることになる。高加速勾配を阻害する主な要因は、製造工程で発生する空洞内面の数 100 μ m サイズの微細な傷や凹凸 (欠陥) であることが多い。このような欠陥箇所を発見するために、高性能な光学カメラを利用した内面検査システムが開発されている。以下に詳細を述べる。

3-1. 超伝導加速空洞内面検査システム : 数百ミクロンサイズの欠陥を発見することを目的として、超伝導空洞の内面検査システム (以後、検査システム) の開発研究が進められている[4]。本検査システムで

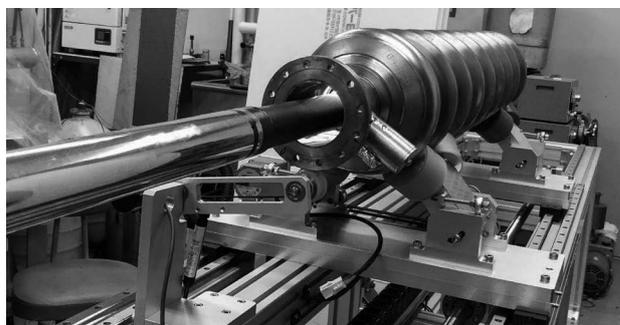


Fig. 3. Inner surface inspection system for superconducting cavities using an optical camera. The internal inspection system consists of LEDs for illumination, a high-performance camera, and a mechanism for moving the cavity and camera.



Fig. 4. Images of defects found using the internal inspection system. Defects exist in the areas surrounded by red circles, and the areas surrounded by red squares show enlarged defects.

は、高解像度の撮影が可能なカメラを使用し、空洞を回転させながら写真を撮影することで、全周に渡る空洞の内面検査が可能である。図3に本検査システムを使用して空洞内面を検査している際の写真を示す。図4は本検査システムを用いて撮影された空洞内面撮影画像に欠陥が発見された際のものであるが、数100 μ mオーダーの傷を発見することが可能であることが示されている。このような発見された欠陥箇所については、検査システムに内蔵されているグラインダーを用いることで研磨することができ、欠陥を発見することから修復することまで本検査システム1台で可能になっている。

3-1-1. 欠陥箇所探索の自動化に向けて：空洞の内面を高繊細に撮影し、高加速度勾配を阻害する要因である欠陥を発見修復することが可能となる検査シス

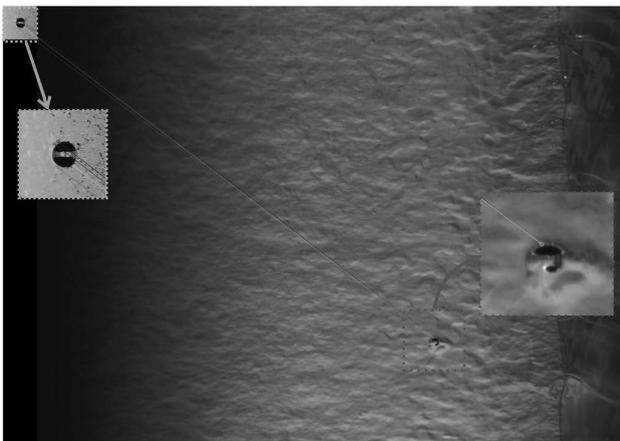


Fig. 5. An example of successful automatic detection of defects. The image shown in the area surrounded by the green dotted line in the upper left is the teacher data for machine learning, and when the defect search was conducted based on this teacher data, the defect surrounded by the red dotted line in the lower right was found.

テムであるが、9セル空洞の内面を撮影した際に、撮影箇所を赤道部とアイリス部に限定した場合でも撮影画像枚数が数千枚から1万枚程度になる。このような大量な画像から人力で欠陥箇所を探しているのが現状であり、機械による自動化が強く望まれている。そのため、機械学習を利用し、これまでに発見されている空洞内面の欠陥箇所の画像を読み込ませ、類似する箇所を自動検出する欠陥箇所検出システムの開発が進められている[5]。図5に開発している欠陥自動検出システムにおいて、欠陥箇所を発見できた画像の例を示す。図5左上の緑点線で囲まれた領域に示した画像が機械学習における教師データであり、この教師データを元に欠陥探索を実施したところ、図5右下の赤点線で囲まれた欠陥が発見された。現状のシステムでは、正常箇所を欠陥として指摘する誤認識率が高く実用には至っていないが、実用化を目指して開発が継続されている。

4. 永久磁石の加速器マグネットへの適用：加速器の消費する電力を削減する1つの手法が、加速器マグネットへの永久磁石の活用である。ILC250では、20kmに及ぶビーム輸送ラインが存在するため、ビーム輸送ラインの磁石として永久磁石を使用することで、一般的な電磁石を使用する場合と比較して、電磁石電源が不要になるばかりでなく、冷却水や電力供給のための設備が不要になり、初期設備投資の大幅な削減に繋がることが期待出来る。また、予期せぬ停電などの際に、永久磁石を用いたビームラインであれば、電力供給が止まった場合においても安全にビームダンプ等まで輸送することも可能になる。ILC ダンピングリングでの使用を念頭に開発が進め

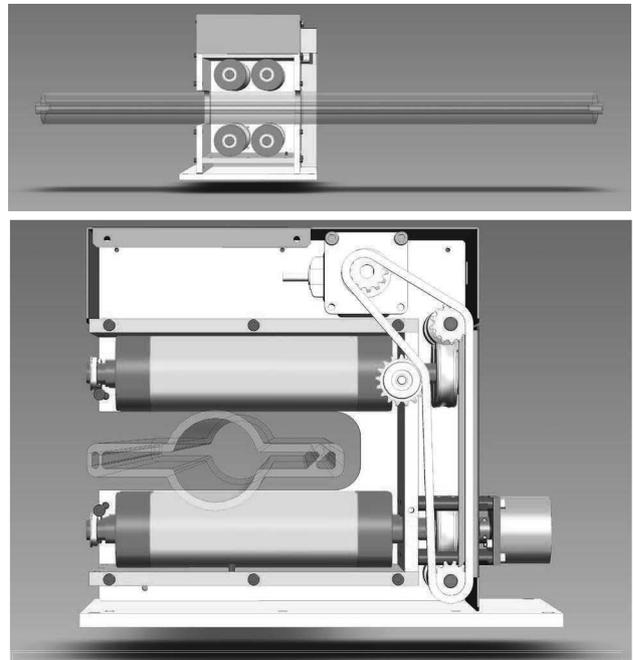


Fig. 6. A design of a prototype permanent magnet correction magnet. A ferrite magnet is built into the yellow cylindrical rotor, and the strength of the magnetic field can be adjusted by rotating this part.

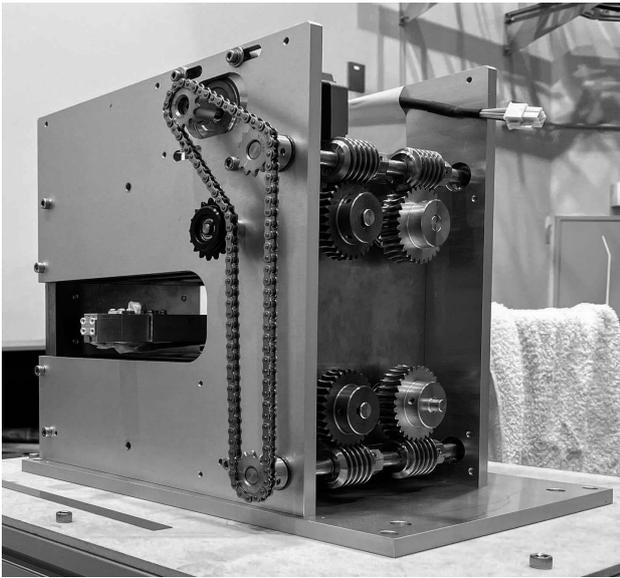


Fig. 7. Prototype of permanent magnet correction magnet.

られている永久磁石補正磁石について詳細を以下に述べる。

4-1. ILC ダンピングリングにおける永久磁石補正磁石の開発：RDR[6]によると、ILC ダンピングリングでは、補正磁石を約 300 台使用する計画となっている。この補正磁石について永久磁石を用いて製作することの検討が進められている[7]。加速器マグネットに永久磁石を使用する上で問題となることの1つが磁場の強さの調整の難しさである。そこで、図6に示すように、回転機構をもった円筒形の磁石を組み合わせて用いることで、磁場の強さを調整可能とし、極性を反転させることも可能である設計が提案されている。実際に本設計に基づき永久磁石補正磁石が製作され、磁場性能の評価が行われている[8]。図7に製作された永久磁石補正磁石試作機の写真を示す。

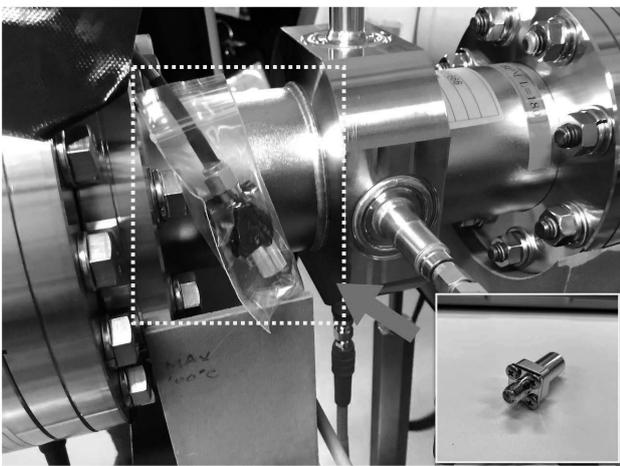


Fig. 8. Beam loss monitor installed in the STF accelerator beamline.

磁場性能の評価のために試作機の磁場測定が実施されており、製作精度の向上と多極成分の抑制を目的とした試作2号機に向けた開発が進められている。

5. ビームモニターの開発：ILC に向けた加速器開発では KEK ATF[9]が極小ビームサイズの実証試験を、KEK STF[10]が加速器システム全体の実証試験を担当し、開発研究が進められている。STF におけるビームハンドリングの高度化を目的とし、各種ビームモニタの開発が進められている。ILC ではその装置の大きさから、高精度なビームモニタだけでなく、安価で大量に設置できるモニターが必要となる。そこで、フォトダイオードを使用したビームロスモニタの開発が進められている。以下にその詳細を述べる。

5-1. ビームロスモニタの開発：電子ビームが真空チャンバー等に接触するなどし、エネルギーを失う(=ビームロスが発生する)際には、X線が放出される。このX線を検出することができる検出器は、ビームロスモニターとして使用することが可能となる。図8に STF 加速器ビームラインに設置したフォトダイオードを、図9に複数台のフォトダイオードからの信号を処理するための信号読み出しボードの写真を示す。

2021年12月に STF にて実施された試験では、10台

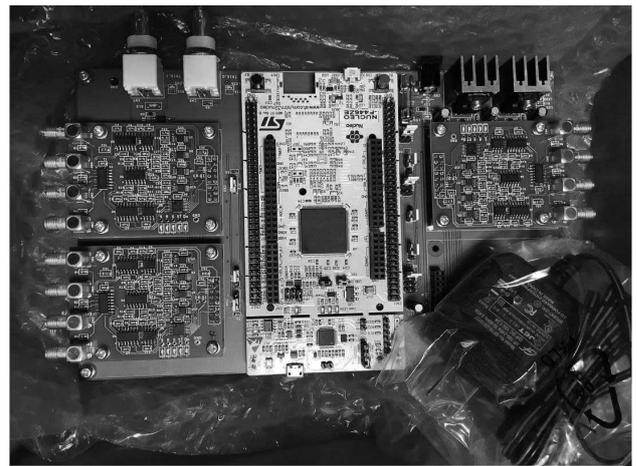


Fig. 9. A signal readout board for beam loss monitoring using photodiodes.

のフォトダイオードを STF ビームラインに設置し、ビームロスモニターとしての基本性能を有していることを確認している。

6. まとめ：次世代加速器の開発に向けて多角的な研究が進められている。次世代加速器には、超大強度ビームの実現、最高エネルギーの到達といった目標の他に、高効率(=目標実現のための低コスト)であることが求められる。高効率化達成のためには、超伝導技術の利用が欠かせない。超伝導空洞製作で問題となっていることの1つが高加速勾配実現を妨げている空洞製作時の内面の傷や凹凸であるが、高性能カメラを使用した検査システムを開発し、空洞

製作後にも欠陥箇所の発見と修復が可能になっている。また、ILCのような巨大な加速器の場合、ビーム輸送ラインに使用される電磁石に関連するコストも大変に大きなものになる。このようなコストを削減する目的で、次世代加速器では永久磁石の積極的な活用が期待されている。ILC ダンピングリングでの使用を念頭に、永久磁石を使用した補正磁石の開発が進められており、基本性能を確認している。今後は、ビームラインでの使用についても検討が進められようとしている。ILCのような巨大加速器では、安定した運用のために、ビームモニタについても大量に必要なことが予想されるが、低コストで大量に設置できるビームロスモニタの開発が STF を用いて進められており、性能評価に向けた開発が進められている。

参考文献

- [1] Ties Behnke, James E. Brau, Brian Foster, Juan Fuster, Mike Harrison, James McEwan Paterson, Michael Peskin, Marcel Stanitzki, Nicholas Walker, Hitoshi Yamamoto, “The International Linear Collider Technical Design Report - Volume 1: Executive Summary”, arXiv: 1306.6327[hep-ex].
- [2] L. Evans and S. Michizono, “International Liner Collider Machine Staging Report 2017”, arXiv: 1711.00568 [hep-ex].
- [3] Wolf-Dietrich Möller, 山本康史, "From the European XFEL Accelerator to the International Linear Collider", JAHEP, Vol.36 No.4 2018/01.02.03.
- [4] Y. Iwashita, Y. Tajima, H. Hayano, “Development of High Resolution Camera for Observations of Superconducting Cavities”, Physical Review ST Accelerators and Beams, 11, [093501-1]-[093501-6] (2008).
- [5] Yasutoshi Kuriyama, Yoshihisa Iwashita, Katsuya Hirota, Hitoshi Hayano, Yasuhiro Fuwa, “IMPROVEMENT OF INNER SURFACE INSPECTION SYSTEM FOR SUPERCONDUCTING CAVITIES APPLYING IMAGE PROCESSING TECHNIQUE”, Proceedings of the 16th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan July 31 - August 3, 2019, Kyoto, Japan.
- [6] “INTERNATIONAL LINEAR COLLIDER REFERENCE DESIGN REPORT”, ILC Global Design Effort and Worldwide Study, arXiv:0712.1950v1 [physics.acc-ph], 12 Dec 2007.
- [7] Y. Iwashita, N. Terunuma, “DESIGN STUDY OF PM DIPOLE FOR ILC DAMPING RING”, 9th International Particle Accelerator Conference IPAC2018, Vancouver, BC, Canada, ISBN: 978-3-95450-184-7, doi:10.18429/JACoW-IPAC2018-MOPML048.
- [8] Yasutoshi Kuriyama, Yoshihisa Iwashita, Yasuhiro Fuwa, Nobuhiro Terunuma, “EVALUATION OF MAGNETIC FIELD OF BIPOLAR CORRECTION MAGNET WITH PERMANENT MAGNETS”, Proceedings of the 18th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 9 - 12, 2021, QST-Takasaki Online, Japan.
- [9] Nobuhiro Terunuma, ATF International Collaboration, “ATF STATUS REPORT 2012”, Proceedings of the 10th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (August 3-5, 2013, Nagoya, Japan).
- [10] Hitoshi Hayano, and STF group, “PROGRESS OF STF ACCELERATOR DEVELOPMENT FOR ILC”, Proceedings of the 13th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, August 8-10, 2016, Chiba, Japan.

(T2) トポロジカル解析による非晶質材料の構造—物性・機能相関の研究

(京大複合研) ○小野寺陽平

1. はじめに：ガラス・液体・アモルファスといった非晶質材料は結晶のような規則的な構造周期性を持たないため、その回折パターンはブロードで強度の弱いものとなり、構造と物性・機能の相関の理解には困難を伴う。非晶質のような長距離秩序のない材料の構造を解析するためには、中性子や X 線といった量子ビームを用いて回折実験を行い、規格化された回折強度である構造因子 $S(Q)$ を導出する。このとき、回折強度は以下の散乱ベクトル Q の絶対値に対するデータとして取り扱う。

$$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (1)$$

ここで、 $\sin\theta$ は回折実験における散乱角 2θ より求められ、 λ は実験に用いた中性子・X 線の波長である。 $S(Q)$ が得られることで、以下のフーリエ変換によって実空間の情報として全相関関数 $T(r)$ が得られる。

$$T(r) = 4\pi r \rho + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin Qr dQ \quad (2)$$

ここで ρ は非晶質材料の平均の原子数密度である。 $T(r)$ のような実空間の原子分布の情報を実験的に得ることによって、原子配列が乱れた構造を持つ非晶質材料においても実空間上の二体相関として構造を解析することが可能となる。近年、J-PARC や SPring-8 といった大型量子ビーム施設の建設により高強度かつ高エネルギーの入射中性子・X 線を用いた実験が可能となり、非晶質の測定に最適化された実験装置^[1,2]を利用することで、非晶質材料の質の高い回折データが高いスループットで測定可能となった。

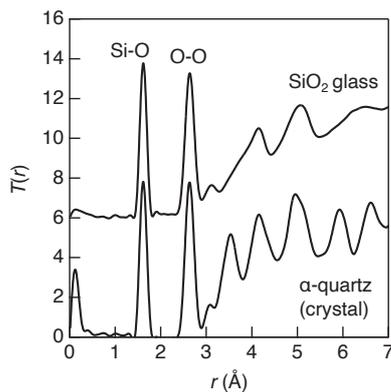


Fig. 1 Total correlation functions, $T(r)$, for silica glass and α -quartz obtained by neutron diffraction.

図 1 に最も典型的な非晶質材料であるシリカ (SiO_2) ガラスと SiO_2 結晶の一つである α -石英の中性子回折実験によって得られた $T(r)$ を示す。ガラスおよび結晶の両方のデータにおいて、短い二体相関

距離に構造ユニットである SiO_4 四面体由来する Si-O 相関と O-O 相関が明瞭に観測されているが、それ以上の長い距離になると、ガラスにおける二体相関ピークが著しく減衰していることがわかる。このように、回折実験で実験的に得られる非晶質材料の構造情報は原子間の二体相関という限られたものであり、どれほど質の高い実験データが得られたとしても、1 次元化された実空間関数からは中距離構造と呼ばれる最近接相関を超えた構造秩序を抽出することはできない。我々は、非晶質の構造と物性・機能相関の解明を妨げていたこの二体相関解析の限界を乗り越えるために、量子ビームによる回折実験を中心とした実験データを計算機シミュレーションと組み合わせることで実験データを忠実に再現する信頼性の高い非晶質材料の 3 次元構造モデルを構築し、さらに構築した構造モデルに先端的なトポロジカル解析を適用することによって、非晶質構造に潜んだ中距離秩序の抽出に取り組んできた。本講演では、代表的な非晶質材料の構造とトポロジーに関する研究成果^[3]、実用ガラス材料の母体となるケイ酸塩ガラスにおける混合アルカリ効果に関する研究成果^[4]について紹介する。

2. 手法： SiO_2 ガラス、アモルファスシリコン (Si)、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ガラスなど代表的な非晶質材料の量子ビーム回折データについては、SPring-8 を利用してこれまで測定されてきた放射光 X 線回折データを中心に、国内外の中性子施設で測定された中性子回折データを相補的に利用した。また、3 次元構造モデルの構築については古典分子動力学 (molecular dynamics, MD) 計算と逆モンテカルロ (reverse Monte Carlo, RMC) 法^[5]をハイブリッド化させた RMC-MD モデリングによって構築した。

アルカリケイ酸塩ガラスについては、 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 を原料とし、熔融急冷法によって $22.7\text{R}_2\text{O}-77.3\text{SiO}_2$ ガラスを合成した。アルカリイオン成分 R としては、Na のみを添加したガラス (Na100 ガラス)、K のみを添加したガラス (K100 ガラス)、そして Na と K を 1:1 の比率で混合したガラス (Na50K50 ガラス) とした。合成したガラスの誘電率を LCR メーターを用いて測定した。中性子回折実験は大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質生命科学実験施設 MLF の BL21 に設置された NOVA 分光器^[2]を用いて行い、放射光 X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL04B2 に設置された二軸回折計^[1]を用いて行った。3 種類のアルカリケイ酸塩ガラスについて RMC-MD モデリングを行い、既報の ^{29}Si MAS-NMR 測定によって得られた SiO_4 四面体のネットワーク構造の情報^[6]と、中性子および X 線回折データのすべてを再現する 3 次元構造モデルの構築を

試みた。ソフトウェアは、RMC法はRMC++^[7]、MD計算についてはLAMMPS^[8]を使用した。得られた構造モデルの解析については、これまでも非晶質構造の解析に利用されてきたリング^[9]、空隙^[10]の解析に加えて、現代数学に基づいて考案されたパーシステントホモロジー (persistent homology, PH) 解析^[11]を適用した。PH解析は3次元構造モデル中の原子座標を入力データとし、各原子の半径をゼロから同時に膨らませていき、原子同士が重なり合って生じるリングや空隙といった「穴」を解析する手法である(図2)。PH解析結果の描画にはパーシステント図 (persistence diagram, PD) を用いた。PDとはPH解析において穴が生成 (Birth) されたときの原子半径 (b_k) と、消滅 (death) したときの原子半径 (d_k) をそれぞれ横軸と縦軸にプロットすることで得られる。PDの導出にはHomcloudパッケージ^[12]を用いた。

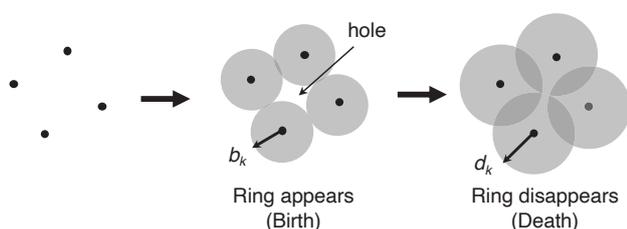


Fig. 2 The increasing sequence of spheres (appearance and disappearance of ring) for input data in persistent homology analysis.

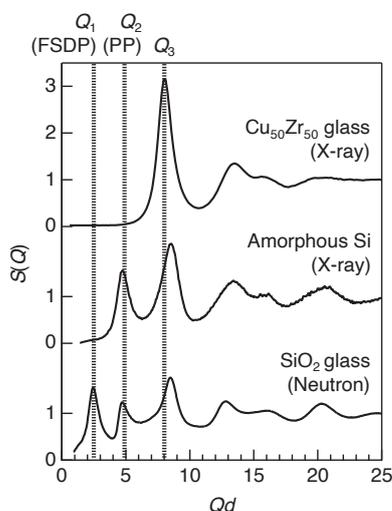


Fig. 3 Total structure factors, $S(Q)$, for $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ metallic glass, amorphous Si, and SiO_2 glass. The scattering vector Q is scaled by multiplying by first coordination distance, d , in real space function obtained by a Fourier transform of $S(Q)$.

3. 非晶質材料の回折ピークの起源および二体相関に潜んだ構造秩序の抽出^[3]: 図3に中性子回折および放射光X線回折で得られた代表的な非晶質材料の構造因子 $S(Q)$ を示す。これらの材料の短範囲構造は、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ガラスは金属原子周囲の金属原子の配位数が約12のdense random packing構造、アモルファスSiは SiSi_4 四面体、 SiO_2 ガラスは SiO_4 四面体である。

ここで、図3の横軸は散乱ベクトル Q に対して $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得られる実空間関数に観測される最近接距離 d を乗じてスケールしてある。 $S(Q)$ を Qd に対してプロットすることにより、構成原子のサイズの差がスケールされ、3つの非晶質材料の回折ピークが系統的に理解できる。 Qd の小さい領域には Q_1 (first sharp diffraction peak, FSDP)、 Q_2 (principal peak, PP)、 Q_3 の3つのピークが観測され、 SiO_2 ガラスにのみ FSDP が観測される。アモルファス Si は PP と Q_3 を示すが、 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ガラスは Q_3 のみを示した。それぞれの非晶質材料の3次元構造モデルの解析によってこれら3つのピークの起源を考察した結果、FSDPについては、 SiO_2 ガラスが SiO_4 四面体ネットワークによって構成され、空隙を多く有した構造であることが重要な要素であり、空隙越しに形成される Si-O 共有結合ネットワークが FSDP の起源となっていることがわかった。さらに、PPについては化学結合によって形成される四面体構造ユニット (SiO_4 や SiSi_4 など) の頂点原子同士の相関が形成する秩序、 Q_3 についてはより近距離の二体相関が連続的に存在することにより生じる相関が起源となっていることが示唆された。

SiO_2 ガラスおよび結晶の3次元構造中の Si 原子座標を入力データとして計算した PD を図4に示す。ここで、ガラスについてはRMC-MDモデリングで構築された3次元構造モデル、結晶については3種類の密度の異なる SiO_2 結晶相 (α -cristobalite、 α -quartz、coesite) のユニットセルを複数個並べて作成した supercell 中の Si 原子座標をそれぞれ入力データとして用いた。ガラスの PD には death 軸に沿った縦長の特徴的なプロファイルが見られるが、このプロファイルはガラス構造中に SiO_4 四面体ネットワークによる様々なサイズのリングが形成されていることを表している (ネットワークで繋がった四面体の中心の Si 原子が比較的短い距離で重なって同時に多くのリングを形成し、様々なサイズのリングが異なった寿命で消滅する)。また、ガラスの縦長のプロファイルは3つの SiO_2 結晶相のプロファイルを含んでいる点の特徴的であり、ガラス構造中に複数の結晶相のホモロジーが存在することが見出され、そのようなホモロジーを持つことが高いガラス形成能を持つガラスの特徴であると結論づけることができた。

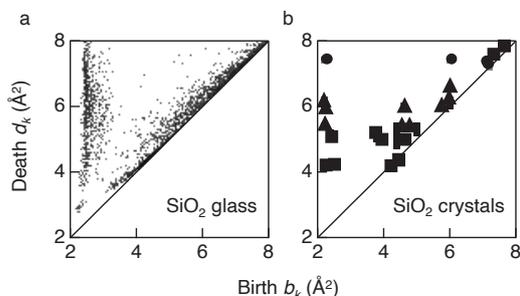


Fig. 4 Si-centric persistence diagrams for (a) SiO_2 glass and (b) SiO_2 crystals. Circles, α -cristobalite; triangles, α -quartz; squares, coesite.

4. ケイ酸塩ガラスにおける混合アルカリ効果の起源の解明^[4]: アルカリ金属酸化物を 2 種類以上混合して添加したガラスにおいて、単独でアルカリを添加した場合に比べてアルカリイオンの移動度が大きく低下する現象を混合アルカリ効果と呼ぶ。今回合成した 3 種類のアルカリケイ酸塩ガラスについて測定された誘電率は、Na50K50 ガラスにおいて Na100 および K100 ガラスを大きく下回る値を示し、混合アルカリ効果が確認された。

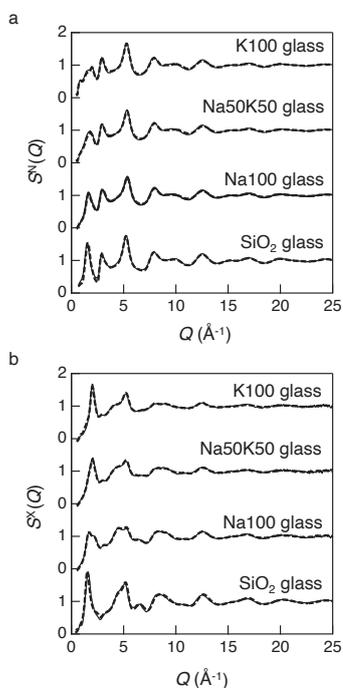


Fig. 5 (a) Neutron total structure factors, $S^N(Q)$, and (b) X-ray total structure factors, $S^X(Q)$, for a series of alkali silicate glasses. Solid lines, experimental data; broken lines, RMC-MD model.

図 5(a)に中性子回折実験によって得られた構造因子 $S^N(Q)$ を、図 5(b)に放射光 X 線回折実験によって得られた構造因子 $S^X(Q)$ を実線として示す。SiO₂ ガラスの $S^{N,X}(Q)$ の $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ に観測される FSDP はアルカリの添加によって変化し、アルカリケイ酸塩ガラスの $S^N(Q)$ についてはその形状は複雑に変化し、K100 ガラスについては $Q \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ に新たなピークが観測された。一方で、 $S^X(Q)$ については Na50K50 および K100 ガラスにおいては FSDP が観測されていない。これは他の元素に比して K が X 線に対して高い散乱能を持ち、ガラスネットワークを形成する Si および O からの寄与が K100 ガラスの X 線データでは相対的に小さくなっているためと考えられる。アルカリイオンが SiO₄四面体ネットワークに導入されることによって、SiO₄四面体同士の結合が寸断され、非架橋の酸素が形成される。²⁹Si MAS-NMR 測定によって、アルカリケイ酸塩ガラス中の架橋および非架橋酸素を異なった比率で持つ SiO₄四面体の存在比を求めることができる。本研究では²⁹Si MAS-NMR 測定で得られた SiO₄四面体に関する情報^[6]を構造制約条件とし、 $S^N(Q)$ と $S^X(Q)$ と同時に再現させる RMC モデ

リングを行い、得られた構造モデルを Pedone らの考案したポテンシャル^[13]を利用した MD 計算によりエネルギーを最小化すること最適化した。さらに、MD で最適化した構造を RMC で再度実験データにフィットさせることで最終的な RMC-MD モデルを得た。RMC-MD モデリングによって得られた構造モデルから計算された $S^{N,X}(Q)$ を図 5(a)および(b)に破線として示す。図 5 に示すように、各構造モデルは NMR からの構造情報を再現する構造制約下で $S^N(Q)$ と $S^X(Q)$ をよく再現している。Na100、K100、Na50K50 ガラスの 3 次元構造モデルに対する配位数、リング、空隙、そして PH 解析を駆使したトポロジカル解析によって Na50K50 ガラスの構造から抽出された混合アルカリ効果の起源と考えられた構造を図 6 に示す。2 種類のアルカリを混合添加された Na50K50 ガラスにおいては Na と K が強く相関して対を形成し、Na 周囲の構造は Na100 ガラスと比べて大きく変化していないのに対して K 周囲の構造は K100 ガラスとは大きく異なり、K イオンの周囲により多くの O 原子が配位し、伝導を大きく阻害された構造に置かれていることが明らかになった。

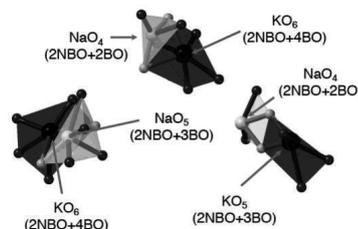


Fig. 6 Typical bottle neck structures consist of Na-O and K-O polyhedra in Na50K50 glass.

謝辞

本研究は物質・材料研究機構の小原真司博士、京都大学高等研究院の平岡裕章教授、理化学研究所の大林一平博士（現・岡山大学教授）らをはじめとした皆様との共同研究です。本研究は JSPS 科研費基盤 (C)19K05648 の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] K. Ohara *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 33, 383001 (2021).
- [2] T. Otomo *et al.*, *KENS Rep.*, 18, 27 (2011).
- [3] Y. Onodera *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 127, 853 (2019).
- [4] Y. Onodera *et al.*, *NPG Asia Mater.*, 11, 75 (2019).
- [5] R.L. McGreevy & L. Pusztai, *Mol. Simul.*, 1, 359 (1988).
- [6] H. Maekawa *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 3255 (2006).
- [7] O. Gereben *et al.*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 9, 3021 (2007).
- [8] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1 (1995).
- [9] S. L. Roux & P. Jund, *Comput. Mater. Sci.*, 49, 70 (2010).
- [10] I. Heimbach *et al.*, *J. Comput. Chem.*, 38, 389 (2017).
- [11] Y. Hiraoka *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 7035 (2016).
- [12] <https://homcloud.dev>
- [13] A. Pedone *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 110, 11780 (2006).

KURNS REPORT OF
INSTITUTE FOR INTEGRATED
RADIATION AND NUCLEAR SCIENCE,
KYOTO UNIVERSITY

発行所 京都大学複合原子力科学研究所

発行日 令和 4 年 2 月

住所 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目

TEL (072) 451-2300