研究助成
成果報告論文集

（令和元年度）

公益財団法人　カシオ科学振興財団
CASIO　SCIENCE　PROMOTION　FOUNDATION

成果報告論文

第35回（平成29年度）研究助成

成果報告論文一覧

第35回（平成29年度）研究助成

No	研 究 テ ー マ	代 表 研 究 者
1	メタンを資源化するための自然に倣った物質合成	東京工業大学 理学院 教授 河　野　正　規
2	光合成細菌が形成した化合物半導体のデバイス応用展開	広島大学 大学院先端物質科学研究科 助教 富　永　依里子
3	低木類牧草アルファルファを利用した沙地修復技術の確立	高知大学 教育研究部総合科学系 教授 康　　峪　梅
5	水産養殖池における水温成層逆転現象と水産病害の実態把握に関する研究	九州大学 熱帯農学研究センター 助教 尾　崎　彰　則
6	水月湖の年縞堆積物を用いた、大規模な気候変動のスピードと伝播経路の解明	立命館大学 総合科学技術研究機構 教授 中　川　　毅
7	キラリティがもたらす液晶材料の新規自己組織的マイクロパターン形成と光学素子への応用	北海道大学 工学部 助教 佐々木　裕　司
8	ナノ炭素ケージ内に封じた金属原子の特異な磁性・発光性の開拓と利用	北海道大学 電子科学研究所 准教授 高　野　勇　太
9	環境に呼応して多様な運動パターンを発現可能な自律分散型索状ロボットの開発	東北大学 電気通信研究所 准教授 加　納　剛　史
10	火星航空機の革新展開翼のための制御理論を取り込んだ流体構造連成モデル開発	東北大学 大学院工学研究科 准教授 槙　原　幹十朗
11	ルテニウム系磁性超伝導体単結晶を用いた新奇固有接合特性の開拓に関する研究	宇都宮大学 大学院工学研究科 助教 八　巻　和　宏
12	分子ドーピングによる絶縁ポリマーデザイン	東京大学 先端科学技術研究センター 助教 佐　藤　正　寛
13	強誘電体HfO2トンネル接合メモリの低電圧動作実証に向けた原子レベルでの構造計算に基づく研究開発	東京大学 生産技術研究所 准教授 小　林　正　治
14	段階型圧力センサーとして機能する革新的有機発光ゲルの創製	横浜国立大学 大学院工学研究院 准教授 伊　藤　　傑
15	偏光顕微鏡観察と深層学習によるSiC結晶中の転位の自動識別	名古屋大学 未来材料・システム研究所 講師 原　田　俊　太
16	有機薄膜上への半導体性カーボンナノチューブ製膜法の開発とフレキシブルトランジスタへの展開	名古屋大学 物質科学国際研究センター 講師 大　町　　遼
17	フォノンエンジニアリングへの応用を目指した移動型非線形局在振動の基礎的研究	京都大学 国際高等教育院 特定講師 木　村　真　之
18	圧縮センシングのレーザー走査型顕微鏡法への応用	大阪大学 免疫学フロンティア研究センター 特任助教 PAVILLON Nicolas
19	グラフェン触媒を搭載した化学工具による次世代半導体表面の創成に関する研究	大阪大学 大学院工学研究科 准教授 有　馬　健　太
20	メンブレン型応力センサーを用いた超微量溶液試料テラヘルツ電子スピン共鳴分光法の開発	神戸大学 大学院理学研究科 准教授 大　道　英　二
21	強誘電的性質を有する分子素子の開発と応用	広島大学 大学院理学研究科 准教授 西　原　禎　文
22	感光性複合材料を用いた集積型分子輸送システムの開発	山口大学 大学院創成科学研究科 助教 中　原　　佐
23	配位環境を高度に制御した新規バナジン酸化合物の探索と蛍光材料への展開	高知大学 教育研究部総合科学系 助教 長谷川　拓　哉

No	研 究 テ ー マ	代 表 研 究 者
24	CMG搭載型宇宙ロボットにおけるアーム動作とCMG駆動の協調制御に関する研究	首都大学東京 システムデザイン学部 教授 小 島 広 久
25	術中骨折の回避技術に関する研究～周波数解析による診断システムの開発～	北里大学 医療衛生学部 准教授 酒 井 利 奈
26	エッジ学習のためのネットワークスイッチによる高効率オンライン逐次学習	慶應義塾大学 理工学部 准教授 松 谷 宏 紀
27	環境親和性に優れた超軽量ミリスケール脚式移動ロボットの開発	早稲田大学 創造理工学部 准教授 石 井 裕 之
29	極細径微小還流針を用いた慢性筋痛組織の代謝特性と発症メカニズム解明に関する研究	東北大学 大学院工学研究科 助教 鶴 岡 典 子
30	人工神経ネットワークを自在に配線するための光応答性表面修飾材料の開発	東京大学 生産技術研究所 准教授 池 内 与志穂
31	神経筋疾患解析のためのOrgan-On-A-Chipの開発	名古屋大学 大学院工学研究科 准教授 清 水 一 憲
32	テラヘルツ時間領域分光法による水構造を指標としたアミロイド線維形成初期段階の検出	神戸大学 大学院理学研究科 准教授 茶 谷 絵 理
33	低線量3次元CT画像を用いた骨粗鬆症診断支援システムの開発	徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 助教 鈴 木 秀 宣
34	発光色スイッチング機能を有するナノエマルションを利用した迅速かつ簡便な細菌検出デバイスの開発	高知大学 教育研究部総合科学系 助教 仁 子 陽 輔
35	細菌1個体レベルの検出感度を目指したATP発光測定用フォトセンサーの研究開発	九州工業大学 マイクロ化総合技術センター 助教 有 吉 哲 也
36	最先端の遺伝子工学技術を用いた線条体における学習メカニズムの解明	福島県立医科大学 医学部 特任助教 瀬戸川 将
37	再生医療応用に向けた光応答性の動的培養足場による細胞挙動制御システムの創成	広島大学 大学院工学研究科 助教 今 任 景 一
38	移民社会の複合性指標（MSPEX）の構築	宇都宮大学 国際学部 准教授 松 尾 昌 樹
39	幼児の身体像に接近するための臨床描画法に関する実証研究	星美学園短期大学 幼児保育学科 専任講師 太 田 研
41	環境問題を題材に人類史を反省するとともに今日的な統計的リテラシーを備えた人材を育成する実証的研究	岡山理科大学 教育推進機構 助教 福 田 博 人

第34回（平成28年度）研究助成

No	研 究 テ ー マ	代 表 研 究 者
2	粒子内原子配列の実空間モデリングによる階層構造科学の創成	筑波大学 数理物質系 教授 西 堀 英 治
4	匂い濃縮素子と単原子金属を用いた嗅覚センサ	東京工業大学 科学技術創成研究院 教授 中 本 高 道
36	発光機能をもつ環境応答性金属錯体の分子設計と放射線による殺細胞効果の評価への応用	青山学院大学 理工学部 教授 田 邉 一 仁

【助成 35 -01】

メタンを資源化するための自然に倣った物質合成

東京工業大学理学院 教授　河野 正規
東京工業大学理学院 助教　大津 博義

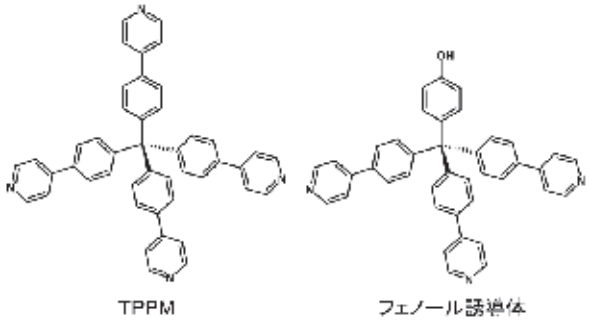
〔研究の概要〕

本研究では、申請者が最近見出した Td 対称性を有する四座配位子とキュバン型ハロゲン化銅錯体を用いる細孔性ネットワーク錯体の構築法を基盤として、まず、四座配位子の四つの配位部位の一つを反応性官能基に置き換えた三座配位子を各種合成し、これと四座配位子との混合物を用いて金属錯体との自己集合を多角的に検討し、官能基を含む細孔性ネットワーク錯体を合成する一般的手法を確立することを検討した。さらにこのようにして構築したネットワーク錯体を、反応性官能基と金属の配位不飽和部位とが協奏的に働く活性空間反応場として利用し、一般的には進行し難いメタンの酸化反応や基質選択的な反応を検討した。

〔研究経過および成果〕

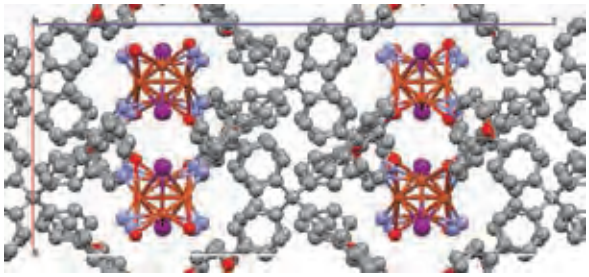
生体系の突然変異のように本来のゲストと似たような形であるゲストが，偶然ホストにより誤認識されることにより突然変異が誘起される原理を利用し，ネットワークが形成される段階で似たような形の配位子が誤って取り込まれることを利用する．ここでのポイントは，熱力学的自己集合では三座配位子は取り込まれず，金属サイトの全ての配位サイトが四座配位子と配位結合した最も安定なネットワークが形成されると予想されるが，速度論的に自己集合することにより三座配位子が架橋配位子として取り込まれることにより，協奏的活性空間を形成できる可能性が高くなる点である．この時，三座配位子の官能基と金属の配位不飽和サイトを協奏的に利用することにより，金属タンパク質の酵素ポケットのように多点相互作用が働き,不活性な基質の活性化や基質選択的反応が可能になると期待できる．

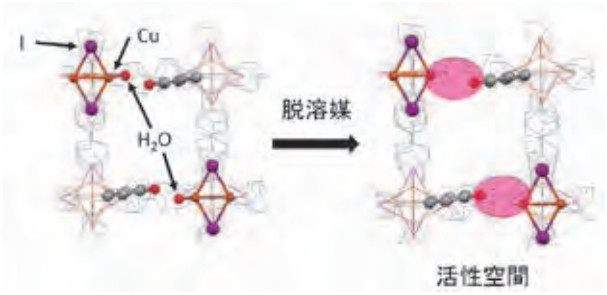
そこで 4 座配位子である TPPM 配位子と 3 座配位子であるフェノール誘導体を用いて自己集合を行い、活性空間を有するネットワーク合成を検討した。



4-(tris(4-bromophenyl)methyl)phenol と 4-pyridyl boronic acid のカップリング反応により 63%の収率でフェノール配位子を得た。NMR により C3 対称性を有している配位子であることを確認した。

ネットワーク錯体を合成するために、キュバン型ヨウ化銅錯体と TPPM を 180 ℃で混合した後 120 ℃まで冷却した後、TPPM に対してフェノール配位子を 3 : 1 の比で添加することで、ブロック状の黄色結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、ヨウ化銅二核錯体をコネクターとする次図に示すようなネットワーク構造が得られた。フェノール配位子と TPPM 配位子が乱れた構造として存在しているので、活性空間を形成している時の構造を下図に示した。ピリジン配位子





が配位していない場合は水が銅に配位し、同時にフェノール基の酸素と水素結合している。また、銅イオンとフェノール基の酸素原子との距離は 4.8Å となっており銅イオン間と相互作用部位の配置は基質を取り込んで活性化するために適切な空間を形成している。本ネットワーク錯体を用いてメタンの酸化反応をフロー法とバッチ法により検討した。

実験

【フロー法】ネットワーク錯体 100 mg をフロー用反応容器にセットし、メタンと酸素を 2 対 1 の比でフローしながら、反応容器を室温から 250 ℃まで徐々に加熱し、逐次ガスクロ分析を行った。その結果、200℃から配位子の分解物と思われる一酸化炭素と二酸化炭素のピークが検出されたが、メタンの酸化生成物と思われるピークは検出できなかった。しかも、反応終了後ネットワーク錯体は黒色に変色し、200 ℃以上では分解してしまうことが分かった。

そこで、フロー法ではなく、微量でも反応生成物が確認できるようにバッチ法により検討した。

【バッチ法】ネットワーク錯体 17～20 mg を 10 mL のシュレンク管に入れ、細孔を活性化するために容器内を真空にし、2.5 時間 60 ℃で加熱した。その後、3 対 1 の比でメタンと酸素の混合ガスを 1000 mL バルーンにより導入し、室温、50 ℃、90 ℃のそれぞれの条件で 24 時間反応させ、反応生成物についてガスクロ分析を行った。その結果、分解物に相当するピークは検出されなかったが、メタンの酸化生成物のピークを今のところ検出できていない。おそらく反応容器の気密性が悪く、触媒とメタンが十分に接触する状態にないことが原因の一つと考えられ、今後反応容器の最適化が必要である。また、アルカン類やアルケン類に対する細孔の親和性をチェックすることで、メタンを細孔にどれくらい捕捉する能力があるのかを検討する予定である。

ネットワーク錯体の合成と構造解析に関して以下の学会発表を行った。

〔発表論文〕

1. Tatsuya Kanamaru, Masaki Kawano, Hiroyoshi Ohtsu “Kinetic synthesis of porous coordination networks using Td-symmetry ligands” 第 68 回錯体化学討論会、仙台、2018 年 7 月 28-30 日
2. T Kinetic Assembly of Cooperative Porous Coordination Networks Using C3-symmetric Ligands” ICCC 2018, Sendai, 7/30-8/4, 2018
3. 金丸達也・大津博義・河野正規 “Td 対称配位子と CuI クラスターを有する細孔性ネットワーク錯体の速度論的生成” 日本結晶学会、東工大、2018 年 11 月 10-11 日

【助成 35 -02】

光合成細菌が形成した化合物半導体のデバイス応用展開

代表研究者　広島大学大学院先端物質科学研究科　助教　富永　依里子
共同研究者　広島大学大学院先端物質科学研究科　准教授　岡村　好子

〔研究の概要〕

本研究では、海洋光合成細菌による化合物半導体混晶の結晶成長技術を開拓することを目的とした。バイオミネラリゼーション分野では、磁性体や半導体を合成する細菌の存在が示され、様々な電子材料の合成が行われてきた。しかし、実際のデバイス動作を視野に入れた結晶性評価やデバイス設計はまだ充分には行われていない。本研究では特に二元、三元系の化合物半導体混晶の合成に着目し、細菌の採取・培養から実際の合成、その結晶性の評価を行った。

〔研究経過および成果〕

一つ目の成果として、PbS と CdS、二種類の硫化物半導体を合成する細菌の採取を行うことができたことが挙げられる。集積したそれぞれの細菌に終濃度 500 μM の Pb^{2+}や Cd^{2+}の金属イオンを添加して培養した結果、生成された試料の X 線回折（XRD）測定においては回折角度が立方晶の PbS や CdS のデータベースと一致し、透過電子顕微鏡（TEM）観察から、PbS は直径 3.9 – 5.5 nm、CdS は 7 nm の球状微結晶として合成されていることがわかった。PbS を合成する細菌には終濃度 1 mM の Pb^{2+}も添加したところ、球状結晶の直径が約 11 nm へと増加した。二つ目の成果として、この Pb^{2+}の濃度を変化させて合成した粒径の異なる PbS 試料を半絶縁性の InP 基板上に塗布し、乾燥させた後、タングステンランプの光源とした光吸収測定と In はんだを電極とした電気的特性評価を行った。直径が約 11 nm の PbS 結晶試料では、測定系の検出器の感度波長内（0.8 - 1.7 μm）に光吸収端は確認できなかった。一方、直径が 3.9 – 5.5 nm の PbS 結晶試料では光吸収端が 0.8 eV（波長に換算して 1.55 μm）との結果が得られた。本来、PbS の禁制帯幅は室温で 0.41 eV（波長に換算して約 3 μm）であり、これは研究代表者が有する検出器の感度波長外に位置する。このため直径が約 11 nm の PbS 結晶試料では光吸収端が確認できなかったと考えられる。これに対し、直径が 3.9 – 5.5 nm の PbS 結晶試料で光吸収端が確認できたのは、結晶のサイズが数 nm オーダーであることにより実効的な禁制帯幅が 0.41 eV よりも大きくなったためである可能性がある。今後この結果を検証するため、添加する Pb^{2+}の濃度を細かく調整することで PbS 結晶の直径を少しずつ変化させ、光吸収端がその直径と連動して変化するかどうか（いわゆる量子サイズ効果がみられるかどうか）を確認する必要がある。また、電気的特性評価においては、印加電圧が-1 V から 1 V の範囲で、直径が 3.9 – 5.5 nm の PbS 結晶試料には pA オーダーのわずかな電流が流れたのに対し、直径が約 11 nm の PbS 結晶試料には μA オーダーの電流が流れ、結晶の領域の増大に伴って電流量も増加する傾向がみられた。今後は、PbS 試料の pn 導電性を、ホール効果測定な

どを用いて評価し、この電流量の増加が結晶の面積の増加によるものであるのか、あるいは導電性に寄与する不純物が意図せず試料内に添加されているのかを明らかにする必要がある。

三つ目の成果として、III-V 族化合物の合成を実現することができた。TEM 装置付属のエネルギー分散型 X 線分析から、目的の III-V 族化合物の構成元素が試料内に含まれていることを確認し、TEM 観察においては一部格子縞を確認することができた。光吸収測定を行ったところ、試料の光吸収端は該当物質の禁制帯幅の文献値と一致した。本研究成果により、細菌による合成が可能な材料を新たに示すことができた。

今後は、本研究成果を基に、研究代表者・共同研究者が本研究開始時から作製を検討している半導体デバイスの構造設計および実際の製作に着手する予定である。

〔発表論文〕

1. 清水稜、富永依里子、真木祥千子、前田誠、岡村好子、「細菌が形成した PbS の結晶性評価」、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、18p-P8-15、2018 年 3 月.
2. 佐坂文武、高橋宏和、富永依里子、岡村好子、「海洋性細菌が形成する CdS ナノ粒子のキャラクタリゼーション」、第 70 回日本生物工学会大会、3Fa01、関西大学、2018 年 9 月.
3. 岡村好子、「微生物による III－V 族化合物半導体結晶の成長方法」、広島大学新技術説明会、東京都 JST 本部、2018 年 10 月.
4. (Late News) Yoriko Tominaga, Ryo Shimizu, Sachiko Maki, Makoto Maeda, and Yoshiko Okamura, “Characteristics of biogenic sulfide semiconductor nanomaterials”, 2018 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, NM04.03.44, Boston, MA, USA, December 2018.
5. (Invited) Yoshiko Okamura, Yoriko Tominaga, Ryo Shimizu, Sachiko Maki, and Makoto Maeda, “Biogenic nanoparticles - Potential as a semiconductor”, The 26th Assembly of Advanced Materials Congress, Stockholm, Sweden, June 2019.【講演決定済】

【助成 35 -03】

低木類牧草アルファルファを利用した沙地修復技術の確立

高知大学教育研究部総合科学系生命環境医学部門　教授　康 峪梅

〔研究の概要〕

中国内モンゴル自治区のホルチン沙地は日本から最も近い砂漠で，当地域から発生する黄砂や PM2.5 は近隣地域・諸国へ深刻な影響を及ぼしている。沙地は人為によってできた砂漠を指し，本来気候的に草原が分布し，人々の生活の息吹が感じられる場所である。従って，適切な方法を取れば，沙地を緑の草原に戻す可能性が残っている。中国ではこれまでに沙地修復の対策として主に植林が行われてきた。しかし，ホルチン沙地の気候では樹木の活着が難しく，失敗に終わるケースが多い。本研究ではホルチン沙地の代表的な土壌①平坦地,②砂丘，③塩類集積地に低木類牧草アルファルファを植えた。2018 年の試験で植えた三品種のアルファルファはすべて活着し、草丈は平坦地>塩類集積地>砂丘であった。今後アルファルファの生長につれて，いずれの土壌においても土沙固定作用が期待される。

〔研究経過および成果〕

本研究の植草試験は中国内モンゴル自治区通遼市モリビョウ村で行った。本地域は年平均気温 5－6℃，最寒月の 1 月には平均気温がマイナス 13－18℃まで低下し，最暖月の 7 月には平均気温が 20－24℃まで上昇する。年平均降水量は 350－450 mm で，半乾燥地帯に属する。降水量のほとんどは夏季に集中するため，秋季から春季にかけて乾燥する。2018 年 6 月～7 月にかけてモリビョウ村周辺の砂丘地に現地品種の Aohan（6 月 10 日）を，また塩類集積地に現地品種の Aohan（6 月 10 日）と Caoyuan3（7 月 10 日），およびアメリカ原産の品種 Gongnong1（6 月 10 日）を播種した。アルファルファは多年生であるため，冬季に地上部が枯れるが，春に根から再び芽が出る。2015 年 6 月に平坦地（放棄農地）に植えた Aohan は 2018 年 4 月にも芽吹き，生長した。2018 年 8 月に現地調査を行い，各試験地のアルファルファの草丈を測定し，おおよそ 1/500m^2 の割合で土壌試料（0-15 cm）を採取した（表 1）。土壌試料は風乾した後，孔径 2 mm の網篩を通し，風乾細土として分析に供した。

表 1　アルファルファ植草地の土壌試料数

品種 / 植草地	Aohan	Caoyuan 3	Gongnong 1
	（点）		
平坦地	16	－	－
砂丘	12	－	－
塩類集積地	9	12	15

表 2 と表 3 は土壌試料の分析結果(平均値)を示している。pH はすべての土壌で>8.5 で，塩類集積地で>9 の高い値を示した。これは乾燥地の気候では雨が少なく，土壌の塩分が洗い流されないためである。また，塩類集積地は砂丘と平坦地より低いため，水や塩分が溜まりやすい。含水率，全炭素，全窒素，有効態リン含量はいずれの土壌においても低く，全般的に塩分以外は養水分がきわめて少ない土壌である。また，陽イオン交換容量(CEC)も低く，養分保持能の低い土壌であることがわかる。三種類の土壌間で比較すると，全窒素含量を除いく上記項目は塩類集積地で最も高く，平坦地，砂丘の順に低かった。砂丘は起伏があるため，養分が流されやすく，逆に平坦地と塩類集積地は相対的に養分が溜まりやすいと考えられる。一

方，全窒素含量は平坦地と塩類集積地で大差がなく，砂丘地で著しく低かった。アルファルファは多年生の低木で，一旦活着すると約年の春からは自然発芽する。また，マメ科植物であるため，空気中の窒素を固定する。平坦地のアルファルファは2015年に植えた。平坦地土壌の全窒素含量は植草前の 2014 年(0.26 g/kg)から若干増加し(0.31 g/kg)，アルファルファの窒素固定の効果だと考えられる。

表 2 平坦地と砂丘土壌の性質

項目＼地形	平坦地	砂丘
pH	8.68	8.57
含水率(%)	1.64	2.56
全炭素(g/kg)	3.45	1.58
全窒素(g/kg)	0.31	0.08
有効態リン(mg/kg)	12.5	4.87
CEC (cmolc/kg)	2.87	-

表 3 塩類集積地土壌の性質

項目＼品種	Aohan	Caoyuan 3	Gongnong 1	平均
pH	8.99	9.19	8.99	9.06
含水率(%)	2.68	2.28	6.25	3.74
全炭素 (g/kg)	3.43	4.99	7.07	5.16
全窒素 (g/kg)	0.18	0.31	0.37	0.29
有効態リン (mg/kg)	16.1	20.3	13.7	16.7
CEC (cmolc/kg)	3.03	3.00	3.86	3.30

塩類集積地に植えた三品種間で比較すると，土壌のpHとCECにはほとんど差がないが，Gongnong1で含水率，全炭素および全窒素が高い傾向を示し，有効態リンは Caoyuan3＞Aohan＞Gongnong1 であった。塩類集積地での三品種の生育期間は 1～2 間月と短いため，上記結果はもとの土壌の性質を反映していると思われる。

アルファルファの草丈は植草地や品種によって大きく異なった(表 4)。Aohan は平坦地で草丈が最も高く，塩類集積地，砂丘地の順に低かった。平坦地のAohan は植えて 4 年が経つため，根系がかなり発達していると思われる。また，4 月の初めに芽吹き，8 月の調査時には生育期間が 4 間月と最も長い。砂丘と塩類集積地の Aohan は同じ日に播種したので，後者の草丈が高いのは土壌の養分状態がよりいいためだと思われる。また，塩類集積地に植えた三品種の草丈は Aohan > Gongnong 1 > Caoyuan 3 であった。Aohan と Gongnong 1 は生育期間が同じで，しかも土壌の養水分レベルは Gongnong 1 の方が若干高いにもかかわらず，Aohan の方が草丈が高かったのは品種間の差だと判断される。また，Caoyuan 3 の草丈が最も低かったのは播種が一間月遅く，生育期間が短かったため思われる。

表 4 各植草地のアルファルファの草丈(n=10)

植草地＼品種	Aohan	Caoyuan 3	Gongnong 1
	(cm)		
平坦地	69±27	-	-
砂丘	7±4	-	-
塩類集積地	47±10	18±1	28±12

〔本研究と関連する発表論文〕

1. 康峪梅：ホルチン沙地における低木類の分布と土壌微環境因子の関係。アグリバイ 5, 89-92 2017
2. 福島将太，笹田百合，楊俊，康峪梅，櫻井克年：沙地における低木類の分布と土壌微環境の関係。日本土壌肥料学会講演要旨集 61，187，2015
3. 本研究に関する論文は投稿準備中である。

【助成 35 -05】

水産養殖池における水温成層逆転現象と水産病害の実態把握に関する研究

研究者　九州大学熱帯農学研究センター　助教　　尾﨑　彰則

〔研究の概要〕

熱帯における塩水養殖池では，熱帯雨季特有の間断的な降雨が塩分成層，降雨後の猛烈な日射熱が水温成層の状態支配要因となり，熱塩対流による下層高水温が発生し，水温成層状態が逆転する可能性がある．この水温成層逆転現象は，特異的な成層構造を形成し水質を悪化させることに加え，高水温域が水産病害の温床となる可能性があることから，水産養殖生産性に強く影響を及ぼすと考えられる．本研究では，水温成層逆転現象について，(1)現象を誘引する気象条件・水環境条件を特定し，現象に関わるプロセスおよびメカニズムを解明すること，(2)現象形成過程における水産疾病関連微生物の発生および動態を把握し，水温状態との関係性を解明すること，以上の 2 点を研究目的として，実験水域における気象変動・水環境変動の連続観測および定期的に採取した水の DNA 解析を行い検討した．

〔研究経過および成果〕

1．研究対象水域・方法

観測は，タイ・カセサート大学水産学部クーロンワン水産研究所が管理する水産養殖池を実験水域とし，2017 年 6 月 1 日～10 月 31 日（雨季期間）の 5 か月間行った．実験水域は，同程度のスケールの池 3 か所を用い，実験開始前（5 月 30 日）に異なる塩分濃度条件を設定した（図 1 参照）．なお，今回の実験期間を通しての塩分調整および水位調整は，実験開始前の 1 回のみであり，実験開始後の水域内塩分濃度および水位は，気象条件によっての変化のみである．

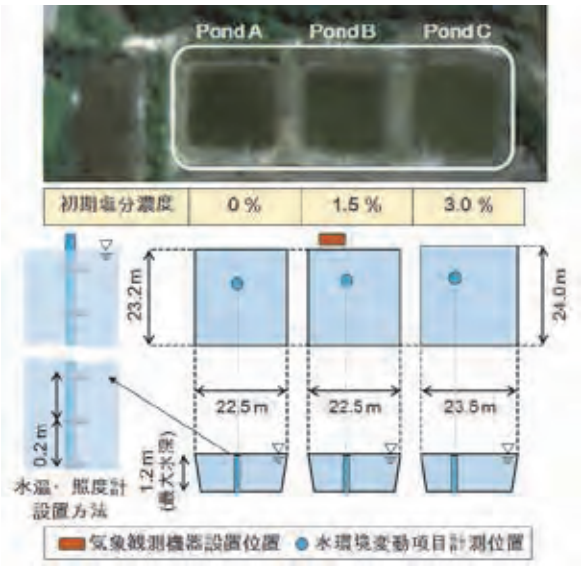


図 1 観測対象水域条件

2．研究成果

2－1気象変動・水環境変動の連続観測

図 2 および図 3 に，水温成層逆転現象期間の観測例として，7 月 10 日～8 月 30 日の気象変動（日射量，風速，降雨量，気温）および水温鉛直分布変動を示す．図 3 より，Pond C の 7 月 21 日前後および 8 月 22 日前後に，水域中層から底層の水温が，水面付近の水温より高い状態が継続している期間が確認できる．本研究では，この特徴的な水温鉛直分布状態を「水温成層逆転現象」と定義する．図 2 より，Pond C で現象が確認されるまでの数日間，連日降雨が観測されていること，また，Pond A および Pond B では現象が発生していない

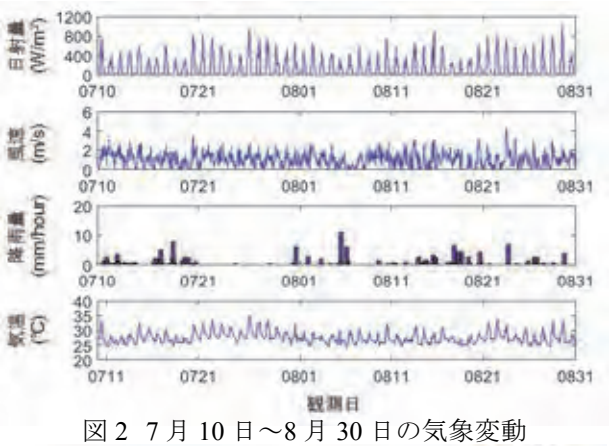


図 2　7 月 10 日～8 月 30 日の気象変動

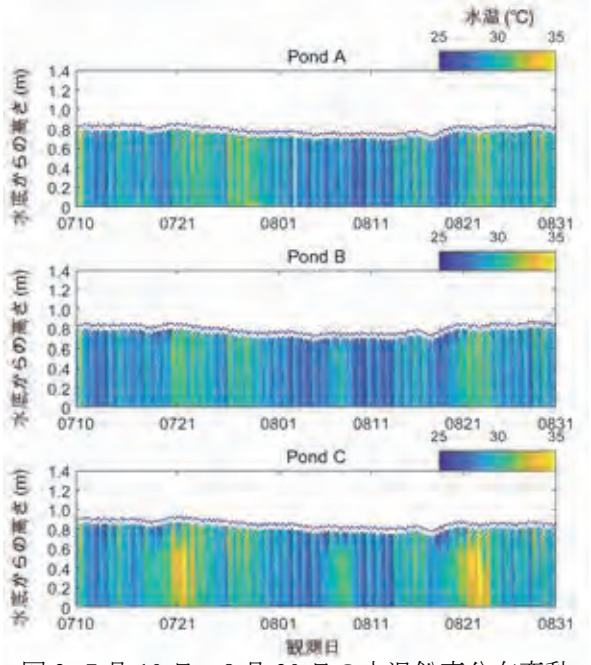


図 3　7 月 10 日～8 月 30 日の水温鉛直分布変動

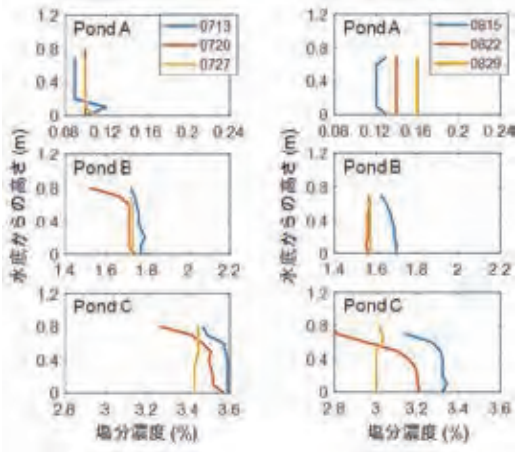


図 4　現象出現期間前後の塩分濃度鉛直分布

ことから，降雨に伴う塩分濃度状態の変化が，現象発生に影響したと考えられる．図 4 に，7 月および 8 月の現象出現期間前後の塩分濃度鉛直分布を示す．図 4 より，現象出現期間の Pond C では，塩分濃度勾配が明確であり，上下層間の塩分濃度差が高くなっている．このことは，降雨により塩分濃度勾配が形成された結果，熱塩対流が発生し水温成層逆転現象を誘引したと説明できる．さらに，この塩分濃度勾配の消失とともに現象も解消されていることから，塩分濃度勾配層の安定性が現象出現に強く関与していることが示唆される．

２－２　採水サンプルの DNA 解析

図 5 に 7 月の水温成層逆転現象期間中および 8 月の現象期間後の採水サンプル DNA 解析例を示す. 図 5 より，7 月および 8 月で水圏微生物層の動態が異なると考えられるものの，7 月の現象発生期間において，特定バンドの DNA 量が明確であることから，現象出現が水圏微生物量の動態に影響を及ぼしたと示唆される. 今後は，この微生物の種および量を明確にするとともに，水産疾病との関連性を解明する．

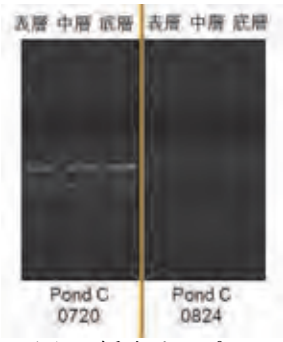


図 5　採水サンプル DNA 解析例

〔発表論文〕

1．Heat Storage in Salinity Aquaculture Ponds Observed in the Tropics, Ozaki A., Panitan K., et al. Proc. of the 8th CECAR, Tokyo, 2019

2．Thermal Stratification in Saline Shallow Water Bodies, Monton A., Ozaki A.et al. Bull. Inst. Trop. Agr., Kyushu Univ. 41: 107-112, 2018

【助成 35 -06】

水月湖の年縞堆積物を用いた、大規模な気候変動のスピードと伝播経路の解明

立命館大学総合科学技術研究機構　古気候学研究センター　センター長・教授　　中川　毅
立命館大学総合科学技術研究機構　古気候学研究センター　副センター長・准教授　　北場　育子
東京大学　総合研究博物館　特任研究員　　大森　貴之
立命館大学総合科学技術研究機構　特任研究員　　山田　圭太郎

〔研究の概要〕

福井県水月湖の湖底から得られた、氷期末期（およそ 1.6～1.0 万年前）の年縞堆積物に対して、①セルソーターを用いた化石花粉の抽出、②抽出した化石花粉の安定同位体比測定、③従来型の花粉分析を実施した。また 0～7 万年前の年縞堆積物に対して、④火山灰試料の抽出、⑤レーザーアブレーション質量分析計を用いた火山灰の同定をおこなった。化石花粉で測定した安定同位体比の変動パターンは、グリーンランドの氷床コアの安定同位体比（Steffensen et al. 20045）ときわめて良い一致を示し、古気候の指標として有力であることが確認できた。また火山灰分析の結果、大山・三瓶系の火山の噴火履歴が詳細に明らかになり、水月湖と他の地域の気候変動を精密に対比する素地が整った。

〔研究経過および成果〕

一年に一枚ずつ形成される薄い地層、いわゆる「年縞」は、過去の環境変遷を一年ごとに記録している天然のアーカイブである。福井県水月湖の底には、年縞が厚みにして 45 m、年代にして 7 万年分堆積している。代表者らのチームは 2006 年、水月湖の年縞堆積物を欠落なく採取することに成功した（Nakagawa et al. 2006）。本研究では、この時に採取された試料（SG06）のうち、とくに氷期末期（およそ 1 万 6000～1 万年前）に相当する部分を厚さ 2cm の円盤状に分割し、①セルソーターによる化石花粉抽出、および ②抽出された化石花粉の安定同位体比分析を実施した。

上記と平行して、SG06 試料のうち0～7 万年前に相当する部分について、従来型の光学顕微鏡による花粉分析、ならびにレーザーアブレーション質量分析計による火山灰分析を実施した。

また花粉の安定同位体比データを解釈するための基礎資料として、日本各地の林業試験場のスギ花粉資料を入手した。また富士山周辺のコメツガ林を中心に野外調査をおこない、表層の土壌サンプルを採取した。

安定同位体比の分析結果を図 1 に示す。カタールの政治的混乱に関連して、昨年の途中からヘリウムガスの入手が実質的に不可能になったため、当初予定していたサンプル数には達していないが（供給が

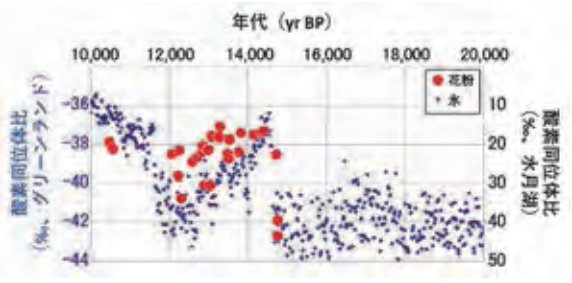


図 1：　水月湖とグリーンランドのから得られた安定同位体比分析結果の比較。赤：水月湖の化石花粉。青：グリーンランドの氷床コア。きわめて似通った傾向が検出さ

復活した時点で速やかに分析を再開する予定)、現時点のデータ数でも、晩氷期のグリーンランドに特徴的な1万5000年前ごろの温暖化、13000年前ごろから始まる寒冷化(いわゆるヤンガー・ドリアス事件)といった現象が見て取れる。化石花粉の安定同位体比の分析はこれまで、予察的な研究はあるものの、時系列データで気候復元を試みた研究例は存在していなかった。今回の成果により、化石花粉の安定同位体比が古気候のきわめて有力な指標であること、またセルソーターによってその実用化が可能であることが実証的に示された。

さらに細かく見ると、1万5000年ごろに起こった温暖化の正確なタイミングは、1万4700年前ごろである可能性が高そうである。もしこれが真実だとするなら、温暖化のタイミングはグリーンランドと誤差の範囲内で同時であったことになり、これまで古生態学的な証拠から示唆されていた温暖化のタイミング(1万4900年前ごろ: Nakagawa *et al.* 投稿中)と矛盾する。もっとも、従来の研究で検出されている植生の変化そのものは事実であると思われるので、化石記録と同位体記録の環境応答の非線形性などを視野に入れた基礎研究は継続する必要がある。

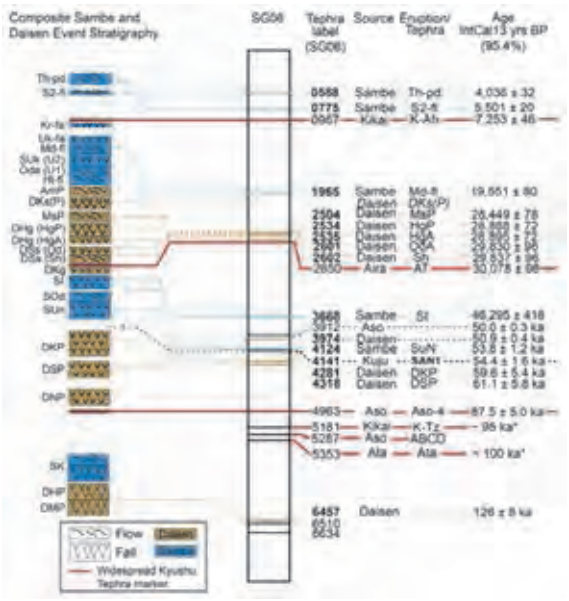


図2： 新たに確定した水月湖の火山灰層序。西日本の第四系に含まれる代表的な火山灰の大半について、きわめて正確な年代を与えることに成功した。(Albert et al. 2018 より改変)

可視火山灰の分析は、SG06 の全深度について完了することができた。分析の結果あきらかになった火山灰層序と年代を図2に示す。とくに、日本中に分布する旧石器時代の遺跡の年代解釈に使用される AT 火山灰の年代が確定したこと、また大山・三瓶系の火山灰の噴火履歴が詳細に復元されたこと(従来はほぼ同時に発生した噴火に由来すると思われていた OdA と Sh が、じっさいには7年の間隔を置いていたことなど)は、西日本の標準火山灰層序を高精度化する上で重要な貢献となった。

〔発表論文〕

1. Albert, P., *et al.* (2018) Constraints on the frequency and dispersal of explosive eruptions at Sambe and Daisen volcanoes (South-West Japan Arc) from the distal Lake Suigetsu record (SG06 core). *Earth-Science Reviews* 185, 1004-1028.
2. McLean, D., et al. (2018) Integrating the Holocene tephrostratigraphy for East Asia using a high-resolution cryptotephra study from Lake Suigetsu (SG14 core), central Japan. Quaternary Science Reviews 183, 36-58.
3. Nakagawa, T., *et al.* (submitted) Deglacial abrupt warming events were driven by different mechanisms. (*Science Advances* に投稿中)
4. Omori, T., *et al.* (submitted) An approach suitable for sub0milligram AMS radiocarbon measurements using cementite targets. (*Analytical Chemistry* に投稿中)

【助成 35 -07】

キラリティがもたらす液晶材料の新規自己組織的マイクロパターン形成と光学素子への応用

研究者　北海道大学工学部　助教　　佐々木　裕司

〔研究の概要〕

マイク・ナノスケールにおける規則正しいパターン構造の創出は様々な分野で興味深い題材である。材料の中でも、複屈折性を有し、外場で制御可能な液晶物質は、光学などへの応用が期待される。本研究ではキラルネマチック液晶の自己組織化を用いて、マイクロパターンの作成に取り組んだ。液晶のもつらせん構造のピッチと、試料の厚さを適切に保つことによって、非キラルな液晶とは異なる規則正しいパターンを新たに見出した。得られたパターンと分子配向との関係について調べた。電圧を印加する領域を変形させることで、パターンに変化をもたらすことができた。さらに、配向膜にポリジメチルシロキサンを用いた際に、異なる種類の液晶材料を利用しても、同様のパターンを作り出す方法を見出した。

〔研究経過および成果〕

実験で用いるキラルネマチック液晶試料は、通常のネマチック液晶(CCN-37、4α,4′α-propylheptyl-1α, 1′α -bicyclohexyl-4ß-carbonitriles、図 1(a))に少量のキラル材を混合することで作成した。キラルネマチック液晶は分子配向がらせん状にねじれた構造をもつため、試料のらせんピッチの評価を行った。くさび型の試料セルを準備し、そこに液晶試料を注入した。図 1(b)における縞の間隔を利用するとらせんピッチを見積もることが可能である。今回用いた試料のらせんピッチは十数 μm 程度である。実験では、らせんピッチと試料の厚みの両方を変化させることができるが、本研究ではらせんピッチを変化させる代わりに、試料の厚みを変化させて実験を行うことにした。

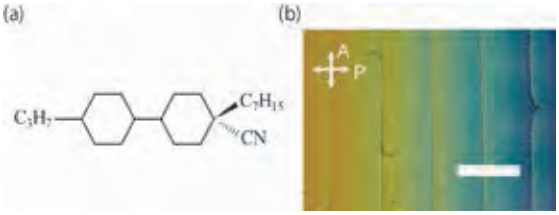


図１、(a)使用した液晶物質(CCN-37) (b)キラル剤を混合し、くさび型セルに入れた時の偏光顕微鏡画像。スケールバーは 100 μm。

試料をガラスセルに入れ偏光顕微鏡による観察を行った。試料セルで用いる透明電極(ITO)付きガラスには、非晶性フッ素樹脂であるサイトップ(AGC 株式会社製)がスピンコートされている。ITO 電極は帯状にパターニングされており、それらを重ねることで電極としている。ITO 電極に電圧を印加することによってパターンの有無を調べる。典型的な様子が図 2(a), (b)に示されている。まず、セル厚が 6.8 μm の場合、電圧を印加すると、期待に反し、規則正しいパターンではなく、ランダムな模様が見られた。セル厚を 6.8 μm より厚くして実験を繰り返したが、ランダムな様子は改善されなかった。そのため、セル厚を薄くして実験を行った。試料の厚みが 5.0 μm のときの様子が図 2(b)

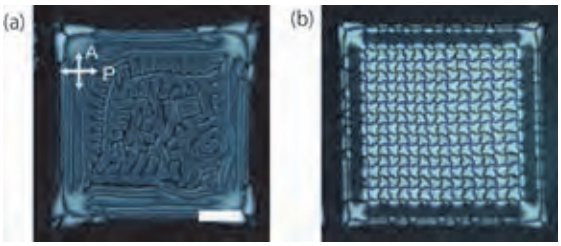


図 2、セルの厚さを変化させたときに得られる偏光顕微鏡画像の様子。(a) セル厚：6.8 μm (b) セル厚：5.0 μm。スケールバーは 100 μm。

である。先ほどの場合と異なり、規則正しいパターンが観察された。ネマチック液晶の場合、パターンは正方格子状であったが、得られた顕微鏡画像の様子はそれとは大きく異なっている。同じセルを使用し、印加電圧の振幅を変化させると、パターンの大きさが変化する様子が観察された。続いて、セル厚をさらに薄くした場合について調べた。図3(a)は厚さが 3.7 μm のときの様子である。パターンは細かくなっていることがわかる。ネマチック液晶の場合と同様、パターンの大きさはセル厚に比例していることが確かめられた。

パターンが現れる電圧の条件について検討を行った。周波数と電圧振幅の両方を変化させ、どのような組織が観察されるかを確かめた。実験の結果、図 2、3に示したような二次元のパターンに加え、ストライプ状の組織が観察されることも確認した。ストライプ状の組織は直線状の縞模様として観察され、キラリティの有無に関わらず同様であった。

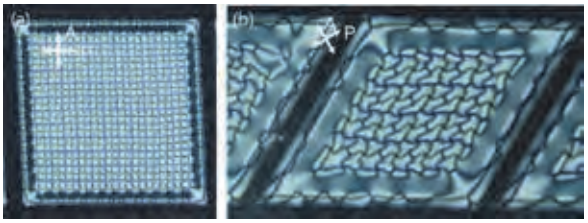


図２、(a) セル厚を薄くしたときに得られるパターン。(b) 帯状の電極の交差する角度を斜めにすることで、電圧が印加される領域を正方形から歪めたときの様子。電極の一辺の長さは図２と同じである。

パターンの変形を狙い、電極が印加される領域を変形させることを試みた。図 3(b)にはその一例が示されている、二枚のストライプ状の電極が重なっている角度を変化させることで調節をしている。二つの電極が平行に近い場合、つまりひし形の鋭角の部分が極めて小さい場合、パターンは一様に電極を埋め尽くすことができなかった。しかしながら、ある程度のところで、ひし形の電極であってもパターンで満たせることがわかった。図 3(b)はひし形の鋭角部分がおよそ 30 度のときに得られた画像である。キラルネマチック液晶の場合、パターンの要素がすでに正方向から歪んでいるが、電極の変形によってさらに歪んだ特徴的なパターン形成として観察されることがわかる。回折などの光学的性質についても通常のネマチック液晶の場合とは異なる結果が期待される。

サイトップの表面を加工するために、ナノインプリントによる加工を試みた。その過程で、ポリジメチルシロキサン(PDMS)が数種類の液晶を垂直に配向させることを観察した。垂直配向はパターンを作り出す上で重要な条件である。この事実を参考にして、サイトップの代わりにPDMSをガラス基板にスピンコートし、試料セルを作成した。試料として、CCN-37 以外の負の誘電異方性を有する物質を使用した。実験の結果、サイトップとCCN37の組み合わせで得られるものと同様のパターンを得られることがわかった。この結果は、本現象が液晶材料で普遍的に起こることを強く示唆するものである。PDMS はサイトップよりも取り扱いが容易であり、特に表面に凹凸をつけるような微細な加工に優れている。さらに、様々な種類の液晶分子で垂直配向状態を得るべく、PDMSの表面にUVオゾン処理を行った。表面を活性化し、垂直配向材として知られるシランカップリング材を化学的に結合させた。処理済みの基板でセルを作成し、未処理のPDMSに対しては垂直配向を示さない液晶材料を注入した。その結果、垂直配向の実現に加え、電圧の印加によってパターンが形成されることを見出した。つまり、このパターン形成は、基板界面における配向の境界条件と配向膜の絶縁性を保つことで、普遍的に観察できることが強く示唆される。

【助成 35 -08】

ナノ炭素ケージ内に封じた金属原子の特異な磁性・発光性の開拓と利用

北海道大学　電子科学研究所　准教授　高野　勇太

〔研究の概要〕

本研究目的は金属内包フラーレンの内部空間に閉じ込められた金属原子のポテンシャルを化学修飾で開花させ、ナノスケールでの分子磁性材料や光センサーとしての利用法開拓を行うことである。金属内包フラーレンは内部金属とフラーレンの組合せにより化学反応性や物性が変わる。本研究目標の「新規磁性材料および光センサーとしての利用」のために最適な組合わせ選定を実験と理論の双方から検証した。結果、希土類 Ce および Er を内包したフラーレンが、磁気および光学特性と、化学修飾の実効性から最適であることが明らかとなった。

〔研究経過および成果〕

サッカーボール型のナノカーボン物質であるフラーレンの内部に金属原子を閉じ込めた「金属内包フラーレン」は(図1)、様々な金属を外界から隔てられた環境に内包でき、特異な構造に起因して他の分子種では見られないユニークな分子特性を有する。

しかし、金属内包フラーレンは生成量が極めて少なく、従来研究は非常に基礎的な構造・物性解明が主流であった。そのような状況でも、有機半導体として世界最高レベルのキャリア移動度を示したり［S. Sato et al. JACS 誌 2011 年 2766 頁報告］、単分子磁石特性を示すなど［R. Westerstrom et al. JACS 誌 2012 年 9840 頁報告］、ナノテクノロジー材料としてのポテンシャルが期待される新興ナノ材料である。申請者らは合成・精製方法を改善して各種化学修飾を用いた実験を可能として数々の新発見を行って来ている［Y. Takano et al. JACS 誌 2016 年 8000 頁,2014 年 17537 頁報告等］。

本研究は、金属内包フラーレンのナノスケールでの分子磁性材料や光センサーとしての利用法開拓を目標としている。そのためにまず、精密有機合成による金属内包フラーレンの分子機能化法を研究した。金属内包フラーレンは内包金属種とフラーレン構造の組み合わせにより分子性能や化学反応性が異なるため、その選択が重要である。本研究ではまず、目的とする磁気特性利用に向けて Ce 内包フラーレン $Ce@C_{82}$、光学特性利用のために $Er_3N@C_{80}$ の化学反応性について検討した。これにより(i)細胞内での分子利用を実現するための親水性の導入、(ii)内包金属の動的挙動の制御、の二つを目指した。

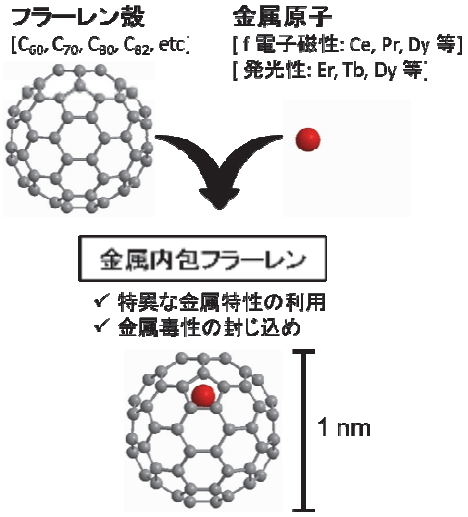


図 1. 金属内包フラーレン

導入する置換基候補の検討を重ねた後、$Ce@C_{82}$

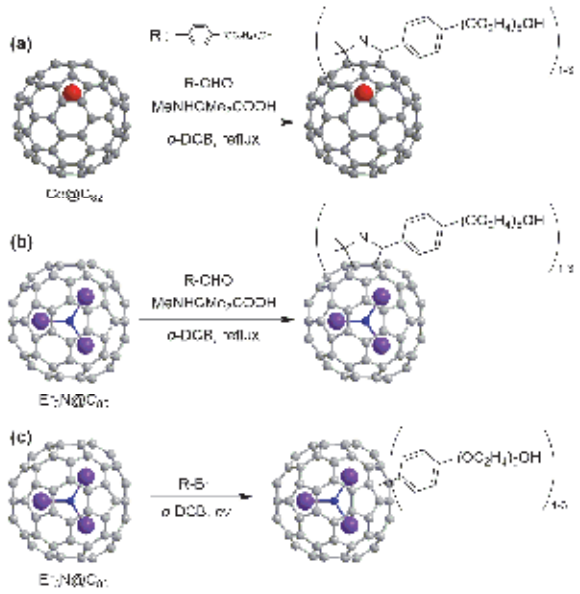


図 2. 化学反応スキーム

に対し、両親媒性置換基を導入したアゾメチンイリド用いた 1,3-双極子環化付加反応(Prato 反応)を行った(図 2a)。用いるアゾメチンイリドの当量に応じて1種類の mono 付加体～数種類の tris 付加体の混合物までが得られた。内包フラーレンの化学反応性は、同族の La@内包フラーレンと類似していることが知られている。既報により、La@C_{82}の正電荷密度が高くかつ POAV (π-orbital axis vector: π軌道の歪みの指標)の大きいところが置換基付加位置になる。これを基に密度汎関数法による理論計算から得られた付加体の分子構造を予測したところ、mono 付加体、bis 付加体ともに内部金属の位置はほぼ同じであることが支持された。これは目的(i)として親水性高めるために bis 付加体を合成した際に、目的(ii)も達成し得ることを示している。

一方、$Er_3N@C_{80}$の化学修飾についても検討を行った。まず Ce@C_{82}と同様の Prato 反応を試みたところ(図 2b)、反応が進行し、mono～tris 付加体が観測された。しかし、mono 付加体においても2種類の異性体を観測した。これは既報の Prato 反応における結果と一致しており、フラーレン上の六員環-六員環にまたがる 6,6 付加体と五員環-六員環にまたがる 5,6 付加体に帰属される [L. Echegoyen et al. JACS 誌 2006 年 6480 頁報告]。この結果から、水溶性を確保するために置換基を多重付加させた際には、2種類の mono 付加位置×2種類以上の bis 付加位置＝4種類以上の bis 付加体が生成する可能性が示唆され、分子の単離・精製困難であることが予想された。

以上の結果を受け、$Er_3N@C_{80}$においては著者らが報告しているラジカル付加反応を検討した [Y. Takano et al. JACS 誌 2016 年 8000 頁報告]。その予備検討として密度汎関数法(B3LYP-G3 法)による理論計算から原料 $Er_3N@C_{80}$ のラジカル付加位置の予測を行ったところ、内部金属の最近接フラーレン炭素において電子スピン(SOMO)密度が顕著に高いことが示された。ラジカル付加反応時には、この位置の炭素がラジカルカップリング反応を起こすことが示唆されたため、今後は両親媒性置換基を導入したラジカル付加前駆体(PEG-Br)を用いた分子修飾を検討する(図 2c)。

フラーレン類の効率的な細胞内導入および分子性能の最大限活用を実現するためには、細胞膜透過性と細胞内環境における分子凝集性の制御が重要である。上記に述べた両親媒性置換基の選択的導入による金属内包フラーレンの分子修飾は、ある程度の細胞膜透過性と、分子凝集挙動の制御が可能であると考えられる。今後は上述の化学修飾法により金属内包フラーレン誘導体を大量合成・単離し、各種タンパク質や細胞内在性分子との相互作用検討とともに細胞導入実験を行い、当初研究計画にのっとって細胞内での金属内包フラーレン機能性の評価を行う。

【助成 35 -09】

環境に呼応して多様な運動パターンを発現可能な自律分散型索状ロボットの開発

研究者　東北大学電気通信研究所　准教授　　加納剛史

〔研究の概要〕

狭窄空間を推進可能なヘビ型ロボットやミミズ型ロボットがこれまで多く開発されてきたが，予測不能的な環境にリアルタイムに適応して推進するのは困難であった．そこで本研究では，筆者らがこれまでに提案してきたミミズ型ロボットとヘビ型ロボットの自律分散制御則に関する知見をもとに，環境に応じて伸縮と屈曲の自由度を適切に組み合わせて推進可能な索状ロボットの自律分散制御則を提案し，シミュレーションおよびロボット実機実験により提案制御則の実世界検証を行う．

〔研究経過および成果〕

近年，災害現場における探索・救助や月などの掘削，医療用・工業用内視鏡などへの応用を目的とした，狭窄空間を推進可能なヘビ型ロボットやミミズ型ロボットが開発されている．しかしながら，従来開発されてきた多くのロボットが示す運動は予定調和的かつ画一的であり，想定環境下では優れた機能を発揮するものの，予期せぬ事態に適応することはきわめて困難であった．そこで，本研究では，「直線状の狭窄路ではミミズ型の蠕動運動，屈曲した狭窄路ではヘビ型の蛇行運動を発現する」などというように，環境に適合した運動パターンをロボット自ら発現することが可能な，伸縮と屈曲の自由度を有する索状ロボットの実現を目指した．

まず，伸縮運動と屈曲運動を状況に応じて適切に発現可能な索状ロボットの自律分散制御則の構築を試みた．筆者らは以前，ミミズ型ロボットの制御方策として伸縮率微分制御則[1)]を提案した．また，ヘビ型ロボットの制御則として，曲率微分制御と手応え制御を組み合わせた自律分散制御則[2)]を提案した．そこで，この両者を組み合わせ，さらにさらに伸縮運動と屈曲運動が互いに干渉しないような工夫を加えた自律分散制御則を提案した．

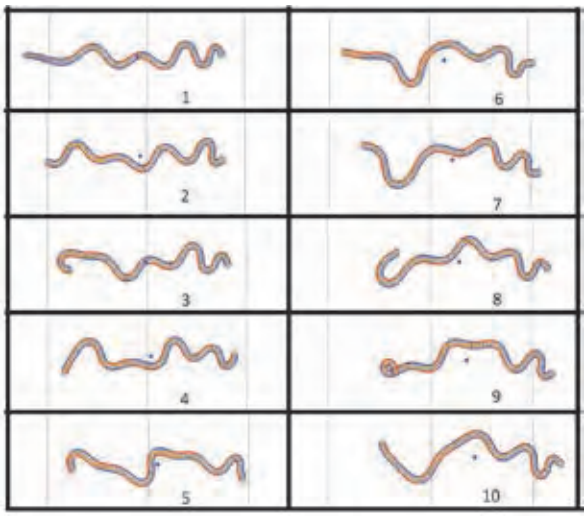


図１：平地における蛇行運動

提案制御則をシミュレーションで検証した結果を図 1-4 に示す．平地のみならず狭窄空間やＬ字状に折れ曲がった狭窄路においても，伸縮運動と

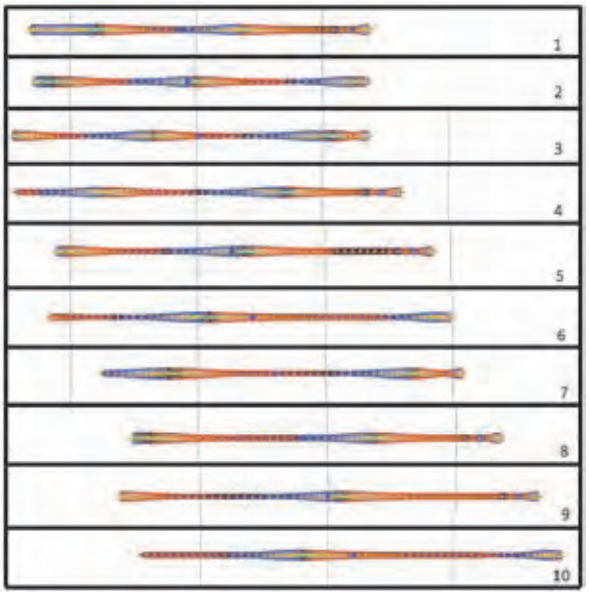


図２：平地における伸縮運動

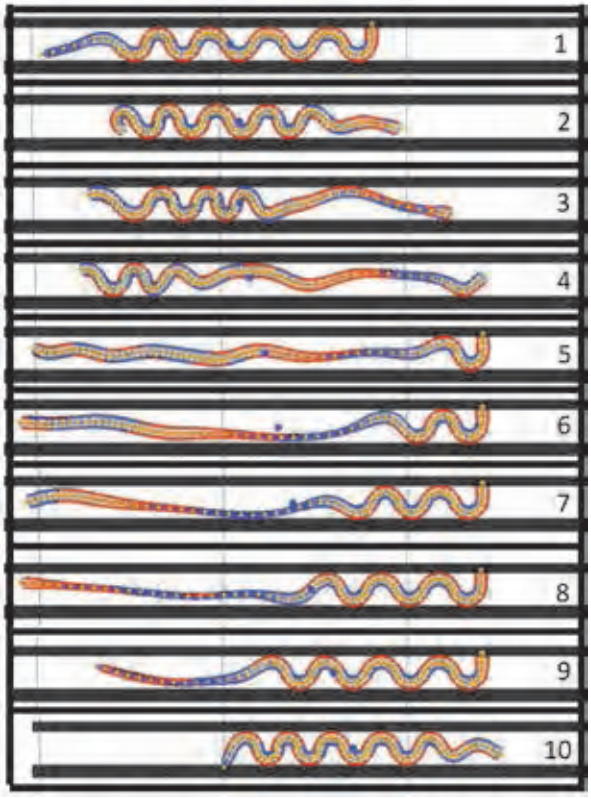


図３：狭窄空間におけるロコモーション

屈曲運動を適切に組み合わせて推進することができていることがわかる．伸縮と屈曲という異なる自由度を環境に呼応して適切に制御できたのは世界初であり，この成果は著名な国際会議 SAB2018

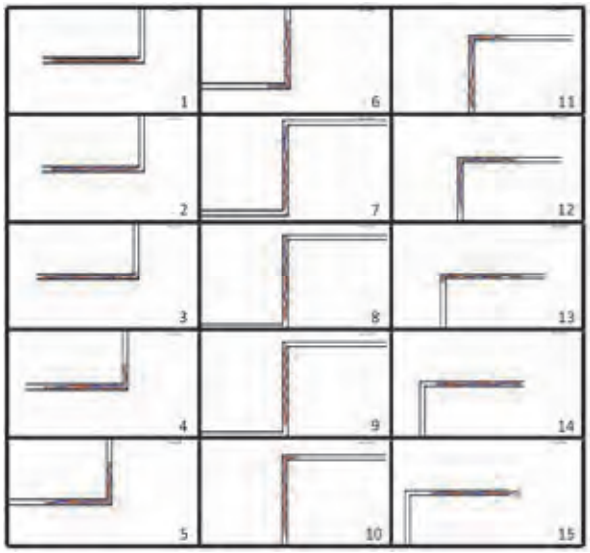


図４：L 字狭窄路におけるロコモーション

にて高評価を得た．

次に，ロボット実機開発を行った．しかしながら，プロトタイプの製作まで行ったものの，シミュレーションで見られた振る舞いを実世界で再現することはできなかった．今後の発展が期待される．

1) T. Kano et al., Advanced Robotics, **28**(3), pp. 197-202 (2014)

2) T. Kano, et al., Bioinsp. Biomim. **12**, 046009 (2017)

〔発表論文〕

1. T. Kano, N. Matsui, and A. Ishiguro, Decentralized Control Scheme for Coupling between Undulatory and Peristaltic Locomotion, The 15th International Conference on the Simulation of Adaptive Behavior (SAB2018), pp. 90-101 (2018.8.16)

【助成 35 -10】

火星航空機の革新展開翼のための制御理論を取り込んだ流体構造連成モデル開発

研究者　東北大学大学院工学研究科　准教授　槙原幹十朗

〔研究の概要〕

「火星航空機用の展開翼開発のための変形挙動解析と制御系設計を同時に実現する数値モデルの創成」が本研究目的である. 既存の翼にはありえなかった展開挙動を如何にモデル化し, 制御するかが解決すべき課題である. 本研究グループが過去数年進めてきた新手法「航空機翼の展開トルクのモデル化」を発展させ, 展開翼挙動解析を行うための数値モデルを構築する. 優れた数値モデルを実現するためのモデリング条件(モデルの非線形性, 次元, 制御性能など)とシミュレーション特性(解析精度・時間・適用限界など)を明らかにする. さらに, 制御との融合を考慮した数値モデルの改良をねらう. 最終的に本助成金を利用した実験装置で提案モデルの解析精度を実験の面からも実証する.

〔研究経過および成果〕

1．研究背景と研究成果

地球外星探査航空機や次世代旅客機として，ジョイントを介して飛行中に翼を展開する航空機が JAXA や NASA などによって提唱されている．既存の航空機には実現できない大きな形状変形ができるため，収納スペース節約と劇的な性能向上が見込める．展開翼機の早期実現には，構造空力連成モデルを用いた翼の展開解析が必須となる．しかし，空気力と連成した大剛体運動と大弾性変形という特異な挙動となるため，その解析法は確立されていない.

研究経緯を示す．航空機翼の特徴に基づき，計算効率を大幅に向上させる ANCF 板要素の弾性力モデリング法を提案した．この特徴を利用することで複雑な座標変換を必要としない展開機構の三次元モデリング法を提案した．最終的に提案する MBD/ANCF に基づく構造モデルを非定常空力モデル Unsteady Vortex Lattice Method (UVLM) と連成させて展開解析を行い，風洞実験結果と比較することで提案モデルの妥当性を実証した.

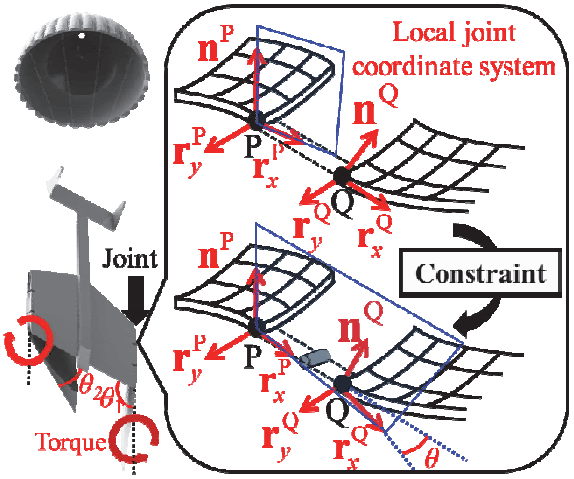


図 1　展開翼概念図と局所ジョイント座標

2．研究成果（ANCF 弾性モデリング）

航空機翼の面外変形に比べて面内変形が小さいという特徴に着目し，面外曲率を定義する際には面内変形を無視する．面内変形がないことを前提として成り立つ曲面理論を適用でき，曲率を簡潔な数式で定義できる．わずかに発生する面内変形に対しては，節点の変数ベクトルを用いた平均ひずみを定義する．以上の曲率・ひずみ定義で，面外変形剛性行列は定数となり，面内変形剛性行

列も非線形性が緩和された形で記述できる．

３．研究成果（モデル解析と風洞実験）

提案する展開機構モデルが三次元運動中でも，正常に機能することを示す．最初，両翼（図１）は折り畳まれている．左翼から展開を開始し右翼が展開を開始する．両翼とも相対回転角 θ が 0 deg になった時点でラッチ機構が作動し展開が完了する．三次元飛行を示すために，対象を座標系に固定せず，負方向に初期速度 1 m/s を与える．図２は三次元運動を示す．弾性変形を伴う三次元剛体運動をしつつ，両翼を順次展開していることから，展開アクチュエータモデルが正常に機能していることが分かる．

次に，東北大学・流体科学研究所の風洞を用いて，翼の展開実験を行った．図３は流速 30 m/s で展開した場合の実験と構造空力連成解析で得られた展開挙動を 0.07 s ごとに示す．実験と解析ともに剛体回転と弾性変形が確認できる．図４は流速を変更した場合の展開に要した時間を示す．両図で実験と解析は良好な一致を示していることから，提案モデルによる解析法の妥当性が実証できた．

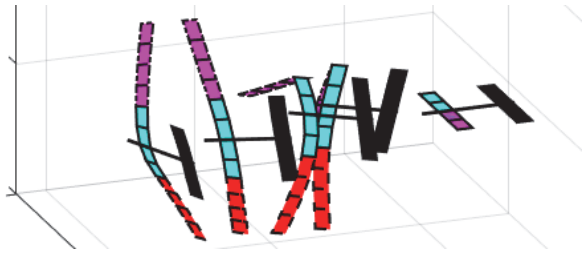


図２　三次元運動中の翼の順次展開

４．結言

MBD，ANCF，UVLM に基づく柔軟展開翼機の構造空力連成モデリング法を開発した．構造物が三次元運動する場合であっても，提案する展開機構モデルは有効であることを示した．さらに，風洞実験と比較することで，提案する構造空力連成モデルの解析精度を実証した．

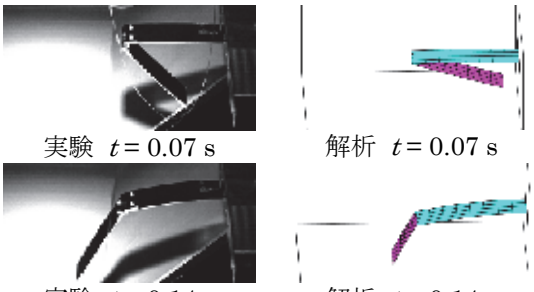


図３　実験と解析で得られた展開挙動

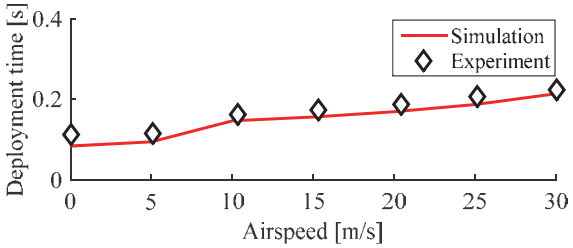


図４　実験と解析で得られた流速と展開時間

〔発表論文〕

1. Keisuke Otsuka, and Kanjuro Makihara, “Deployment Simulation Using Absolute Nodal Coordinate Plate Element for Next-Generation Aerospace Structures,” *AIAA Journal*, Vol. 56, No. 3, 2018, pp. 1266-1276.
2. Keisuke Otsuka, Yinan Wang, and Kanjuro Makihara, “Versatile Absolute Nodal Coordinate Formulation Model for Dynamic Folding Wing Deployment and Flutter Analyses,” *Transactions of ASME, Journal of Vibration and Acoustics*, Vol. 141, No. 1, 2018, Article No. 011014.
3. Keisuke Otsuka, and Kanjuro Makihara, “Absolute Nodal Coordinate Beam Element for Modeling Flexible and Deployable Aerospace Structures,” *AIAA Journal*, (出版中).

【助成 35 -11】

ルテニウム系磁性超伝導体単結晶を用いた新奇固有接合特性の開拓に関する研究

研究者　宇都宮大学大学院工学研究科 助教　八巻 和宏

〔研究の概要〕

磁性超伝導体として知られるルテニウム系銅酸化物に関して申請者自身が開発した HTSPC 法によって $Gd_{1.4}Ce_{0.6}Sr_2RuCu_2O_{10-\delta}$（RuGd-1222）単結晶の合成を行った（発表論文3）．更に，この単結晶試料を用いた精密構造解析を実施し．希土類サイトを Eu で置換した $Eu_{1.4}Ce_{0.6}Sr_2RuCu_2O_{10-\delta}$（RuEu-1222）単結晶の合成に世界で初めて成功した（発表論文5：投稿中）．単結晶の合成に成功したものの，その大きさは最大で 1 辺 100 μm に限られ，今後より一層の単結晶粒の大型化が望まれる．併せて類型化合物である $RESr_2RuCu_2O_{10-\delta}$（RuRE-1212, RE = Gd, Eu）単結晶を独自に開発した部分溶融法により合成し，物性評価を進めた（発表論文1，2）．単結晶試料を用いた精密構造解析の結果，ブロック層である SrO 層の Sr サイトを磁性元素である Gd が置換することで単結晶試料の超伝導性が損なわれている可能性を初めて実験的に示す事に成功した（発表論文4）．

〔研究経過および成果〕

銅酸化物高温等伝導体は，現在においても常圧で最も高い超伝導転移温度を有する物質であり，その超伝導機構の解明は物性物理における最も重要な問題の一つと考えられる．ルテニウム系銅酸化物は，この銅酸化物高温超伝導体の 1 種でルテニウムが磁気秩序を示すことから，超伝導と磁気秩序の関係を考える上で非常に重要な系として注目を集めてきた．その一方で，この系は 4-5 種の陽イオンと酸素で形成される分解溶融型の複合酸化物でルテニウムの昇華性もあり，結晶成長が極めて難しい．

そこで本研究では，銅酸化物でかつ，磁気秩序を有するルテニウム系銅酸化物高温超伝導体に着目し，その単結晶の育成と物性の解明を進めてきた．現任校の宇都宮大学で研究をスタートさせ当初は全く単結晶が成長しなかったものの，最近になり漸く，物性測定に資する単結晶の育成に成功した．図 1(a)に本研究の対象物質である RuGd-1222 の結晶構造図を示す．この系の合成に関しては，自己フラックス法を基礎として発展させた HTSPC（High Temperature Self Powder Compaction）法を独自に開発し，合成条件の最適化を図ることで，図 1(b)に示すような 1 辺 100 マイクロメートル程度の大きさの板状単結晶の育成に成功した．合成には 300 時間以上を要し，相の形成に時間が掛かるのが特徴である．当初目標とした 300 マ

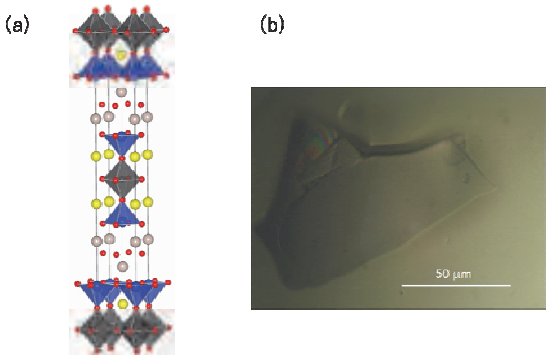


図 1 (a)RuGd-1222 の結晶構造図．(b)HTSPC 法で合成した RuGd-1222 単結晶の光学顕微鏡写真．

イクロメートルという大きさには至らなかったものの，同単結晶試料を用いた精密構造解析を行った．その結果，得られた試料が確かに単結晶であることを実験的に確かめ，RuGd-1222 単結晶の育成に世界で初めて成功したことを実証した．図 2(a)に実際に，本研究で得られた RuGd-1222 単結晶の CCD 型単結晶回折計によるプリセッション写真を示す．4 回対称の回折点が得られ，単結晶を示唆する．図 2(b)には構造解析の結果得られた超伝導層ならびに磁性層近傍の結晶構造の模式図を示す．超伝導層を形成する CuO_2 面は 170.9° と 180° の平面からわずかに歪んでいる．更に，磁性層であるルテニウムに結合する酸素の一部がルテニウムとの結合に対して直角に強く振動している．これらの結果は，多結晶試料から得られた分析結果と概ね一致しているものの，ルテニウムと銅を繋ぐ O2 サイトの酸素の占有率など異なる点もあり，RuGd-1222 ルテニウム系銅酸化物超伝導体の研究の進展に資するものになると考えている．これらの結果は発表論文5として，現在投稿中である．

併せて類型化合物である RuRE-1212 系に関しても分解溶融法という独自の合成法を用いて単結晶育成と物性評価に取り組んでいる．詳細に関しては割愛するが，単結晶化に伴う超伝導の消失が確認され，伝導測定と構造解析から，この原因の解明を進めている（発表論文1，2，4）．

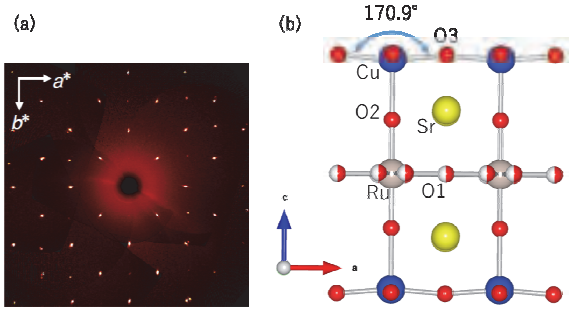


図 2 (a)RuGd-1222 単結晶の X 線精密構造解析時のプリセッション像．(b)超伝導層と磁性層近傍の結晶構造概略図．

〔発表論文〕

1. K. Yamaki, Y. Bamba, T. Mochiku, S. Funahashi, Y. Matsushita, A. Irie, Growth and structural characterization of single crystals of the magnetic superconductor $Ru_{1-x}Sr_{2-y}Gd_{1+y}Cu_{2+x}O_{8-\delta}$ (RuGd-1212) obtained by the partial melting technique, Physica C: Superconductivity and its applications **548** (2018) 40–43.
2. K. Yamaki, N. Kitagawa, S. Funahashi, Y. Bamba, A. Irie, Preparation and characterization of the magnetic superconductor $EuSr_2RuCu_2O_{8-\delta}$ (RuEu-1212) by partial melting, Physica C: Superconductivity and its applications **550** (2018) 95–98.
3. K. Yamaki, Y. Bamba, A. Irie, Preparation of Fine Single Crystals of Rutheno-Cuprates by the Self-Flux Method with Alumina Boats, J. Supercond. Nov. Magn. (2018). https://doi.org/10.1007/s10948-018-4803-8, 1-7.
4. K. Yamaki, T. Mochiku, S. Funahashi, Y. Bamba, M. Kitamura, Y. Matsushita, A. Irie, Synthesis and structural characterization of a superconducting $GdSr_2RuCu_2O_{8-\delta}$ single crystal grown by partial melting, Appl. Phys. Express **11** (2018) 113101.
5. K. Yamaki, T. Mochiku, Y. Matsushita, M. Kitamura, A. Irie, Synthesis and Structure of Rutheno-Cuprate $(RE, Ce)_2Sr_2RuCu_2O_{10-\delta}$ (RE = Gd, Eu) Single Crystals, submitted.

【助成 35 -12】

分子ドーピングによる絶縁ポリマーデザイン

研究者　東京大学先端科学技術研究センター　助教　　佐藤　正寛

〔研究の概要〕

絶縁材料には「柔らかい」有機高分子材料が用いられるのだが、その用途や使用環境に応じて種々の添加材が加えられる。添加剤は意図するかどうかによらず、材料の電気特性を変化させるのだが、その要因はよくわかっていない場合がほとんどである。そこで本研究では「柔らかい」高分子材料中の電荷移動をシミュレートするために、その場しのぎのパラメータを一切用いない、第一原理計算を基本とするマルチスケールなモデリング方法を構築した。続いてこのモデリング方法を用いて、ポリエチレン(典型的な「柔らかい」高分子絶縁材料)に臭素分子を添加したときに電荷移動度が上昇する要因を調べた。その結果、従来の不純物準位によって電荷移動度が変化するという描像は成り立たず、電荷局在領域間の相互作用が強くなることによって移動度が上昇することが強く示唆された。

〔研究経過および成果〕

1. はじめに

電荷移動度は電子デバイスに用いられる半導体材料において重要な物性量であることは言うまでもないが、これは電力機器の絶縁に用いられる有機絶縁材料にとっても最も重要な物性量の一つである。絶縁材料にはそのハンドリングの良さから有機高分子材料が用いられるのであるが、その分子構造の複雑さ・巨大さなどが相俟って、無機あるいは低分子の有機半導体材料と比べると物性論的な検討が十分進んでいない。一方で近年は計算機、計算アルゴリズムの進歩もあり、高分子材料も分子原子レベルのモデリングが可能となりつつある。

そのような状況に鑑み、我々は最近高分子絶縁材料中の電荷輸送特性を第一原理計算を基礎とするマルチスケールなモデル化方法を通じて評価しはじめた。その結果、絶縁材料として広く用いられるポリエチレン中の電荷移動度をその場しのぎのパラメータあるいは現象論的なモデルを用いずに評価することに成功し、計算値と実験値をそれなりに一致した。

これまでは不純物や添加剤が含まれない系を扱ってきたが、有機高分子絶縁材料は種々の不純物が意図しているかどうかによらず含まれる。これらの不純物は場合によっては材料中の電荷移動特性に大きな影響を与えるが、その原因は明らかになっていない。そこで、本研究では絶縁材料に添加材を加えたときの電荷移動度への影響を計算機の中で評価することができるか検討した。ポリエチレンは臭素を添加すると正孔移動度が 2 桁程度上昇することが知られている。そこで、本研究ではポリエチレンへの臭素添加をモデルケースとして扱った。

2. モデル化の方法の改良

これまでにもポリエチレン中の電荷移動度を評価したことはあるものの、同手法では不純物の含む系を扱うことができないため、まずは、不純物の添加の効果を調べることができるモデル化方法を開発した。こ

のマルチスケールな計算方法の概要は以下の通りである: (1)分子動力学(MD)計算および第一原理計算を行い、高分子非晶領域における電子状態を評価し、そこから電荷局在領域の特徴長さを評価する。(2)分子鎖長に依存しない程度に長い分子鎖を用いたときの電荷局在領域の特徴長さを実現するようなポリマーのオリゴマー中の電荷移動度を(2-1)MD 計算を用いて非晶構造を生成し、(2-2)その電子状態を第一原理計算により求め、その結果から電荷移動に関係するミクロなパラメータを計算することで電荷局在状態間の状態遷移確率をもとめ、(2-3) (2-1)および(2-2)の結果を用いてモンテカルロ計算によって電荷のトラジェクトリをシミュレートすることでもとめた(詳細は発表文献[1]を参照されたい)。

3. 計算結果

提案した高分子材料中のマルチスケールな電荷移動度の計算方法を用いてポリエチレン中の正孔移動度を計算したところ、実験値あるいはこれまでに提案した異なるモデリング方法と同程度となった。そこで、臭素を含む場合について正孔移動度を計算したところ確かに正孔移動度が上昇し、その活性化エネルギーが低下することが確認できた。次に、その要因をしらべるため、電荷移動と関係するミクロなパラメータを調べたところ、図 1 に示されるとおり、正孔移動とポリエチレンオリゴマーの構造間の相互作用(結晶系でいうところの電子フォノン相互作用)あるいは正孔局在サイトのエネルギーのばらつきは臭素添加によって変化しないものの、ポリエチレンオリゴマーの正孔局在状態間の電子的な相互作用が臭素分子の添加によって大きくなることがわかった。本結果によって添加剤による電荷移動度の変化要因を分子原子レベルから説明することに成功した。同時に本結果は添加

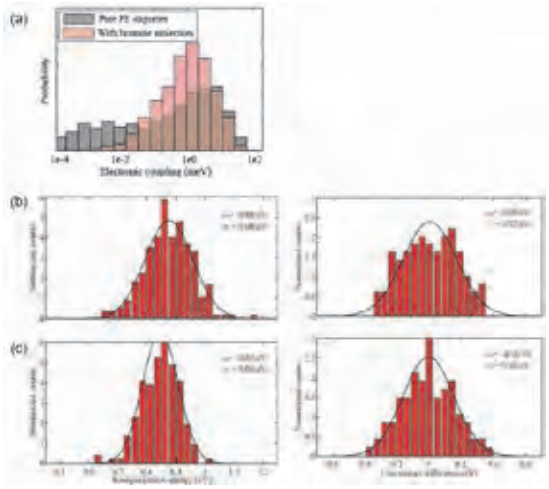


図 1. (a)臭素を添加した/していないポリエチレンにおける正孔局在状態間の電子的な相互作用の強さ。(b)臭素を添加した/(c)していないポリエチレン中の正孔移動と分子構造の相互作用の強さ(左段)と電荷局在サイトエネルギーのばらつき(右段)

剤が様々な要因を通して電荷移動度に影響を与えうることを示唆している。今後、ドーパントと母材の組み合わせにより、これらの要因のどれがどのように影響を受け、電荷移動度の変化となって発現するのか、系統立てて把握していく必要があるだろう。

〔発表論文〕

[査読付き論文]

1. M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka, “Multiscale modeling of charge transfer in polymers with flexible backbones,” Phys. Chem. Chem. Phys., DOI: 10.1039/C8CP05558K

[国際会議論文]

2. M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka, “First-principles study of electron and hole transfer properties in various polymers,” 2nd IEEE ICD, 2018
3. M. Sato, A. Kumada, and K. Hidaka, “From Polyethylene to Polystyrene: First Principles Prediction of carrier mobility,” IEEE CEIDP, 2018

【助成 35 -13】

強誘電体 HfO_2トンネル接合メモリの低電圧動作実証に向けた原子レベルでの構造計算に基づく研究開発

研究者　東京大学生産技術研究所　准教授　小林　正治

〔研究の概要〕

近年大容量かつ低消費電力な不揮発性メモリとして、強誘電体 HfO_2 を用いた強誘電体トンネル接合(FTJ)メモリが注目されている。本研究では強誘電体 HfO_2 ナノ薄膜の特性、金属電極の性質、および界面の影響を考慮した解析的な強誘電体トンネル接合(FTJ)のデバイスモデリングを行い、高いトンネル電気抵抗(TER)比を得るための設計指針を明らかにし、実際に設計を行い高い TER 比を有する強誘電体 HfO_2 FTJ メモリのための材料・プロセス開発を行い、FTJ メモリの低電圧書き込み・高抵抗オンオフ比動作を実証した。さらに、界面層を含めて複雑な多層構造の FTJ メモリについて、原子レベルの量子力学に基づく手法によりデバイス特性を数値解析的にシミュレーションし、不揮発性メモリの大容量化に欠かせない微細化の可能性について明らかにした。

〔研究経過および成果〕

1．FTJ の解析式モデリングと設計指針の提案

FTJ メモリは強誘電体薄膜を 2 つの電極で挟んだ 2 端子型デバイスである。強誘電体薄膜に電圧を印加し、自発分極を反転することでトンネル障壁高さを変化させることで抵抗値を変えることのできる抵抗変化型メモリである。FTJ のメモリデバイスとしての性能指標で最も重要であるのがトンネル電気抵抗(TER)比である。TER 比が高いほど読出しマージンが大きい。強誘電体 FTJ メモリを高 TER 化するために重要なパラメータを把握するために直接トンネル電流の解析式に基づくシンプルなモデルを構築した。

まず電極の影響を調べた結果を Fig.1(a)に示す。高 TER 比を得るためには上下の電極の誘電体的な性質、つまりはスクリーニング効果に差をもたせることが重要であることがわかった。この知見をもとに上部電極には TiN を、下部電極には低抵抗 N^+ Si を用いるデバイス構造を提案した。

次に強誘電体 HfO_2 の材料パラメータによる影響を調べたのが図2(b)である。一般的に自発分極が大きいほど、膜厚が厚いほど TER 比が大きくなることがわかる。しかし境界条件として考慮しなければならないのが、脱分極場である。強誘電体HfO_2の保持電界が 1MV/cm 程度であることを考え、脱分極場がそれよりも小さい領域が設計領域であり、自発分極は 3~5 $\mu C/cm^2$、膜厚は 3~5nm が適切であることがわかった。

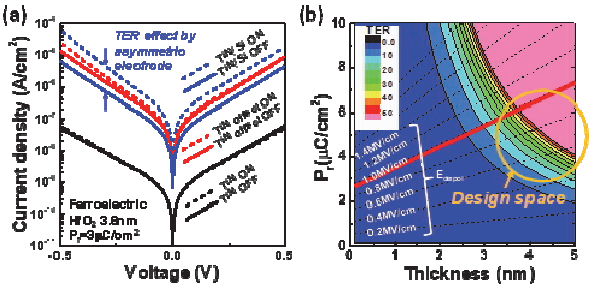


Fig. 1 (a) 3 つの上部下部電極構成を持つ強誘電体 HfO_2 FTJ の電流電圧特性、(b) 強誘電体 HfO_2 の自発分極と膜厚に対する TER 比の等高線プロット。

2．強誘電体 HfO_2 FTJ メモリの試作・評価

これらの設計値を満たすためのデバイスプロセス開

発を行った。基板には N^+ Si を用い、基板洗浄後 Zr を 50%ドープした HfO_2(HZO)を ALD で成膜した。次に TiN をスパッタにより成膜後、RTA 装置で 500℃ 10 秒のアニールを行い HZO 膜を結晶化した。上部電極の仕事関数を調整するために一度 TiN を剥離したのち、Al を蒸着して上部電極を形成した。このプロセスを用いることで、先ほどの設計ウィンドウにある 4nm の膜厚で Pr が 5 μ C/cm_2 の強誘電体特性を実現した(Fig. 2(a))。さらにパルス電圧による書き込み動作を行ったところ、2.8V の書き込み電圧で TER 比で 30 を得ることができた(Fig.2(b))。これは低電圧書き込み動作では世界最高レベルの性能である。

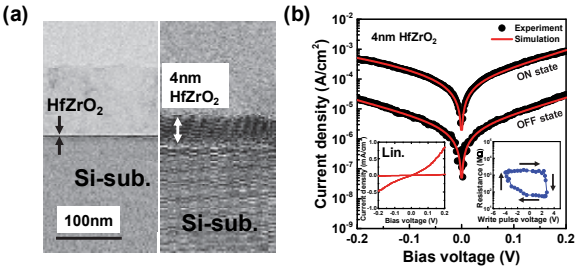


Fig.2 (a) 4nm 強誘電体 HfO_2 を用いた FTJ の(a)断面 TEM 像、(b) FTJ の(a)パルス書き込みによる読み出し電流特性。

3. 強誘電体 HfO_2 FTJ のスケーラビリティの検討

一般的に、2 端子型の抵抗変化型メモリでは、断面積を小さくするほど読出し電流が小さくなる。その結果読出し電流が小さくなりメモリのアクセス時間が遅くなるという課題を抱えている。そのため、FTJ についても微細化の可能性について検討する必要がある。

本研究では複数の層からなる FTJ のポテンシャルを計算するために、静電ポテンシャルに強誘電体分極の影響と半導体電極の蓄積・空乏・反転状態の影響も含めて自己整合的にポテンシャルを計算した。さらに系のハミルトニアンと境界における自己エネルギーを計算、Green 関数と透過確率を計算、Landauer の公式で電流を計算する非平衡 Green 関数の手法を用いた。相関関数を計算することにより局所状態密度も計算することができる(Fig. 3(a))。2. で得られた実験結果をもちいてキャリブレーションを行った。

Fig. 3(b)に 100nA をターゲットとしたときの TER 比と必要な膜厚の関係を示す。現在のクロスポイント型メモリに匹敵する 20nm 程度まで微細化を行う場合、TER 比が減少するものの、電流オンオフ比としては 200%程度あるため読み出しマージンは十分に確保できることがわかった。必要な膜厚は 1.5nm 程度まで薄くしなければならないが、現状 2nm よりも薄くして強誘電性が発現した報告例があり、非常にチャレンジングではあるが大容量化に向けて FTJ が微細化可能性を有することをはじめて明らかにした。

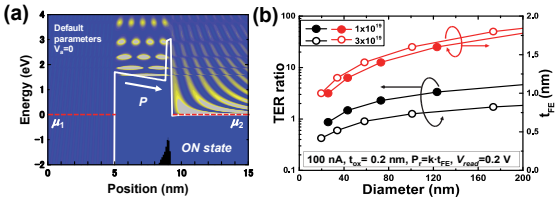


Fig. 3 (a) 低抵抗状態における FTJ の局所状態密度の計算例、(b) 読み出し電流 100nA での FTJ の TER 比および必要な HfO_2 膜とメモリセル径との関係。

〔発表論文〕

[1] Masaharu Kobayashi, Yusaku Tagawa, Fei Mo, Takuya Saraya, and Toshiro Hiramoto, "Ferroelectric HfO_2 Tunnel Junction Memory with High TER and Multi-level Operation Featuring Metal Replacement Process", Journal of Electron Device Society, published online, Dec. 11, 2018.

[2] Fei Mo, Yusaku Tagawa, Takuya Saraya, Toshiro Hiramoto, and Masaharu Kobayashi, "Scalability Study on Ferroelectric-HfO_2 Tunnel Junction Memory Based on Non-equilibrium Green Function Method with Self-consistent Potential", International Electron Device Meeting 2018, pp. 372-375.

【助成 35 -14】

段階型圧力センサーとして機能する革新的有機発光ゲルの創製

研究者　横浜国立大学大学院工学研究院　准教授　　伊藤　傑

〔研究の概要〕

圧力や摩擦などの機械的な刺激に応答して固体状態の発光色が可逆的に変化する現象はメカノクロミック発光（MCL: Mechanochromic Luminescence）と呼ばれる。気体や液体の圧力を測定する圧力センサーは広く用いられているが、固体材料に加わる局所圧力の検出は困難であり、MCL を活用した新規センサーの開発が望まれている。本研究では、圧力に応じて段階的に蛍光色が変化する圧力センサーとして応用可能な有機発光ゲルを創製することを目的とし、異分子間相互作用を利用した MCL 性有機色素を作製した。得られた MCL 性有機色素は、結晶状態と二種類の非晶質状態間の相転移に基づく段階的な発光色変化を示すことが明らかとなった。

〔研究経過および成果〕

これまでに報告されている MCL 性有機色素の大部分は、単一成分からなる色素であり、機械的刺激に応答して固体発光色が二色間で変化する。本研究では、「ホスト色素」と「ゲスト色素」の二種類の色素から混合色素を作製し、異分子間相互作用の変化に基づく段階的 MCL の実現を目指して検討を行った。

まず、ジブロモビチオフェン **1** と 1-ピレンボロン酸との鈴木－宮浦カップリングによって、ジピレニルビチオフェン **2** を合成した（図 1）。得られた **2** は固体状態で青色発光（**B-C**: λ_{em} = 488 nm）を示し、機械的刺激を加えると青緑色発光（**B-G**: λ_{em} = 501 nm）に変化した。また、加熱融解後は機械的刺激を加えた後と同じ青緑色発光（**B-M**: λ_{em} = 500 nm）を示した（図 2a）。

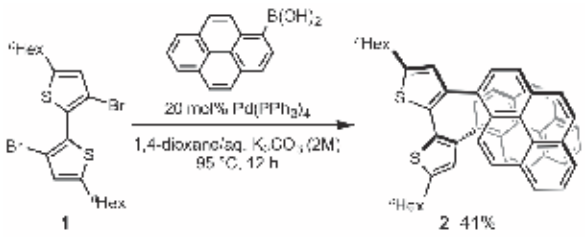


図 1.　ジピレニルビチオフェン **2** の合成

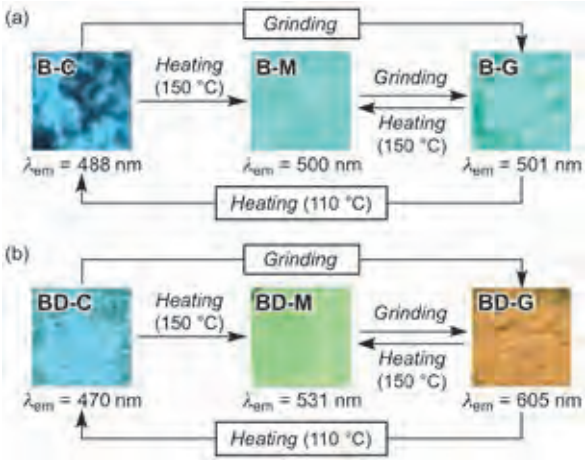


図 2.　(a) ジピレニルビチオフェン **2** および(b) **2** と DMQA からなる混合色素の MCL

次に、ジピレニルビチオフェン **2** をホスト色素とし、種々のゲスト色素との混合色素について検討を行った。その結果、*N*,*N*'-ジメチルキナクリドン（DMQA）との混合色素が、**2** 単独の場合と同じ操作で固体発光色が三色間で変化する MCL を示すことを見出した。すなわち、**2** と DMQA をモル比 1:1 で混合・融解した緑色発光の状態（**BD-M**: λ_{em} = 531 nm）に機械的刺激を加えると、発光色は橙色（**BD-G**: λ_{em} = 605 nm）

に変化し、橙色発光の **BD-G** を 110 °C で加熱すると発光色は青色（**BD-C**: λ_{em} = 470 nm）となった。また、**BD-C** に機械的刺激を加えると **BD-G** となり、どちらも 150 °C で加熱すると **BD-M** となった（図 2b）。

各状態の粉末 X 線回折を測定した結果を図 3 に示す。青色発光の **BD-C** の回折パターンは **B-C** および DMQA を足し合わせたパターンとなっており、両者が結晶状態として存在することが示された。また、緑色発光の **BD-M** と橙色発光の **BD-G** では DMQA に由来する回折パターンのみが観測され、**2** が非晶質状態として存在することが明らかとなった。示差走査熱量測定および固体 ^{13}C NMR 測定から、**2** が二種類の非晶質状態として存在することが示唆された。これらの結果から、**BD-C** では結晶性の **2** と DMQA のうち、高効率な **2** からの青色発光が観測され、**BD-M** と **BD-G** では二種類の非晶質状態の **2** からのエネルギー移動を受けた DMQA が緑色、橙色発光を示すことが、三色間 MCL の発現要因であると考えられる。

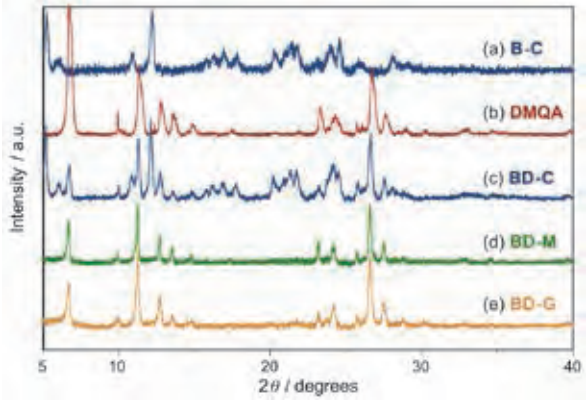


図 3.　各状態の粉末 X 線回折パターン

さらに、単一成分での段階的 MCL の実現を目指し、新規のテトラアリール型分子 **3** を設計・合成したところ、**3** が機械的刺激の強さの違いに応答して、緑、黄、橙色の三色間で MCL を示すことを見出した（図 4）。

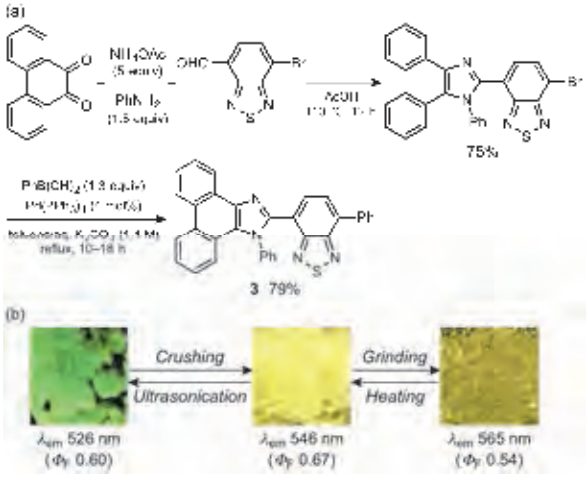


図 4. テトラアリール型蛍光色素 **3** の合成(a)および二段階 MCL(b)

以上のように、本研究では、機械的刺激に応答して段階的に固体発光色が変化する二成分系の MCL 性有機色素を創製するとともに、単一成分系で段階的 MCL を示す新規有機色素を創製することにも成功した。本成果を活用することで、段階型圧力センサーとして機能する有機ゲルが得られると期待される。

〔発表論文〕

1. “Tricolor mechanochromic luminescence of an organic two-component dye: visualization of a crystalline state and two amorphous states” Ito, S.; Katada, G.; Taguchi, T.; Kawamura, I.; Ubukata, T.; Asami, M. *CrystEngComm* **2019**, *21*, 53–59 (*Selected as Back Cover*).
2. “Efficient and versatile mechanochromic luminescence of phenanthroimidazolylbenzothiadiazoles: tricolor switching and directional control over the chromism” Nagai, S.; Yamashita, M.; Tachikawa, T.; Ubukata, T.; Asami, M.; Ito, S. *submitted*.

【助成 35 -15】

偏光顕微鏡観察と深層学習による SiC 結晶中の転位の自動識別

研究者　名古屋大学　未来材料･システム研究所　講　師　　原田　俊太

〔研究の概要〕

半導体デバイス、特に大電力を扱うパワーデバイスでは結晶中の欠陥（転位、積層欠陥）が、デバイスの特性や信頼性、歩留まりに悪影響を与える。現在、主にパワーデバイスの材料として用いられているシリコン（Si）においては、結晶の成長技術が成熟しており、無転位のウエハを製造する方法が確立している。しかし、次世代デバイス材料として期待される炭化ケイ素（SiC）窒化ガリウム（GaN）などにおいては､結晶の成長技術が成熟しておらず､結晶に 10^2-10^8 個/cm^{-2} の転位が含まれてしまう。偏光顕微鏡を用いた複屈折イメージングは、応力によって複屈折が変化する光弾性効果により、応力分布を可視化できる方法であり、原理的には転位の向きやバーガースベクトルを決定することが可能である。ところが、偏光方向や光の入射方向によって像が大きく変化するため、直接的な解釈ができない。本研究では、半導体結晶における転位の応力分布のシミュレーションを行い、実験像と比較することで、深層学習により転位の種類を自動識別するための指針を得ることを目的とした。

〔研究経過および成果〕

結晶中に転位が存在すると、転位のバーガースベクトルや、転位線の方向によって異方的な応力が生じる。このため、転位の種類によって異なる位相差の分布を示す、つまり偏光顕微鏡像において異なるコントラストを呈する。したがって、転位の偏光顕微鏡像をシミュレーションするためには、転位のまわりの応力場を計算し、それにより生じる位相変化を計算すればよい。転位のまわりのひずみ場は、転位のバーガースベクトルと伝播方向、結晶の弾性率から異方性弾性論により計算することが可能であり、偏光顕微鏡像のシミュレーション技術を確立することができた。

実験像との比較を行うために、偏光顕微鏡による観察を行った。偏光顕微鏡による複屈折イメージングには､Mipox 社製 XS-1 を用いた｡XS-1 は、独自の照明・光学・信号処理技術により、結晶転位欠陥に由来する微小な歪みを、その偏光顕微鏡像のコントラスト画像として捉えることができる、半導体結晶の欠陥評価に特化した装置である。

種々の転位において傾斜方向や傾斜角度を変化させてシミュレーションを行い実験像との比較を行った。転位を傾斜させるとその方向に対してコントラストが線状にのび、傾斜角度が大きい方がコントラストの長さが長くなった。偏光顕微鏡により観察された、典型的なコントラストの形状や長さが同じになるようにパラメータを調整したところ、同様の白と黒のコントラストがシミュレーションにおいても再現された。シミュレーションと実験像を比較することにより転位の傾斜角度を推測することが可能であることが明らかとなった。転位の傾斜角度は、SiC の欠陥評価においてよく

用いられる反射配置のX線トポグラフィでは、得ることのできない情報であり、偏光顕微鏡像が、転位に関する多くの情報が得られる半導体結晶の欠陥評価手法であることが示唆された。

観察結果とシミュレーションとの比較を、観察を行う研究者が簡単に実施できるようにするために、Graphical User Interface (GUI)を有するシミュレーションソフトのプロトタイプ開発を行った。作製したソフトウェアにおいては、オペレータがパラメータ入力画面において、結晶の弾性率や、転位のバーガースベクトル、転位の伝播方向、結晶の方位に関する数値を入力し、計算を開始することにより、シミュレーション像を生成することができる。また、パラメータの保存や、画像の保存、表示（gray scale, color scale）の変更を行うことが可能である。開発したソフトは、六方晶系の計算に対応しており、SiC, GaN のほかにも、AlNやサファイアの転位のシミュレーションを行うことも可能である。

深層学習による自動識別に関しては、アルゴリズムの検討を行い、自動識別器の性能評価を実施した。自動識別のアルゴリズムには、欠陥の画像を入力として、出力を転位の特徴とする畳み込みニューラルネットワークを用いることとした。偏光顕微鏡像の自動識別器の構築には至らなかったが、ラマン分光法による転位のひずみ分布から転位の種類を識別するニューラルネットワークを構築し、実験像に対して80%以上の精度で転位の種類を予測することが可能であることを確認している。今後、ノイズ除去などを検討することにより、偏光顕微鏡像による欠陥自動識別に応用していく。

本研究では、半導体結晶中の転位の複屈折像シミュレーション技術を確立し、実験像とシミュレーション像の比較を行うことにより、転位のバーガースベクトルや転位の傾斜方向を決定できることを確認した。また、観察を行う研究者が容易にシミュレーションの比較を実施できるよう、GUIを有する偏光顕微鏡像シミュレーションソフトのプロトタイプを作製した。深層学習による自動識別アルゴリズムを検討し、畳み込みニューラルネットワークを用いたアルゴリズムが比較的良い精度を実現することを確認した。今後は、作製したGUI シミュレーションソフトを用いて、実験像とシミュレーションのより詳細な比較を行い、全ての転位のバーガースベクトル、傾斜方向・角度を決定する方法論を構築し、偏光顕微鏡像と深層学習による欠陥自動識別システムの構築を目指す。

〔発表論文〕

投稿論文準備中

【助成 35 -16】

有機薄膜上への半導体性カーボンナノチューブ製膜法の開発と フレキシブルトランジスタへの展開

研究者　名古屋大学物質科学国際研究センター　講師　　大町　遼

〔研究の概要〕

熱架橋性の部分カルバメート化ポリアリルアミンを利用することで、従来困難であった有機絶縁膜上へ直接的なカーボンナノチューブ薄膜の作製に成功した。架橋性構造を持つ高分子を利用することで、耐溶剤性に優れた薄膜を調整することが可能である。この特性を生かして溶剤洗浄したクリーンなカーボンナノチューブ薄膜の作製が可能になり、ララマン分光測定によるドーピング効果を明らかにした。また、半導体性のカーボンナノチューブが優先的に薄膜を形成することを見出しており、従来にはない分離過程不要なカーボンナノチューブフレキシブルトランジスタへと繋がると考えられる。

〔研究経過および成果〕

カーボンナノチューブ（CNT）は平面のグラフェンシートを丸めて円筒（チューブ）状にした構造を有している。その丸め方により金属型もしくは半導体型の特性を示すものの、通常の製造法ではランダムに合成され金属型と半導体型の混合物としてしか得ることができない。薄膜トランジスタ（TFT）の材料として応用する上では、この半導体型 CNT を高い純度で取り出す必要が存在する。この問題を解決する上で、申請者らは半導体型 CNT を大量に分離する手法を確立しており、実際に TFT として高い性能で動作することを実証している。ここでは CNT 薄膜をシリコン基板上で製膜することで TFT を作製したが、CNT の長所の一つである機械的強度と構造柔軟性を活かす上では、フレキシブル基板、すなわち有機高分子膜上へ如何に均質にCNT薄膜を形成するかが鍵である。本研究では、有機高分子薄膜上への半導体性カーボンナノチューブ製膜法の開発と、フレキシブルトランジスタへの展開を目指した。

研究当初はシランカップリング剤などを利用した有機高分子膜への直接官能基化を試みていたものの、効率的な官能基導入を進行させることができなかった。そのため、CNT 薄膜の密度が著しく低くなってしまい、ネットワークが形成できず、TFT として動作させるには至らなかった。

そこで共有結合性の官能基を導入する戦略に変えて、熱架橋高分子を利用した CNT 薄膜を試みた。具

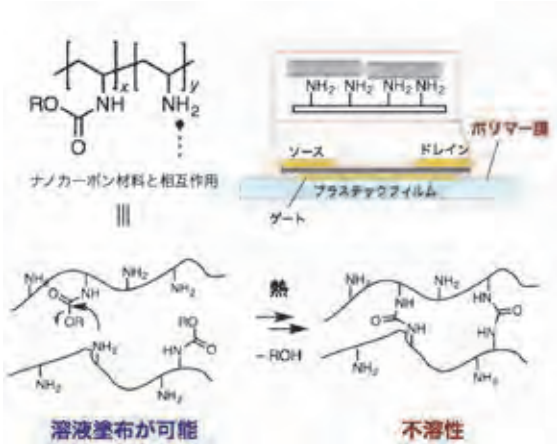


図 1. 部分カルバメート化ポリアリルアミンの構造と架橋反応、TFT 構造の模式図

体的には絶縁層として利用する有機高分子膜の表面に、CNT と相互作用する官能基を有する熱架橋高分子を塗布する手法である。加熱処理により架橋構造を取ることから有機高分子膜への接着性が高くなるだけでなく、耐溶剤性も見込める。

熱架橋高分子として、部分的にカルバメート化されたポリアリルアミンを用いた(図 1)。カルバメート基のカルボニル炭素と別の主鎖を持つアミノ基が反応し、ウレア構造を形成することで架橋構造を形成し不溶性のポリマーへと変換される。これにより薄膜作製は溶液プロセスで、かつ耐溶剤性の高い絶縁膜の形成が期待できる。架橋構造形成の温度はアルコキシ(OR)基によって調整が可能であり、対応する酸無水物によって導入することが可能である。また、カルバメート基の修飾量によって架橋度合いも変化し、ポリマー膜の安定性や硬度も制御できる。

実際に有機絶縁膜である xdi-dcs 上に熱架橋ポリアリルアミン層を形成して作製した CNT 薄膜の原子間力顕微鏡を図 2 に示す。基板上に均一かつ高密度に CNT が存在していることが確認できる。xdi-dcs 以外にもパリレンのような一般的な有機絶縁膜上に真成膜可能である。耐溶剤性にも優れており、アセトンや 2-プロパノールのような有機溶剤で洗浄しても、CNT 薄膜は状態を維持できる。また、興味深いことに未分離の CNT を用いても半導体性 CNT が優先的に薄膜を形成することを確認しており、あらかじめ分離過程のいらない CNT-TFT が作成できる可能性を秘めており、現在さらなる調査を進めている。

また、本手法は有機絶縁膜だけでなく、酸化物上でも機能することを確認している。酸化シリコン上に熱架橋ポリアリルアミン層を形成して作製した CNT 薄膜も優れた耐溶剤性を示すことから、水や有機溶媒で

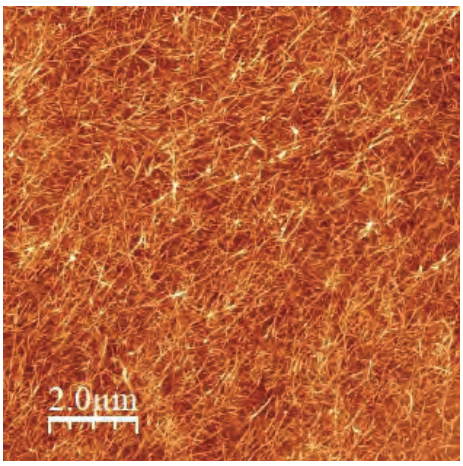


図 2. 有機絶縁膜 xdi-dcs 上に熱架橋ポリアリルアミン層を形成して作製した CNT 薄膜の原子間力顕微鏡

の洗浄後に様々測定が可能であり、実際に CNT 薄膜状態でのラマン分光測定によるドーピング効果を明らかにすることに成功している(発表論文1)。

今回の助成研究において、熱架橋ポリアリルアミンを用いることで耐溶剤性に優れた CNT 薄膜を有機絶縁膜上に作製することに成功した。現在、実際に TFT デバイスの作製を行っており、その特性を学会等で報告する予定である。

〔発表論文〕

1. **Synthesis of Long-chain Polythiophene inside Carbon Nanotubes**
Yasuhiro Kinno, Haruka Omachi, Yusuke Nakanishi, Hisanori Shinohara, *Chem. Lett.* **47**, 1022 (2018)

【助成 35 -17】

フォノンエンジニアリングへの応用を目指した移動型非線形局在振動の基礎的研究

研究者　京都大学国際高等教育院　特定講師　　木村 真之

〔研究の概要〕

近年、ナノテクノロジー分野において、フォノン(格子振動)による熱制御、すなわちフォノンエンジニアリングが盛んに研究されている。物質を構成する原子・分子間の相互作用は基本的に距離に対して非線形であるため、非線形性を考慮した解析が必要となる。非線形性を持つ様な格子系には、エネルギーが局在し、粒子の様に移動する現象が知られており、移動型非線形局在振動と呼ばれている。本研究では、この現象のフォノンエンジニアリング分野への応用を目的とし、その生成法に関する検討を行い、従来の遅い移動型局在振動に加えて速い移動速度を持つものの生成法を提案した。また、提案した生成法を応用して実際の物質をモデル化した格子系における移動型局在振動の探索を行い、様々な速度を持つ解の発見に成功した。

〔研究経過および成果〕

近年、ナノテクノロジー分野でフォノンエンジニアリングが盛んに研究されており、格子振動の制御を熱流制御へつなげる動きが盛んになっている。物質を構成する原子・分子の運動は、古典的には非線形な常微分方程式（非線形格子）で記述される。1988 年に、ある非線形格子においてエネルギーが空間的に局在した振動解の存在が理論的に示された。今日では、非線形局在振動（Intrinsic Localized Mode (ILM) または Discrete Breather (DB)）と呼ばれ、現実の物理系や人工的に作られた実験系においても存在が確かめられている。本研究では、非線形局在振動の移動性に着目し、この移動型局在振動をエネルギーのキャリアとした熱流制御の実現を目的として研究を行っている。特に本課題では、非線形格子における移動型局在振動の生成法と、その生成法を利用して性質を詳しく調べることを目的とした。

従来、移動型局在振動を数値的に生成するためには、静止型局在振動をある特定の方向へ摂動して初期値を推定する手法が用いられてきた。しかしながら、摂動が大きくなると、主に非線形性によって推定精度が大きく下がり、移動開始後すぐに崩壊するなど研究に用いることが困難であった。そこで本研究では、ガウス型の波束関数を用いて速い移動型局在振動の生成について検討を行った。

波束関数のパラメータは包絡線関数の分散、波数、中心振幅、周波数、速度などがある。図 1 に、ある系において波束を用いて移動型局在振動の初期値を推定した結果を示す。横軸が時刻で縦軸が粒子番号、色の明るさがエネルギーレベルに対応する。図 1 左では推定がうまくいっており、一定の速度で移動する解が生成されている。一方、図 1 右では初期時刻から速度の遅い放射成分が存在しており、時刻 140 近傍で移動型局在振動と相互作用している。これは、

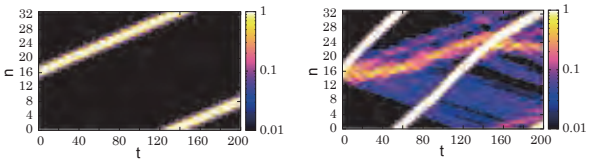


図 1 包絡線によって生成された移動型局在振動のエネルギー分布(横軸:時刻、縦軸:空間)

波束関数のパラメータ設定が不適切であるために起こる現象である。本研究では速度と分散をパラメータとして移動性を評価し、どのようなパラメータ選定が有効であるかを検証し、明らかにした[1]。

静止型/移動型非線形局在振動の寿命は、応用上重要な検討課題であり、媒質となる非線形格子の性質に大きく依存することが予想される。静止型局在振動については、数値的厳密解に対して疑似乱数を用いた微小外乱を用いて寿命を評価した。結果の一例を図2に示す。外乱が大きいほど寿命が短くなっていることが分かる。また、媒質の性質(パラメータ)が異なるものを複数検討したが、図の通り、どのパラメータでもほぼ同様の傾向が得られ、媒質の性質に対する依存性は弱いことが示唆された。本結果は、国内学会(SCI'18、京都市)にて発表した。

移動型局在振動の寿命については、前述のガウス波束を用いた生成法に加え、非線形格子の端点を大振幅・高周波で強制加振する手法(非線形超伝播: nonlinear supratransmission) を用いて検討した。その結果、移動型局在振動の寿命については、媒質の性質に大きく依存する「移動しやすさ」が強く影響することが明らかとなった[2]。

本研究では、上記手法に加えて様々な手法を用いて移動型局在振動の初期値推定を行い、これまでに研究が困難であった移動型局在振動の研究の端緒

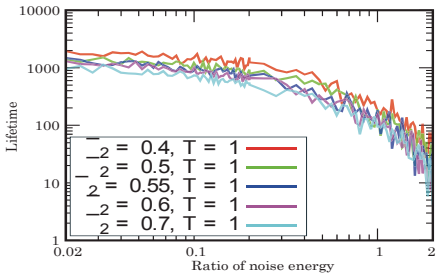


図2 微小外乱に対する寿命の変化。媒質の性質を変えながら計算。横軸: 外乱の大きさ、縦軸: 寿命

を切り開いた。その一例として、白雲母(Muscovite)のカリウムイオン層の振動モデルにおける、移動型局在振動の研究について簡潔に述べる。この研究は、セビリア大学(スペイン)および大阪大学との共同研究で有り、京都大学では数値計算における解の探索、安定性解析などを担当した。結果として、本研究での成果を用いて移動型局在振動の解を多数得ることに成功し、なかでも完全に局在した移動型局在振動を世界に先駆けて発見した[3]。

以上の通り、本研究では、移動型局在振動の解の推定手法について詳しく検討し、その結果を用いて数値的厳密解の探索や寿命の評価を行った。さらに、実際の物理系に基づくモデルにおける移動型局在振動の研究へ適用し、大きな成果を得るに至った。

〔発表論文〕

1. M. Kimura, "Initial Value Estimation for Moving Intrinsic Localized Modes in Nonlinear Coupled Oscillators," in Proceedings of the 2017 International Symposium on Nonlinear Theory and Its Applications (NOLTA2017), Cancun, Mexico, 2017, p. 461.
2. S. Tanaka, M. Kimura, S. Doi, "A Numerical Study on Generating Condition of a Train of Moving ILMs by Exciting an Edge of Stretched FPU Chain with an Impurity," in Proceedings of the 2018 International Symposium on Nonlinear Theory and Its Applications (NOLTA2018), Tarragona, Spain, 2018, pp. 579–582.
3. J.F.R. Archilla, Y. Doi, M. Kimura, "Pterobreathers in a model for a layered crystal with realistic potentials: Exact moving breathers in a moving frame," (submitted).

【助成 35 -18】

圧縮センシングのレーザー走査型顕微鏡法への応用

研究者　大阪大学免疫学フロンティア研究センター　特任助教　PAVILLON Nicolas

〔研究の概要〕

We developed an acquisition approach for laser-scanning microscopy enabling faster acquisition with reduced data (typically 5-10% of the total) while maintaining accurate resolution based on a compressed sensing method. In this project, we extended the reconstruction procedure to full 3D imaging, further increasing the potential gain in acquisition speed, and significantly simplified the reconstruction procedures by showing the usability of theoretical calculations instead of calibration measurements. We first tested a commercial system, and then designed a confocal microscope to further study the relation between raw data and reconstruction quality. We could show that our approach also significantly improves the signal-to-noise ratio of the original signal.

〔研究経過および成果〕

The aim of this research is to develop applications for laser-scanning microscopy and imaging based on compressed sensing (CS) algorithms previously reported [1]. This approach allows to reduce the image sampling to perform faster acquisition, while maintaining the original image resolution.

In the first part of the project, we extended the application of the reconstruction algorithm to three-dimensional (3D) imaging, where the faster acquisition rate can be extended to all dimensions, yielding further gain in recording speed. This is illustrated in Fig. 1, where a fixed fibroblast cell, whose actin filaments have been stained with a fluorescent dye, was measured with a commercial microscope at full standard resolution (1024x1024x18) and reconstructed from another reduced acquisition of one half in all dimensions (512x512x9), giving 12.5% of the standard data rate. As shown in Fig. 1, the recon-

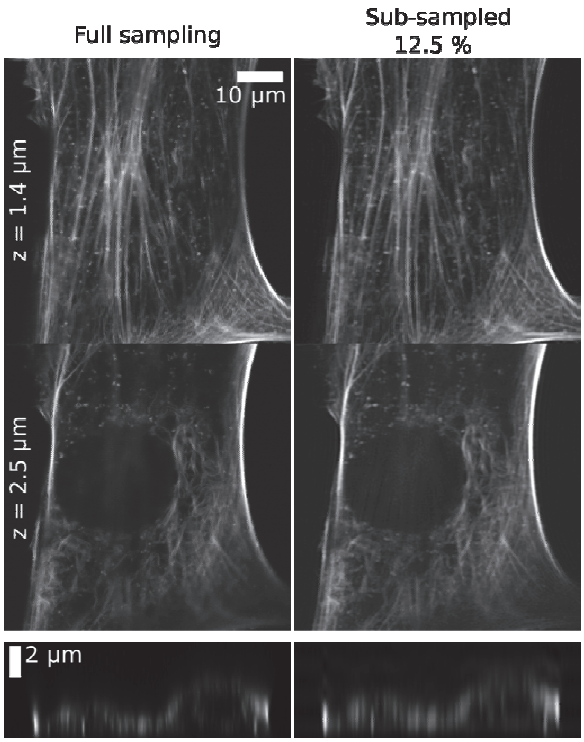


Figure 1: Reconstruction of the image of a fibroblast cell with its actin filaments stained, with both standard (full) and our approach (sub-sampled). Two xy planes are shown (z=1.4 and 2.5 µm), as well as a xz section.

struction provides comparable resolution, where all fine features of the cell can be recovered.

One practical limitation of our approach is that it requires a measurement of the point-spread function (PSF) of the microscope, which can be challenging to accurately measure in 3D due to mechanical imprecisions and loss of efficiency of the fluorescent dyes during long acquisitions. We demonstrated that it is possible to use purely theoretical PSFs for reconstruction, which greatly facilitates the calibration steps. This is also illustrated in Fig. 1, where the reconstruction was performed with a purely theoretical PSF of the 60x microscope objective, calculated with standard vectorial electro-magnetic models.

We also refined and improved the algorithm performance in order to improve accuracy, typically enabling reconstruction with data rates down to 3-4% in case of full 3D sub-sampling.

In the second part of the project, we designed a confocal microscope with laboratory components to have full control of the acquisition parameters to study in more details the relation between the experimental parameters, raw data, and the reconstruction algorithm.

In particular, commercial systems usually employ standard signal processing techniques to improve the image quality delivered to the user. Images obtained from laser-scanning systems are for example classically the result of an averaging procedure, where multiple lines are recorded with high-speed scanning galvano-mirrors, allowing to improve the signal-to-noise ratio (SNR) through averaging. We employed our laboratory system to compare the quality improvement obtained through line-averaging and the SNR improvement that occurs through regularization during the reconstruction process of CS. We could show that an SNR improvement of 10-20% can be achieved in the case of a sub-sampling of 25%, which corresponds approximately to the averaging improvement of 3 to 4 frames. This demonstrates that the CS procedure can further speed up the acquisition process, by reducing the data but also by reducing the required amount of frames for an identical SNR compared to standard acquisition procedures.

〔参照〕

1. N. Pavillon and N. I. Smith, “Compressed sensing laser scanning microscopy”, *Opt. Express* **24**(26), pp. 30038-30052, (2016).

〔発表論文〕

1. N. Pavillon and N. I. Smith, “Compressed sensing laser-scanned Raman imaging”, in *International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS)*, p. PS2-01-71, South Korea (2018).
2. N. Pavillon and N. I. Smith, “Compressed sensing laser-scanning microscopy”, in *Focus on Microscopy*, ser. *Detection modalities, Camera, Focal Modulation*, p. SU-AF-PAR-B (2018).

【助成 35 -19】

グラフェン触媒を搭載した化学工具による次世代半導体表面の創成に関する研究

研究者　大阪大学　大学院　工学研究科　精密科学・応用物理学専攻　准教授　　有馬　健太

〔研究の概要〕

シリコン(Si)を基板とした電子デバイスの性能向上が限界に達しつつある今日、従来とは異なる材料を導入する試みが世界レベルで進んでいる。ゲルマニウム(Ge)は、Si に代わる次世代半導体デバイスの基板である。半導体デバイスの性能は、半導体表面のナノレベル領域での微細な粗さによって決まる。しかし今日、Si ウエハ表面を凌ぐ平坦性が実現できる Ge 表面の研磨法は皆無である。応募者は、炭素(C)原子から成るカーボン系ナノ材料(グラフェン)がGe表面と接触すると、水中でGe表面が選択的にエッチングされる現象を見出した。そして、金属元素を含まない触媒工具(以下、“化学工具”と呼ぶ)を開発し、これを用いた新しい研磨法の具現化を目指している。本研究では、グラフェンシートの原子構造を計測評価すると共に、提案しているグラフェン・アシストエッチングの基礎特性を調査した。

〔研究経過および成果〕

1. 還元グラフェンシートの合成

本研究では、化学工具のパーツとなるグラフェン触媒として、市販の酸化グラフェンインクを化学還元して形成する、還元グラフェンシートを用いた。形成手順としては、酸化グラフェン溶液を有機溶媒であるDMF(N,N-dimethylformamide)と混合し、強還元剤であるヒドラジン(N_2H_4)を加えた。その後、この混合溶液を 80℃で 12 時間加熱することにより、溶液中で分散性の高い、還元グラフェンフレーク(Hydrazine-Reduced GrapheneOxide)を得た。

2. 還元グラフェンシートの原子レベル構造観察

1. で作製した還元グラフェンシートを高配向性グラファイトの基板上にスピンコートにより散布・形成した。これを超高真空チャンバーに導入し、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)観察することにより、堆積した還元グラフェンシートの構造を原子レベルで観察することを試みた。得られた結果を図 1 に示す。図から分かるように、還元グラフェンシートには、複数種の輝点配列が存在することが分かった。具体的には、六角形配列((a)図)、菱形配列((b)図)、長方形配列((c)図)、ランダム配列((d)図)である。

これらの輝点配列が表す原子構造については、

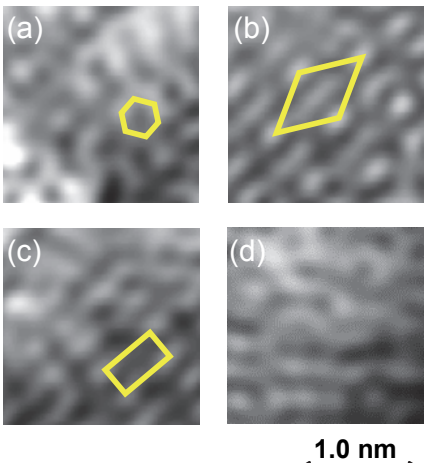


図 1. ヒドラジンにより化学還元したグラフェンシートの高分解能 STM 観察結果。

現在、解析を進めている最中である。

3. 還元グラフェンシートによる半導体表面の加工特性の評価

次に、Ge 表面上に還元グラフェンシートを堆積し、酸素ガスが溶存した水中に浸漬した。そして、水中への浸漬前後での Ge 表面の構造変化を原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)によりその場観察した。その結果を図 2 に示す。これにより、還元グラフェンシートの直下全域で、選択的に Ge 表面のエッチングが進行していることが明らかとなった。

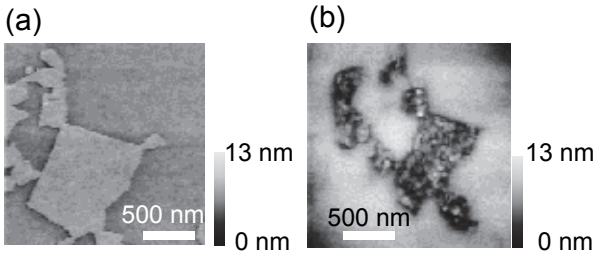


図 2. 還元グラフェンシートによる水中での Ge 表面の選択エッチングのその場観察結果。(a) 水中への浸漬直後、(b) 水中に浸漬後

図 2 で得られた結果を基に、選択エッチングの反応素過程を考察した。そして、(1)水中の溶存酸素ガスが酸化剤となり、グラフェンシート直下の Ge 表面を選択的に酸化すること、(2)この際、シート内に存在する微小な空孔や外周部エッジが、酸素分子の吸着サイトとなり、反応が進行すること 等を見出した。

〔発表論文〕

1. T. Hirano, K. Nakade, S. Li, K. Kawai and K. Arima, “Chemical etching of a semiconductor surface assisted by single sheets of reduced graphene oxide”, Carbon, vol. 127, pp. 681-687 (2018).
2. S. Li, K. Nakade, T. Hirano, K. Kawai and Kenta Arima, “Investigation of reaction sequence occurring in graphene-assisted chemical etching of Ge surfaces in water”, Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 87, pp. 32-36 (2018).
3. 平野智暉, 中田裕己, 山下裕登, 李韶賢, 川合健太郎, 山村和也, 有馬健太、“Ge 表面におけるグラフェン・アシストエッチングの基礎研究 ～エッチング速度の温度依存性と活性化エネルギーの評価～”、2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-135-10.
【発表者(平野)が講演奨励賞を受賞】
4. S. Li, T. Hirano, K. Kawai, K. Yamamura and K. Arima, “Atomic-scale Observations of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Dispersed on HOPG Substrates”, Abstract Book & Schedule of PCSI-46 (46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces), p. 69 (2019).
【発表者(S. Li)が Young Scientist Award を受賞】
5. T. Hirano, Y. Nakata, H. Yamashita, S. Li, K. Kawai, K. Yamamura and K. Arima, “Fundamental Properties for Enhanced Etching of Ge Surfaces in Water Assisted by Single Sheets of Reduced Graphene Oxide”, Abstract Book & Schedule of PCSI-46 (46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces), p. 88 (2019).
【発表者(T. Hirano)が Young Scientist Award を受賞】

【助成 35 -20】

メンブレン型応力センサーを用いた超微量溶液試料テラヘルツ電子スピン共鳴分光法の開発

研究者　神戸大学大学院理学研究科　准教授　　大道　英二

〔研究の概要〕

テラヘルツ電子スピン共鳴(ESR)法は物質の電子状態や局所構造を高いエネルギー分解能で調べることができる優れた分光法の一つである。一般にテラヘルツ ESR では高感度の測定を行うことが難しい。そのため、スピン濃度の低い溶液試料を微量体積で測定することが可能な測定方法はこれまでに存在しなかった。

本研究では、メンブレン型センサーに着目し、超微量溶液試料のテラヘルツ ESR 測定を可能にする新しい測定法の開発を行う。この方法では従来の方法とは異なり、メンブレン上においた試料の ESR 吸収に伴う試料の磁化変化をメンブレンに働く力の変化として検出する。この方法を用いて超微量ヘムタンパク質溶液のテラヘルツ ESR 測定を可能にする。

〔研究経過および成果〕

本研究では、微量溶液試料の高感度 ESR 測定を可能にするためメンブレン型センサーに着目した。従来のカンチレバーを用いた測定ではカンチレバー先端に微量の溶液試料を載せることが容易ではなく、これまで力検出 ESR による溶液試料への報告例はなかった。一方、平面状の形をしたメンブレンではメンブレン中央に溶液試料を載せることが可能であるため、溶液試料への適用が可能になると考えた。

そこで、まず、すでに磁気トルク測定での実績があるメンブレン型応力センサー(図1)によるテラヘルツ ESR 測定を行った。この方法では磁場勾配中におかれたメンブレン上の試料の磁化変化をメンブレンの根本に設置された応力センサーの抵抗変化に変換する。この方法を固体試料に対して適用した結果、図 1 に示すように明瞭な ESR 信号の検出に成功した。しかし、この方法を溶液試料に適用すると、メンブレン上で微量の溶液は極めて短時間のうちに蒸発してしまい、溶液状態を保持できないことが分かった。

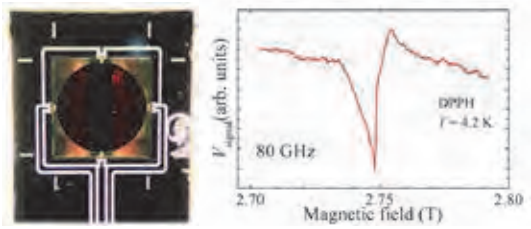


図 1:（左）メンブレン型応力センサーの写真。（右）粉末 DPPH 試料に対して検出された、80 GHz における ESR 信号

そこで、本研究ではこれに代わる方法として SiN_x 製ナノメンブレンに着目し、勾配磁石と試料の配置を逆転した magnet-on-membrane 配置を採用した。すなわち、ナノメンブレン上に微小な勾配磁石を設置し、その上方に溶液を入れた溶液セルを配置した(図 2)。このようにすることで微量な溶液試料の蒸発を防ぐことに成功した。ナノメンブレンが力を受けて変形した変位はメンブレン下方に設置した、ファイバー光学式

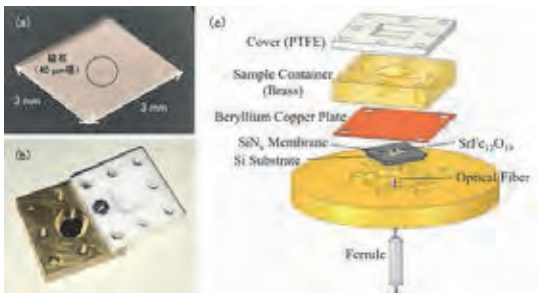


図 2: (a)　SiN_x 製ナノメンブレンとその上に置かれた勾配磁石。(b)テフロン製のキャップを備えた溶液セル。(c) 測定系の全体図。メンブレン上方に溶液セルが設置される。メンブレン下方には変位計測用の光ファイバーが設置されている。

Fabry-Perot 干渉計により検出する。この技術は我々のグループで長年改良を重ねてきたものであり、室温でのリアルタイム変位検出感度としては 1 pm 以下の感度を実現している。

その結果、図 3 に示すようにヘムタンパク質のモデル錯体であるヘミンならびに典型的なヘムタンパク質であるミオグロビンの溶液試料において高周波領域における ESR 信号の取得に成功した。測定に用いた溶液試料の濃度と体積はそれぞれ、50 mM、5 μL と 8.8 mM、10 μL であった。いずれの試料においても Fe^{3+}に特徴的なブロードで非対称の ESR スペクトルが観測された。また、この信号波形はシミュレーションの結果ともよい一致を示した。さらに、この方法では多周波数での測定が可能であり、テラヘルツ領域での ESR 分光を行える点が他の測定手法にはない大きな特徴である。このように、本研究ではメンブレンセンサーを用いることで金属タンパク質などの微量溶液試料テラヘルツ ESR 測定法の開発に成功した。

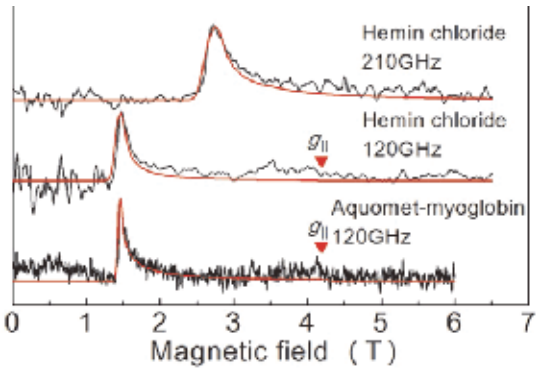


図 3: SiN_x メンブレンを用いて測定されたヘミン溶液とミオグロビン溶液の高周波領域における ESR 信号。

〔発表論文〕

1. “Force- and torque-detection of high-frequency electron spin resonance using a membrane-type surface-stress sensor”, Hideyuki Takahashi, Kento Ishimura, Tsubasa Okamoto, Eiji Ohmichi, and Hitoshi Ohta, *Review of Scientific Instruments* **89** (2018) 036108/1-3.
2. “Force-detected high-frequency electron spin resonance spectroscopy using magnet-mounted nanomembrane: robust detection of thermal magnetization modulation”, Hideyuki Takahashi, Tsubasa Okamoto, Kento Ishimura, Shigeo Hara, Eiji Ohmichi, Hitoshi Ohta, *Review of Scientific Instruments* **89** (2018) 083905/1-8
3. “Force-detection of high-frequency electron paramagnetic resonance spectroscopy of microliter solution sample”, Tsubasa Okamoto, Hideyuki Takahashi, Eiji Ohmichi, Haruto Ishikawa, Yasuhisa Mizutani, and Hitoshi Ohta, *Applied Physics Letters* **113** (2018) 223702/1-4.

【助成 35 -21】

強誘電的性質を有する分子素子の開発と応用

広島大学大学院理学研究科　准教授　西原禎文

〔研究の概要〕

1993年に D. Gatteschi らによって単一分子であたかも強磁性体のような履歴現象を示す「単分子磁石」が発見された。この単分子磁石は一軸性の磁気異方性をもった多核金属クラスター錯体から構成されており，逆方向のスピン状態間にエネルギー障壁が存在する。これにより、エネルギー障壁よりも十分に低い温度（ブロッキング温度）以下では磁化の反転に磁場が必要となる為，磁気ヒステリシスが出現する。この単分子磁石が発表されて以降，新たな単分子磁石の探査や物性，応用に向けて，理論・実験の両面から研究が進められた。しかし，これを誘電体に適応させた単一分子で強誘電体的な性質を示す「単分子強誘電体」に関しては未だ報告されておらず，設計指針も示されていない状況にある。そこで，本研究では単分子磁石のエネルギー構造をベースに，究極の強誘電体である「単分子強誘電体」の開発を目指した。

〔研究経過および成果〕

本研究で用いた Preyssler 型ポリオキソメタレートは，1970 年に Preyssler によって発見されたドーナツ状のポリオキソメタレートであり，$[M^{n+}\subset P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$の構造式で表される。この分子は内部に筒状の空洞をもち，その中に1つの金属イオン（M^{n+}）を格納できる。内包された金属イオン（M^{n+}）は，空洞の中心からずれた2箇所の安定サイトのどちらか一方に存在しており，POM 分子は金属イオン（M^{n+}）の停止サイトに依存した分極を有している。この金属イオン（M^{n+}）が他方のサイトに移動することで分子分極の反転が期待できる。さらにこのイオン移動にエネルギー障壁（U_E）が存在するとき，障壁よりも十分低い温度領域ではイオンが凍結するため，分子分極を固定することができる。一方，分子分極が固定される温度で電場を印加すると，イオン移動を強制的に誘起することが可能となるため，単一分子での分極反転を実現できると考えた。そこで，我々はテルビウムイオン（Tb^{3+}）を内包した

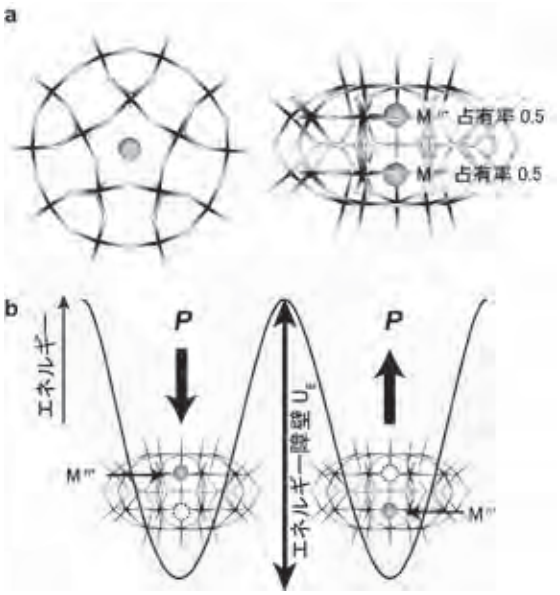


図 1. (a) Preyssler 型ポリオキソメタレート（POM）分子の構造。分子内部に 1 つの M^{n+} イオンを含んでおり，その安定サイトが 2 カ所ある様子。(b) M^{n+}イオンが停止するサイトによって分子分極が反転する様子。分極反転エネルギーよりも十分に低い温度領域では，分子分極が凍結する。

Preyssler 型ポリオキソメタレート，$K_{12}[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}O_{110}]\cdot nH_2O$ を合成し，以下の実験を行った。

$[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}]$の単結晶は，これまでに報告されている合成法に従って作製した。得られた結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行ったところ，$[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}]$は 100 K 以上で空間群 *Pnma* に属していることが明らかになった。

$[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}]$のペレット試料を用い，誘電率の温度・周波数依存性を測定した。誘電率測定の結果，100－400 K の範囲で強誘電転移は観測されなかった。一方で $[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}]$の誘電損失（ten δ）の温度・周波数依存曲線では，高温領域と低温領域にそれぞれピークが出現した。さらに，高温・低温領域で観測されたいずれのピークにおいても，周波数の低下に伴ってピーク温度が低温側にシフトする，典型的な熱活性型の挙動を示した。そこで，各周波数とピーク温度からアレニウスプロットを作成した。その結果，高温領域の周波数分散から見積もられたエネルギー障壁は 0.96 eV，ブロッキング温度（テルビウムイオンが停止する温度，ここでは周波数 f = 0.1 Hz とした）は 286 K と見積もられた。一方，低温領域の周波数分散から見積もられたエネルギー障壁とブロッキング温度はそれぞれ 0.48 eV，163 K であった。

次に，0.100 Hz の電場挿印速度を用いて P－E 測定を行ったところ，290 K において明確な分極ヒステリシスが観測された。温度を 290 K に固定して印加電場の依存性を測定したところ，$\pm$4.0 kV・cm^{-1} の印加電場で分極が概ね飽和し，そのときの自発分極は約 6 μC・cm^{-2} であった。

以上の結果より，$[Tb^{3+} \subset P_5W_{30}]$は単分子で強誘電的な振る舞いを示す単分子誘電体（Single-Molecule Electret，SME）であると結論付けた。

〔発表論文〕

1. “Magnetic Switching by Desorption/Adsorption of Organic Solvent Molecule from/on $[Ni(dmit)_2]^-$ Salt”, K. Ichihashi, T. Nishimura, D. Konno, K. Inoue, T. Nakaya, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Nishihara, ***Chem. Lett.***, 48 (4), 329-332 (2019).
2. “Selective Ion Exchange in Supramolecular Channels in the Crystalline State”, K. Ichihashi, D. Konno, K. Y. Maryunina, K. Inoue, K. Toyoda, S. Kawaguchi, Y. Kubota, Y. Tatewaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Nishihara, ***Angew. Chem. Int. Ed.***, 58 (13), 4169-4172 (2019).
   Front Cover
3. “Optimizing Lithium Ion Conduction through Crown Ether-Based Cylindrical Channels in $[Ni(dmit)_2]^-$ Salts”, K. Ichihashi, D. Konno, T. Date, T. Nishimura, K. Y. Maryunina, K. Inoue, T. Nakaya, K. Toyoda, Y. Tatewaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Nishihara, ***Chem. Mater.***, 30(20), 7130-7137 (2018).
4. “Giant Hysteretic Single-Molecule Electric Polarization Switching Above Room Temperature”, C. Kato, R. Machida, R. Maruyama, R. Tsunashima, X. -M. Ren, M. Kurmoo, K. Inoue, S. Nishihara, ***Angew. Chem. Int. Ed.***, 57(41), 13429-13432 (2018).
   Inside Back Cover
   Hot Paper

【助成 35 -22】

感光性複合材料を用いた集積型分子輸送システムの開発

研究者　山口大学大学院創成科学研究科　助教　　中原　佐

〔研究の概要〕

本研究では、感光性材料に銅粒子を混合させた複合材料を調製し、その加工特性と機能性の評価を行うとともに、生体試料を用いたマイクロデバイスの開発を行った。銅粒子の重量比が 70 wt%となる複合材料の加工特性を評価した結果、パターニング可能な最小線幅は約 25 μm であった。また、複合材料の機能性である光熱効果による温度変化を評価した結果、最大約 17°C の温度上昇が得られることを明らかにした。生体試料である微小管およびキネシンを用いて、製作したデバイス上で微小管運動の観察と同時に移動速度の制御を試みた。その結果、デバイス上における微小管運動を観察するとともに、照射する光の強さによって微小管の移動速度が変化する様子を観察した。今後は、微小管の運動方向制御機構および分子結合系を導入し、分子輸送システムとしての有用性の実証する計画である。

〔研究経過および成果〕

本研究では、感光性材料の SU-8（MicroChem 製）と機能性材料の銅粒子（高純度化学研究所製）を混合し、微細加工および光熱効果による温度制御が可能な新規複合材料を調製した。SU-8 は微細構造を製作するために広く用いられる材料であり、所望のパターンを有するフォトマスクを通して紫外光を照射することによって数 μm の微細構造を転写・形成できる。また、銅粒子は緑色光に対して大きな吸光特性を有しており、細胞やタンパク質の観察に広く用いられる励起光を照射することによって、光熱効果を生じさせることが可能であると考えられる。

マイクロデバイスの製作へ応用するためには、感光性複合材料の加工特性および光熱効果の機能性をそれぞれ評価し、目的に応じた粒子の混合割合を導出する必要がある。本研究では、複合材料の加工特性を評価するために、露光膜厚の変化とパターニング精度を評価した。パターニング精度については、所定寸法の Line & Space パターンを有するフォトマスクを用いて複合材料のパターンを製作し、製作したパターンとマスクパターンの寸法値を測定・比較することで評価した。また、光熱効果による温度変化を評価するために、微小な温度センサをガラス基板上に製作し、温度センサの測定部周辺に複合材料をパターニングした後、光照射に対する温度変化を測定した。

観察に用いる生体試料には、細胞骨格の微小管とモータタンパク質のキネシンを使用した。微小管は直径約 25 nm、長さ数 μm の環状構造を有する細胞骨格であり、キネシンは大きさ約 80 nm のタンパク質である。ナノスケールの物体を操作するためのツールとして研究が進められており、生体外で運動系を再構築し、応用する研究が行われている。本研究では微細加工によって製作したマイクロ流路構造によって微小管の不規則な運動方向を物理的に制御すると同時に、光熱効果による温度制御によって微小管の運動速度を制御する技術の確立を目指した。

複合材料の加工特性である露光膜厚の評価結果を図 1 に示し、パターニング精度の評価結果を図 2 に示す。露光膜厚は複合材料に混合させる銅粒子の割合の増加に伴い、減少する傾向がみられた。この要因は、複合材料に混合させた銅粒子が露光時の紫外光の進行を阻害したことが考えられる。銅の重量比が 70 wt%の複合材料では、紫外光によって露光される膜厚は約 15 μm であった。複合材料のパターニング精度を評価した結果、露光部(space 部)の線幅が未露光部(Line 部)よりも大きくなり、20 μm 以下のパターンでは Line 部に銅粒子の残留物が確認された。そのため、銅粒子の重量比が 70 wt%の複合材料でパターニング可能な最小線幅は約 25 μm であることがわかった。上記の結果から、複合材料を用いたマイクロデバイスの製作へ向けて基礎的な知見が得られたと考えられる。

複合材料の光熱効果を評価するために製作したデバイスの観察写真を図 3 に示す。製作したデバイスは、幅 20 μm の配線パターンで形成される温度センサを有しており、測定部の周辺には複合材料のパターンが形成されている。緑色光の照射に対する温度変化を計測した結果、図 4 に示すように、対物レンズの倍率が 20 倍のときに最大約 17°C の温度上昇が得られた。

生体試料である微小管およびキネシンと、複合材料をパターニングした基板を用いて、微小管運動の観察と同時に運動系の制御を試みた。その結果、デバイス上における微小管運動を観察するとともに、照射する光の強さによって微小管の移動速度が変化する様子を観察した(図 5)。今後は、微小管の運動方向制御機構および分子結合系を導入し、分子輸送システムとしての有用性の実証する計画である。

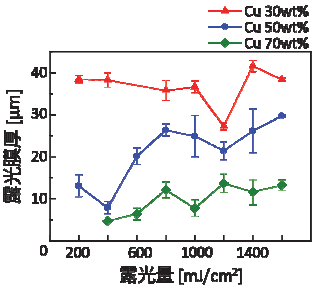


図 1 露光膜厚の測定結果

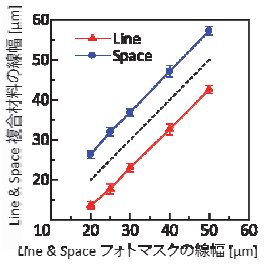


図 2 パターニング精度

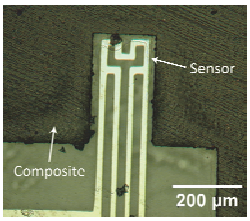


図 3 デバイス観察写真

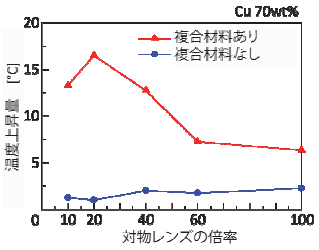


図 4 温度特性の評価結果

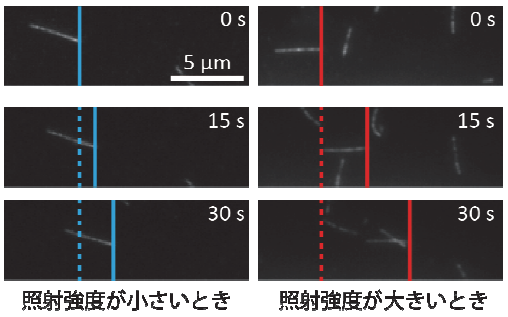


図 5 微小管運動の観察結果

〔発表論文〕

1. 田﨑淳一, 中原佐, 南和幸, 感光性複合材料を用いたマイクロヒータの開発, 日本機械学会中国四国支部第 56 期総会・講演会, 306, 2018.
2. 田﨑淳一, 中原佐, 南和幸, SU-8/Cu 複合材料を用いたマイクロヒータの開発, 日本機械学会 2018 年度年次大会, 査読無, J2240002, 2018.
3. 田﨑淳一, 中原佐, 南和幸, SU-8/Cu 複合材料の光熱効果を利用した温度制御デバイスの開発, 日本機械学会中国四国支部第 57 期総会・講演会, 2019.(発表予定)

【助成 35 -23】

配位環境を高度に制御した新規バナジン酸化合物の探索と蛍光材料への展開

研究者　高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門　助教　　長谷川　拓哉

〔研究の概要〕

本研究は，バナジン酸ユニットの配位環境を高度に制御された新しいバナジン酸塩蛍光体 $LiCa_3MV_3O_{12}$ (M=Zn,Mg)の開発に成功した。粉末 X 線回折結果から，$LiCa_3MV_3O_{12}$ (M=Zn,Mg)は，ガーネット構造を有し，その $[VO_4]^{3-}$の平均結合距離は 0.1693(1) nm (M=Zn)と 0.1688(1) nm (M=Mg)であった。これは，従来のバナジン酸ガーネット蛍光体には見られない極めて短い結合距離である。これらの蛍光体は，紫外光励起下においていずれも 481 nm を最大ピークとする青緑色蛍光を示した。バナジン酸ガーネット蛍光体において，青緑色領域での発光は初めてであり，これは，極めて短い$[VO_4]^{3-}$ユニットに由来する。

〔研究経過および成果〕

$LiCa_3MV_3O_{12}$ (M=Zn,Mg)蛍光体は，固相反応法により合成した。得られた蛍光体材料は粉末 X 線回折による Rietveld 解析により，ガーネット構造を有することが分かった(図 1)。一方，EDS および ICP-OES の結果から，Li:Ca:M:V 原子比はおよそ 1:3:1:3 であることが確認された。つまり，両者の結果から，化学両論比通りに目的物が得られたことが示唆された。また，構造を形成する$[VO_4]^{3-}$ユニットの平均結合距離は，0.1693(1) nm (M=Zn)と 0.1688(1) nm (M=Mg)であった。この$[VO_4]^{3-}$ユニットは，これまで知られたバナジン酸ガーネット蛍光体と比較して最も短い。

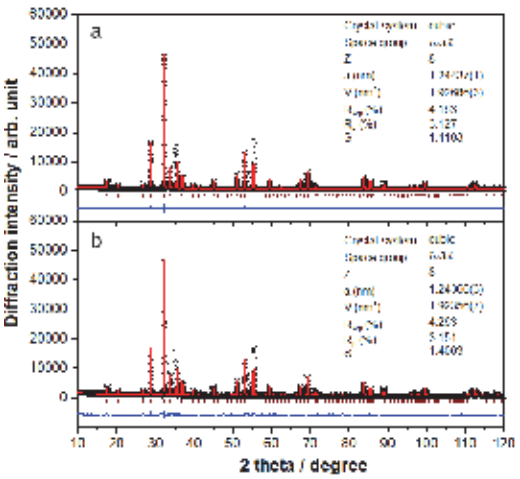


Figure 1 Observed (black cross) and calculated (red line) X-ray powder diffraction data of the $LiCa_3MV_3O_{12}$ (M = Zn and Mg) phosphors prepared in this study and the difference profile (bottom blue line) between them. Bragg reflection peak positions are shown as vertical bars.

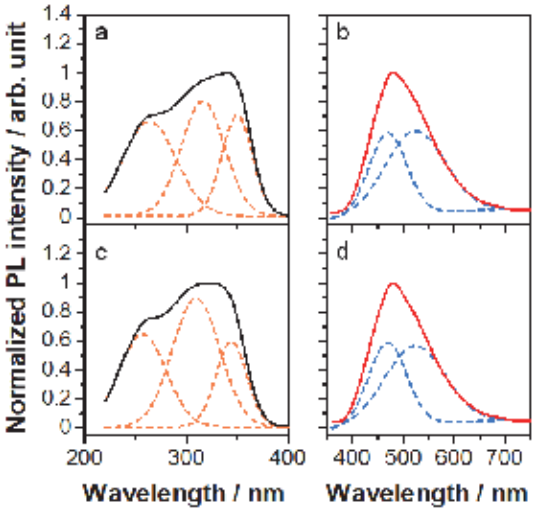


Figure 2 PLE (black solid line; (a) and (c)) and PL spectra (red solid line; (b) and (d)) of the $LiCa_3MV_3O_{12}$ ((a) and (b) M = Zn and (c) and (d) Mg) phosphors synthesized by conventional SSR method.

図 2 に $LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体の励起および発光スペクトルを示す。得られた $LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体の励起および発光スペクトルを示す。得られた蛍光体は，341 nm の紫外線領域に強い励起吸収を示し，紫外光励起によりいずれの蛍光体においても 481 nm を最大ピークとするブロードな青白色発光を示した。得られた発光スペクトルは，ガウス関数により 2 つに波形分離することができ，そのエネルギー差は約 2,100 cm^{-1} であった。そのことから，既報のガーネット型バナジン酸塩蛍光体の蛍光挙動とよく一致する。これらの蛍光メカニズムを解明するために，蛍光寿命測定を行った。図 3 に $LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体の蛍光寿命曲線を示す。いずれの蛍光体も，次式を用いて平均寿命 τ^*を算出した。

$$I(t) = I_0 + A_1 exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

$$\tau^* = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)}$$

ここで，I(*t*)および I_0 はそれぞれ時間 t における蛍光強度と初期蛍光強度，τ_1 および τ_2 は蛍光寿命，A_1 および A_2 は定数である。これらから，$LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体の平均寿命はそれぞれ，6.28 μsec (*M*=Zn)と 12.4 μsec (*M*=Mg)であった。この結果は，従来報告されている$[VO_4]^{3-}$ユニットの V^{5+}-O^{2-}間の電荷移動遷移に由来する蛍光寿命と同等の値である。これらの結果から，$LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体における青緑色発光は，$[VO_4]^{3-}$ユニットの V^{5+}-O^{2-}間の電荷移動遷移に由来することが明らかになった。さらに，$LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体の内部量子効率はそれぞれ，40.1% (*M*=Zn)および 44.0%

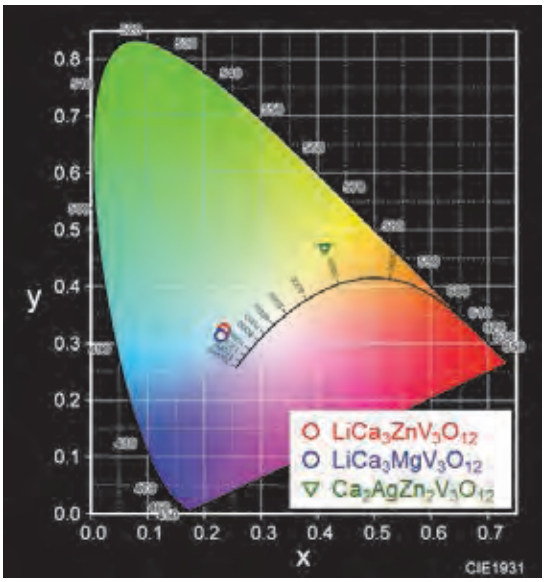


Figure 3 CIE coordinates under 365 nm UV light for the $LiCa_3MV_3O_{12}$ (M = Zn and Mg) phosphors.

(*M*=Mg)であり，従来のバナジン酸ガーネット蛍光体と比較しても極めて高い。

ガーネット構造は，様々な元素で置換ができるほど化学組成の制御が容易であることから，その固溶体形成による$[VO_4]^{3-}$ユニットの配位環境制御が可能となり，結果として，発光の精密な色調制御が可能である。そのため，得られた $LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体の色度座標を測定した。得られた蛍光体の敷戸座標を図 4 に示す。$LiCa_3MV_3O_{12}$ (*M*=Zn,Mg)蛍光体の色度座標はそれぞれ，*M*=Zn では(0.2346,0.3234)，*M*=Mg では(0.2293,0.3135)であった。上述のとおり，従来のバナジン酸ガーネットにおいて青緑色領域の蛍光得られていなかったことから，光の三原色がそろったことで，バナジン酸ガーネット蛍光体の単一母体結晶による純白色発光の実現が期待できる。

○〔発表論文〕

1. T. Hasegawa, Y. Abe, A. Koizumi, T. Ueda, K. Toda and M. Sato, *Inorg. Chem.*, **57**, 857-866 (2018).

【助成 35 -24】

CMG搭載型宇宙ロボットにおけるアーム動作とCMG駆動の協調制御に関する研究

首都大学東京システムデザイン学部　教授　　小島　広久

〔研究の概要〕

衛星本体にコントロールモーメントジャイロ（CMG）を搭載し，アーム動作の反動を CMG で吸収しつつ希望のアーム先端運動を実現する制御則を提案する．制御則を導出する際には一般化ヤコビアンの考え方を拡張し，逆運動学を解くことで宇宙ロボット衛星の運動を制御する．アームと CMG がそれぞれ特異点に入るとアームの運動や姿勢制御に支障が出る．したがってアームと CMG それぞれの特異点を回避するための制御を考える必要がある．本研究では，CMG により宇宙ロボット衛星本体の姿勢変動を抑制，特異点を回避しながら希望のアーム先端運動を実現するアーム･CMG 協調制御則の妥当性を数値シミュレーションにより検証した．

〔研究経過および成果〕

宇宙ロボット衛星は浮遊しているためアームの反動で衛星本体の位置･姿勢が変動する．衛星本体の姿勢を制御しない場合，姿勢が変化し搭載アンテナの向きがずれ通信に支障をきたすなど問題が発生しうるため，衛星本体の姿勢制御を行う必要がある．また，宇宙デブリ捕獲時の角運動量を十分に吸収するには，大きな角運動量を吸収できるコントロールモーメントジャイロ(CMG)を利用することが解決方法と考えられる．ただし，アームおよび CMG には特異点が存在する．そこで本研究では宇宙ロボット衛星本体に CMG を搭載し，アーム動作による角運動量を CMG で吸収しつつ希望のアーム先端運動を実現かつ特異点回避制御を考え，その妥当性を検証する．

本体姿勢無変動特異点回避アーム･CMG 協調制御

宇宙ロボット衛星の位置・姿勢表現にはデュアル・クオタニオンを適用し，宇宙ロボット衛星を多節剛体リンク系として考えた．宇宙ロボットにおける運動量・角運動量，さらに CMG の発生角運動量を合計し，CMG 搭載宇宙ロボット衛星の運動量・角運動量保存則の式を求めることができる．この式を基礎とし，さらに時間微分することにより，アームの関節角加速度，CMG ジンバル角速度とアーム先端の加速度・姿勢角加速度，宇宙ロボット本体姿勢の角加速度の関係式が得られる．その関係式に宇宙ロボット本体の姿勢が変動しない拘束を導入し，宇宙ロボット本体の加速度，CMG ジンバル角速度について解く．その式をアーム先端の加速度･姿勢角加速度を求める式に代入することで，アーム先端の加速度･姿勢角加速度とアームの関節角加速度の関係式を求めることができる．得られた関係式をアーム関節角加速度について解き，その式を CMG ジンバル角速度の式に代入することで最終的に，宇宙ロボット本体の姿勢を変動させずに，アーム先端に目標動作をさせることができるアーム･CMG 協調制御を導出した．なお，CMG 特異点の回避には SR 法を用いた．数値計算結果を図1及び図2に示す．詳しい諸元は紙面の都合上，割愛する．詳細は発表論文1，2を参照されたい．

図1は，CMG ジンバル角の時間履歴であり，図2はアーム，宇宙ロボット本体の運動の様子である．図

2(a)は従来の分解加速度制御則による結果，図２(b)は本体姿勢無変動特異点回避アーム CMG 協調制御の結果である．

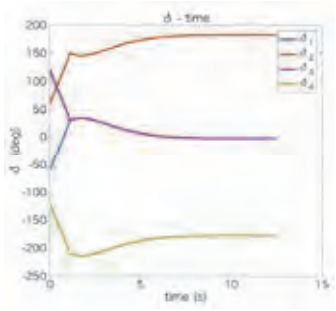
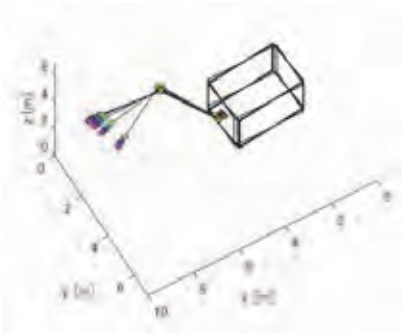
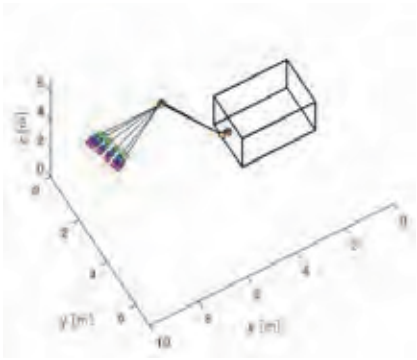


図1 CMG ジンバル角の時間履歴



(a) 分解加速度制御則の結果



(b) 提案手法の結果

図2 宇宙ロボットの運動の様子

図1より，特異点回避を行った場合，特異点に接近するものの，その後，特異点付近を抜け出してジンバル角が希望の制御トルクを発生する方向に動いていることが読み取れる．また，図2に示した宇宙ロボットの運動の様子から，分解加速度制御は宇宙ロボット本体姿勢変動を抑制する制御を行っていないため本体姿勢が変動していることが分かる．一方，提案した本体無変動制御則ではアーム動作による角運動量を CMG により吸収しているため本体姿勢に変動は発生しておらず，アーム先端も適切に制御されていることが分かる．

空気浮上式2次元実験装置の設計・製作

3次元 CAD システムである Solid Works を用いて，実験装置のアーム設計を行った．設計した装置を図3に示す．CMG を搭載した本体部分は以前に製作したものであり，本研究では，本体部分に 2 自由度平面アームを装着し，2 次元テーブル上で空気浮上させる構成で設計を行った．

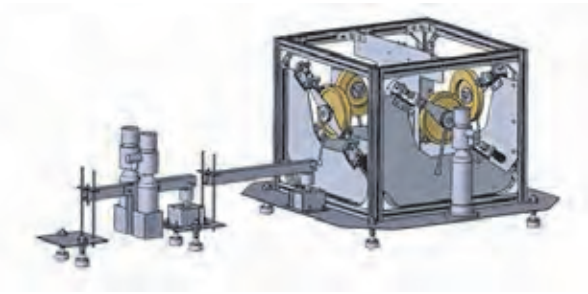


図3 設計した空気浮上式2次元実験装置

〔発表論文〕

1. 谷口知世，小島広久: CMG 搭載宇宙ロボット衛星の特異点回避アーム・CMG 協調制御，日本航空宇宙学会 第 49 期年会講演会，東京，2018 年 4 月 19,20 日
2. Taniguchi, C., Kojima, H., Trivailo, P. M: ARM/CMG COOPERATIVE CONTROL OF SPACE ROBOT SATELLITE, 69th IAC, Bremen, Oct.1-5 (2018).

【助成 35 -25】

術中骨折の回避技術に関する研究～周波数解析による診断システムの開発～

研究者　北里大学医療衛生学部　准教授　　酒井　利奈

〔研究の概要〕 臨床応用を見据え，手術室内にてハンマリング音を収集し環境音を取り除き，リアルタイム解析が可能であるか確認することを目的とし，1)手術室内の環境音計測，2)集音装置の選定，3)集音位置の検討，4)システムのロジックの改良を行った．手術室内の環境音計測において，最大レベルを示したのは術者の声で 24.3 dB であった．術者の声の周波数は 117 Hz～1.21 kHz であり，ハンマリング音の周波数帯域 93.7 Hz～11.5 kHz に重なることが明らかになった．集音装置は小型であること，未検出データが少ないことを条件とし，プラグ式単一指向性マイクロフォン i266 が適当であると判断した．集音位置について検討した結果，誤検出と未検出データの少ない位置は，患者の上肢であった．ロジックの改良により雑音の主な成分である術者の声を拾わない機能を設け，改良後の集音においては誤検出が少ないことを確認した．

1. 序　論

人工股関節をインプラントする際，術中骨折が 28%の高率で生じる(Schwartz, 1989)．米国ニューヨーク・ハーバードスタディーにおいて，手術中に生じる不具合の約半数は予防できたが，その策が講じられていなかったことが指摘されている(A Measure of Malpractice, 1993)．人工股関節置換術中の骨折については，国内，海外いずれも回避策がとられていないのが現状である．骨折を回避した場合，骨折した症例と比べ入院期間は1/6に短縮され，患者のQOLの向上が期待できる．

本研究においては術中骨折(図 1)を防ぐ目的で，人工股関節最適ハンマリング支援システムの開発を行った．臨床応用を見据え，手術室内にてハンマリング音を収集し環境音を取り除き，リアルタイム解析が可能であるか確認することを目的とし，1)手術室内の環境音計測，2)集音装置の選定，3)集音位置の検討，4)システムのロジックの改良を行った．

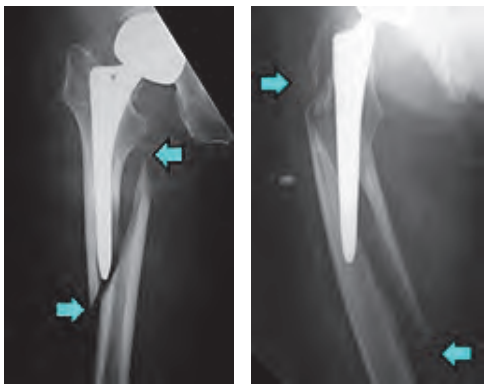


図 1　術中骨折

2. 方　法

本研究は，北里大学病院医学部倫理委員会の承認を得て実施した(承認番号:B16-239)．

1)手術室内の環境音計測

手術室内の環境音を把握するためデジタル騒音計 KZ-GM1351(HITACHI)を用い，環境音レベルを計測した．同時に環境音は最適ハンマリング支援システム2機により音源の保存とレベル判定，周波数計測と短時間フーリエ解析，最大周波数のトレンドグラフの作成までの一連の流れをリアルタイムで解析しモニタリングした．大腿骨へのステムの打ち込み開始時から集音を開始し，術者がステム打ち込みを終了するまで記録した．

2)集音装置の選定

システムはタブレット PC Miix 2 8(Lenovo)，集音装置はオーディオ I/F X2u(SHURE)，方式と指向性の異なるマイクロフォン 3 機種から成る．マイクロフォンはハンド式単一指向性マイクロフォン F-P 5500(Sony)，プラグ式単一指向性マイクロフォン i266(MicW)，プラグ式超指向性小型マイクロフォン AT9913(オーディオテクニカ)の3機種について比較した．

3)集音位置の検討

患者の左右，上肢と下肢，計4か所(図2:いずれも手術野から2m)にて集音を行い，ハンマリング音の誤検出と未検出データの少ない位置を比較した．

4)システムのロジックの改良

手術室内の環境音計測の結果を踏まえ，ハンマリング音と環境音の周波数を比較し，ハンマリング音のみ抽出し解析すべくロジックの改良を行った．

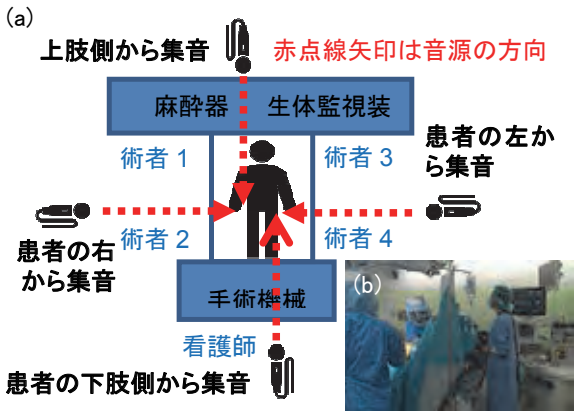


図 1　集音位置
(a)手術室内模式図
(b)上肢側から集音した様子

3. 結　果

手術室内の環境音計測において，最大レベルを示したのは術者の声で 24.3 dB であった．術者の声の周波数は 117 Hz～1.21 kHz であり，ハンマリング音の周波数帯域 93.7 Hz～11.5 kHz に重なることが明らかになった．6 関節中 1 関節のハンマリング音と環境音の周波数分布と音の強さの関係を示した(図 3)．設定した閾値の境界に未検出データが認められた．

集音装置は小型であること，未検出データが少ないことを条件とし，プラグ式単一指向性マイクロフォン i266 が適当であると判断した．集音位置について検討した結果，誤検出と未検出データの少ない位置は，患者の上肢であった．ロジックの改良により雑音の主な成分である術者の声を拾わない機能を設け，改良後の集音においては誤検出が少ないことを確認した．

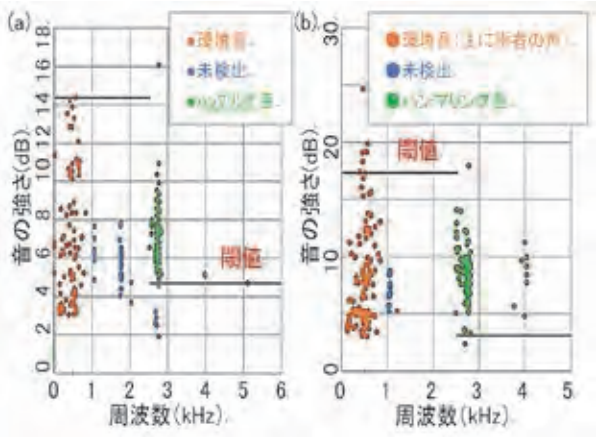


図 2　周波数分布と音の強さの関係．
(a) F-P 5500．(b) AT9913．

4. 考　察

手術室内の環境音計測では生体監視措置のレベルが大きいと予測していたが，術者の声に続き吸引音が高いレベルを示した．声を出さないよう依頼することもできたが，術者がストレス無く使用できるシステムを構築することを目指しロジックを変更することにした．

集音装置の選定は，ハンド式単一指向性マイクロフォン F-P 5500 が良好であることが明らかとなっていたが，手術室に持ち込むにはより小型であることが望ましい．音源に近寄れないため，超指向性が集音に適していると考えたが，単一指向性が優れていた．単一指向性は超指向性に比較して集音範囲を広くカバーできる性質を持つため，術者が壁となり音源からの回折した音を拾ったと考えた．

集音位置について上肢側が優れていたのは，滅菌シートの上部からマイクロフォンを音源に向けることで，物理的な妨げがなく集音できたためである．その他の 3 ヵ所はそれぞれ術者と機械出しの看護師が介在した．

術者の声は正弦派のような丸みを帯び，ハンマリング音は鋸波のような鋭い信号波形であったことから，波形を微分することで雑音とハンマリング音の差別化が可能となった．

5. 結　論

人工股関節をインプラントする際，ハンマリング音から手術室内の環境音を取り除き，リアルタイム解析が可能なシステムを構築した．最適な集音装置と位置が明らかになった．

〔発表論文〕

1. Gomi T, Sakai R, Goto M, Hara H, Watanabe Y: Development of a novel algorithm for metal artifact reduction in digital tomosynthesis using projection-based dual-energy material decomposition for arthroplasty: A phantom study. European Journal of Medical Physics, 53, 4-16, 2018. (IF: 2.24)
2. Watanabe H, Tahara N, Sakai R, Takahira N, Torii S, Matsunaga A: Vibration signal analysis for detecting early-stage lumbar spondylolysis using synthetic bone. Journal of Biomedical Science and Engineering, 11(12), 338-347, 2018. (IF: 0.57)

【助成 35 -26】

エッジ学習のためのネットワークスイッチによる高効率オンライン逐次学習

研究者　慶應義塾大学理工学部　准教授　　松谷　宏紀

〔研究の概要〕

センシング技術やIoT(Internet of Things)デバイスの普及によって、エッジデバイス上で機械学習による推論タスクを実行する機会が増えている。通常、教師データを用いた学習タスクをオフラインで実行しておき、作成したモデルをエッジデバイスにインストールしたうえで、エッジ上で推論を行うというケースが多い。この場合、学習に用いた教師データと実際に求められる推論結果の乖離が問題になる。この問題の解決策として、我々はエッジデバイスで学習と推論を同時に行うというオンデバイス学習アルゴリズムを研究してきた。本研究では、ネットワークスイッチ上でのオンデバイス学習を想定し、その高効率なハードウェア実装を研究した。具体的には、オンデバイス学習回路のパイプライン構成をいくつか提案し、面積とスループットのトレードオフについて調査した。

〔研究経過および成果〕

1. オンデバイス学習アルゴリズム

ニューラルネットワークの学習タスクとして、誤差逆伝搬法と確率的勾配降下法によってニューラルネットワークの重みパラメータを最適化することが多い。一方、我々が研究しているオンデバイス学習アルゴリズムでは、3層ニューラルネットワークを前提とし、重みパラメータを解析的な計算によって求めている。この場合、繰り返し処理による重みパラメータのチューニングは発生せず、疑似逆行列計算などの行列計算によって one-shot で重みパラメータを求めている。

計算資源の限られたエッジデバイスにおいて大量データを用いたバッチ学習は困難である。そこで、メモ化を基にした逐次学習を採用している。つまり、データ i を学習したときの途中結果を用いて、データ i+1 の学習を逐次的に行うようにしている。

本研究では、上述のオンデバイス学習を異常検知に応用することを考えている。小型かつ場合によっては数が多くなるエッジデバイスに対して、明示的に教師データを与えることは煩雑である。そこで、上述のオンライン逐次学習可能なニューラルネットワークに次元圧縮アルゴリズムを適用し、教師無し異常検知を実現している。

このようなオンデバイス学習によって、学習に用いた教師データと実際に求められる推論結果の乖離はある程度改善される。しかし、期待する正常パターンが変動するような状況においては、過去に学習したパターンが推論精度の足かせになる場合がある。この問題に対処するために逐次学習の度に、重みパラメータから過去の学習パターンの影響度を下げる忘却機能を導入している。これによって正常パターンの変動に追従できるようになる。

オンデバイス学習の計算コストを鑑み、我々の手法は3層ニューラルネットワークを前提としており、記憶能力には限界がある。実際、正常パターンが複数あるようなケースでは推論精度が低下している。この問題を改善するために、正常パターン(定常点)ごとにそのパターンに特化したオンデバイス学習器のインス

タンスを動的に設けることで、3層ニューラルネットワークの弱点を補っている。

2. 高効率なハードウェア実装手法

本研究では以上のアルゴリズムを専用回路としてネットワークスイッチ上に実現することを前提に、その高効率なハードウェア実装を研究した。具体的には、オンデバイス学習回路のパイプライン構成をいくつか提案し、面積とスループットのトレードオフについて調査した。検討した基本構成は次の3つである。

1. すべての演算に専用の演算器(乗算器および加算器)を割り当てる。
2. 基本構成 1 において乗算器のみ再利用する。
3. 基本構成 1 において乗算器と加算器を再利用する。

演算器の再利用とは同一演算器を複数の演算で共用することを指す。この場合、演算器の利用待ちが生じるので実行サイクル数が増える。よって、基本構成 1、2、3 の順に学習スループットが高くなるが、面積コストも大きくなる。本研究では、ニューラルネットワークの入力層ノード数、隠れ層ノード数、出力層ノード数をパラメータとし、上記3種類の基本構成の学習サイクル数および演算器の面積コストをモデル化した。

さらに、本研究では下記3つの設計オプションについても学習サイクル数や面積でモデル化した。

I. 投機的学習を許可するか否か。データ i の逐次学習完了を待たずにデータ i+1 の学習を開始することをここでは投機的学習と呼ぶ。
II. 演算器のビット幅。固定小数点の加算器、乗算器、除算器を採用し、そのビット幅を 32bit、28bit、24bit、20bit など選択可能にした。
III. 除算アルゴリズム。ニュートン法による除算器とビットシフトによる除算器を選択可能にした。

以上のモデル化によって、設計パラメータやオプションが与えられるとその条件下の学習スループットおよび面積コストが見積もれるようになった。

3. モデル式の評価

上述のモデル式の正しさを確認するために、オンデバイス学習アルゴリズムの各種基本設計および設計オプションをハードウェア記述言語 Verilog HDL を用いて実装し、論理合成を行い、動作周波数や面積コストの点で評価した。論理合成には Synopsys Design Compiler、合成ライブラリには Nangate 45nm Open Cell Library を用いた。評価によってモデル式と実際の面積性能はほぼ一致することが確認された。ただし、基本構成 3 のように積極的に演算器を再利用する設計では、データを一時的に蓄えるためにレジスタが多数必要となり、モデル式と実際の乖離が広がった。モデル式およびその評価結果については文献[1]にて発表している。

4. ネットワークスイッチへの適用

上述のオンデバイス学習器をネットワークスイッチ中に組み込むことを検討している。このために、10Gbit Ethernet インタフェースを4個有する FPGA ボードである NetFPGA-SUME を対象とした実験を行った。NetFPGA-SUME では FPGA として Xilinx Virtex-7 690T が使われており、このデバイスを対象とした論理合成の結果、BRAM は 27%、DSP は 92%、FF は 21%、LUT は 76%の利用率となった。この結果より、NetFPGA-SUME への適用可能性も検証できた。

〔発表論文〕

1. 井坪 知也, 塚田 峰登, 松谷 宏紀, “オンライン逐次学習による教師なし異常検知コアの面積性能評価”, 電子情報通信学会コンピュータシステム研究会, 2019 年 1 月.

【助成 35 -27】

環境親和性に優れた超軽量ミリスケール脚式移動ロボットの開発

研究者　早稲田大学創造理工学部　准教授　石井裕之

〔研究の概要〕

半導体ならびに機械加工技術の進歩により，小型で高性能なセンサやアクチュエータが登場している．これにともない，環境保全や農林業，災害救助の分野での使用を想定した超軽量小型ロボットの開発が世界中で行われている．このようなロボットでは，環境破壊や 2 次災害の防止のために環境負荷の最小化が必要不可欠であり，そのために小型化，軽量化，ならびに静粛性が求められている．そこで本研究では，樹木等を登攀可能な超軽量小型脚式移動ロボットの開発を目的とし，6 本の脚によって歩行する小型ロボットの開発に取り組んだ．そしてばね用線材で作成された脚をそれぞれ形状記憶合金アクチュエータによって拮抗駆動するロボットを開発した．開発したロボットの質量は 4.9[g]で，平坦な路面での歩行および斜度 20[deg]までの斜面の登攀が可能なことを確認した．

〔研究経過および成果〕

昨今，超軽量小型ロボットの開発が世界中で行われている．例えば，ハーバード大学の研究者らは，Robobee と名付けられた質量 0.1[g]の蜂形飛行ロボットを開発し，世界を驚かせた．Robobee の用途としては，蜂が行う果樹の受粉作業の代替や災害現場での捜索などが想定されている．今後，農林業や災害救助の分野でロボットを活用するには，環境破壊や 2 次災害防止の観点から，環境負荷の最小化が必要であるため，超軽量小型ロボットは非常に有望な手段として期待されている．

超軽量小型ロボットの別の例としては，樹木や壁面を昇降可能な脚式ロボットの研究事例が国内外で報告されている．一般に脚式ロボットの利点は，路面の凹凸を乗り越えて移動できる点にあるが，ロボットの質量が小さくなると，節足動物がそうであるように，壁面上の移動が容易になっていく．そこで本研究では，樹木や壁面を登攀可能な超軽量小型脚式移動ロボットの開発を目的として開始された．具体的には，一辺の長さが 50[mm]程度の範囲にあるミリスケールのロボットで，質量 10[g]以下，登攀到達高さ 5[m]のロボットの実現を目指した．

開発に際しては昆虫の脚の構造を参考に，超軽量な脚の開発に取り組んだ．そして図 1 に示すように，トーションばね製造技術を応用することで，ばね用線材で極めて軽量な脚を作成することに成功した．左右の前肢と中脚の計 4 本は同一の構造とし，後肢の 2 脚は別の構造とした．前肢・中脚用の脚は 1 脚あたり 0.25[g]，後肢用の脚は 1 脚当たり 0.11[g]となった．前肢・中脚用の脚の先端は，研磨によって針状に加工し，樹木登攀の際の保持力の向上をはかった．また UV 硬化樹脂を用いて部分的に脚の剛性を向上させ，歩行と登攀に必要な脚の剛性を実現した．このような設計により，歩行と登攀だけでなく，後述のアクチュエータが力を発生しない状態での樹木の把持を可能とした．

前肢および中脚と体幹部品の間には，形状記憶合金（SMA）アクチュエータが取り付けられており，これによって各脚の動作が生成される．この SMA アクチュエータは通電によって収縮し，通電を停止すると収縮した分だけ弛緩するが，その際に伸展力は発生しない．そこで各脚には，脚を体幹に対して Roll 軸まわりに回転させるための SMA アクチュエータ 2 本と，Yaw 軸まわりに回転させる SMA アクチュエータ 2 本を，それぞれ拮抗駆動するよう取り付けた．SMA アクチュエータを収縮させるための電力は，電線によって外部から供給することとした．

SMA アクチュエータに接続された電線には，FET を用いたスイッチング回路を介して電源から電力を供給する．スイッチング回路の動作は，マイクロコントローラによって制御され，あらかじめ作成された時系列パターンにもとづいて通電を制御することで，歩行を実現する．

上記のように開発されたロボットの質量は 4.9[g]となった．また平坦な路面において 0.3[mm/s]の速度で歩行可能なことが確認された．登攀能力については，斜度 20[deg]までの斜面および樹木を登攀可能なことが確認された．歩行時の静粛性および非通電時に樹木を把持可能であることも確認された．一方，垂直登攀については，まだ実現できておらず，今後，脚の構造および制御の最適化を進め，その実現を目指す．あわせて実証実験についても進める．

〔発表論文〕

1．石橋啓太郎，高西淳夫，石井裕之，樹木登攀が可能な小型脚ロボットの開発―第 1 報：SMA 駆動式 6 足ロボットの開発―，第 36 回日本ロボット学会学術講演会予稿集，2018 年

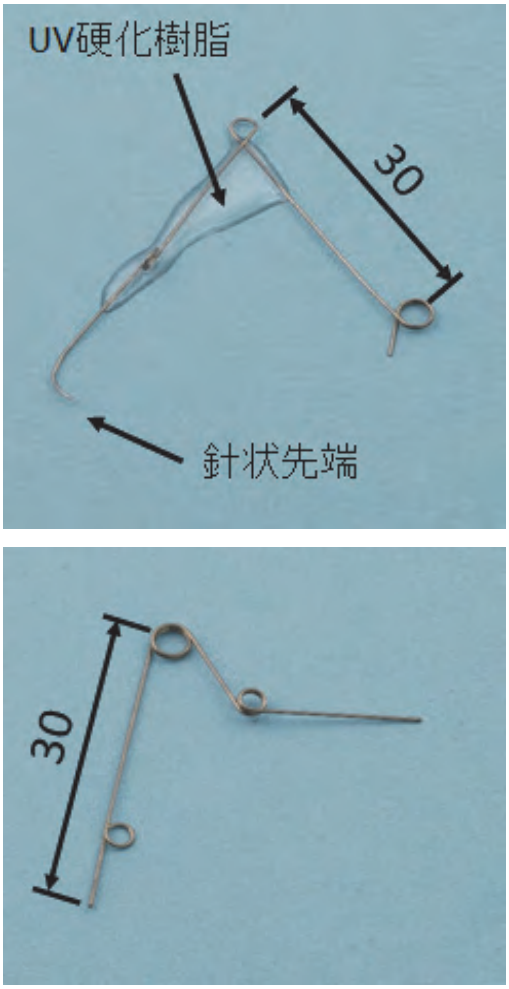


図 1　ばね材料で作成した脚
（上：前肢と中脚，下：後肢）
（図中寸法の単位は mm）

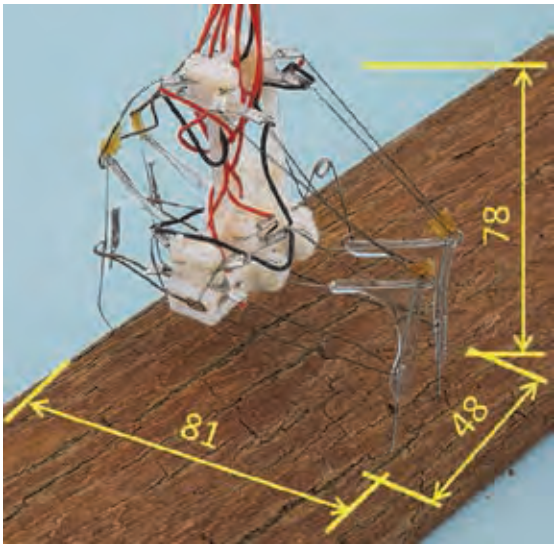


図 2　開発した超軽量小型脚式ロボット
（図中寸法の単位は mm）

【助成 35 -29】

極細径微小還流針を用いた慢性筋痛組織の代謝特性と発症メカニズム解明に関する研究

代表研究者　東北大学大学院工学研究科　助教　鶴岡　典子
共同研究者　東北大学大学院医工学研究科　教授　芳賀　洋一
東北大学大学院医学系研究科　准教授　萩原　嘉廣
東北大学大学院医工学研究科　准教授　神崎　展
東北福祉大学保健学部　准教授　土谷　昌広

〔研究の概要〕

慢性筋痛は罹患者も多く、社会的にも大きな問題となっている。免疫細胞や炎症性サイトカインが、末梢の侵害受容器の閾値の低下に関与することが示されている一方で、局所における代謝産物の蓄積、それに伴う酸性環境の構築が疼痛増強因子として重要であることが推察されている。本研究ではマウス筋痛モデルを用い、尿酸の組織内蓄積と炎症性サイトカイン(IL-1β や-18)の発現について検討し、筋機械痛覚過敏の出現と同時に、尿酸の組織内蓄積が起こることを確認した。低侵襲的に筋内の物質を回収できる微小還流針を用い、尿酸の蓄積を確認した。くわえて、高尿酸血症治療薬に投与による尿酸代謝の改善が、筋痛症状を軽減することを示した。以上の結果から、筋の過収縮後に発症する筋機械痛覚過敏には、筋組織内での尿酸蓄積が関与するものと考えられ、微小還流針を応用した診断技術の確立が慢性筋痛治療において有望となる可能性が示された。

〔研究経過および成果〕

近年、免疫細胞や炎症性サイトカインを介した末梢侵害受容器の閾値低下が重要であることが示され、特に細胞障害に伴い産生される尿酸が炎症誘導において重要な鍵となっていることが示唆されている。本研究ではマウス筋痛モデルを用い、細胞障害に伴う主要な代謝産物の一つである尿酸に着目して、その局所蓄積と免疫細胞の浸潤、炎症性サイトカインの分泌の関連について検討した。

【微小還流針の構造と作製】

微小還流針は、金属針表面にポリイミド製の流路を独自に開発した非平面微細加工技術により作製している。本研究では、これまで開発してきたマウス用の2 mm 長さの針に加え、筋への刺入を想定した 15 mm の長さを持つ針の作製と生体適合性のあるポリイミドを用いた針の作製方法を確立した。

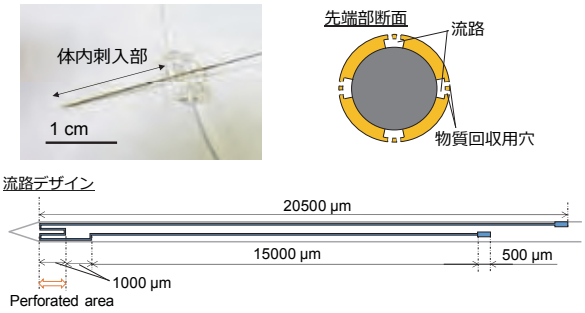


図1. 15 mm 長さの針の構造と作製結果

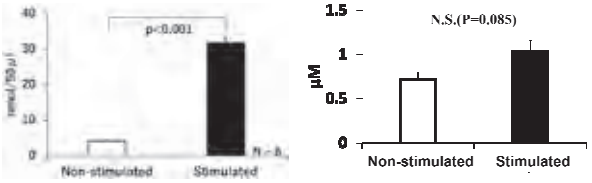
【マウスの下腿三頭筋における代謝特性評価】

マウスの下腿三頭筋に対し、電気刺激による過収縮を連日負荷した。電気刺激開始後7日目において、機械的圧刺激に対する逃避反射閾値の測定を行い、好中球やマクロファージの筋組織内動態と IL-1β と -18 の発現について解析した。逃避反射閾値の低下

と相関した、組織破砕―抽出による計測から筋組織内尿酸濃度の上昇を認めた。従来型の 2 mm 長さの微小還流針による計測についても、有意差は得られなかったものの尿酸濃度の上昇が示された(図2)。

尿酸の組織内蓄積に加え、IL-1β や-18 といった炎症性サイトカインのタンパクレベルでの発現上昇、それらの炎症性サイトカイン陽性免疫細胞(好中球やマクロファージ)の筋膜周囲へ浸潤についても明らかとした。それらについては、様々な疼痛疾患モデルにおいて疼痛増強作用を有することが報告されているが、本研究においても同様に、アンタゴニスト投与により症状は改善された。

また、高尿酸血症治療薬の治療効果についても検討を行った。興味深いことに、高尿酸血症治療薬の投与は筋組織内の尿酸濃度を低下させるのみならず、炎症性サイトカインの発現を減少し、圧痛閾値の低下の改善をもたらすことが示された(図3)。



(a)組織破砕―抽出　　(b)微小還流針

図2. 慢性筋痛モデルにおける組織内尿酸の上昇.

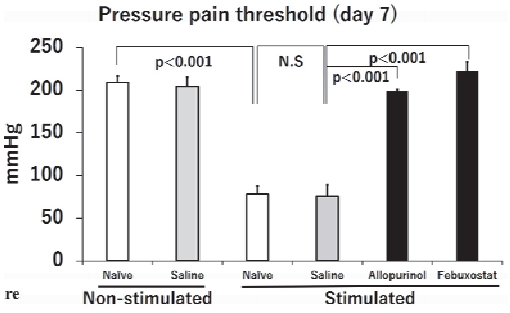


図3. 高尿酸血症治療薬の投与による筋痛の改善.

【結論】

以上の結果から、慢性筋痛で認められる疼痛過敏において、組織内尿酸の蓄積がトリガーとなり、免疫細胞の浸潤と炎症性サイトカイン産生を介した過程が関与することが予想される。これらをヒトの病態で確認するために、本課題である微小還流針による低侵襲性、かつ局所の環境測定方法は非常に有望であり、本技術を確立することで、ヒトの慢性筋痛における病態の更なる解明が可能となる。

最終的にはヒトの筋膜組織から微小還流装置を用いて組織液を採取し、メタボローム解析などにより代謝経路の詳細な変化を特定し、病態解明を行うことで、新たな筋痛治療法の開発を目指すものである。

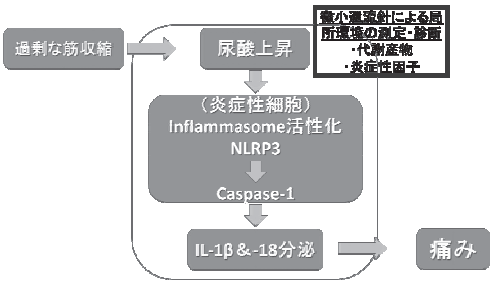


図4. 研究結果のまとめ. 尿酸を含め、局所環境の測定は、より精度の高い診断に繋がり、新規治療法の開発の基盤となる。

〔発表論文〕

1. Involvement of neutrophils and interleukin-18 in nociception in a mouse model of muscle pain. Yoshida S, Hagiwara Y, Tsuchiya M, Shinoda M, Koide M, Hatakeyama H, Chaweewannakorn C, Yano T, Sogi Y, Itaya N, Sekiguchi T, Yabe Y, Sasaki K, Kanzaki M, Itoi E. Mol Pain. 2018 Jan-Dec;14:1744806918757286.
2. 計測・投与用流路を備えた局所負荷試験用極低侵襲針. 鶴岡 典子, 松永 忠雄, 芳賀 洋一, 第 35 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集, 30pm4-PS-68, 2018
3. Involvement of inflammasome activation via elevation of uric acid level in nociception in a mouse model of muscle pain. Yoshida S, Hagiwara Y, Tsuchiya M, Shinoda M, Koide M, Hatakeyama H, Chaweewannakorn C, Yano T, Sogi Y, Itaya N, Sekiguchi T, Yabe Y, Sasaki K, Kanzaki M, Itoi E. Submitted.

【助成 35 -30】

人工神経ネットワークを自在に配線するための光応答性表面修飾材料の開発

研究者　東京大学生産技術研究所　准教授　池内与志穂

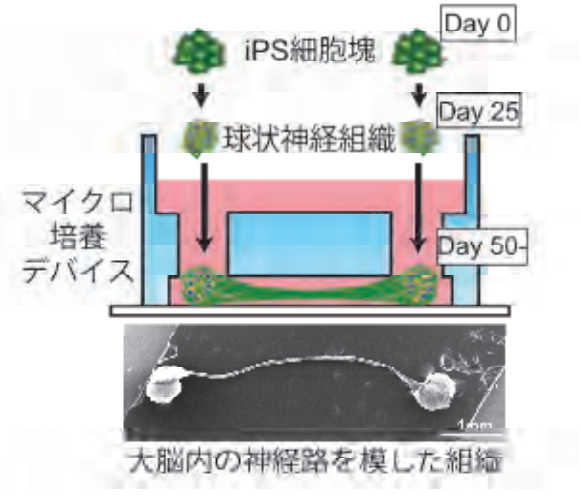
〔研究の概要〕

脳内において、無数の神経細胞は互いに接続し合い、信号をやり取りすることで高度な演算や情報処理を行う。神経細胞は脳が形成される過程で自発的に回路を形成する上に、経験などに応じて柔軟に変化することで学習や記憶を行うことができる。このような神経細胞の特性を理解し、脳が働く仕組みを明らかにするためには、生体外において自在に神経ネットワークを構築することが必要であると考え、本研究では化学的・物理的な手法で人工神経ネットワークを自在に構築するための技術開発を行った。二次元平面上に神経ネットワークを構築する試みに加え、三次元の神経ネットワークを持つ人工組織の構築についての検討を行った。

〔研究経過および成果〕

発生中の神経細胞は自発的に軸索を伸ばす性質を持っているため、軸索が伸長できる領域を作りさえすればその部分に軸索が伸びていくことが期待される。このような操作によって軸索を自在に操ることができれば神経細胞間のつながりを制御し、回路を作ることができるはずである。神経回路を構築する試みとして、二次元平面上に神経細胞を配置した上で、神経が軸索（電気信号を伝える突起）を伸ばすことができる領域を平面状に作り出すことによって自在に神経回路を構築することを目指した。そこでまず、神経細胞の空間的な配置を光応答性修飾材料によって行った。アルブミン（BSA）を基材として用いた時に、神経細胞は期待通りに光照射部位に付着して生存し、それ以外の部位には付着しなかった。この結果を受けて、軸索が伸長する領域を規定するための技術（新規光応答性表面修飾材料など）を開発しているが、その過程で問題点が多数浮かび上がってきた。特に、神経細胞を低密度で培養すると細胞同士の接着が無いために細胞が死滅することが多かったので、高密度で細胞同士が接着した状態で神経回路を作る必要があることに気づかされた。

そこでこれを達成するために、神経細胞を三次元の球状組織として培養し、つなぎ合わせることによって神経回路を作成することにした。以前より著者らは、微細構造を持ったシリコーンゴム（PDMS）を用いて運動神経の軸索の束状組織を作成しており、その手法を応用することでこれを実現した（図、発表論文 1）。



10000 細胞程度のヒトの iPS 細胞をまず三次元の球状塊として培養し、これを 25 日かけて球状の神経組織に分化・発達させた。この球状神経組織の作成は、

すでに報告されているミニ脳（オルガノイド）作成手法をもとに行った。次に、球状神経組織をマイクロ培養デバイスに移し、さらに培養を続けた。この培養デバイスには2つの部屋（直径1.5ミリメートル）とその間をつなぐ通路（長さ約7ミリメートル、幅・高さそれぞれ約150マイクロメートル）があり、培養液で満たすことができる。底面はガラスでできており、デバイス内部はマトリゲル基底膜マトリックスでコートした。球状神経組織をデバイス内部に移すと、底面に接着し、組織内の神経細胞がそれぞれ軸索を伸ばしてガラス上に伸長する。デバイスの部屋は通路につながっており、通路に伸びた軸索に他の軸索も接着して束状の組織を形成するため、ほぼ全ての軸索が通路内に伸びる。培養開始から50日後くらいになると、2つの神経組織が双方に向けて軸索を伸ばし、互いに接続した組織を作成することができる。

作り出した組織体の内部構造を調べるために、電気穿孔法で緑色蛍光タンパク質(GFP)遺伝子を神経細胞に導入すると、片側の組織が軸索を伸ばし、先端がもう一方の組織に到達することが確かめられた。また、片方の球状組織部分を電気的に刺激すると、軸索を伝わり、もう一方の球状組織部分に信号が数十ミリ秒遅れて伝わることがわかった。これらの知見により、作り出した組織体内部には、二つの球状組織が軸索で繋がりあった巨視的な神経回路が形成されたことが確かめられた。

この組織体の軸索束部分は、脳梁などの大脳内の神経路と呼ばれる軸索が束状に集まった部分を模していると考えた。その形成が生体内と同様の機構で行われるかを調べるために、脳梁欠損症の原因遺伝子であるL1CAMの働きを作成した組織体において調べた。通常は軸索が束状にまとまって組織を形成するが、L1CAMのノックダウンRNAiプラスミドDNAを電気穿孔法によって細胞に導入すると、軸索が束のようにまとまらなくなってしまうことが見出された。このことにより、作成した組織は生体内の神経路に似た性質を持っていることが示唆された。今後は、大脳の形成機構を明らかにし、関連疾患の治療薬開発に活用することが期待される。また、培養デバイスの形を変えることによって自在に巨視的な神経回路を作ることができるので、これを用いて神経回路がどのように形成され、働くのかを調べることができると考えている。

さらに、光応答性表面修飾材料の開発から発展して、光依存的にヒトiPS細胞からの特定タイプの神経細胞への分化制御を行うことができる分子の開発にも成功している。分化制御だけでなく治療にも使用することを模索し、特許を申請して様々な応用を目指している。

〔発表論文〕

1. Takaaki Kirihara, Zhongyue Luo, Siu Yu A. Chow, Ryuji Misawa, Jiro Kawada, Shinsuke Shibata, Farad Khoyratee, Carole Anne Vollette, Valentine Volz, Timothée Levi, Teruo Fujii, Yoshiho Ikeuchi “A human iPS cell-derived tissue model of a cerebral tract connecting two cortical regions” iScience 2019 in press

【助成 35 -31】

神経筋疾患解析のための Organ-On-A-Chip の開発

研究者　名古屋大学大学院工学研究科　准教授　　清水　一憲

〔研究の概要〕

本研究では、運動神経細胞と筋細胞を用いた神経筋疾患解析に使用するための、共培養マイクロデバイスを二種類開発した。一つ目は、平面的に培養した運動神経細胞と筋細胞を機能的に接合した状態で培養するための 2D 共培養デバイスである。二つ目は、立体的に培養した運動神経組織と筋組織を機能的に接合した状態で培養する 3D 共培養デバイスである。それぞれのデバイスに、神経軸索だけが通ることができる構造体を組込んだことで、運動神経細胞体と筋細胞の細胞体を区画化して培養することに成功した。

〔研究経過および成果〕

神経筋疾患では、運動神経細胞や骨格筋細胞の変性、あるいはそれらの接着部である神経筋接合部の異常により、生命をも脅かす進行性の運動機能障害がもたらされる。多くの神経筋疾患には有効な治療法がほとんどなく、疾患の機構解明や医薬品開発が重要な課題となっている。Organ-On-A-Chip は培養細胞周囲の微小環境を厳密に制御し、臓器や組織特異的な生理機能を生体外で再現した細胞培養マイクロデバイスであり、疾患基礎研究や創薬のための革新技術として、非常に期待されており、国内外で研究開発が進んでいる。本研究では、神経筋疾患解析のための Organs-On-A-Chip を 2 種類開発した。

まず平面共培養用の Organs-On-A-Chip（以降、2D 共培養デバイス）を開発した〔発表論文 1〕。図 1 に概要を示す。2D 共培養デバイスには、運動神経細胞、骨格筋細胞をそれぞれ培養するためのチャンバーがあり、それらのチャンバーは多数の微小流路でつながっている。微小流路の幅と高さを小さく設計することで、運動神経細胞の軸索だけが筋細胞用チャンバーに到達し、神経筋接合部を形成する。チャンバーは開放系であり、それぞれの細胞を回収することができる。

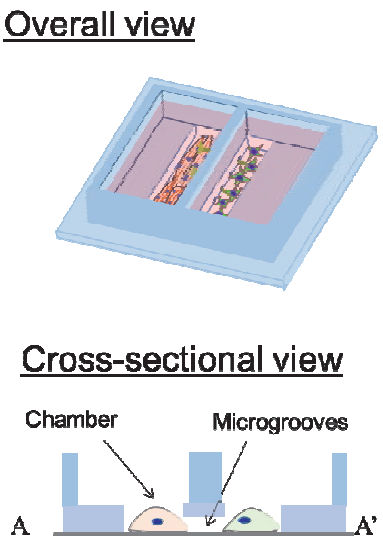


図1　2Dデバイスの概要

以前の実験結果より、筋細胞を平面上で培養すると筋細胞同士が重なり合ってしまうため、狙った筋細胞だけを回収することが困難であることが予想された。そこで、筋細胞チャンバーの幅を制御することで、筋細胞同士の重なりを防ぐことができるかどうか調べた。その結果、筋細胞チャンバーの幅を 0.2 mm にすることで、重なっていない筋細胞の割合を飛躍的に向上

させられることが分かった。さらに、0.2 mm 幅のチャンバーで筋細胞を培養することで、より長く、より幅が広い筋細胞を培養できることが明らかになった。これまでの報告から、筋細胞の長さと幅は筋細胞の成熟度と比例していると考えられるため、筋細胞チャンバーの幅を狭くすることで、より成熟した筋細胞を重なりなく培養することが可能になった。

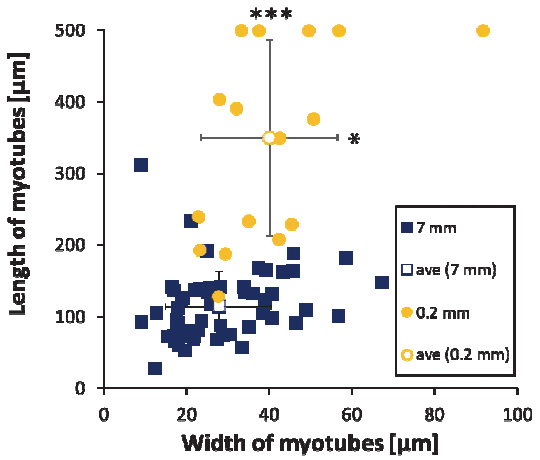


図2　筋細胞の長さと幅に対するチャンバー幅の影響

実際に、2D 共培養デバイスで運動神経細胞と筋細胞を培養し、マイクロマニピュレーター装着したガラスキャピラリーを用いて、それぞれの細胞を一細胞レベルで回収することに成功した。さらに、共培養した運動神経細胞と筋細胞同士が神経筋接合部を形成していることを染色により明らかにした。

また、運動神経細胞と培養筋組織を共培養するための Organs-On-A-Chip（3D 共培養デバイス）を開発した。3D 共培養デバイスでは、2D 共培養デバイスで用いた軸索だけを通す構造体と、これまでに開発した培養筋組織形成マイクロデバイス[Shimizu et al., Bioengineering 2017]を組み合わせた。筋細胞で立体組織を構築することで、より生体に類似した共培養が可能なる。

運動神経細胞用チャンバーで運動神経細胞を培養し、その後、筋組織チャンバーで培養筋組織を構築した。図 3 に示すように、構築した筋組織は自発的に収縮した。また運動神経細胞に対して、選択的に刺激を加えることで、筋組織が収縮することが分かった。また、その刺激を阻害することで筋組織の収縮が止まることが分かった。これらの結果から、運動神経細胞が機能的に筋組織を支配していることが明らかになった。

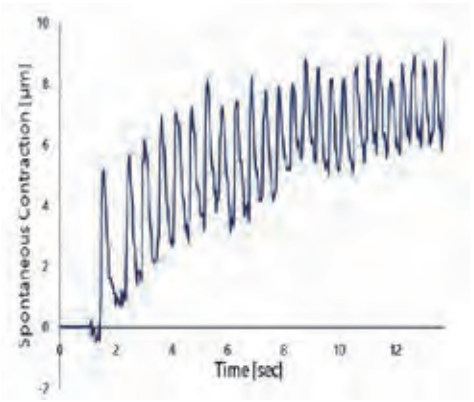


図3　3Dデバイス上の培養筋組織の自発的収縮

以上、本研究では 2 種類の神経筋疾患解析用 Organs-On-A-Chip を開発した。今後は、これらのデバイスを用いて、神経筋疾患解析を進めていく予定である。

〔発表論文〕

1. Yamaoka, N., Shimizu, K., Imaizumi, Y., Ito, T., Okada, Y., Honda, H.: Open-Chamber Co-Culture Microdevices for Single-Cell Analysis of Skeletal Muscle Myotubes and Motor Neurons with Neuromuscular Junctions, ***BioChip Journal***, Accepted

【助成 35 -32】

テラヘルツ時間領域分光法による水構造を指標としたアミロイド線維形成初期段階の検出

研究者　神戸大学大学院理学研究科化学専攻　准教授　　茶谷　絵理
神戸大学分子フォトサイエンス研究センター　教授　富永　圭介、自治医科大学医学部　助教　山本　直樹

〔研究の概要〕

アミロイド線維初期段階の特徴をダイナミクスの側面から理解するためには、ギガヘルツ（GHz）からテラヘルツ（THz）領域における温度依存性複素誘電率スペクトルの測定が不可欠である。本研究では、インスリンおよびインスリン由来 B 鎖を用いて、アミロイド線維形成過程に出現する中間体およびアミロイド線維の水和水ダイナミクスの理解を目指した。まず、ベクトルネットワークアナライザを用いて GHz 領域における複素誘電率スペクトルの温度依存性を調べることができた。また、THz 領域、特に GHz 領域に近いサブ THz 領域における測定に必要な試料セルの設計および作製を行い、モデルタンパク質を用いて検証した結果、温度に依存する複素誘電率スペクトルを測定できることを実証した。

〔研究経過および成果〕

まず、試料調製については滞りなく行うことができた。インスリンおよびインスリン B 鎖を用いてアミロイド線維の作製を行った。インスリンに関しては pH = 2.0、37□の条件で数日間インキュベートすることでアミロイド線維を得て、さらにその線維をシードとして線維形成を加速させた。インスリン B 鎖についてはインスリン還元および超遠心による分離によって純度の高い試料を得た。pH = 8.7、25□でインキュベートすることによりアミロイド線維中間体を、またそこに振とうを加えることで、アミロイド線維を得た。これらの試料を凍結乾燥して得られた粉末固体をペレット状に押し固めたものを作製し、適当な水蒸気量の空間に静置することで水和試料を作製し、実験に用いた。

得られた試料を用いて、GHz 領域の複素誘電率スペクトルを測定した。図1にインスリンの天然状態およ

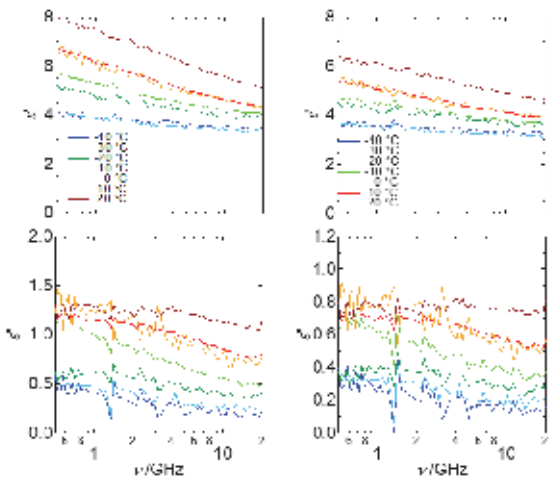


図1. インスリン野生型（左）およびアミロイド線維（右）の複素誘電率スペクトルの温度依存性

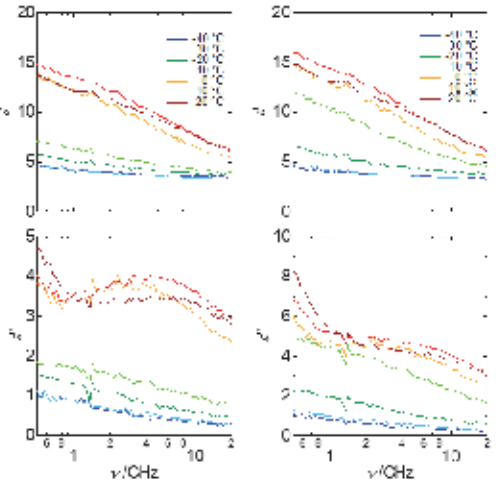


図2. インスリン B 鎖中間体（左）およびアミロイド線維（右）の複素誘電率スペクトルの温度依存性

図３．サブ THz 領域の温度可変測定セル

びアミロイド線維の複素誘電率スペクトルを示す。0.5-20 GHz 領域において、-40□から 20□における温度依存性を測定することができた。いずれの状態においても GHz 領域に存在する水和水に由来する緩和成分が温度上昇とともに高周波数シフトする様子が確認できた。また、図2に示すように、インスリン B 鎖においても、アミロイド線維中間体およびアミロイド線維において水和水に由来する緩和成分について同様の温度依存性が確認された。一方で、実験開始前から予想していたように、さらに詳細な定量的解析には、20 GHz 以上の領域、すなわち THz 領域におけるスペクトル測定が必要であることもわかった。

サブ THz 領域の温度変化測定を行うには、試料の温度制御を可能にする測定セルの作製が不可欠であった。そこで、冷媒を流すことにより、効率良く試料温度を制御するセルの設計および作製を行った。図3が実際に作製したセルである。セルに冷媒を流すことにより、-20□まで冷却可能となった。このセルを用いて適切な測定が可能かどうかを確認するために、モデル球状タンパク質であるリゾチームを用いて温度変化測定を行った。このセルを用いる際、水和試料からの水分の蒸発を抑えるために試料の両面を平ら

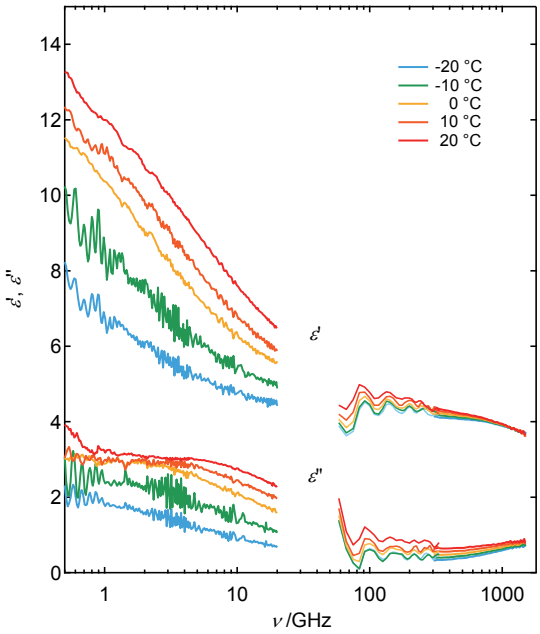


図４．リゾチームにおいて得られたサブ THz 領域（60-100 GHz）のスペクトルの温度変化。他の手法で得られえた GHz および THz 領域のスペクトルと並べて表示している。

な窓材で挟み込む必要がある。様々な窓材を用いて測定を試みた結果、水和試料と誘電率が類似しており、かつサブ THz 領域に著しい吸収を持たない石英が適当な窓材として用いることができることが分かった。石英を窓材として測定を行った結果、図4に示すように、60-100 GHz領域においてスペクトルの温度変化を調べることができた。また、図に示すように既存の GHz 領域および THz 領域におけるスペクトルの温度依存性との整合性も良いことが分かった。今後は引き続き良い窓材を模索しつつ、インスリンおよびインスリン B 鎖の試料の測定を完了させる予定である。

〔発表論文〕

なし

【助成 35 -33】

低線量 3 次元 CT 画像を用いた骨粗鬆症診断支援システムの開発

徳島大学大学院社会産業理工学研究部　助教　鈴木秀宣
徳島大学大学院社会産業理工学研究部　教授　河田佳樹
徳島大学大学院社会産業理工学研究部　特命教授　仁木　登
東京都予防医学協会保健会館クリニック　所長　金子昌弘

〔研究の概要〕

我が国の骨粗鬆症患者数(40 歳以上)は 1,280 万人(男性 300 万人，女性 980 万人)と推計されている。本研究の目的は胸部低線量 CT 検診における骨粗鬆症診断支援システムの研究開発である。これは(1)骨格の自動抽出法，(2)椎体の形態解析法，(3)骨粗鬆症のリスク評価法からなる。低線量 CT 画像 228 例(男性 186 例，女性 42 例)を用いて胸椎の自動命名法および年代・体型別の正常な椎体形態モデルに基づく骨粗鬆症リスク評価法の研究開発を推進した。低線量 CT 検診における骨粗鬆症の発症前診断を支援し，併存症を予防して Activities of daily living(ADL)と Quality of life(QOL)の維持・改善に貢献することを示す。

〔研究経過および成果〕

我が国の骨粗鬆症患者数(40 歳以上)は 1,280 万人(男性 300 万人，女性 980 万人)と推計されている(日本骨粗鬆症学会，他，骨粗鬆症の予防と治療ガイドライン，2015)。骨粗鬆症による手関節・大腿骨・椎体骨折のライフタイムリスクは先進国において 30%から 40%であり(WHO, Summary meeting report Brussels, 2007)、欧州における骨粗鬆症による骨折は 650,000 例/年である(Hertzman JO, HEN report, 2006)。骨粗鬆症による骨折は身体機能低下，運動機能障害，内蔵器障害を併発するため、寝たきりの原因となる。骨粗鬆症の診断において椎体の変形や骨密度・骨塩量の低下を定量化するために QCT (Quantitative computed tomography) 法が用いられている。我々は国立がん研究センター，東京都予防医学協会，帝京大学医学部，滋賀医科大学，京都大学医学部と共同で高性能かつ実用的な胸部多疾患(肺がん，COPD，骨粗鬆症，肺血栓塞栓症)のコンピュータ診断支援システムの研究開発に取り組んでいる。骨粗鬆症の診断支援機能は(1)骨格の自動抽出法，(2)椎体の形態解析法，(3)骨粗鬆症のリスク評価法からなる。胸椎の自動分割法の精度は 99.6%であり(Yoneda K, Hidenobu H, et al., SPIE Medical Imaging vol.9785, 2016)，椎体骨折の検出感度は 99.24%である(高橋英治，鈴木秀宣，他，電子情報通信学会論文誌，vol.J96-D，no.4，2013)。この課題は，胸椎を自動番号付けすること，年代・体型別の正常な椎体形態モデルを構築して骨粗鬆症リスクを正確に評価することである. これらの課題解決に取り組んだ。

東京都予防医学協会の低線量 CT 肺がん検診の受診者 228 名(男性 186 名，女性 42 名)の画像を収集した。撮影条件は管電圧 120kV，管電流 15mAs，スライス厚 1.0mm，再構成間隔 1.0mm，再構成関数 FC01 である。

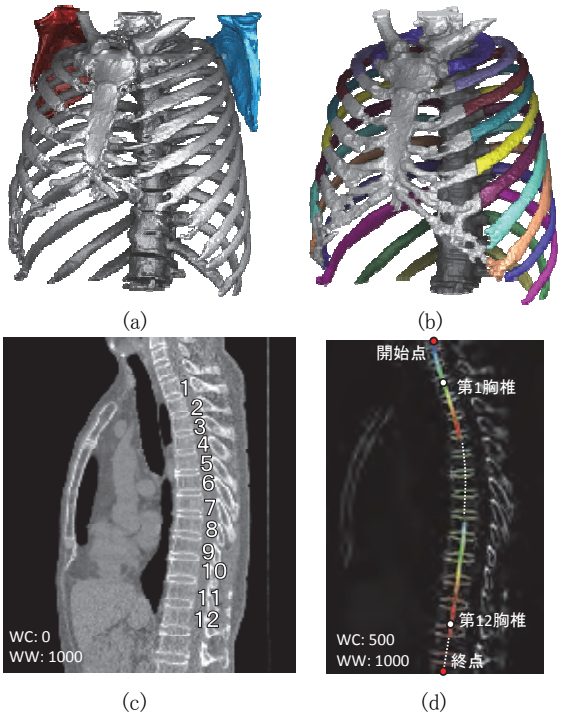


図1　胸部骨格の解析結果. (a)肩甲骨の抽出結果, (b)肋骨の抽出結果, (c)胸椎番号の命名結果, (d)胸椎長さの計測結果.

CT 値に基づいて皮質骨領域を抽出し, その形状・位置情報を用いて胸骨・肋骨・肩甲骨・脊椎を抽出した(図 1(a), (b))。従来法を用いて脊椎を椎体に分類した。第1肋骨を検出して肋骨に番号を付した後に肋骨番号に従って各椎体の番号を命名した(図 1(c))。椎体の形態は体型によって異なる。体型の指標として第 1 胸椎から第 12 胸椎の長さを計測した (図 1(d))。椎体内の海綿骨の CT 値は骨密度と相関する(高橋英治, 鈴木秀宣, 他, 電子情報通信学会論文誌, vol.J96-D, no.4, 2013)。年代別の胸椎の海綿骨 CT 値を計測した。

図2に年代別の胸椎海綿骨 CT 値の平均値を示す。60 代, 70 代, 80 代の第 12 胸椎の海綿骨の CT 値はそれぞれ 150±41HU, 130±40HU, 115±39HU であった。胸椎の海綿骨 CT 値が加齢により低下することを定量的に示した。CT 検診において骨粗鬆症のリスクを発症前に定量評価することができる。

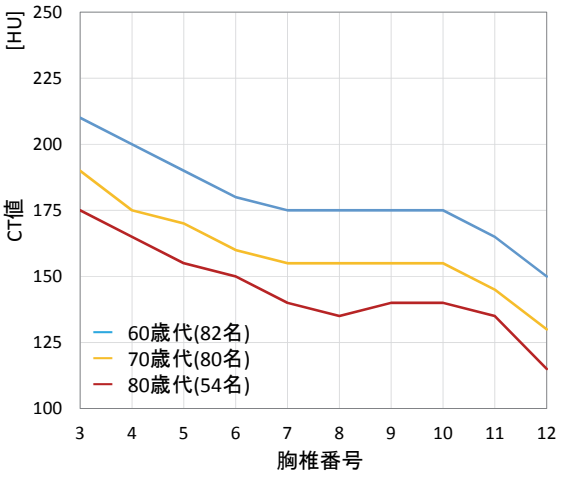


図 2　年代別の胸椎の海綿骨 CT 値の平均値.

本研究は胸椎の自動命名法および年代・体型別の正常な椎体形態モデルに基づく骨粗鬆症リスク評価法を研究開発した。胸椎の 3 次元形態モデルを高度化すること, システム化して臨床評価することが課題である。

〔発表論文〕

1. 鈴木 秀宣, 河田 佳樹, 仁木 登, 中野 恭幸, 楠本 昌彦, 土田 敬明, 江口 研二, 金子 昌弘 : 低線量 3 次元 CT 画像を用いた骨粗鬆症診断支援システム, 電子情報通信学会技術研究報告医用画像, Vol.117, No.281, 67-68, 2017 年 11 月.

2. Daisuke Tsuji, Mikio Matsuhiro, Hidenobu Suzuki, Yoshiki Kawata, Noboru Niki, Yasutaka Nakano, Masafumi Harada, Masahiko Kusumoto, Takaaki Tsuchida, Kenji Eguchi and Masahiro Kaneko : Computer aided detection system for osteoporosis using low dose thoracic 3D CT images, Proceedings of SPIE, Vol.10575, 105753D-1-6, Houston, Feb. 2018.

【助成 35 -34】

発光色スイッチング機能を有するナノエマルションを利用した迅速かつ簡便な細菌検出デバイスの開発

研究者　高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門　助教　仁子　陽輔

〔研究の概要〕

本研究課題では、高い輝度を示しつつ、細菌存在下にてその発光色を変化させる性能を示す新規蛍光性ナノエマルションの開発を目指した。はじめに、高脂溶性ペリレン誘導体を合成し、それらをナノエマルション内部に高密度集積させることで、無機ナノ粒子である量子ドットをも凌駕する高輝度性を示す赤色および黄色蛍光性ナノエマルションの作成に成功した。続いて、同色素に対し、大腸菌への特異的吸着性を有するマンノースを導入した。同実験では、大腸菌存在下にて、上記ペリレン誘導体がナノエマルション内部から細菌表面へと移動し、発光色が変化することを期待したが、そうした現象は観察されなかった。そこで申請者は、細菌に対し単糖類よりも優れた標的性・吸着性を示すことで知られるアプタマーに注目した。現在は、アプタマーをナノエマルション表面あるいは色素に導入し得る、アセチルボロネート含有型界面活性剤の合成に取り組んでいる。

〔研究経過および成果〕

夥しい数の死者をもたらす敗血症、増加傾向にある薬剤耐性菌の出現、我が国においても度々報道されている食中毒など、細菌感染症に関する問題は国内外で数多くみられている。それらを解決するためには、安価で簡便、かつ迅速に細菌検出を可能とする新しい材料が不可欠である。そこで筆者は、①高輝度性、かつ特定の細菌存在下で②発光色を変化させるような性質を有する蛍光材料さえ開発できれば、同材料と蛍光光度計、あるいは市販のブラックライトと併用することで、簡便かつ迅速な細菌検出が可能になると考えた。以下、現在における成果を述べる。

【結果1:超高輝度性ナノエマルションの開発】

はじめに、上記①にて述べた高輝度性を有する蛍光材料として、ナノエマルションに注目した。ナノエマルションは外殻が界面活性剤、内部がオイルで構成されており、脂溶性の物質を多量に内包できる性質で知られている。筆者は、優れた光吸収および蛍光発光効率を有するペリレン類に注目し、それらの高脂溶性誘導体 PBI-NC8 および PTE を合成した。これらをナノエマルション内に多量に導入することで、高輝度性で知られる無機ナノ粒子『量子ドット』を凌駕する、高輝度性ナノエマルションの作成に成功した。例えば、 PBI-NC8 を内部オイルに対し 20 wt% 含有させたものは半径 70 nm 程度のサイズで赤色発光を示し、赤色量子ドット QD655 の 18 倍の輝度を示した。同様に、10 wt% 程度の PTE を含有させたものは直径 30 nm 程で黄色発光、(比較対象

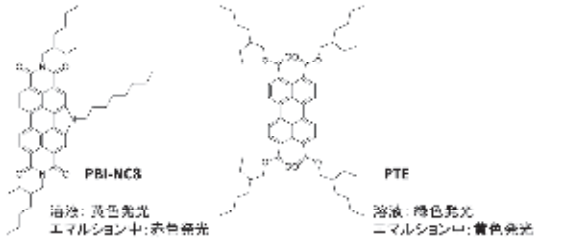


図1. ナノエマルションの高密度集積を可能とする高脂溶性ペリレン誘導体

がクリアではないが）緑色量子ドット QD525 の 13 倍の輝度を示した。

【結果2：蛍光スイッチング型ナノエマルションの開発】

上述したペリレン誘導体は、ナノエマルション中で高密度集積されているため、エキシマーと呼ばれる二量体に基づく蛍光色を示している。実際、これらの色素は希薄溶液中において、PBI-NC8 なら黄色、PTE ならば緑色と、エマルション中とは異なる発光色（モノマー発光）を示す。ここで筆者は、ナノエマルション内部の色素が細菌存在下で放出される仕組みを構築すれば、エキシマー⇔モノマー発光スイッチングによる、細菌検出デバイスに利用できると考えた。

そこで、図2に示すようなスイッチング機構を想定し、新しいペリレン誘導体の設計と合成を行った。ここでは、大腸菌への吸着性が知られているマンノースを活用した。このマンノース含有ペリレン誘導体をナノエマルションに導入したところ、前述の結果と同様、黄色発光が観測された。しかし、このナノエマルションに対し大腸菌を添加しても、期待した現象、すなわち色素の大腸菌への吸着は観察されなかった。

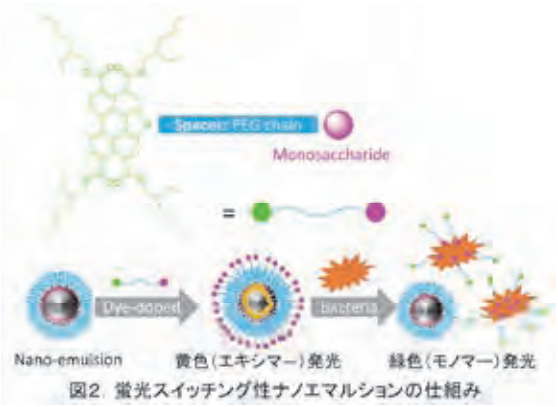


図2. 蛍光スイッチング性ナノエマルションの仕組み

【現在の取り組み】

ここで筆者は、単糖類より優れた選択性・吸着力を示すアプタマーに着目した。市販のアプタマーは末端にアミノ基を有するものが多いため、これとペリレン誘導体あるいはナノエマルションを繋ぐには、アミノ基との反応性を有するスペーサーが必須である。また、アプタマーはその合成の都合上、大量使用に向かないため、一度ナノエマルションを形成し、その後水中にてナノエマルション表面あるいはナノエマルション表面にある色素分子末端と結合できることが望ましい。そこで筆者は、水中でも安定で、アミノ基と高い反応性をもつアセチルボロネートに注目した（図3）。

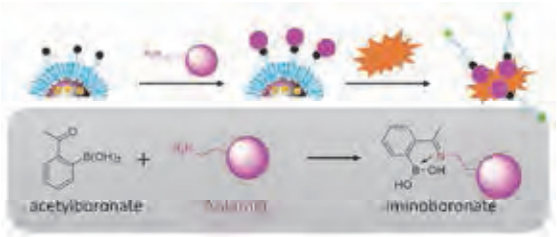


図3. アセチルボロネートおよびアプタマーを活用する新しい分子設計

現在は、このアセチルボロネート含有スペーサーを有する色素および界面活性剤の合成に取り組んでいる。それらをナノエマルションに配置し、アプタマー修飾が可能かどうかを確認した後、前述した蛍光スイッチング機能の発現を目指していきたい。

【謝辞】

本研究開始時、筆者の研究室は立ち上げ初年度であり、そのような中カシオ科学振興財団のご支援により本研究課題に関する数多くの実験を行うことができた。この場をお借りして厚く御礼申し上げる。

〔発表論文〕

1. Sekida, S.; Kameyama, T.; Koga, T.: Hadano, S.; Watanabe, S.; **Y. Niko***, “Highly-lipophilic and solid emissive N-annulated perylene bisimide synthesis for facile preparation of bright and far-red excimer fluorescent nano-emulsions with large Stokes shift” *J. Photochem. Photobiol A*, *364*, 16-21 (2018)

【助成 35 -35】

細菌 1 個体レベルの検出感度を目指した ATP 発光測定用フォトセンサーの研究開発

研究者　九州工業大学マイクロ化総合技術センター　助教　　有吉哲也

〔研究の概要〕

生物関連物質や細菌の検査は衛生管理上、必要不可欠な基幹技術産業となっている。代表的な衛生検査技術として、酵素とアデノシン三リン酸（以降、ATP と表記）との反応による生物発光現象を応用した ATP 発光測定法がある。ATP は細菌類を含めて全ての細胞中に存在しているので、検査対象物と酵素とを反応させてその発光を測定することで、生物関連物質や細菌の迅速な検査が可能である。汎用の ATP 発光測定法では検査溶液と光センサーが対向していることによる幾何学的な制約により、等方的に拡散する ATP 発光の集光効率は極めて低く、細菌の検出下限数は 100 個にも及ぶ。本研究では光センサーとして、フォトダイオードを溝状に形成したトレンチ構造型フォトダイオードを提案する。この溝に検査溶液を注入することで、100%に迫る集光効率が可能となり、細菌 1 個体レベルの衛生検査が可能となる。トレンチ構造型フォトダイオードの試作・機能評価を行った。

〔研究経過および成果〕

図1に提案する新しい衛生検査用光センサー（トレンチ構造型フォトダイオード）の断面概略図を示す。

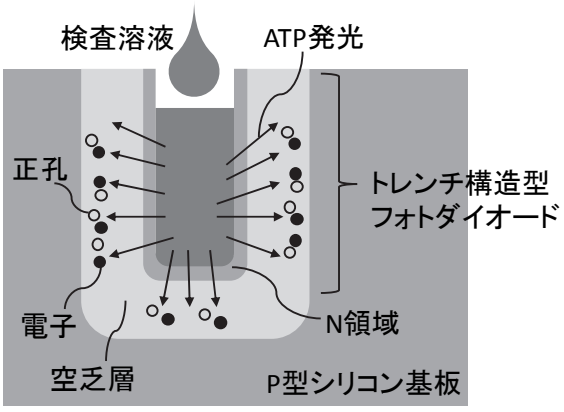


図１　提案する衛生検査用光センサー

シリコン基板を P 型半導体、信号検知側を N 型半導体とした PN 接合型シリコンフォトダイオードをトレンチ状に形成する。このトレンチに検査溶液を直接流し込み、ATP 発光を光電変換にて電子正孔対として検出する。トレンチは検査溶液を囲っており、複雑な光学系を組むことなく ATP 発光を 4πジオメトリ計測のように 100%に迫る集光効率にて検出できる。

図2に試作した光センサーのチップ写真を示す。

図２　試作した光センサーのチップ写真

基板は FZ シリコンで、チップサイズは 20mm×5mm である。光センサーは幅 100μm、深さ 300μm のマイクロ流路形状で、トレンチ構造型フォトダイオードである。長さが異なる二種類の光センサーを作製している。トレンチ構造型フォトダイオードの N 領域からの信号読み出し電極（カソード）、P 基板からの逆バイアス電極（アノード）を形成している。本研究ではまずは細菌ではなく、ATP 標準試薬と発光酵素（ルシフェラーゼ）の混合溶液を注入口に注入して光センサーへ流し込み、ATP 発光の受光特性評価を行った。

図3に、試作した光センサー（図 2 の左側の光セン

サー)の電流電圧特性を示す。

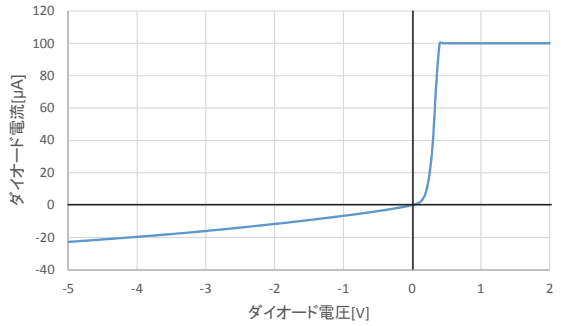


図 3　提案する衛生検査用光センサー

順方向・逆方向ともにダイオード特性を示した。測定時、電流値は 100μA で制限をかけている。逆バイアス電圧−2V にて、11.65μA の暗電流を示した。これを動作点とする。図 4 に測定回路系を示す。

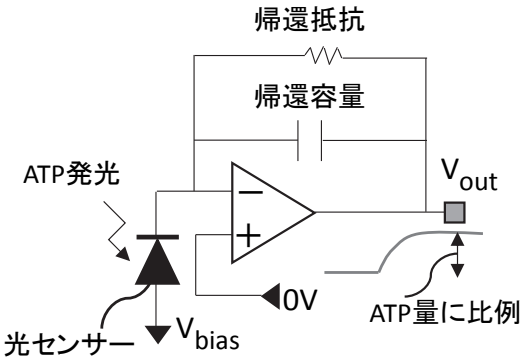


図 4　ATP 発光測定回路系

試作した光センサーのアノードに逆バイアス電圧 V_{bias} を印加し、カソードをオペアンプに接続する。オペアンプは±2.5V の電源にて駆動させる。光センサーのカソード部は構造上、検査溶液に直接触れているので、電気化学反応を起こすことを防ぐために仮想接地にて電位をゼロとする。ATP 発光を光センサーが受光すると発生した光電流が帰還抵抗を流れ、出力信号 V_{out} を得る。前述したとおり、光センサーは逆バイアス電圧−2V に対して暗電流 11.65μA であったので、帰還抵抗を 100kΩとして暗時(検査溶液なし)で約 1.165V の出力電圧 V_{out} とし、電源電圧 2.5V からの差分の約 1.5V の余裕を取った。回路の発振防止のために、1pF の帰還容量を接続した。

ATP 標準試薬と ATP 発光酵素を用いて ATP 濃度 3.3×10^{-5}M の検査溶液を調合し、試作光センサーにこの検査溶液 5μℓを滴下した。光センサーへの滴下 ATP 量は 0.16nmol と見積もった。図 5 に、出力電圧信号のオシロスコープ画面を示す。図 5(a)は検査溶液滴下前、図 5(b)は検査溶液滴下直後である。

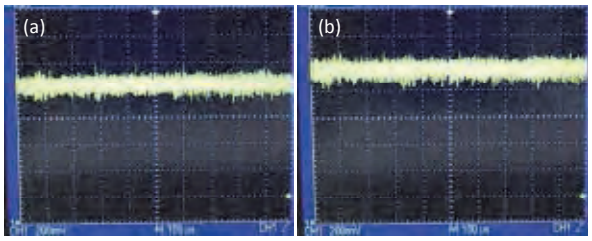


図 5　ATP 発光の検出信号

検査溶液滴下前において、出力電圧値は約 1.05V であった。暗電流は11.65μA、帰還抵抗は100kΩであるので、予測出力電圧値 11.65μA×100kΩ=1.165V とほぼ一致する。検査溶液滴下直後において、出力電圧値の変化量は約 0.1V であった。0.16nmol の滴下 ATP 量による発生光電流から出力電圧値の変化量を見積もったところ 0.13V と計算され、実測値は見積もりより 20%ほど低かった。この差は、トレンチの深さ300μm に対して幅が 100μm あり、ATP 発光の集光効率が 90%程度であることと、検査溶液の一部がトレンチから漏れたことに起因すると思われる。トレンチを形成していない光センサーについても同様な実験を行い、出力電圧値の変化量は約 0.02V であった。以上により現状では、フォトダイオードをトレンチ構造型とすることで、5〜6 倍程度の ATP 発光の集光効率の改善となることが示された。

【助成 35 -36】

最先端の遺伝子工学技術を用いた線条体における学習メカニズムの解明

福島県立医科大学医学部　特任助教　　瀬戸川将

〔研究の概要〕

体育・スポーツで“動作”を熟達するためには、外部の感覚情報に対して適切な行動を選択し、動作を実行できるようになる必要がある。この知覚運動学習には、大脳基底核における線条体の前方部が重要な役割を果たすと考えられてきた。申請者は独自に確立した全脳神経活動の網羅的マッピング技術により、知覚運動学習において背側線条体の前部と後部の神経活動が学習の異なるタイミングで賦活化されることを発見した。本研究では、線条体前・後部の薬理学的破壊実験ならびに神経活動の一過性の阻害実験を行う事で線条体前・後部と学習との因果関係を明らかにした。

〔研究経過および成果〕

【背景】

身体活動やスポーツは、健やかな日常生活を送る上で重要である。その際に「できなかった」ことが「できる様になる」ことは、身体活動を“継続”するためのモチベーションを左右する。しかしながら、運動技能の獲得能力には個人差があり、場合によっては獲得自体が困難な場合もある。この学習困難性は、運動習慣の定着を阻み、結果的に継続的な健康維持を阻害する。この問題の解決には、運動技能の獲得をもたらす脳内メカニズムを解明し、神経科学的根拠に基づいた学習困難者への新たな運動処方の創出が望まれる。

これまで申請者は、小動物脳機能イメージング法を用いた新規の実験系を確立し、感覚情報をもとにした適切な行動選択を学習(知覚運動学習)する際の“大脳基底核・線条体にて生じる学習依存的な神経可塑性”について研究を進めてきた。その中で、ラットが聴覚弁別行動を獲得する際に線条体前方部の神経活動が学習初期に増加し、後方部が後期に増加することを発見した(図 1)。この結果は、線条体と学習に関する多くの研究で報告されてきた“線条体の前方部が学習に最も重要である”という既存の概念とは異なり(Yin et al、 2009、Gremel & Costa。、 2013)、“線条体の前方部は学習よりも行動の実行に重要であり、主に後方部が学習に関与する”という新たな仮説を提起する。この仮説を実証するためには、特定の学習段階と相関関係にある脳領域が、行動の実行や学習に対してどのような機能を有するか明らかにする必要がある。

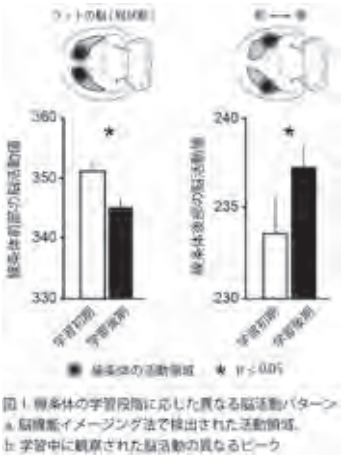


図 1. 線条体の学習段階に応じた異なる脳活動パターン
a. 脳機能イメージング法で検出された活動領域。
b. 学習中に観察された脳活動の異なるピーク

そこで本申請課題では、事前の研究より得られた“学習依存的に異なる神経活動パターンを示す線条体の前方・後方領域”を薬理学的な慢性破壊法と化学遺伝学的手法で一過性に機能阻害することで（Roth、 2016)、異なる学習段階において異なる線条体領域が学習や行動の実行に対して、どのような機能的役割を有するか明らかにした。

【実験方法】

慢性破壊法および一過性の神経活動阻害法

線条体の前後の領域をそれぞれ慢性的に破壊するために神経毒イボテン酸を用いた。また、神経活動を選択的かつ一過性に操作するために、DREADDs を用いた。この技術は、ウイルスベクターを媒介して人工的な受容体を遺伝子工学的に神経細胞へ発現させ、特定の薬剤(Clozapine-N-Oxide:CNO)を抹消投与することで数時間のあいだ神経細胞を操作することができる。

聴覚弁別課題

本研究では、知覚運動学習時のデータを効率的かつ安定的に取得するために、独自のプログラムにて制御されたオペラント実験装置を用いる。実験には、聴覚弁別課題を用いる。この課題は、ラットが 2 種類の音刺激に応答して左右のレバーを押し分けることを学習させる。脳機能イメージング実験にて神経活動の増加が確認された線条体前方部、または後方部へイボテン酸あるいはウイルスベクターを微量注入し、数週間の回復期間後に行動実験を開始する。聴覚弁別課題中の異なる学習段階における神経活動を一過性に阻害するために、実験開始後 2 日目、6 日目および 10 日目に CNO (3mg/kg)を腹腔内投与して行動への影響を検討した。また、DREADDs による神経活動の操作が、認知・学習以外の運動機能へ非特異的な影響を及ぼさない事を確認するために、単純レバー押し課題、ロータロッドテストやオープンフィールドテストを行った。

【結果】

全てのラットは、10 日以内に聴覚弁別課題を獲得した。線条体の前・後をイボテン酸にて破壊した群は、どちらの郡もコントロール群と比較して学習が遅延した(図 2 左:前部破壊:右:後部破壊)。また、個々の個体の学習曲線からシグモイド関数を用いて、学習の開始時点を推定した。その結果、線条体前部の破壊群のみ、コントロール群と比較して学習開始の遅延がみられた。この結果は、脳機能イメージング実験時によって得られた、線条体前部の脳活動が学習の初期に増加するという事前の結果を支持する。

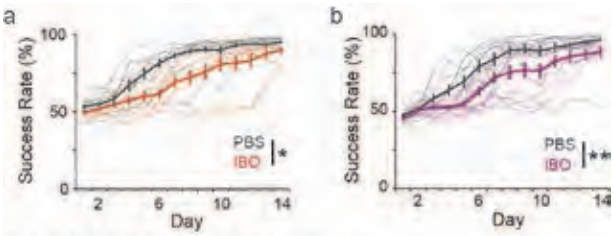


図 2. 慢性破壊による学習行動への影響

また、慢性破壊実験では、破壊領域を実験後に確認可能な事から“領域と行動の因果関係”を正確に検討可能な一方で、学習中の“どのタイミング”でその領域が関与するかが分からない、そこで線条体の神経活動を選択的かつ一過性に操作するために、DREADDs 法を用いた実験を行った。その結果、学習初期における線条体前部の神経活動不活化が聴覚弁別行動を一過性に阻害することが明らかとなった (図 3)。一方で、全ての実験において単純レバー押し課題、ロータロッドテスト、オープンフィールドテストに薬剤投与の影響は観察されなかった。

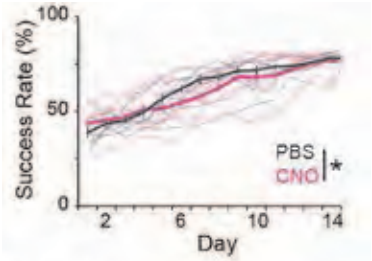


図 3. 化学遺伝学的な神経活動阻害法による学習行動への影響

【結論】

本研究により、線条体前・後部と聴覚弁別学習の因果関係が明らかとなった。

【助成 35 -37】

再生医療応用に向けた光応答性の動的培養足場による細胞挙動制御システムの創成

広島大学 大学院工学研究科 助教 今任景一

早稲田大学 先進理工学部 教授 武田直也

〔研究の概要〕

本研究では、著者らが過去に開発した、光刺激により表面の【A】親疎水性が可逆的変化する、【B】ナノ微細構造が転換する、2 系の高分子薄膜を基盤として、分子・界面の設計改善や機構解析とともに細胞挙動の制御へと展開して、新たな動的培養足場の開発と設計論の確立を目指した。【A】では、同程度の分子量だが異なる化学組成の高分子薄膜の光応答性を評価し、親疎水性の可逆的変化が起こる機構を明らかにした。また、その知見をもとに培養足場へと応用して、単一細胞の選択的光剥離を達成した。【B】でも、高分子組成や基板−薄膜界面を変えて光応答性を評価し、ナノ微細構造の光転換の機構を提案した。さらに、従来は微細構造の復元に必要であった熱を用いることなく、UV と可視光のみによる光可逆的な転換を実現した。この薄膜上での細胞培養により、ナノ微細構造の転換が細胞の一時的脱着を引き起こすという興味深い現象も見出した。

〔研究経過および成果〕

創傷治癒、組織再生、がん転移などに深く関わる細胞挙動(接着や分化など)を制御できる技術の開発は、健康増進や医療発展において極めて重要である。従来は化学因子の導入により制御されてきたが、コストの高さと細胞組織への副作用が懸念されている。このような背景から、近年、培養足場の性質のみで細胞挙動を制御する技術が開発されてきたが、生体内が動的環境であるにも関わらず、これまでの多くは性質が不変の静的な足場であった。そこで著者らは、光応答性分子のスピロピラン(SP)を有するジブロック共重合体(dBCP)の高分子薄膜(数十 nm 厚)を作製し、光刺激で性質が変化する動的足場として、細胞挙動の精密な制御を検討してきた(図 1)。特に、表面の【A】親疎水性が可逆的に変化する系と【B】ナノ微細構造(相分離構造)が転換する系を開発し、【A】では SP の光異性化に伴う極性変化とは反対の親疎水性変化を示すこと、【B】では UV 光照射により微細構

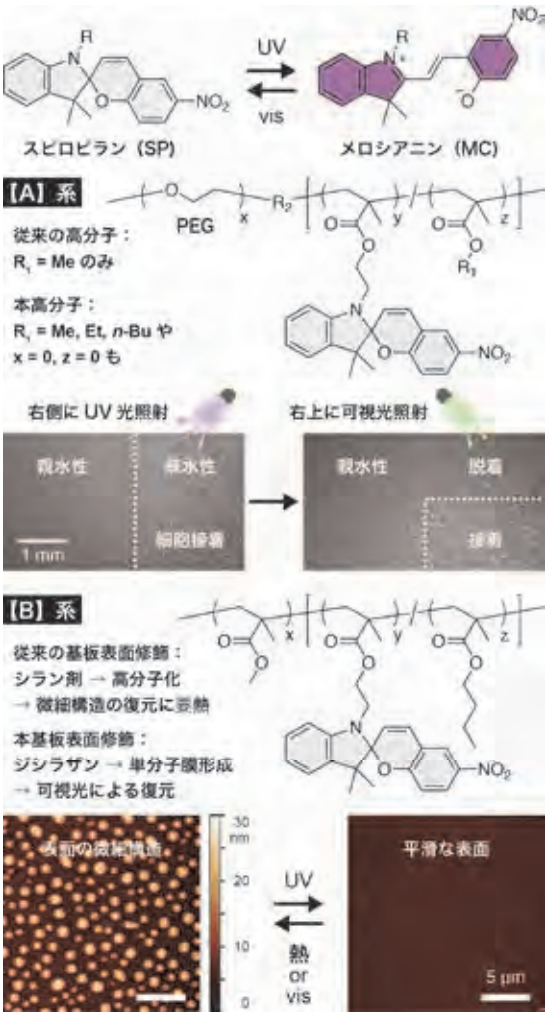


図 1. 【A】と【B】系の概要.

造が消失すること(復元には熱が必要)を見出した。また、両系を培養足場として、細胞の接脱着を制御した。本研究では、様々な高分子薄膜の光応答性評価から各機構を解明し、その知見を活かして、単一細胞操作や光可逆的な細胞挙動制御などが可能な新たな動的培養足場の開発と設計論の確立を目的とした。

【A】同程度の分子量だが、異なるモノマーやユニット比で構成される高分子とその薄膜を作製した(図 1)。UV 照射前後の水中接触角測定から、ポリエチレングリコール(PEG)ブロックがない高分子薄膜の表面は SP の極性変化と同じく疎水性から親水性に変化し、一方で PEG を持つ dBCP 薄膜の表面は SP の極性変化と反対の親水性から疎水性へと変化した。また、前者の薄膜上ではマウス筋芽細胞(C2C12)などの接着性を光制御できなかったが、後者の薄膜上では光刺激によって接着性に顕著な差が見られ、さらに特定の細胞のみにレーザー光を照射することで、単一細胞の剥離も可能であった(図 2)。以上の結果から、本系では図 2 の機構が考えられる。また、モノマー種に依存せず、PEG ブロックの導入のみで細胞接着性を光制御できたため、今後、多様な物性・機能を持つ高分子材料への適用も期待できる。

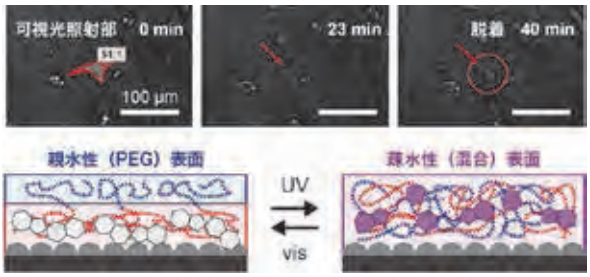


図 2. 【A】系の成果(単一細胞剥離)と予想機構.

【B】新たな dBCP を合成し、疎水性単分子膜を形成させたガラス基板上に様々な膜厚の薄膜を作製した(図 1)。薄膜表面の原子間力顕微鏡観察から、微細構造は UV 光照射で消失し、可視光照射で復元することがわかった。UV-vis 吸収測定による SP 異性化の評価と薄膜断面の走査型電子顕微鏡による膜厚の評価から、図 3 の機構が考えられる。従来の基板修飾時の高分子化は絡み合いを生じ、dBCP 高分子鎖を束縛するが、単分子膜を形成する本修飾では dBCP 高分子鎖の運動性が向上したため、可視光のみで微細構造が転換したと考えられる。この薄膜上において、C2C12 は UV 照射前後の両表面に良好に接着したが、UV あるいは可視光照射による微細構造の消失・復元のどちらの場合でも脱着した(図 3)。さらに興味深いことに、この脱着は一時的で数時間後には再接着した。接着性は分化などの多くの細胞挙動に重大な影響を及ぼすため、今後、光照射の時間パターンを設計することで、細胞挙動の精密制御が期待できる。

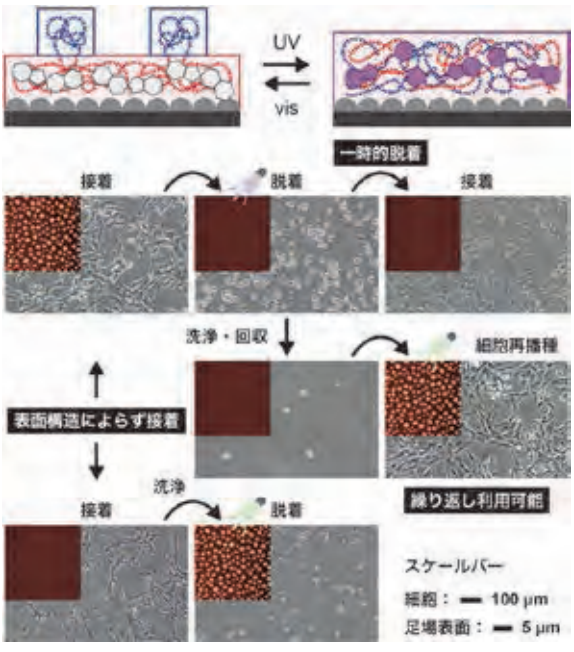


図 3. 【B】系の成果と予想機構.

〔発表論文〕

1. K. Nagata, T. Kurebayashi, K. Imato, N. Takeda, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 2052–2056. (Back Cover)

【助成 35 -38】

移民社会の複合性指標(MSPEX)の構築

研究者　宇都宮大学国際学部　准教授　松尾昌樹

〔研究の概要〕

本研究では移民社会のグローバル比較に有効性を発揮する、「新複合性指標」(NPI：Neo-Plural Index:) を構築する。近年の国際的な移民現象の中心はアジアに移っており、そこではヨーロッパを始めとする先進工業国で移民社会の基礎として維持されている「包摂」概念は希薄であり、むしろ受入国の国民と移民が互酬的な社会関係を形成しない傾向が強い。民族学では、社会的接触機会が希薄な複数の集団で構成される社会を説明する概念として「複合社会 Plural Society」が知られている。本研究ではこの概念を援用して新たに「新複合社会 Neo-Plural Society」の概念を作り、移民統計を元に国民-移民関係の希薄さ/濃密さを「複合性」の観点から NPI（新複合性指標）として指標化し、この指標を用いて各国の移民社会の差異を生み出す原因を、多変量解析を通じて明らかにした。

〔研究経過および成果〕

データの利用可能性や欠損値を検討した結果、当初の研究計画に修正を加え、別の方法で指標を作成する必要が発生した。具体的には、国連が各国の移民政策を調査して作成した International Migration Policies 2013 Wall Chart に含まれる Integration Policy を元に、新たに指標を作成することとした。この結果、Integration Policy データが 2013 年のものに限定されるために一時点での分析となったが、分析対象国が 181 カ国に増加し、よりグローバルな比較が可能となった。

本指標(NPI)は以下の数式で求められる。

$$NPI=IP\times Sm\times 100$$

ここで、IP は移民統合政策(Integration Policy)、Sm は当該国の人口に占める移民割合（Share of Migrants)である。IP は、上記の Integration Policy の中の Policy on Naturalization で採用されていた3分類（Yes / Restricted / No）を元に、Yes に-1、Restricted と No に 1 を代入することで得られる。帰化政策(Policy on naturalization)は、移民に国民と等しい権利を与える政策であり、移民を法的に当該国に完全に統合することを意味する。移民の社会統合を図る要素には様々あるが、完全な統合でありまた各国で比較可能な統合政策は帰化政策を置いて他にない。ただし、単純にある国が制限のない帰化政策を施行していたとしても、当該国における移民人口割合が極端に小さい、例えば限りなく0に違い場合には、この政策の意義もまた限りなくゼロに等しくなる。つまり、移民の包摂・非包摂は、単に制度の有無ではなく、その制度の影響を受ける集団のサイズが重要となる。このため、IP の影響を受けるサイズとして当該国における移民人口割合(Sm)を用いる。Sm は国連が毎年作成している国際人口・移民統計である Trends in International Migrant Stock: Migrants by Destination

and Origin を元に、各国が受け入れている移民人口を当該国の総人口で除した値である。なお、数値が小さくなる傾向があるため、算出された数値を 100 倍することで NPI とした。

NPI は、帰化政策に移民人口割合を掛け合わせることで、包摂・非包摂制度の「有無」だけでなく、むしろ受入国での社会的影響を間接的に計測することを可能としている点に特徴がある。また非常にシンプルであるため、誰でも容易に算出・理解することが可能である。

なお、NPI は上記の算出方法から明らかなように、数値が正の方向に大きくなればそれだけ「複合性」が高まること、すなわち国民と移民の社会的地位が異なる蓋然性が高まることを意味し、負の方向に大きくなればそれだけ負の複合性、すなわち「包摂性」が高くなることを意味する点には注意が必要である。

本研究では、従来から移民制度に影響を与えると指摘されている「政治体制」(民主主義の度合い)と、受入国の文化と移民の文化の差異に加え、GERD (Gross of Expenditure of Research and Development、GDP にしめる研究開発費)の影響、ダミー変数として中東湾岸産油国ダミーと、工業国ダミーを加えて多変量解析を行った。各変数の作成方法については、Matsuo, M.(2018)を参照されたい。

この分析こから、以下のことが明らかとなった。

多変量解析の結果から、NPI スコアに最も影響を与えるのは GERD である。政治体制は NPI に一定の効果を持つ(民主主義的であればそれだけ複合性は低下する)が、GERD の方がより強い負の効果を持つ(GERD が増加すれば複合性は低下する)。また、「文化的近接度」は GERD と同様に常に強い負の効果を持つ(隣国出身の移民が多ければ、それだけ移民の統合が進む)。さらに、中東湾岸産油国ダミーを投入すると政治体制と「距離」の効果は消失し、GERD と中東湾岸ダミーのみが有意となる。最後に、工業国ダミーを投入すると政治体制と GERD の有意性が低下する。

これらのことから、以下のことを導き出せる。第一に、移民を受入国社会に統合させる効果は民主主義よりも産業構造(知的産業)の方が強い。第二に、近隣国出身の移民に依存する国では移民の統合が進む。第三に、アジアで最も移民を吸収している中東湾岸産油国は、遠方からの移民が多く、石油経済に依存するために GERD も推進していないため、移民の統合が全く進まない。このような例外的な中東湾岸産油国が最大の移民吸収力を持つため、グローバルな移民現象に特異な現象を引き起こしている。

アジア地域において移民を統合しない傾向が強いのは、第一に工業化の程度が先行する先進工業国よりも弱く、それゆえに GERD の程度が低いためと考えられる。また、第二に、アジア地域の経済成長は、開発投資よりも人件費削減や人口ボーナスによって達成されている部分が大きく、こうした経済成長経路が移民社会のあり方に影響を与えていると考えられる。

〔発表論文〕

1. Matsuo, M. (2018) “Neo-Plural Society: a Model of Non-Inclusive Migration Society in Asia”, IPSA Brisbane 2018 paper.
2. 松尾昌樹(2019)「湾岸アラブ諸国の移民社会―新複合社会試論」『中東研究』第 534 号:57-70

【助成 35 -39】

幼児の身体像に接近するための臨床描画法に関する実証研究

研究者　星美学園短期大学　専任講師　太田　研
星美学園短期大学　准教授　　遠藤　愛

〔研究の概要〕

本研究では、身体を心と環境の境界として捉え、幼児が抱く身体像を「動的学校画（KSD）」により把握することを試みた。人物画のみの描画とKSDを対象にした有資格心理士による解釈の差異から、身体像に接近する方法としてKSDの有効性が示唆された。さらに、KSDの描画特徴と活動範囲の関係を検討するために、園庭における幼児の活動範囲をGISデータとしてマッピングした。その結果、移動の軌跡が多い幼児ほど、人物以外の対象物を大きく描く傾向があった。幼児が抱く身体像をKSD上の人物以外の特徴からも解釈できる可能性を見出した。

〔研究経過および成果〕

研究目的

身体は、環境の中に在る物質ではなく、心と環境の境界である。本研究では、幼児が抱く身体像に接近しようとする際、言語能力の影響を受け難い描画に注目した。とくに、幼児の身体像に接近するために「動的学校画（KSD）」が適用可能であると考えた。KSDでは、描画者が捉える現実や興味関心の対象が投映されやすいという特徴がある。

そこで、（1）幼児の身体像を捉えるためのKSDの適用可能性を検討すること、（2）幼児が園庭で遊ぶ活動範囲と活動内容を観察し、KSDに表れる特徴との関連を評価することを本研究の目的とした。

研究成果

研究１：人物画と動的学校画に対する観察差異

（目的）人物のみが描かれた描画と園で他者と何かをしている様子が描かれた描画に対して、有資格心理士の観察結果がどのように異なるのかを調査した。

（方法）有資格心理士6名が参加した。心理士に対して、年長児3名が描いた描画を提示した。描画は、人物のみが描かれた描画3枚（HFD）と園で他者と何かをして遊んでいる様子が描かれた描画3枚（KSD）の計6枚であった。描画対象物や空間の使い方に注目できるように、研究者が白黒に加工した描画を提示した。描画は、13inchのノートパソコンのモニターに1分間提示された。心理士は1枚の描画を観察した後、7分間、以下の3点について解釈を筆記にて記録した。

①身体概念（BC）：身体部位等の概念的理解
②身体知覚（BP）：空間内における身体感覚
③身体情緒（BA）：身体に対する自信などの情緒

これらの記述をKH Coder（Ver. 2.Beta.32c: 樋口, 2015）を用いて、テキストマイニングした。本稿では、対応分析の結果のみを報告する。

（結果と考察）

HFDおよびKSDに対する心理士の解釈をテキストデータとして、対応分析（図1）したところ、①KSDでは、周囲の環境との距離や関わりから身体像を捉えようとすること、②KSDとHFDでは、身体概念の記述は類似しているが、身体知覚や情緒の記述では差異が見られる。

以上の結果から、身体を環境へ働きかけ、環境から

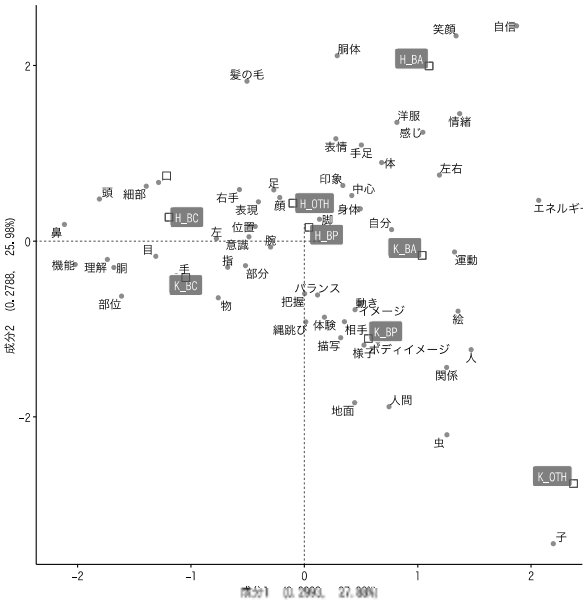


図1　HFD と KSD に対する心理士解釈の対応分析

ら情報を得るための媒介とする本研究にとって、KSD は有効な臨床描画法であることが示唆された。

研究２：KSD と活動範囲、内容との関係の検討

(目的) KSD において描かれた活動内容や人物、人物間の距離と活動範囲データの特徴について、関連性を事例的に検討すること目的とした。

(方法) 関東圏内保育所に在園している6名の幼児が参加した。このうち3名は、活動性の低さ、対人相互作用の少なさという点で担任保育士が気になっていた幼児であった。他の3名は、担任保育士から活動性が高く、頻繁な相互作用が見られると判断された。本研究実施前に、保護者と本人に対して調査の目的を説明し、同意を得た。園庭での30分間の自由遊び時に参加児に GPS ロガーを装着し、活動範囲に関する GIS データを収集した。また、遊びの種類や相互作用人数について、行動観察データを収集した。後日、KSD を実施し、描画上の面積等を測定した。

(結果と考察)

図2に、低活動性の1名の GIS データを例示した。

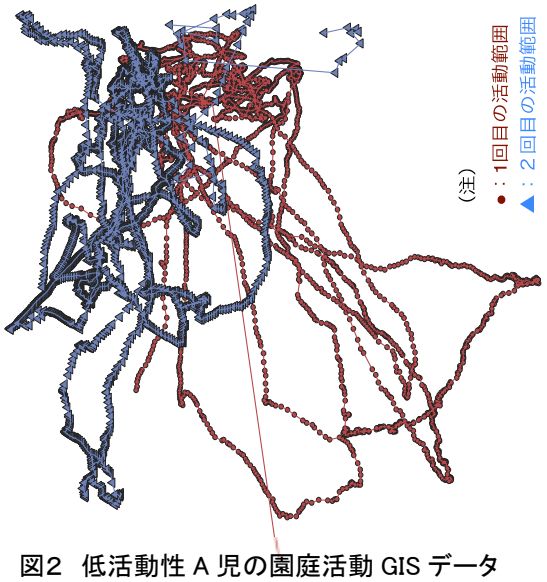


図2　低活動性 A 児の園庭活動 GIS データ

全体的に、活動性の高い幼児は、GIS データ上において、移動の軌跡が多かった。一方、活動性の低い幼児は移動の軌跡が少なく、一定の場所にとどまることが多かった。KSD の特徴としては、移動の軌跡の多さは、人物以外の面積と関連があった。また、相互作用が少ない幼児の場合、KSD の人物間の距離が長くなる傾向があった。

〔発表論文〕

1. 太田　研・遠藤　愛(2018). 自然物へのアクティブタッチが幼児の人物画描出に及ぼす影響―アクティブビジョンとの比較から―　日本保育学会第 71 回大会発表要旨集, 263.
2. 太田　研(査読中). 幼児によって描かれる人物およびアイテムのサイズへの能動的触知覚活動の影響　発達人間学研究.
3. Ota, K., (2019 発表予定). A Case Study on the Relationship Between Kinetic School Drawing by Preschool Children and the Range of Movement in the School Grounds. 20th PECERA International Conference, Taipei, Taiwan, July.

【助成 35 -41】

環境問題を題材に人類史を反省するとともに今日的な統計的リテラシーを備えた人材を育成する実証的研究

研究者　岡山理科大学 教育推進機構 教職・学芸員センター（理学部 応用数学科） 助教　福田　博人
共同研究者 新潟県聖籠町立聖籠中学校 教諭 橋本 善貴
共同研究者 筑波大学附属高等学校 教諭 三輪 直也

〔研究の概要〕

超高度情報化社会に突入している現代を背景とし，今日的な統計的リテラシーを育成するような体系的な統計教育カリキュラムを開発することを本研究の目的とした．そのために，小学校から高等学校までを一貫する体系的なカリキュラムとしての機能を有する教授単元に着目した．そして，意思決定が自然に発生するように解答が一意に定まらない環境問題を文脈とする因果探究を主題とし，教授単元「環境エコロジーと因果関係」の開発を行った．この教授単元を用いた教授実験を中学校で実施し，その有効性を確認することができた．

〔研究経過および成果〕

大転換期に位置付く現代社会の特徴として欠かすことができない点は，情報量の急速な増加である．ある情報が生まれるとその情報を別の見方によって変換されたり，また別の情報と統合したりすることによって，新たな情報を生む．こうして無尽蔵に増え続け，今後も増え続けるであろう情報を有効に用いることができるかどうかが，これから求められる教育像である．本研究においては統計的リテラシーと呼んでおり，これはどこかの校種や学年で局所的に育成されるべきではなく，全校種・全学年にわたって大局的に育成されるべきである．こうした背景に基づき，本研究の目的を今日的な統計的リテラシーを育成するような体系的な統計教育カリキュラムを開発することと設定した．

研究の目的を達成するために，数学教育研究の成果である Wittmann 氏が提唱した教授単元に着目した．この教授単元は「目的」・「題材」・「問題（単元の文脈から生じる数学的問題）」・「背景（単元に関する主に数学的で時々心理学的な背景）」の 4 つの条件を充たすものであり，これら 4 つの観点で象徴されるものである(Wittmann, 1984, 2001)．教授単元の特徴は，教材内容や教授方法などを適切に調節すれば，小学校用の教材にも中学校や高等学校用の教材にもなり得る点にある．すなわち，教授単元は，小学校から高等学校までを一貫する体系的なカリキュラムとしての機能を有する．

福田(2017)によって，我が国の統計教育の課題として，合理的な意思決定を生徒にさせるような問題の設定ならびに解答に文脈が含まれるような問題の設定が為されていない点を挙げている．そこで，解答に文脈が含まれるように，解答が一意に定まらないような文脈として環境問題に焦点を当てた．これまでの時代では人類の利益向上が目的であったのが，そのことによってこれまで耐え続けてきた地盤自体に影響が出てきたことによって，特に環境という地盤に対して，人間は考えざるを得なくなった．それ故に，人間

中心主義による臨界点を迎えた今日の社会において，人類が歩んできた社会や文化を振り返り，反省する機会が必要となる．本研究では，環境問題の中でも温暖化問題を取り上げることにした．温暖化の原因をインターネット上に存在する多数の情報を探索することによって，自らの意思を決定し，説得的に説明を行うことを意図している．こうして開発された教授単元が次のようになる：

教授単元「環境エコロジーと因果関係」

目的：他者の環世界との対話を通して自己の環世界を反省し，自己の環世界を更新するという意思決定．批判的－数学的レベルの統計的リテラシーの獲得．

題材：環境問題に関する因果探究．

問題：環境問題の原因について様々な関係図が作成されている．自分なりの関係図を作成し，データと文脈の両方の観点から言葉で説明せよ．ただし，インターネットや計算機などは使っても構わない．

背景：データ探索と文脈探索による因果探究．人類の文化的社会的な史的変遷の反省ならびに環境問題に対するトレードオフ問題への意識．

この教授単元を用いた教授実験を，公立中学校の第 2 学年の生徒に対して，全 6 時間の授業として実施した．温暖化の原因が一意には定まっていないことを，「CO2 は原因である」派の意見と，「CO2 は原因ではない」派の意見の両方を提示することで共有し，インターネットを用いて班に分かれて探究活動を行った．そして班で纏めた結果を教室全体で発表・共有した上で，最後に個人の意見を記述して授業を終えた．その際，原因と結果から成る特性要因図の作成も同時に行わせた．そして，図 1 が一人の生徒が個人で最終的に作成した特性要因図である：

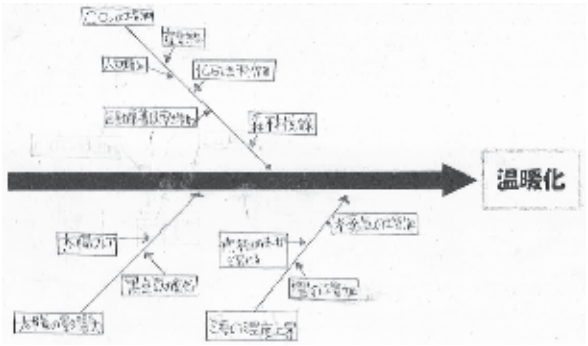


図 1：一人の生徒の最終的に作成した特性要因図

特筆すべきは，結果「温暖化」に対する原因として，「産業革命」や「森林破壊」という人類が行ってきた活動が入っている点である．このような人類が行ってきた活動を原因として組み入れている生徒は 25 名中 20 名（80%）いた．したがって，原因と結果から成る因果を探究しながら，人類と温暖化の関係性について生徒自身で考察することができており，解答が一意に定まらない問題に対して意思決定を行うことができているといえる．このことから，開発した教授単元の一定程度の有効性を確認することができた．

〔発表論文〕

1．Fukuda, H. (2018). Development of Teaching Unit on Causality Focusing on Environment. In F.-J Hsieh (Ed.). *Proceedings of the 8th ICMI-East Asia Regional Conference on Mathematics Education* (Vol. 1, p.371). Taipei, Taiwan: EARCOME.

2．福田博人・橋本善貴・三輪直也（発表前）．「統計教育における因果探究を意図した教授単元の開発研究」．全国数学教育学会第 49 回研究発表会．

【助成 34 -02】

粒子内原子配列の実空間モデリングによる階層構造科学の創成

研究者 筑波大学数理物質系 教授　西堀 英治

〔研究の概要〕

本研究の目的は、0.001 ナノからミクロンメータスケールの階層的構造をすべて原子配列として観測し、原子の移動が機能を発現する二次電池材料などの高機能化に直結する情報を提供することである。ミクロンサイズの紛体粒子の集合体を利用する Li イオン二次電池等において、単一粒子の表面、粒界、粒子内部すべてを原子の配列および電子分布や静電ポテンシャル分布として可視化し、その動作原理の解明から機能発現の学理構築から高機能化の指針を導出する。この目的のために、粒子の集合体から、各粒子のサイズ、形状分布、表面、内部形状の分布を原子配列として解明する方法を構築する。方法には独自に発案した粒子内原子配列の実空間モデリングによる解析法を用いる。

〔研究経過および成果〕

本研究の目的は、0.001 ナノからミクロンメータスケールの階層的構造をすべて原子配列として観測することである。この第一歩としてナノ材料を対象に研究を開始した。ナノ物質の内部構造を含む微細構造を見る手段として、透過型電子顕微鏡(TEM)、コヒーレント X 線回折(CXD)、単結晶 X 線回折や粉末 X 線回折(XRPD)がある。本年度はナノ材料合成をしながら X 線回折により構造を評価するためにナノ材料の X 線回折その場観察装置の開発を行った。合成法には超臨界ナノ材料合成法を採用した。

超臨界その場 X 線観測の実現には高温かつ高圧下で回折データを測定する必要がある。超臨界ナノ材料合成装置は耐圧の金属製であり、X 線を利用しても回折データを得ることが困難である。回折実験を可能とする装置を開発するため Bremholm らを参考に、超臨界水熱合成の過程に対して in situ 放射光 X 線回折測定を実施する装置を開発した。図 1 に装置の概略を示す。温度制御ユニット、圧力制御ユニット、試料ホルダーの 3 点で構成される。試料ホルダーは合成対象の試薬を挿入したキャピラリを保持し、X 線回折計に固定される。温度制御ユニットは試料を加熱するヒーターとコントローラ、空気を送出するコンプレッサーで構成される。コンプレッサーが送出した空気をヒーターが暖め、試料を加熱する。圧力制御ユニットは高圧送液ポンプ、配管、圧力計で構成される。ポンプが送出した液体が配管を通ってキャピラリへ到達し、試料を加圧する。2 つのユニットがキャピラリ中で高温高圧の超臨界水熱合成場を実現する。このキャピラリに放射光 X 線を照射し、ナノ粒子の回折データを得る。

開発した測定環境を利用して、ナノ粒子の合成過程に対する in situ 測定を SPring-8 の BL02B2 で行った。実験ハッチ内の回折計に試料ホルダーを固定した。圧力の制御ユニットは実験ハッチ外に配置した。BL02B2 の高温窒素吹付装置と温度コントローラを温度制御ユニットとして利用した。

再現性のある粉末回折パターンを測定するために実験条件を最適化した。

測定した粉末回折パターンに対して Rietveld 解析を行った。CeO2 ナノ粒子の変化を決定した。スケール因子、粒子の平均径、格子定数の時間変化を調べた。格子定数から計算した単位胞体積の粒子径依存性を決定した。

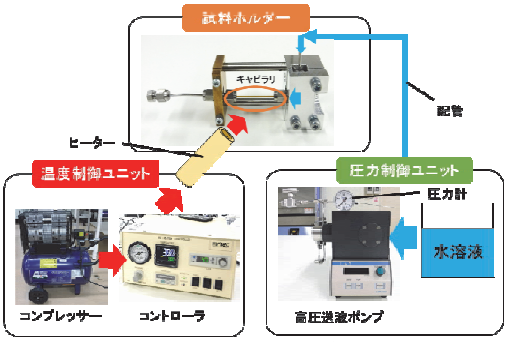


図 1　開発した装置

図 2 に超臨界条件、液相条件、気相条件における CeO2 ナノ粒子の単位胞体積の粒子径依存性を示す。横軸は粒子径である。縦軸は単位胞体積である。粒子径 43nm、単位胞体積 160.9Å3 に存在する四角形の点が 20MPa-673K の気相条件である。粒子径 20nm から 35nm の範囲に外れて分布するひし形は、30MPa-523K の液相条件である。黒丸と白丸は、温度 673K の超臨界条件である。黒の三角形と白の三角形は、温度 623K の超臨界に近い亜臨界と呼ばれる液相条件である。亜臨界と超臨界の結果に着目する。

亜臨界の 20MPa-623K と 30MPa-623K では、10MPa の圧力変化に対して単位胞体積と粒子径の関係はほとんど変化しなかった。47nm の粒子径では、単位胞体積の差は約 0.01Å3 であった。超臨界の 23MPa-673K と 30MPa-673K では、7MPa の圧力変化に対して単位胞体積と粒子径の関係が明確に変化した。47nm の粒子径では、単位胞体積の差は約 0.1Å3 であった。このことは、超臨界水中と亜臨界の溶液では格子体積・粒子系に圧力が与える影響が異なることを意味する。

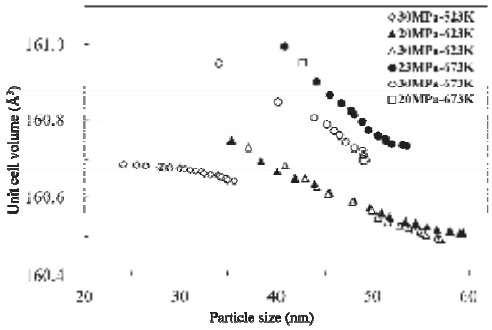


図 2　CeO_2 ナノ粒子の単位胞体積の粒子径依存性

〔発表論文〕

1. Hydrothermal reactor for in-situ synchrotron radiation powder diffractionat SPring-8 BL02B2 for quantitative design for nanoparticle.T. Fujita, H. Kasai, E. Nishibori, The Journal of Supercritical Fluids, 2019 inpress.
2. Structure factors and charge-density study of diamond at 800K. Y. Deguchi, E. Nishibori. Acta Cryst. (2018). B74, 651-659.
3. Tightly binding valence electron in aluminum observed through X-ray charge density study. Tomoaki Sasaki, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, Scientific Reports 8,11964 (2018)

【助成 34 -04】

匂い濃縮素子と単原子金属を用いた嗅覚センサ

研究代表者　東京工業大学科学技術創成研究院　教授　中本高道
共同研究者　東京工業大学科学技術創成研究院　教授　曽根正人

〔研究の概要〕

匂い濃縮素子と電気化学センサを組み合わせた匂いセンシングシステムの研究を行っている。匂い濃縮には弾性表面波素子をペルチェ素子で冷却し、香気成分を濃縮させる原理を用い、その動作を確認した。電気化学センサの部分には電極上に金属原子クラスタを堆積させ、その触媒作用により高感度なセンサを実現することを目指す。現在、金属原子クラスタを堆積させることが可能となり、サイクリックボルタモグラム曲線によりプロパノールとイソプロパノールの識別が可能との見通しを得た。

〔研究経過および成果〕

1．はじめに

安全安心な社会を実現する上で嗅覚センサは重要である。本研究では安全安心な社会を実現するために、嗅覚センサに焦点をあてる。匂いセンサに関しては、主にセンサデバイスに関する研究が多いが、まだ十分な感度や選択性を有するものは実現されていない。

そこで、本研究では、匂い濃縮素子と単原子状金属を組み合わせて高感度高選択性の嗅覚センサを実現し、安全安心な社会を実現するために実用に供するようなセンサシステムを実現する。本年度は単原子状金属にもとづいた電気化学センサの検討を行った。金属原子クラスタの堆積により高い触媒活性が期待でき、その結果高感度なセンサを実現できると考えられる。

2. 電気化学センサ

金属クラスタを堆積させた電極を用いた電気化学セルの実験について述べる。ここでは個々の原子を１層ごとに積み上げて金属原子クラスタを形成し、安定な有機物質であるポリアニリンで金属原子クラスタをアイソレートさせる。ここでは金の金属原子クラスタを堆積させる。金属原子クラスタは触媒として機能する。金原子で修飾したポリアニリン膜を図１に示す。この膜を成膜するのに用いた実験装置を図２に示す。フローセルに設置した作用極電極(WE)上に金属原子クラスタを堆積させる。作用極電極にはあらかじめプログラムした電位シーケンスをポテンシオスタットにファンクションジェネレータを介して印加する。また、$KAuCl_4$溶液と$HClO_4$溶液は３方電磁弁を介してフローセルに導入する。図３は金原子クラスタを堆積前後の作用極の写真である。同図のように金原子クラスタ堆積後に色が変わっているのがわかる。

この金原子堆積電極を用いて、サイクリックボルタモメトリを行い、構造異性体である n-プロパノール及びイソプロパノールの識別実験を行った。その結果を図４に示す。それぞれ-0.2V 及び+0.15V 付近にピークが観察されるが、n-プロパノールでは-0.2V 付近のピークの方が大きいのに対して、イソプロパ

ノールでは+0.15V 付近のピークが大きくサイクリックボルタモグラム曲線が異なるために両者を識別できることがわかった。

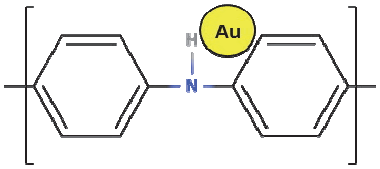


図 1. 金原子で修飾したポリアニリン

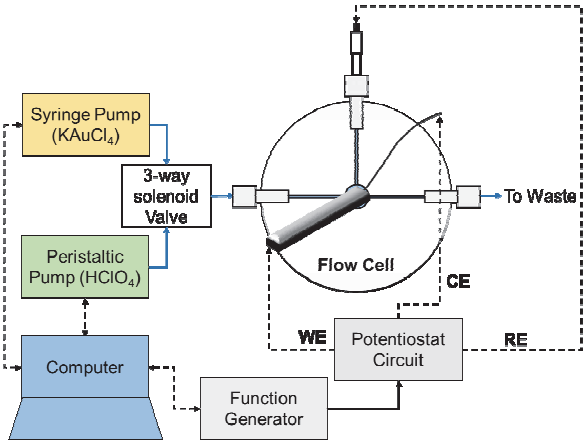
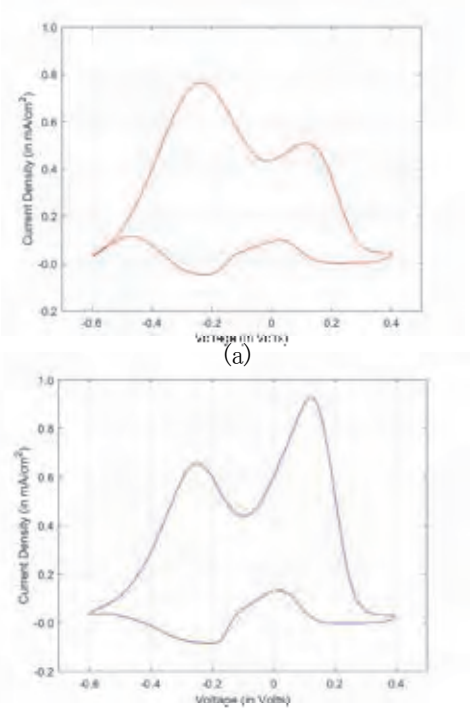


図 2. 成膜用実験装置

図3. 金属原子クラスタ堆積前(左)と堆積後(右)の作用極の写真

5. まとめ

現在、電気化学センサの安定性、再現性の確認、濃度依存性の検討、ガスセンシング特性の検討を行っており、気相センシングの可能性を見出した。



(a)

(b)

図 4. サイクリックボルタモグラム曲線 (a)n-プロパノール、(b)イソプロパノール

〔発表論文〕

1. Yu-An Chien, Parthojit Chakraborty, Wan-Ting Chiu, Tso-Fu Mark Chang, Takamichi Nakamoto, Masato Sone, IEEJ Sensor Symposium, 2018, latenews, L-311.
2. Parthojit Chakraborty, Yu-An Chien,Wan-Ting Chiu, Masato Sone, Takamichi Nakamoto, Design and development of fuel cell type gas sensor with atomic Au decorated PANI/Pt composite, IEEE Sensors 2018, 1047-1050.
3. Parthojit Chakraborty, Wan-Ting Chiu, Masato Sone, Takamichi Nakamoto, Design and development of novel gas sensor by electrochemical deposition of gold cluster on electrode surface, **電気学会E部門総合研究会**、2018, CHS-18-001.

【助成 34 -36】

発光機能をもつ環境応答性金属錯体の分子設計と放射線による殺細胞効果の評価への応用

研究者　青山学院大学理工学部　　教授　　田邉　一仁

〔研究の概要〕

放射線による癌治療効果を向上すべく、細胞内酸素濃度変化を可視化する分子プローブを開発した。本研究では、酸素応答性のりん光を発するルテニウム錯体にさらなる化学修飾を加え、高機能酸素プローブの開発を目指した。まず、配位子にブロモピレン基を導入したルテニウム錯体(Ru-BrPy)は、従来のルテニウム錯体よりも高い酸素応答性を示すと共に、細胞に速やかに取り込まれ、酸素応答性の発光を示すことを明らかにした。また、細孔内にルテニウムを錯体を備えた多孔性ナノ粒子(MSN-Ru)によって、毒性の低減化に成功した。

〔研究経過および成果〕

現行の放射線療法は必ずしも最適な照射条件で進められていないことがわかってきた。放射線療法は、がん部位に直接放射線を照射することで殺細胞効果を得るものであるが、その効果は、組織内の酸素濃度に大きく依存することが知られる。放射線治療は充分な酸素濃度をもつ腫瘍には高い殺細胞効果を示す一方で、酸素濃度が低い場合にはその効果は約3分の1程度に弱まる。これまで、腫瘍は酸素濃度が低いと言われてきたが、近年、腫瘍内の酸素濃度は必ずしも低酸素状態で一定ではなく、短い時間間隔で変動していることが示された。すなわち、腫瘍内の酸素濃度が高まった時点で放射線を照射すれば非常に効果は高いが、酸素濃度が低い時点で照射しても治療効果は限られる。そこで我々は、腫瘍内の酸素濃度を発光をモニターするだけでリアルタイムに計測する診断システムを構築することを目指した。これまでに当グループではルテニウム錯体の酸素依存的なりん光発光を活用した酸素検出プローブの開発を進めてきた。２０１８年度は、ルテニウム錯体をナノ粒子[1)]に修飾し、さらなる高機能化を図った。

ナノ粒子化ルテニウム錯体の開発

りん光発光性ルテニウム(Ru)錯体は、低酸素プローブとしての活用しうる一方、励起光照射時に発生する一重項酸素($^1O_2$)による細胞毒性と、錯体そのものが発現する細胞毒性が確認され、これらは幅広い生体応用の妨げとなっていた。本テーマでは、ルテニウム錯体が抱えるこれら課題の解決を目指し、更なる機能付与を試みた。

多孔性シリカナノ粒子(Mesoporus silica nanoparticles：MSN)の細孔内部に光機能分子を導入すると光照射によって発生する活性種の機能を制御できることが明らかにされてきた。例えば、光増感剤を細孔内に導入すると、励起光照射によって発生する $^1O_2$ は細孔外部に放出される前に失活し、細胞毒性を示さない。そこで、本テーマでは MSN の細孔を活用し、毒性を持たない新規りん光発光性 Ru 錯体プローブ(MSN-Ru)を設計した。

すなわち、細孔内にRu錯体を固定化することで、発生する $^1O_2$ を細孔内に閉じ込め、細胞内への拡散を抑制することに加えて、Ru錯体と生体内物質との直接的な相互作用を阻害できると期待した。

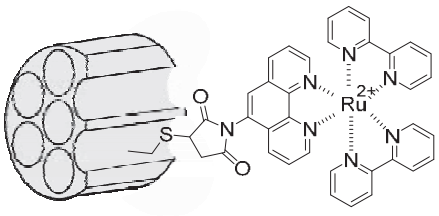


Figure 1. Structure of MSN-Ru.

MSN-Ru はマレイミド基を持つ Ru 錯体とチオール基で修飾された MSN（細孔サイズ 4nm）との縮合反応を経て合成した。MSN-Ru の粒径を透過型電子顕微鏡(TEM)により測定したところ、487 ± 54 nm であった。

次に、MSN-Ru の発光挙動を調べた。1%DMSO/PBS 溶液に異なる濃度の酸素ガスを通気し、励起光を照射したところ、低酸素条件で強いりん光発光が観測された。高酸素濃度条件では、りん光は抑えられたことから、酸素濃度応答性が確認できた。

次に、MSN-Ru の機能をヒト子宮頸がん由来 HeLa 細胞を用いて調べた。細胞に MSN-Ru (0.02 mg/mL)を投与し、24 時間インキュベートした。続いて、蛍光顕微鏡で観察したところ、細胞から Ru 錯体の発光が確認できたことから、MSN-Ru は細胞に速やかに取込まれたことがわかった。また、培地の酸素濃度を 0%、20%と変化させたところ、低酸素条件でより強い発光が観察されたことから、MSN-Ru は細胞内においても酸素濃度に応答した発光を示すことを確認した。

次に、MSN-Ru が示す細胞毒性を評価した。参照化合物として MSN に固定化していない Ru 錯体（Ru-Py）を選択し、MSN-Ru と Ru-Py の毒性を比較した。まず、HeLa 細胞に MSN-Ru と Ru-Py を Ru 錯体の物質量が等しくなるように投与し、それぞれの殺細胞効果を調べた。その結果、Ru-Py は大量に投与すると細胞の大半が死滅した一方、MSN-Ru を投与した細胞はほとんど生存した(Fig. 2A)。次に、励起光照射時に発生する $^1O_2$ の影響を評価するために、HeLa 細胞に MSN-Ru または Ru-Py を取り込ませ、波長 450nm の光を照射した。Fig. 2B に示したように、Ru-Py は照射時間の増加と共に増大する殺細胞効果を示したが、MSN-Ru は長時間照射してもほとんど効果を示さなかった。これらのことは、Ru 錯体を MSN 細孔に導入することによって、Ru 錯体および光反応によって発生する $^1O_2$ を原因とする毒性を大幅に低減できたことを示している。

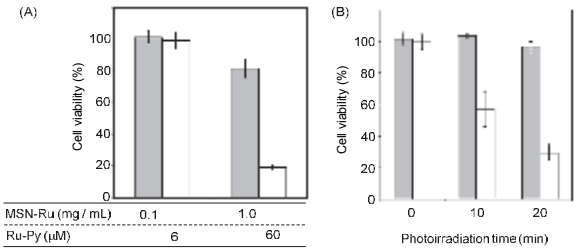


Figure 2 (A,B) Cytotoxic effect of MSN-Ru and Ru-Py. (A) Cytotoxicity of MSN-Ru and Ru-Py toward HeLa cells without photoirradiation. (B) Photo-induced cytotoxic effect of MSN-Ru (gray) or Ru-Py (white). The cells were photo-irradiated (450 nm) at 37 °C in the presence of MSN-Ru or Ru-Py.

〔発表論文〕

1. Confinement of singlet oxygen generated from ruthenium complex-based oxygen sensor in the pores of mesoporous silica nanoparticles. Kitajima, N.; Umehara, Y.; Son, A.; Kondo,; Tanabe, K. *Bioconjugate Chem.* **2018**, *29*, 4168–4175.

公益財団法人　カシオ科学振興財団
〒151-8543　東京都渋谷区本町一丁目6番2号
TEL　(03) 5334-4747
令和元年5月1日　発行