

研究助成
成果報告論文集
(令和2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36回(平成30年度)研究助成

成果報告論文一覧

第36回(平成30年度)研究助成

No	研究テーマ	代表研究者
2	ミリ波ラジオメータによる大気微量分子観測に基づく北極域オゾン層破壊メカニズムの解明	名古屋大学 宇宙地球環境研究所 助教 中島 拓
3	干ばつ地域の農業を可能にする気孔制御分子開発～有機反応化学からのアプローチ～	名古屋大学 トランスフォーメティブ生命分子研究所 特任准教授 村上 慧
4	微生物の細胞表面への金属硫化物半導体自己形成能を利用する無機-生体ハイブリッド光触媒反応	奈良女子大学 研究院自然科学系 助教 本田 裕樹
5	情報科学的アプローチによる抗感染症薬の基礎開発	九州大学 大学院医学研究院 准教授 橋口 隆生
6	物質循環サイクル確立による林業と木質バイオマス発電活性化のための地還元型自己崩壊コンクリートの開発	高知工科大学 システム工学群 教授 大内 雅博
7	ナノ構造により発現する抗菌メカニズムの解明とその抗菌原理を用いた抗菌シートの創成	関西大学 システム理工学部 教授 伊藤 健
8	in-situ法によるTi内部へのナノTiBウィスカの低コスト析出技術開発と複合材料特性解明	東北大学 大学院工学研究科 助教 栗田 大樹
9	スピン制御面発光レーザーを用いた省電力な直交振幅変調法の研究	東北大学 電気通信研究所 助教 横田 信英
10	格子歪を介した単一スピンと格子振動との結合とスピン操作	筑波大学 数理物質系 教授 黒田 眞司
11	情報埋込みを用いた2次元/3次元画像の互換表示技術の開発	千葉大学 大学院工学研究院 准教授 今泉 祥子
12	光造形型3Dプリンタの多色造形に向けた検討	東京大学 大学院工学系研究科 講師 百瀬 健
13	生物機械融合と感覚置換による定位行動の基本戦略の解明	前橋工科大学 工学部 准教授 安藤 規泰
14	プラズマモニクメタ原子を利用したナノピクセル光センサの創製	東京農工大学 工学部 特任准教授 久保 若奈
15	酸化物超格子の低温還元を活用した秩序合金磁性体の形成	東北大学 多元物質科学研究所 講師 吉松 公平
16	非整数金属酸化数をもつ異種金属一次元鎖錯体の合成	岐阜大学 工学部 准教授 植村 一広
17	金属錯体を基盤とした分子エレクトロニクス材料の開発	神戸大学 大学院理学研究科 准教授 高橋 一志
18	コロイド状シリコン粒子を用いた光メタ表面デバイスの開発	神戸大学 大学院工学研究科 助教 杉本 泰
19	ピコ秒で完結する固体内イオンの移動が誘起する電流計測法の開発	徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 特任准教授 南 康夫
20	「核置換」と「金属錯化」を用いた反芳香族ポルフィリノイド錯体の合成と電子材料への応用	九州大学 大学院工学研究院 助教 小出 太郎
21	酸化ガリウム系共鳴トンネルダイオードの試作	筑波大学 数理物質系 助教 奥村 宏典
22	塗布型Si半導体を指向した「液体Si-固体Si変換機構」の研究	北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 講師 増田 貴史
23	放射光メスbauer分光測定によるFeAs系化合物の超伝導発現機構の解明	兵庫県立大学 理学部 助教 池田 修悟
24	プロテインコロナに着目したナノマテリアルの安全性評価法の確立	自治医科大学 医学部 教授 市原 佐保子
25	インパルス電圧印加法による薬剤耐性菌とその耐性遺伝子の不活化と下水道における消毒技術としての応用	北里大学 医療衛生学部 講師 古川 隼士
26	異常に大きな上部臨界磁場を有する新しい超伝導体の開発	東京理科大学 理学部 助教 加瀬 直樹
27	環境電磁波によるバッテリーレス生体信号センシングに向けた生体アンテナモデルの構築	東京理科大学 理工学部 助教 村松 大陸

No	研究テーマ	代表研究者
28	バイオナノモーターがもつ軸受けの摩擦損失に関する研究	法政大学 生命科学部 准教授 曾 和 義 幸
29	電子・イオン伝導制御を基盤とするバイオニックFETの創出	早稲田大学 大学院情報生産システム研究科 准教授 三 宅 丈 雄
30	低強度パルス超音波刺激に対する細胞骨格タンパク質の応答	北海道大学 大学院獣医学研究院 助教 佐々木 東
31	つけ爪型脈波センサの開発 - 全生活時間をモニタリング可能な無拘束計測システム -	東北大学 加齢医学研究所 助教 井 上 雄 介
32	高精度軸索エレクトロセンシングによるヒトiPSニューロンの成熟マーカーの探索	東京大学 大学院工学系研究科 助教 榛 葉 健 太
34	ヘルスケアエンジニアリングを志向した酸化ナノアーキテクチャの展開	長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 助教 小 松 啓 志
35	二共振周波数を有する超音波プローブを用いた広帯域光超音波検出に関する研究	富山大学 学術研究部工学系 特命助教 長 岡 亮
36	超高速X線信号処理で切り開く低被ばく・多色X線CTの創出	金沢大学 理工研究域 助教 有 元 誠
37	損傷神経細胞の体内修復利用を可能とする電気パルスでの遺伝子導入法を用いた遺伝子工学技術の開発	兵庫県立大学 大学院生命理学研究科 教授 生 沼 泉
38	がんワクチンの飛躍的向上を目指したがん細胞への二重鎖RNA及び抗原ペプチド送達	北九州市立大学 国際環境工学部 准教授 望 月 慎 一
39	スマートグラスを用いた頭部誘導心電図における心拍数モニタリングシステムの開発研究	福岡工業大学 情報工学部 助教 李 知 炯
40	持続型農業イノベーションの普及に資するコーディネータのネットワーク活動	東北大学 大学院工学研究科 准教授 福 川 信 也
41	幼児期の自己制御が小学校高学年の学業的・社会的適応に及ぼす影響	千葉大学 教育学部 准教授 中 道 圭 人
42	非漢字圏外国人日本語学習者のための漢字書字行動測定装置の開発と認知メカニズムの解明	名古屋大学 大学院人文学研究科 教授 玉 岡 賀 津 雄
43	創造的対話に向けたデザイン評価の可視的コミュニケーションツールの開発-建築・都市デザインを対象として	京都大学 大学院工学研究科 助教 太 田 裕 通
44	複合現実における情報提示に関する研究:ヒトの知覚特性を考慮した空間周波数の変調	豊橋技術科学大学 情報・知能工学系 助教 日 根 恭 子
45	大学時代のレポートライティング経験は職業生活に役立つのか	京都産業大学 全学共通教育センター 准教授 小 山 治

第35回(平成29年度)研究助成

No	研究テーマ	代表研究者
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
4	マイクロ波プラズマと火炎の融合燃焼法による高度廃棄物処理プロセスの開発	九州大学 大学院工学研究院 准教授 山 本 剛
28	IoTデバイス上での高速かつ低消費電力なセンシングデータ処理のための機械学習にもとづく集積回路設計	早稲田大学 基幹理工学部 講師(任期付) 川 村 一 志

第34回(平成28年度)研究助成

No	研究テーマ	代表研究者
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 邊 一 仁

【助成 36 -02】

ミリ波ラジオメータによる大気微量分子観測に基づく北極域オゾン層破壊メカニズムの解明

研究者 名古屋大学 宇宙地球環境研究所 助教 中島 拓

〔研究の概要〕

南極上空のオゾンホールは、現在でも高緯度地域の市民生活に影響する深刻な環境問題である。一方北極域では、近年の人工衛星の観測から南極と同程度の規模に達するオゾンの短期的な減少がしばしば捉えられており、宇宙空間からの高エネルギー粒子の降り込みによって増加した窒素酸化物や水素酸化物によるオゾン破壊サイクルが原因と考えられている。本研究の最終的な狙いは、北極域オゾン層破壊メカニズムを観測的に明らかにし、大気環境の将来予測と環境課題の解決に資する情報を得ることである。この狙いを達成するためには、大気微量分子変動の様子を高い感度と時間分解能で観測することが必要である。そこで本研究では、大気分子が放射する複数の輝線スペクトルを高感度かつ同時に検出可能なミリ波ラジオメータを開発し、北極域において定常的なモニタリング観測を開始する。

〔研究経過および成果〕

1. 高感度・広帯域ミリ波検出システムの開発

大気微量分子は、回転遷移によりミリ波～サブミリ波帯に輝線スペクトルを放射している。この分子輝線を高い感度と時間分解能で観測するためには、大気中を伝わって来たミリ波電波を如何に損失無く検出器まで導くことが出来るか、そして検出システムが持つ自己雑音のレベルを如何に低く抑えられるかがポイントである。本研究では、ミリ波ラジオメータに用いる量子雑音限界に迫る超高感度なミリ波帯検出器（超伝導トンネル接合(SIS)素子）、広帯域かつ低損失なミリ波伝送路（導波管回路）、そして低雑音局部発振源）の設計および開発を行った。

SIS 素子は、オゾンや窒素酸化物(NO , NO_2)、水素酸化物(HO_2)の輝線がある 220～250 GHz で伝送効率が最も良くなるように設計し、シミュレーションにおいて従来の同帯域素子よりも広い周波数をカバーする素子の設計に成功した(図 1)。現在、国立天文

台と協力して素子の製作を進めており、試作品の実験室での性能評価を開始した段階である(実績 1)。

導波管回路については、複数の分子輝線が 1 台のラジオメータで観測可能となるハイブリッド結合型マルチプレクサを新たに開発した(図 2)。これは、入力電波を 227～235 GHz と 243～251 GHz の帯域に高い精度で分離することで高感度・広帯域受信を可能とするコンポーネントである。200 GHz 帯でこのような導波管型マルチプレクサの開発・評価に成功したのは、本研究が初めてである(実績 2)。

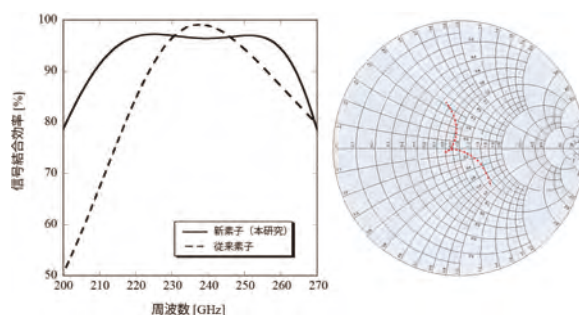


図 1 (左)入力電波の超伝導トンネル接合への結合率と(右)接合から見た伝送線路のインピーダンスを表すスミスチャート (いずれもシミュレーション結果)



図2 アルミ合金のブロックに切削されたマルチプレクサ導波管回路の写真。サイズは横幅 70mm×奥行 38 mm、組立後の高さは 20 mm である。

SIS 素子を用いた検出器ではヘテロダイン検波によってミリ波という高い周波数を扱いやすい低周波の信号に変換する。このときに必要となる局部発振信号は、検出システムの自己雑音にも寄与してしまう。本研究では、マイクロ波信号発生器とアクティブマルチプライヤー(周波数逡倍器)を用いた局部発振信号に含まれる雑音を調べた結果、信号に含まれる雑音成分のみを狭帯域なバンドパスフィルターによって除去可能なことを発見した。実際に導波管型のフィルターを設計・開発して評価を行ったところ、従来の発振器使用時に比べて受信機システムの雑音レベルを 1/10 以下のレベルに抑えることに成功した(実績3)。

2. 北極圏でのミリ波ラジオメータの立ち上げ

我々は、2016 年から北極圏に位置するノルウェーのトロンソにミリ波ラジオメータの設置し、オゾンと NO 分子の試験観測を始めている(図 3)。本研究では、

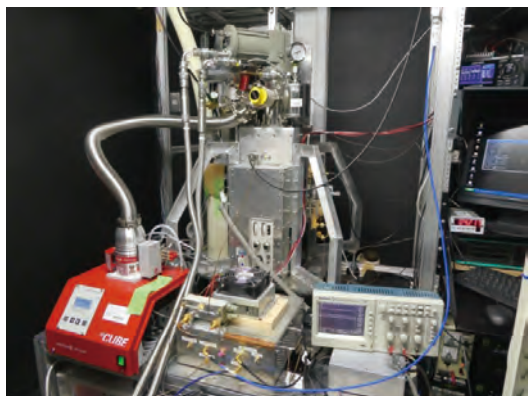


図3 ノルウェー・トロンソに設置されたミリ波ラジオメータの外観

先に述べた開発成果の一部を適用することで、このラジオメータの高性能化を図り、定常観測の開始に向けて現地での作業を実施した。本助成により、2019 年 1 月と 11 月に現地に渡航することができた。

デジタル分光計や較正システムに使われている液体窒素製造装置などに不具合が発生し、観測は思うように進まないことも多かったが、2019 年 12 月に観測をスタートすることに成功した。モニタリング観測による長期のデータ取得とそれを基にした研究は本助成期間終了後になるが、本研究の目的としていた定常的なデータ取得が開始されるころまで到達した。

[発表論文]

1. "Development of the Series-Connected Array of SIS Junctions for Millimeter-Wave Heterodyne Mixer", T. Nakajima, et al., East Asian ALMA Development Workshop 2018, 14-15 Dec. 2018, Osaka, Japan
2. "Development of a Waveguide-Type Multiplexer for Millimeter-Wave Receiver with Wide RF Range", T. Nakajima et al., Nobeyama Science Workshop -令和元年-, Sep.4-6, 2019, 野辺山宇宙電波観測所
3. 「ミリ波受信機の高感度化に向けた局部発振信号の雑音特性改善の研究」, 入山 奨基, 中島 拓 他, 日本天文学会 2019 年秋季年会, Sep.11-13, 2019, 熊本大学
4. "Monitoring of Minor Constituents in the Middle Atmosphere at Polar Regions with the Millimeter-Wave Spectroradiometer", T. Nakajima, et al., Chemical Aeronomy in the Mesosphere and Ozone in the Stratosphere Workshop 2019, 8-11 Oct. 2019, Helsinki, Finland

【助成 36 -03】

干ばつ地域の農業を可能にする気孔制御分子開発～有機反応化学からのアプローチ～

研究者 名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所 特任准教授 村上 慧

〔研究の概要〕

本研究では、安定的な植物育成に資する技術の創生に向けて、植物気孔の分子制御を目的に行った。具体的には SIM と呼ばれるアミノ化オキサゾールをシード分子として、水の蒸散を司る気孔を分子で制御することを目指した。本研究の進展により、将来的には植物に乾燥耐性を付与できると考えており、干ばつ地域の農業の活性化を目指す。有機反応化学を基盤とする独自のケミカルジェネティクス研究によって、植物学研究に貢献する。

〔研究経過および成果〕

気孔とは葉の表皮に存在しており、1 対の孔辺細胞に取り囲まれてできる孔のことである。気孔は開口することにより、二酸化炭素を取り込み、同時に水を蒸散する。気孔運動の分子制御、ならびにメカニズムのさらなる理解が求められている。本研究を申請した時点において、我々が開発した銅触媒芳香族 C-H イミド化から得られた生成物の中から、気孔開口を阻害する分子 SIM1 を見つけていた(図1A)。

SIM1の構造活性相関研究を行うため、初めに SIM1 の誘導体の合成を行なった(図 1B)。具体的には、4-アリアルオキサゾールを出発原料とし、パラジウム触媒を用いる臭化アリアルとの反応により、2,4-ジアリアルオキサゾールを合成した。ここから我々が開発した銅触媒、もしくはルテニウム光触媒を用いる芳香族 C-H イミド化によって、25 種類の SIM1 誘導体を合成した。

構造活性相関研究の結果を図 1C に示した。主骨格となるオキサゾールは重要であり、チアゾール骨格を有する類縁体は活性を示さなかった。オキサゾール

の2位(青色)の置換基は重要であり、フェニル基もしくはメチル基は活性を示す一方、フェニル基よりも立体的に嵩高い置換基を導入すると活性が低下した。一方、4位(緑色)における置換基では、フェニル基以外のアリアル基においても活性に大きな違いは見られなかった。スルホンイミド基(赤色)についても、ジフェニルスルホンイミド基以外のイミド基についても、同等程度の活性が確認された。さらに検討を行ったところ、スルホンアミド基を有する分子の活性が最も高いことが明らかになった。

合成した分子の中でも特に活性が高かった SIM1* と SIM3*、ならびに SIM1 による *C. benghalensis* の気孔開口の用量依存性阻害についての結果を図 2 に示した。ジフェニルスルホンイミド基(SIM1)をフェニルスルホンアミド基(SIM1*)に変更することにより、IC₅₀の値がおよそ 1/4 になり活性が大きく向上した。オキサゾールの 2 位の置換基をメチル基に変更する(SIM3*)と、SIM1*に比べて活性はやや低下した。しかし、SIM1 や SIM1*を用いた場合、孔辺細胞における FDA (fluorescence diacetate) 染色における蛍光の値が低下した。これらの結果は

SIM3*がSIM1*に比べ、気孔開口カスケードに対して優れた選択性を有することを意味している。今後は、SIM3*を用いて、さらなるケミカルバイオロジー研究を行っていく。
 [発表論文]
 1. 論文投稿中

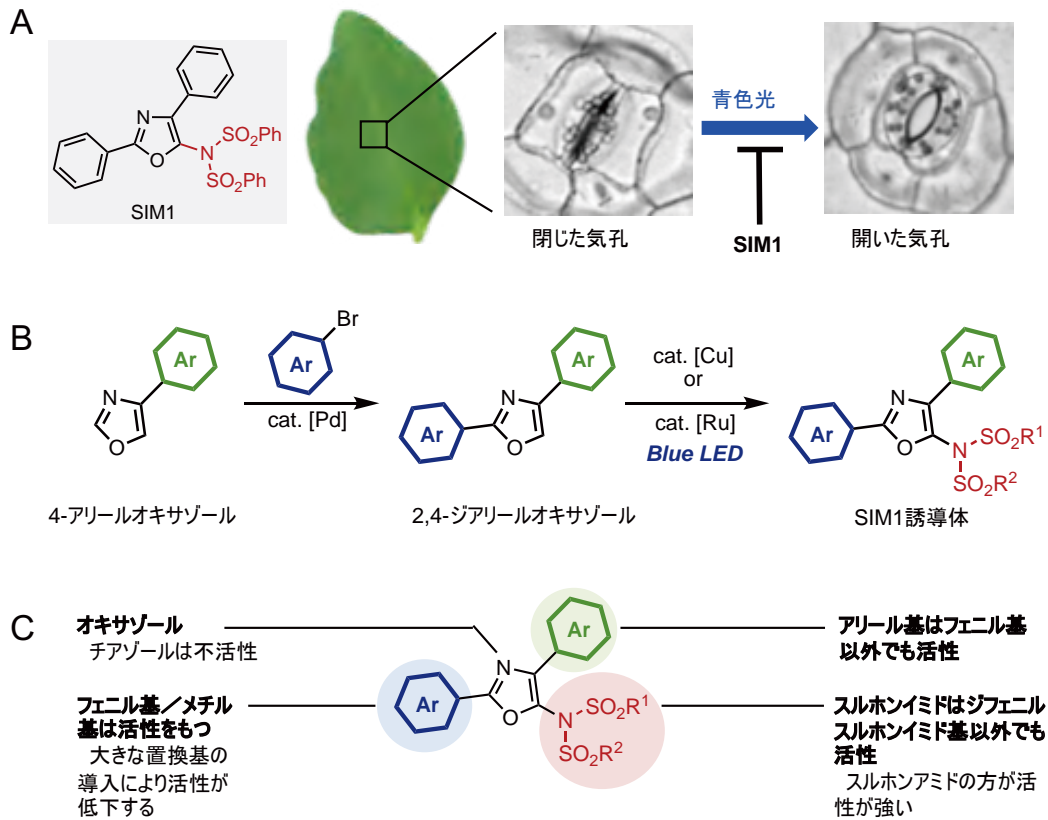


図 1、A. SIM1 の構造、B. SIM1 誘導体の合成ルート、C. SIM1 誘導体の構造活性相関研究の結果

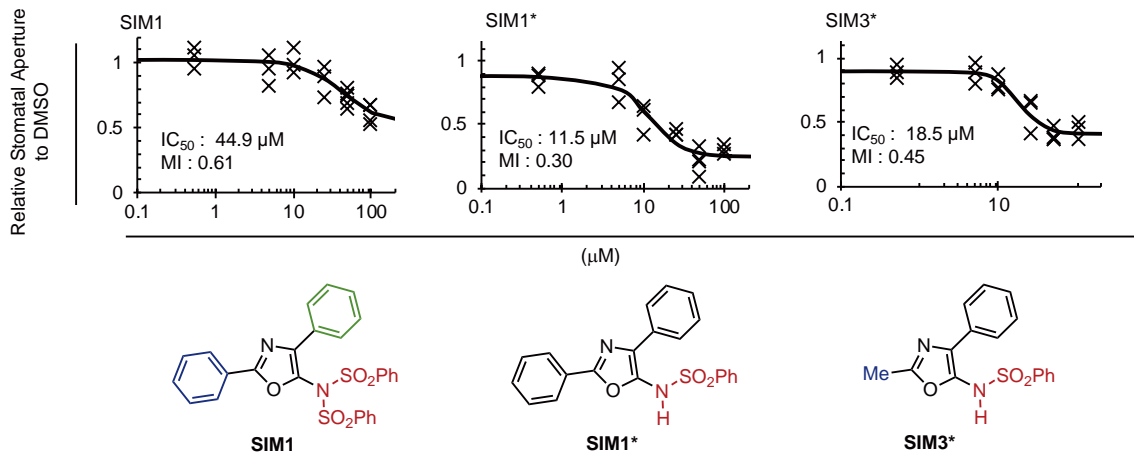


図 2、SIM1, SIM1*, SIM3*による *C.benghalensis* の気孔開口の用量依存性阻害

【助成 36 -04】

微生物の細胞表面への金属硫化物半導体自己形成能を利用する 無機—生体ハイブリッド光触媒反応

研究者 奈良女子大学 助教 本田 裕樹

〔研究の概要〕

水素はクリーンなエネルギーキャリアとして注目される。一方、現在の工業的な水素生産は化石燃料の使用に依存しており、自然エネルギーとくに太陽光を利用する光水素生産系への転換に期待が寄せられている。光触媒による水の分解反応は理想的な水素生産系であり、実用化に向けて無機半導体を用いた光触媒反応の高効率化に関する研究が盛んである。本研究では、無機半導体による光触媒反応と、温和な条件下で高効率に反応を触媒する酵素や微生物といった生体触媒反応を組み合わせた「無機—生体ハイブリッド系」を構築し、新規な光駆動型水素生成反応の実現を目指した。具体的には、微生物の有する金属硫化物半導体形成能と、遺伝子工学的な水素生成能の付与を組み合わせることで、特定の条件で培養するだけで光触媒能と水素生成能を同時に備えた微生物細胞の取得を可能とし、この細胞を触媒とする光触媒的水素生産に成功した。

〔研究経過および成果〕

本研究では、無機半導体光触媒と生体触媒を組み合わせた「無機—生体ハイブリッド系」を構築することにより、光駆動型水素生産系の構築を目指した。とくに、微生物の有する金属硫化物半導体(具体的には硫化カドミウム CdS)形成能と、遺伝子工学的な水素生成能の付与を組み合わせることで、特定の条件で培養するだけで光触媒能と水素生成能を同時に備えた微生物細胞を作製し、これを光触媒とする光水素生産を目指した(図1)。基礎となる遺伝子工学的に水素生成能を付与した大腸菌(具体的にはクロストリジウム属由来の[FeFe]-ヒドロゲナーゼ遺伝子を導入した組換え大腸菌)は既存の成果によって得られていたことから、本研究は当該大腸菌細胞を用いる①CdS 形成能の評価、②CdS 形成後の水素生成活性評価、③CdS 形成大腸菌を用いる光触媒的水素生産、の3点を評価した。

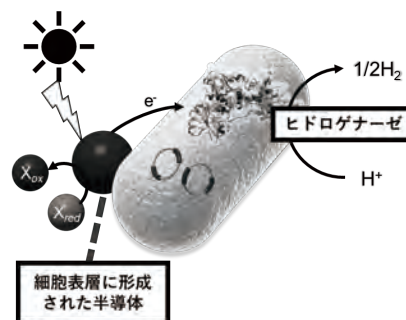


図1 本研究で目指す「無機—生体ハイブリッド系」による光駆動型水素生産

①大腸菌細胞の CdS 形成能の評価

ある種の微生物には Cd^{2+} のような重金属イオンに対する毒性回避機構として、システイン存在下で酵素反応によって生じる硫化物イオンを用いて、CdS といった金属硫化物を形成する。実際に研究に用いる組換え大腸菌による CdS の形成条件を検討し、形成された CdS の物性を評価した。供試菌にはクロストリジウム属由来の[FeFe]-ヒドロゲナーゼ遺伝子を挿入したプラスミドを保持する大腸菌を用いた。当該大腸菌

を定法により培養後、菌体をリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) に懸濁し、 CdCl_2 とシステインを添加して CdS 形成を試みた。種々の条件検討により、大腸菌が顕著に黄色に呈色する条件を見出した。菌体懸濁液を遠心分離すると、黄色の菌体ペレットとして回収された。回収した菌体を凍結乾燥し、得られた粉末に対して X 線回折、走査型電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分析、および拡散反射スペクトルの解析により、CdS であることが確認できた(一部の結果を図 2 に示す)。各種条件検討を通して、実験に使用する組換え大腸菌に CdS を形成させることに成功した。

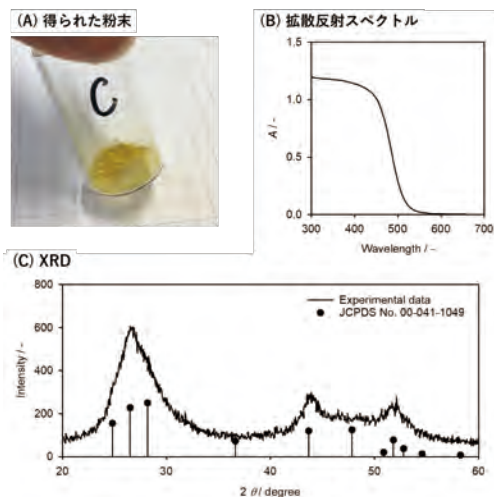


図2 大腸菌で形成された黄色物質の物性評価。(A)粉末の写真、(B)拡散反射スペクトル、(C) X線回折。これらの結果は大腸菌が生成した物質がCdSであることを示唆した。

②CdS 形成後の大腸菌細胞の水素生成活性評価

CdS を生成した大腸菌 (CdS-大腸菌) を回収し、遺伝子発現を誘導し、ヒドロゲナーゼを細胞内で合成させた。CdS-大腸菌を回収後、培養液に再懸濁し、これに嫌気条件下で発現誘導試薬を添加し、所定の時間経過後に再回収し、水素生成活性を評価した。当初は CdS 形成条件と発現誘導条件が大きく異なることに起因して、CdS-大腸菌には水素生成活性が確

認できなかった。発現誘導をかける前段階の培養条件を検討した結果、CdS 形成と遺伝子工学的なヒドロゲナーゼ合成が同じ大腸菌のなかで両立できる条件を見出した(結果省略)。

③CdS 形成した大腸菌を用いた光触媒的水素生産

①②を通して、水素生成活性を示す CdS-大腸菌を得た。当該 CdS-大腸菌を光触媒とした光水素生産を試みた。電子供与試薬として BisTris、光触媒として CdS-大腸菌、電子メディエーターとしてメチルビオローゲンを含む反応溶液を調製し、ソーラーシミュレーターを光源として照射依存的水素生産を試みた。ヒドロゲナーゼ遺伝子を導入した CdS-大腸菌を用いた場合に照射依存的水素生産が確認された。一方、各種の対照実験(水素生成活性のない CdS-大腸菌、CdS を形成していない大腸菌)からは水素生成は確認できなかった。以上より、大腸菌によって形成された CdS への照射で生じる励起電子をヒドロゲナーゼに伝達して水素生産を実現するという、当初の想定通りの反応系を実現することができた。現状、活性向上が課題であり、今回の反応系をもとに各種最適条件を精密に検討している。

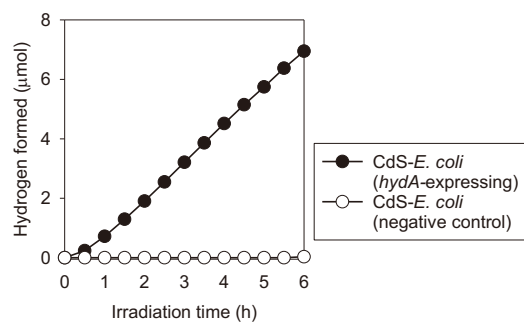


図3 CdS-大腸菌を用いた光触媒的水素生産ヒドロゲナーゼ遺伝子を導入した大腸菌 (●) では照射依存的水素生成が見られる。

[発表論文]

現在、投稿準備中

【助成 36 -05】

情報科学的アプローチによる抗感染症薬の基礎開発

研究者 九州大学 大学院医学研究院 准教授 橋口隆生

〔研究の概要〕

エンベロープ（細胞由来の脂質二重膜）に覆われた全てのウイルスは膜融合蛋白質を保持しており、膜融合蛋白質はその性質および構造上、必ず疎水性ポケットを持つ。この疎水性ポケットは安定性と機能性の両面で重要な役割を担っており、よい創薬標的部位となり得る。しかし、現在の阻害剤・機能性分子開発では、ライブラリー等から取得する必要があるため、目的とする結合部位や機能を満たす分子取得には膨大な労力と時間がかかる。そこで、本研究では進歩が著しいコンピュータ科学・構造情報を活用することで標的情報に合わせた精密な分子設計システム構築を目的とした。

〔研究経過および成果〕

1. はじめに

麻疹（はしか）を引き起こす麻疹ウイルス（MeV）は、高い伝播力と一過性の強い免疫抑制を特徴とする急性ウイルス感染症である。2018-2019 年にかけて、国内外を問わず、世界的な流行を起し社会問題となっており、2018 年の世界全体の麻疹患者数は前年比 50%増、死者数は約 14 万人、2019 年は 4 月までに前年比 300%増と、流行阻止のための取り組みの後退が懸念されている。麻疹には効果的な弱毒生ワクチンがあるものの特異的治療薬は存在しない。最近、我々は半世紀以上前に抗 MeV 活性があるとされていた、化学修飾された tri-ペプチド（Chemically-modified peptide: CM ペプチド）によるウイルス感染阻害の採用機序を構造解析により解明した。その結果、疎水性の高い化学修飾部分が MeV 膜融合蛋白質の疎水性ポケットに結合し、その周囲のアミノ酸残基の配置に応じてペプチド部分が相互作用することで、わずか数アミノ酸配列でも特異性を発揮

していることが明らかとなった。そこで、本研究では、共通する疎水性化学修飾部分は標的膜融合蛋白質の疎水性ポケットにアンカー（固定）させ、アミノ酸配列を標的蛋白質の構造情報に応じて最適化することで、ウイルス特異的な機能性分子を精密にコンピュータ設計するシステム構築を試みた。

2. 蛋白質構造に基づく CM ペプチドの設計

本研究では、特異的治療法が存在しない、上述の MeV 及びエボラ・マールブルグウイルスとニパウイルスを対象とし、ウイルス膜融合蛋白質の構造に基づき、立体構造上の疎水性ポケットに対して CM ペプチドのコンピュータ設計を行った。まず、膜融合蛋白質の疎水ポケットに化合物をアンカーさせ、かつ、ペプチド配列に非天然型（鏡像異性体、D 体）のアミノ酸 19 種類（グリシン除く）も含めることで、天然型のアミノ酸（L 体）20 種と合わせて、短い配列であっても多様性・特異性を確保した。この手法により、ペプチド部分が 4 アミノ酸の長さでも 230 万を超える多様性をもたせた。Rosetta・PatchDock によるドッキングシミュレーションと Rosetta・GROMACS によるペ

プチド配列の最適化を行い、フォールディングと配列の最適化を同時に実行した。次に、設計した CM ペプチドを標的蛋白質との結合スコアに応じて順位付けしたのち、順次合成した。

3. 実験的手法による CM ペプチド選抜

コンピュータ設計精度による本研究の成否や計算バイアスを可能な限り小さくするため、構造解析用に準備を進めていた各ウイルス膜融合蛋白質の精製蛋白質と CM ペプチドライブラリーを用いて、精製蛋白質に結合する CM ペプチドを同定する実験も行った。

4. 感染阻害能の解析

設計・合成した CM ペプチドを用いてのウイルス感染阻害実験は、複製能を持たない一回感染型ウイルスを用いて感染阻害能の解析を行った。この感染阻害実験では、糖蛋白質 G を欠損した水疱性口内炎ウイルス(VSV-ΔG) 表面にウイルス膜融合蛋白質を保持した 1 回感染型(複製できないタイプ)として扱った。この 1 回感染型ウイルスには EGFP が組み込まれているため、設計・合成した CM ペプチドによる感染阻害効率を蛍光顕微鏡下で測定することが P2 レベルで可能となる。MeV やニパのようにウイルス糖蛋白質プラスミドのトランスフェクションにより細胞融合で評価できるものに関しては fusion assay も行った。

5. CM ペプチドによる感染阻害

設計・合成した CM ペプチドを用いて MeV 感染阻害実験を行った結果を図1に示した。その結果、阻害効果のポジティブコントロールとして用いた fusion inhibitory peptide (FIP)と同程度の感染阻害能を持つペプチド 3 種(No.5, 7, 17)と中程度の感染阻害能を持つペプチド 1 種(No.6)が確認できた。

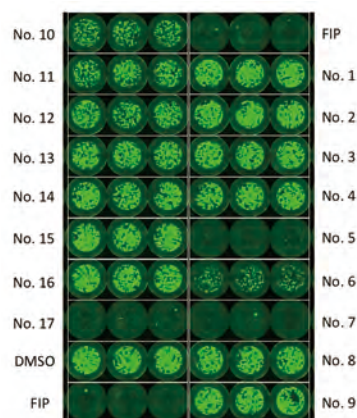


図1. CM ペプチドによる MeV 感染阻害能
CM ペプチド 17 種類の感染阻害効果。EGFP の蛍光が強いと感染阻害能が弱く、蛍光が弱いと感染阻害能が高いことを示す。CM ペプチド濃度 10 μ M。

6. おわりに

以上のように、本研究では、分子設計技術を構築することで、目的とする結合部位や機能を満たす分子を精密に創成するシステムづくりを行い、感染阻害能を示す CM ペプチドの選抜に成功した。今後は、設計精度の向上や *in vivo* での効果確認、CM ペプチドと標的蛋白質の構造解析、他のウイルス感染症での効果検証等、さらなるデータ収集を行い、実験と計算を組み合わせたシステム改良をさらに進めていく。

[発表論文]

1. Takao Hashiguchi. "Inhibitory mechanisms of mumps and measles virus infection: structure-guided drug development" The 92nd annual meeting of the Japanese biochemical society, 2S16a-05, Sep 18-20, 2019.

【助成 36 -06】

物質循環サイクル確立による林業と木質バイオマス発電活性化のための 地還元型自己崩壊コンクリートの開発

高知工科大学システム工学群 教授 大内 雅博

〔研究の概要〕

木灰を主成分とし水と練り混ぜて硬化する「バイオマスコンクリート」の圧縮強度を高めることができた。3種類の灰(主灰, リドリング灰, 飛灰)から成る木灰のうち, 加湿した飛灰を未加湿の飛灰に変更し, さらに木灰の一部を消石灰に置換(5%程度)することにより材齢 28 日間で 7 N/mm^2 の圧縮強度を得た。木灰に対する低い水の質量比により高い圧縮強度が得られたが, 材齢 28 日を超える長期強度を得るための最適な水比の存在が示唆された。粉碎した主灰とリドリング灰を用いることによりスランプ値が向上し, 圧縮強度も 1 N/mm^2 程度増加した。

〔研究経過および成果〕

高知工科大学コンクリート研究室(大内)は, 木質バイオマス発電所から発生した木材の燃焼灰, 消石灰といった土に還り得る材料のみを水と練混ぜることで, セメントを使用しない「木灰コンクリート」を 2015 年に開発した。セメントや骨材(砂や砂利)といった鉱物由来材料を全く使用せず, 植物由来材料であり肥料としても利用可能な木灰を主原料とすることから「地還元型自己崩壊コンクリート」と名付け, 現在は「地還元型バイオマスコンクリート」と改名して現在に至っている。

本研究で使用する木灰は発生過程により3種類に分類され, 成分はセメントとフライアッシュの中間に位置している。燃焼時に舞い上がり, 集塵機で回収されるものが飛灰, 炉の隙間から落下した木灰がリドリング灰, そして, 燃え残りが主灰である。飛灰は集塵機で回収後に飛散防止のため加湿処理が行われているが, コンクリート用材料として使用する際にはすでに水と反応して硬化体を生成しているため, 混和材として消石灰(水酸化カルシウム)を添加してもコンクリート強度は極めて低いレベルに留まっていた。3種類の

木灰のうち, 強度発現の主体は飛灰である。

そこで本研究では, 木灰コンクリートの実用化のため, 飛灰を未加湿のまま用いることにより強度増進を図った(図-1)。

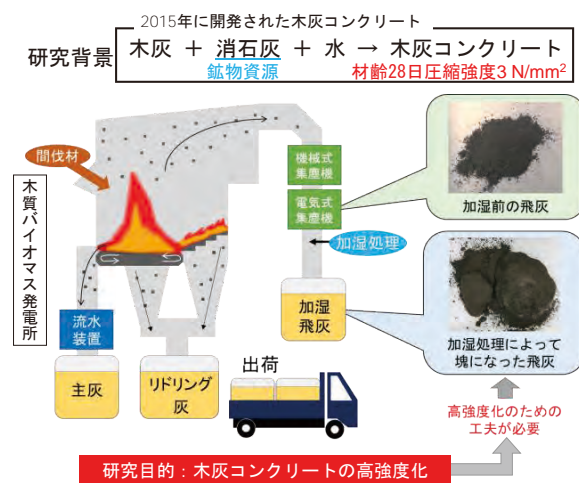


図-1 本研究の背景と目的

加湿飛灰を未加湿飛灰に変更することにより, 圧縮強度は約2倍となった(図-2)。さらに, 木灰の一部を消石灰に置換することにより, 大幅な強度増進が見られた(図-3)。消石灰置換率を5%とすることで, 3

種類の木灰から成るコンクリートの 28 日圧縮強度 7 N/mm² の圧縮強度を得ることができた。なお、ここでの「水比」は固体粒子(木灰+消石灰)に対する水の質量比を、「消石灰置換率」は、固体粒子に対する消石灰の置換率である。

最適な消石灰置換率 5%について、水比と材齢 3 か月までの強度増進を調べた。基本的には低い水比により高い圧縮強度が得られたが、長期強度を得るための最適な水比(30%程度)の存在が示唆された。(図-4)。

さらに、産出過程により粒子内に空隙が存在する主灰とリドリング灰を予め粉砕してから使用することにより、スランプ値(施工性)および圧縮強度を高めることが出来た(図-5)。

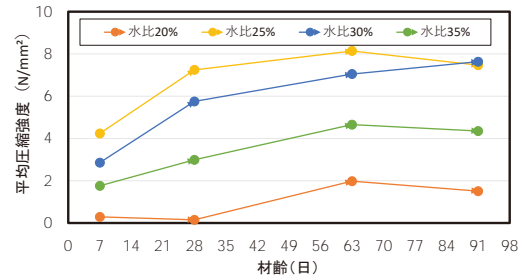


図-4 消石灰置換率5%での材齢3か月までの強度発現：長期強度増進に最適な水比が存在

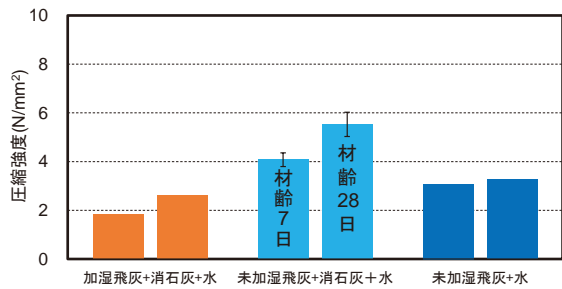


図-2 未加湿飛灰への変更による強度増進(木灰のうち飛灰のみを使用)

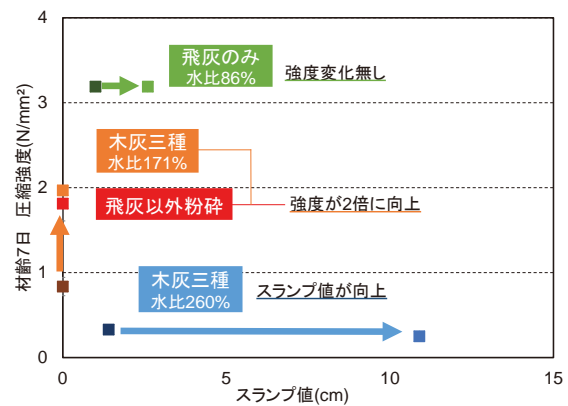


図-5 主灰とリドリング灰の粉砕による施工性と強度の増進

[謝辞]

本研究の実験は、高知工科大学大学院 鈴木麻由君、山地陽大君、システム工学群 柿内正宏君、仲井友香君、人形寺郁哉君、森本敬太君らの実験によるものである。木灰は(株)グリーン・エネルギー研究所 宿毛バイオマス発電所から提供頂いた。

[発表論文]

1. 鈴木, 山地, 大内: 木灰を用いたバイオマスコンクリートの開発, 土木学会全国大会第 74 回年次学術講演会概要集, V-538, 2019 年 9 月
2. 山地, 鈴木, 大内: 主灰とリドリング灰の粉砕による木灰コンクリートの施工性向上と強度増進, 土木学会全国大会第 74 回年次学術講演会概要集, V-539, 2019 年 9 月

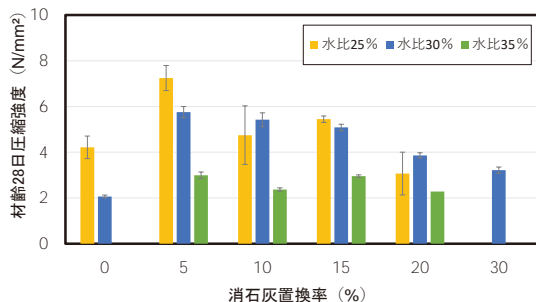


図-3 木灰の一部を消石灰に置換することによる強度増進(3種類の木灰を発生比で混合)

【助成 36 -07】

ナノ構造により発現する抗菌メカニズムの解明とその抗菌原理を用いた抗菌シートの創成

研究者 関西大学 システム理工学部 教授 伊藤 健

情報通信研究機構 未来 ICT 研究所 小嶋寛明

〔研究の概要〕

生物は進化の過程で様々な機能を持つ表面構造を得てきた。セミやトンボの翅には無数のナノピラーが存在しており、光に対する反射防止や超撥水性を示し、抗菌性も示すことが知られている。微生物がナノピラーに付着したのち、細胞膜が引き延ばされることで細胞膜が破れて死に至ると考えられている。この抗菌作用は物理的メカニズムであるため、近年問題となっている耐性菌に対しても抗菌・殺菌効果が期待できる。本研究では、産業化を目指す際に重要となる抗菌を発現するために必要なナノ構造の寸法的特徴を実験により明らかにし、樹脂へのナノ構造転写と殺菌評価を試みた。

〔研究経過および成果〕

1. 抗菌を発現するナノ構造の特徴

抗菌作用を発現する基板を作製するために、コロイダルソグラフィとメタルアシストケミカルエッチング (MACE)法を用いて3.5 cm角のシリコン基板上にナノ構造を作製した。ナノピラーのピッチ、幅はそれぞれ200 nm、150 nmとし、高さのみ変化させた。作製したサンプルは、JIS-Z2801 のフィルム密着法に準拠して抗菌評価を行った。試験結果を図1に示すように生菌率で表した。生菌率は、試験後の生菌数を試験前の生菌数で除して100を掛けた値である。一般的に生菌率が1%未満であればその材料に抗菌性があると言える。また、抗菌評価を行う際にはリファレンスとしてナノピラーが無い平らなシリコン基板の抗菌性能も評価した。図1にピラー高さに対する生菌率を示す。ナノ構造の全くないシリコン基板では、生菌率が数十%であったことから、シリコン基板自体には抗菌性がないことがわかる。また、図1からわかるように、ナノピラーが高くなるほど抗菌率が大きくなる傾向が見られた。ナノ構造の密度は一定であるから、単純にナノ

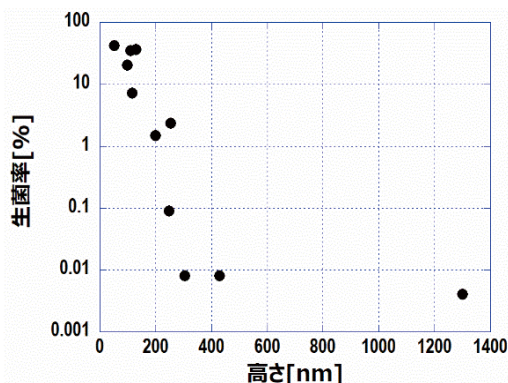


図1 ピッチ 200 nm の時に高さを変化させた時の生菌率

構造の高さが抗菌に影響を及ぼしていることがわかる。さらに、抗菌性を示すにはピラーの高さがおよそ200 nm以上必要であるということがわかる。この結果は、クマゼミの翅にあるナノピラーの高さ(約230 nm)と良い一致を示した。これらの結果から、ナノピラーの高さが低い場合には、細胞膜への損傷が少なくなり抗菌性が低下し、ピラーが高くなると膜損傷をする菌数が増えると考えられる。

2. ナノピラーをもつ樹脂フィルムの作製

抗菌材を製品化するには柔軟であること、取り扱いが容易であることなどが必須の条件である。

そのため樹脂を用いたナノピラーの作製に着手した。ピラー構造の逆パターンとなる細孔を有する金型を準備し、熱転写によってナノピラーを作製する工程で実験を行った。金型には陽極酸化アルミナ (AAO) を用いた。アルミニウムの板を電解液中で直流電圧を印可することにより、陽極であるアルミニウムの表面に酸化被膜が形成される。酸化被膜は電場及び酸により局部的に溶解し、自己組織化作用により孔径は配列を規則化していく。そのため AAO を用いることで簡便にナノホールを形成できる。転写するフィルムにはシクロオレフィンポリマー(COP)フィルムを用いた。金型の樹脂への転写は熱インプリント法を用いた。まず、温調可能かつ平行度の高い油圧プレス機の上に作製した AAO 鋳型を置き、その上に COP フィルムを被せた。さらにその上に平らな Si 基板を置いた。この状態で、プレス機を用いて圧力をかける。続いて、温度を上昇させながら所定の圧力を加えて 1 分間維持した。その後、冷却した後に圧力をリリースした。金型の電子顕微鏡像と転写されたナノピラーを持つフィルムの電子顕微鏡像をそれぞれ図 2(a), (b)に示す。図から、細孔のピッチ、ホール直径はそれぞれ 200 nm、130 nm であることがわかる。また、転写されたフィルムにはほぼ同じ寸法のピラー構造を作製することができた。このフィルムの殺菌性能について細胞レベルでの評価を行った。評価法は Live/Dead 試薬を用いた細胞膜の損傷を評価する方法である。膜損傷がない場合には緑色に、損傷がある場合には赤色に発色する。フィルムの上に Live/Dead 試薬で染色した大腸菌を滴下し、蛍光顕微鏡を用いて時間経過に伴う蛍光像の変化を観察した。1 時間後の蛍光像

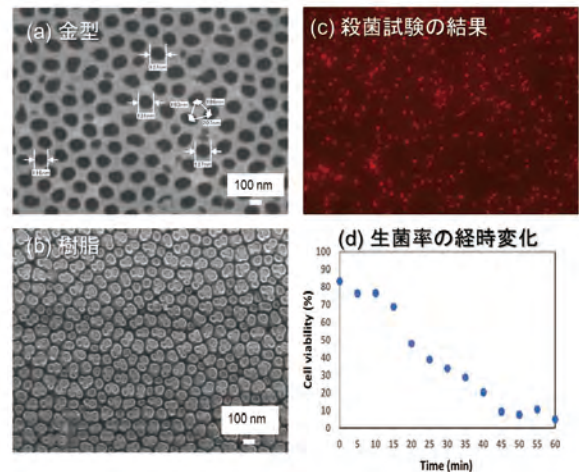


図 2 作製した金型(a)とその構造を転写した樹脂フィルム (b) の電子顕微鏡像。蛍光顕微鏡観察による殺菌効果の評価(c)と生菌率の時間変化(d)。

の一例を図 2(c)に示す。ほぼ全面に渡って赤色に発色した大腸菌が観察された。また、生菌率を図 2(d)に示す。生菌率は緑色に発色した菌数を全体の菌数で除し、100 を掛けたものである。時間経過とともに生菌率が徐々に低下し、1 時間後には生菌率が 90 %を下回った。この結果から、作製したナノピラーフィルムは十分な殺菌作用を持つと考えられる。今後はメカニズムの解明に向けたさらなる研究を推進していく予定である。

[発表論文]

1. T. Ito, K. Masuda, K. Jindai, H. Kojima, I. Yamashita, T. Shimizu, S. Shingubara, "Estimation of bacteria death on the nanostructured surface using electrochemical impedance spectroscopy", IEEE Nano, Macau, China, 2019/7
2. 神代、増田、富成、田中、小嶋、清水、新宮原、伊藤、「ナノ構造が発現する抗菌作用のリアルタイム観察の試み」第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道、2019/9

【助成 36 -08】

in-situ 法による Ti 内部へのナノ TiB ウィスカの低コスト析出技術開発と複合材料特性解明

研究者 東北大学 大学院工学研究科 助教 栗田 大樹

教授 成田 史生

〔研究の概要〕

現代社会において、石油の枯渇に対する懸念から石油エネルギーを大量に消費する航空機の燃費向上が強く求められている。機体の軽量化は航空機の燃費向上に最も有効な手段の一つであり、優れた比強度を持つ TiB ウィスカ強化チタン(Ti)合金基(Ti-TiB)複合材料が注目されている。しかしながら、マイクロメートルオーダーの TiB ウィスカが Ti-TiB 複合材料の破壊の起点となり、その破壊靱性を著しく低下させるため、Ti-TiB 複合材料は依然として実用化に至っていない現状にある。そこで、本研究では、将来的な Ti-TiB 複合材料の破断伸び(破壊靱性)低下の抑制を目指し、in-situ 法により Ti 内部へナノ TiB ウィスカを析出する技術を開発し、Ti-TiB 複合材料を作製して力学特性を解明・制御する。

〔研究経過および成果〕

球状ガスアトマイズ Ti-6Al-4V 粉末、および TiB₂ 粉末を準備した。空気中で粉末を 10 分間混合した後、混合粉末をグラファイトダイスに入れ、800 ~ 1100°C、10 MPa の一軸圧力下、30 または 60 分間放電プラズマ焼結を行い、Ti6Al4V-TiB 複合材料を得た。また、Ti6Al4V-TiB 複合材料の引張特性および微細構造と比較するために、1100°C で 60 分間、Ti-6Al-4V 合金単体を作製した。Ti6Al4V-TiB 複合材料の化学組成は、X 線回折および電界放出電子プローブマイクロアナライザーで分析した。さらに、Ti6Al4V-TiB 複合材料の微細構造を、後方散乱電子検出器を有する電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した。ISO・6892-1 規格に従って、万能試験機を使用して室温で試験片の引張特性を評価した。試験片の破断面は、上述した後方散乱電子検出器を有する FE-SEM で観察した。

図 2 に各温度で行った放電プラズマ焼結体の XRD パターンを示す。TiB₂(100)および(101)面のピークは

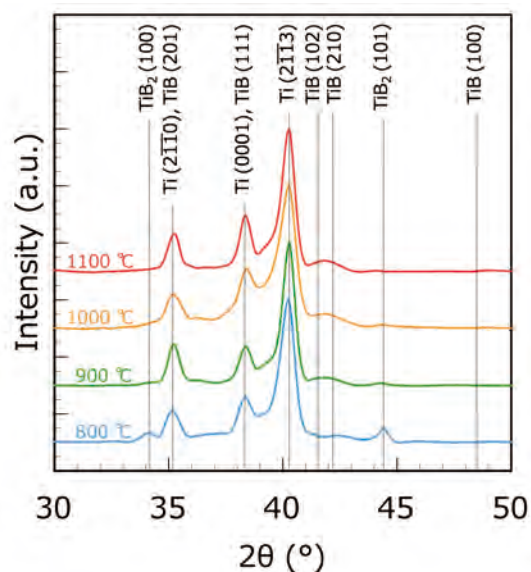


図 1 放電プラズマ焼結体の XRD パターン
減少した一方で、TiB(102)および(210)面のピークが出現した。また、1100 °C で放電プラズマ焼結した場合には TiB₂(100)および(101)面にピークは観察されなかった。したがって、1100 °C、30 分間の放電プラズマ焼結で TiB₂が TiB に完全に変化したと考えられる。

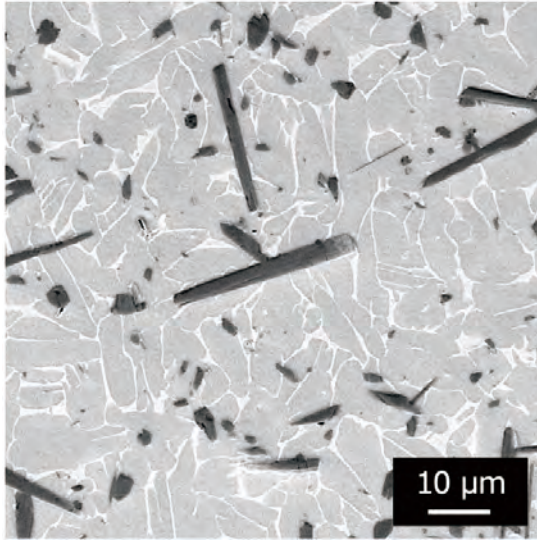


図 2 放電プラズマ焼結体の SEM 写真

図 2 に放電プラズマ焼結体の SEM 写真を示す。粒子およびボイドの凝集は、SPS 成形体のいずれでも観察されませんでした。800 °C で行った放電プラズマ焼結体では、球状の TiB₂ 粒子が Ti-6Al-4V 合金マトリックスの粒子境界に分散した一方で、針状の結晶が 900 °C 以上で行った放電プラズマ焼結体の Ti-6Al-4V 合金マトリックスに現れました。これらの針状結晶は、XRD パターン(図 1)によって TiB ウィスカと判断した。

図 3 に Ti6Al4V-TiB 複合材料のヤング率, 最大引張強度を示す。Ti6Al4V-TiB 複合材料のヤング率, 最大引張強度は TiB 体積分率の増加に比例して増加した。Ti6Al4V-TiB 10 vol.%複合材料のヤング率は 130 GPa, UTS は 1193 MPa であった。さらに、本 Ti6Al4V-TiB 複合材料は、Ti-6Al-4V 合金マトリックスに TiB ウィスカが均一に分散しているため、以前の研究で報告されたものと比較して高い破壊伸び(2.8%)を示した。

本研究では Ti6Al4V-TiB 複合材料の実験的なヤング率を Halpin-Tsai モデルによって、Ti6Al4V-TiB 複合材料の実験的な最大引張強度を Kelly-Tyson モデルを拡張した Fukuda-Chou モデルによって、それぞれ推

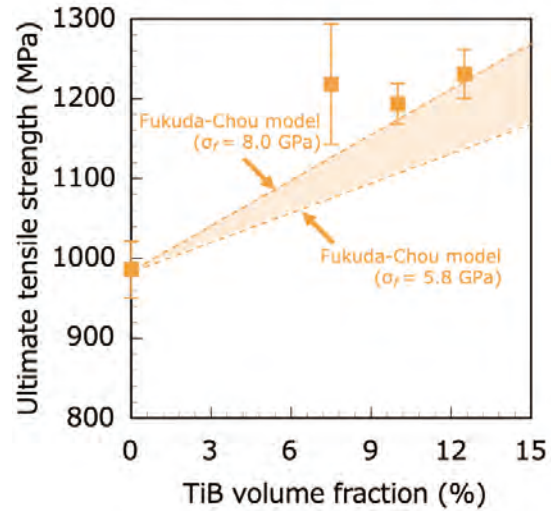
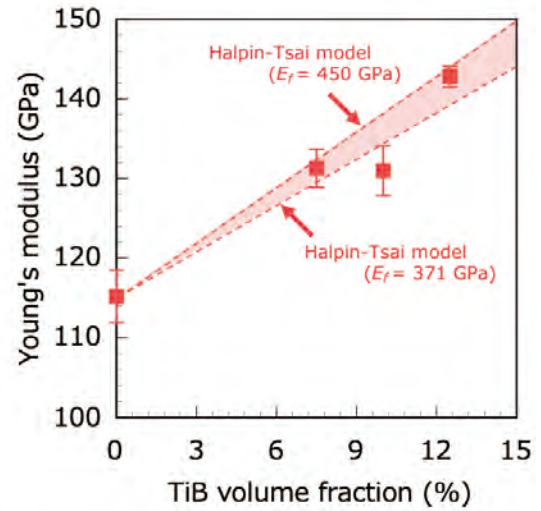


図 3 Ti6Al4V-TiB 複合材料の力学特性

定した。その結果、推定された理論値と一致し、Ti6Al4V-TiB 複合材料は短繊維強化複合材料として議論可能であることが明らかとなった。

Ti6Al4V-TiB 複合材の伸びは TiB ウィスカの存在下で減少した。この結果は、引張荷重下で TiB ウィスカ内部から亀裂が選択的に発生した、あるいは亀裂が材料の破壊中に TiB ウィスカを介して選択的に伝播したためであると考えられる。

以上の内容を基に得られた知見から特許に値する成果が得られたので、高強度 Ti 材料に関する特許を申請した。

【助成 36 -09】

スピン制御面発光レーザを用いた省電力な直交振幅変調法の研究

研究者 東北大学 電気通信研究所 助教 横田 信英

〔研究の概要〕

近年の急速なデータ通信トラフィック増大に対処するため、省電力なコヒーレント光信号を外部変調器を用いることなく生成する技術が求められている。本研究では、面発光レーザにおけるスピン偏極電子密度を制御することで直交振幅変調光を生成する手法を提案し、その原理検証を理論と実験の両方から進めた。スピンフリップレート方程式を用いた解析結果から、注入同期法によってチャープの抑制された面発光レーザにおいて直交振幅変調光が生成可能であることを確認し、電子スピン緩和時間の長い活性層材料を用いることで、変調波形歪を低減できることがわかった。また、コヒーレント受光器を用いた原理検証実験から、直交振幅変調光観測の第一歩となる光励起に起因した微弱な電子密度変調信号を検出可能であることを確認した。

〔研究経過および成果〕

クラウドコンピューティングや高精細動画配信サービスの普及など、高度情報化社会の発展に伴い近年の情報通信トラフィックは急激に増大しており、より大容量な光通信技術の開拓が求められている。その一環として、従来よりも大幅に変調の多値度を向上させることで周波数利用効率を向上させる取り組みが精力的に推進されている。無線信号の規格として既に広く普及している直交振幅変調(QAM)は周波数利用効率が理論的限界に近く有望であるが、通常の半導体レーザから直接 QAM 信号光を出力できないため、外部変調器を用いる必要がある。しかしながら、外部変調器の高い駆動電圧や挿入損失に起因した消費電力量の増大やコスト面などの観点で課題を有している。そこで本研究では、面発光レーザ(VCSEL)に上向きスピン電子と下向きスピン電子を独立して注入可能なデバイス構造において、各注入電流をそれぞれ独立に変調することで、外部変調器を用いることなくVCSELからQAM形式の光信号を直

接生成する独自のアプローチを検証することを目的とする。

まず、数値解析によって理論的な検証を進めた。VCSELを変調する時に生じるチャープを注入同期法によって抑制することを想定し、スピンフリップレート方程式モデルにおいて外部注入光を考慮できるように拡張し、1.55 μm 帯 InAlGaAs VCSEL のパラメータを用いて解析した。各スピン偏極電子密度を独立に 10 Gb/s の擬似ランダム信号で変調した場合を想定して QAM 変調光のコンスタレーションを解析した。図 1 に示すように、4つのシンボル点から成る QAM 形式のコンスタレーションが期待通りに得られていることが確認できる。また、電子スピン緩和時間 τ_s が 500 ps の場合と 50 ps の場合を比較すると、50 ps の場合は上向き(下向き)のスピン偏極電子が下向き(上向き)のスピン偏極電子に緩和する影響が顕著となるため、コンスタレーションが歪むことがわかった。この結果から、VCSEL の活性層には τ_s の長い量子井戸構造を用いることが有効であると言える。

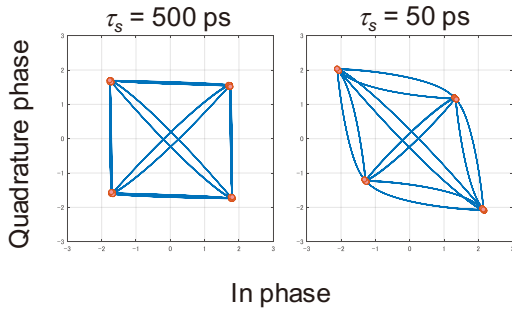


図1 QAM 信号光コンスタレーションの解析結果

次に、スピン偏極電子密度の光学的変調法を利用する実験系(図2)を構築した。市販の InAlGaAs VCSEL に電流を流して発振させ、そこへ VCSEL の発振波長よりも十分に短波長(1480 nm)の光励起用レーザ光を注入する。このレーザ光は外部変調器によって 10 Gb/s の速度で強度変調した後に 2 分岐し、遅延制御器を与えて相関を無くすと共に互いに直交する偏光状態で合波し、最終的に VCSEL の直前で左右の円偏光強度が独立した 10 Gb/s の変調パターンを有するように調節する。左右の円偏光と励起される電子のスピン偏極は光学遷移選択則によって関係づけられるため、上向きと下向きのスピン偏極電子密度を光学的に変調するものである。そして、1565 nm の CW レーザ光を VCSEL に注入して同期させる。この注入同期により、VCSEL の変調帯域拡大、偏光軸安定化、チャープ低減が同時に得られる。VCSEL の発振偏光軸から 45° 傾いた偏光子を用いることで、互いに直交する二つの信号成分(I, Q)を得る。コヒーレント受光器を用いて I と Q の成分をそれぞれ検出する。このような構成で QAM 信号光の検出を試みたが、光励起による VCSEL の変調光成分が微弱であるため観測には至らなかった。そこで、実験系の改善点を明確化するため、直線偏光状態の強度変調光を励起

光として用いた On-off-keying (OOK)形式のコンスタレーションが得られるかどうかを調べた結果、図3に示すような 0 と 1 のシンボル間で変化する OOK 形式のコンスタレーションが確認できた。これらの結果より、VCSEL へ注入する励起光の光損失を低減することで、実験系の測定感度を向上させ、QAM 信号光が観測できるものと期待できる。

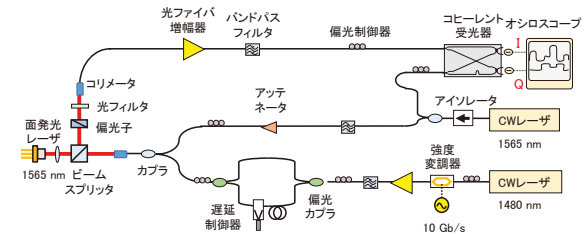


図2 実験系の構成

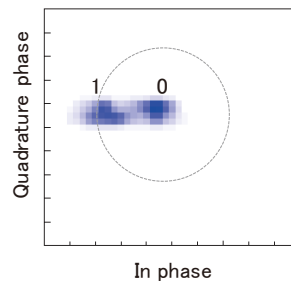


図3 受光信号のコンスタレーション

[発表論文]

1. 横田信英, 二坂薫平, 池田和浩, 八坂洋, 「省電力高速データ通信に向けた電子スピン偏極制御面発光レーザ」, 電子情報通信学会技術研究報告, vol. 119, no. 46, MWP2019-1, pp. 1-4, 2019年.
2. N. Yokota, K. Nisaka, K. Ikeda, and H. Yasaka, "Spin polarization modulation of 1.55- μ m VCSELs for high-speed data communications," SPIE OPTICS+PHOTONICS, paper 11090-114, San Diego, CA, 11-15 Aug. 2019.

【助成 36 -10】

格子歪を介した単一スピンと格子振動との結合とスピン操作

研究者 筑波大学 数理物質系 教授 黒田 眞司

〔研究の概要〕

CdTe の自己形成ドット中に Cr 原子 1 個を含む試料を対象に単一 Cr スピンの振舞いを明らかにし、量子情報処理への応用を目指した研究を行っている。本研究では Cr スピンと格子間の強い結合に着目し、格子振動が Cr スピンの緩和に与える影響を調べた。ドット中に束縛された励起子発光に共鳴および非共鳴の光励起パルスから成るポンプ・プローブ測定を行い、Cr スピン緩和には非共鳴励起により生成される音響フォノンが大きく寄与することを明らかにした。また表面弾性波(SAW)を発生させる試料構造を作製し、SAW に伴う格子振動がドット中の励起子エネルギーに与える変調を検出した。

〔研究経過および成果〕

固体中の単一のスピンが注目を集め、量子情報処理への応用を目指した研究が盛んに行われている。我々は、単一スピンの系として、CdTe 自己形成ドット中に Cr 原子 1 個を含む試料を対象とした研究を行い、Cr の 3d 電子の担う単一スピンの振舞いを明らかにし、量子ビットとしての応用の可能性を探索している。CdTe 中の Cr は $\text{Cr}^{2+}(d^4)$ としてスピン $S=2$ 、軌道角運動量 $L=2$ を有し、励起子との交換相互作用によりスピンの z 成分 S_z に応じ準位が分裂することから、励起子の生成、再結合発光を通じて、光による Cr スピンの制御・検出が可能となる。また有限の L に起因し、Cr スピンは結晶場を通じて格子歪の影響を強く受ける。本研究では、このスピン・格子間の強い結合に着目し、格子振動が Cr スピンの緩和に与える影響を明らかにすることを目指した。また表面弾性波(SAW)を発生させる試料構造を作製し、SAW に伴う格子振動が Cr スピンに及ぼす変調を検出することを試みた。

単一 Cr スピンの量子ビットへの応用の可能性を検討するにあたっては、スピンのコヒーレンス

時間は重要なカギとなる。我々はこれまで、ポンプ・プローブ測定によりドット中の単一 Cr スピンの緩和時間を評価し、励起子の存在しない暗状態で約 $2\mu\text{s}$ と比較的長い緩和時間を持つことを明らかにしている。今回我々は、非共鳴の光励起パルスを含むポンプ・プローブ実験を行い、光励起により生成されるフォノンが Cr スピン緩和に及ぼす影響を調べた。

先述のように Cr スピン $S=2$ は励起子との交換相互作用および格子歪による準位の分裂により Fig. 1(a) に示すようなエネルギー配置となり、 $S_z = \pm 1, 0$ の準位に対応した 3 本の発光線から成るスペクトルが観測される。3 本の発光線のうちの 1 つに合わせたエネルギーで円偏光での光励起を行うと(共鳴励起)、例えば Cr スピン $S_z = +1$ 状態で励起子が選択的に生成され、このとき別の発光線の発光を検出することで Cr スピン緩和の様子を調べることができる。Fig. 1(b) はこのような共鳴励起、および非共鳴励起の光励起パルスのシーケンスから成るポンプ・プローブ測定の結果を示したもので

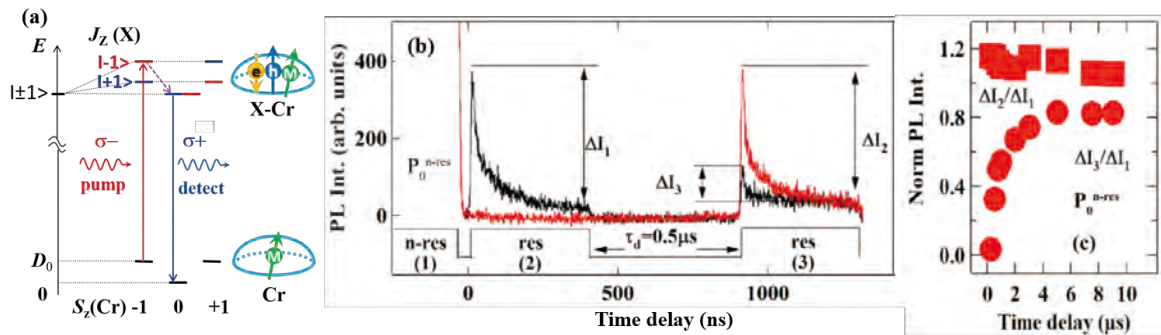


Figure 1: (a) Energy configuration of single Cr and exciton complex (X-Cr). (b) Time-evolution of the PL intensity of the pump-probe experiments with two- (red) or three-pulse (black) excitation sequences. (c) Normalized amplitudes of PL intensities $\Delta I_2/\Delta I_1$ and $\Delta I_3/\Delta I_1$ as a function of delay time τ_d .

ある。図中の黒色の曲線は非共鳴励起(n-res)と共鳴励起 (res)の 3 パルスの下での発光強度の時間変化を示す。1 番目の共鳴励起パルス(res(2))の照射下では、Cr スピン $S_z = +1$ 状態での励起子が選択的に生成され最初は強い発光強度 (ΔI_1)を示すが、励起子との相互作用による緩和で $S_z = +1$ の分布は減少し、発光強度は急激に減衰する (optical pumping)。このように $S_z = +1$ の分布が減少した後、時間 $\tau_d = 0.5 \mu\text{s}$ 後に 2 番目の共鳴励起パルス (res(3))を照射すると、発光強度の小さな立ち上がり ΔI_3 が 見られる。この ΔI_3 は暗状態での $S_z = +1$ 状態の分布の回復を反映しており、最初の非共鳴励起パルス (n-res(1))により生成された音響フォノンによる Cr スピン緩和の程度を現している。パルスの遅延時間 τ_d を変え、立ち上がりの強度 ΔI_3 の変化を調べると、Fig.1(c)に示すように数 μs の時間で Cr スピン分布はほぼ熱平衡分布に回復することが明らかになった。さらに非共鳴励起パルスの強度 $P_0^{\text{n-res}}$ を変化させ同様の測定を行うと、 $P_0^{\text{n-res}}$ の増加に伴い Cr スピン緩和がより顕著になることが示された。これらの結果より、Cr スピン緩和には非共鳴励起により生成された音響フォノンが大きく寄与し、音響フォノンが

スピン緩和の主要な要因であることが実証された。

また、CdTe 自己形成ドットの試料の上で圧電特性の大きい ZnO を積層し、その表面に楕円上の電極(IDL)を装着して、SAW を発生させる試料構造を作製した。IDL にパルス電圧を印加して SAW を発生させた状態で CdTe ドットからの発光スペクトルを測定し、発光スペクトルが SAW に伴い変化する様子を観測した。これにより SAW に伴う格子振動によるドット中の励起子エネルギーへの変調を確認することができた。

[発表論文]

1. L. Besombes, H. Boukari, V. Tiwari, A. Lafuente-Sampietro, S. Kuroda, K. Makita, "Optical control of an individual Cr spin in a semiconductor quantum dot", *Semiconductor Science and Technology* **34**, 063001 (2019).
2. V. Tiwari, K. Makita, M. Arino, M. Morita, S. Kuroda, H. Boukari, and L. Besombes, "Influence of nonequilibrium phonons on the spin dynamics of a single Cr atom", *Physical Review B* **101**, 035305 (2020).

【助成 36 -11】

情報埋込みを用いた 2 次元/3 次元画像の互換表示技術の開発

研究者 千葉大学 大学院工学研究院 准教授 今泉 祥子

〔研究の概要〕

本研究では、1 枚の画像により平面視と立体視を選択表示可能な手法を提案する。提案法では、可逆情報埋込み法を導入し、ステレオ画像において、左目用画像の生成に必要な情報を右目用画像に埋め込む。したがって、埋込み画像を単体で用いることにより平面視を、また、埋込み画像から情報を抽出し、左目用画像を生成することにより立体視をそれぞれ可能とする。シミュレーションにより、埋込み画像および復元されたステレオ画像がともに高い画質をもつことを確認した。

〔研究経過および成果〕

本研究では、ステレオ画像の右目用および左目用画像の類似性に基づき生成した視差情報を、右目用あるいは左目用、いずれか一方の画像に対して埋め込むことで、平面視と立体視の互換性を実現する手法を提案する。提案法により、1枚の画像で平面視と立体視の両方の再現が可能となり、全体の情報量の削減にも貢献する。

提案法の概略を図 1 に示す。本報告では、右目用画像に対して情報埋込みを行う手順を例に説明するが、左目用画像に対しても同様である。提案法では、まず、ステレオ画像からステレオマッチングにより、 x 方向および y 方向に対する視差画像を生成する。続いて、これらの視差画像に対して PNG による可逆圧縮処理を施し、視差画像の情報量を削減した後、右目用画像に対して埋込み処理を施す。これにより埋込み画像が生成される。なお、本研究では、埋込み処理として、Prediction-Error Expansion with Histogram Shifting (PEE-HS) による可逆情報埋込み法を導入している。可逆性を保証しているため、埋込み情報を抽出した際、埋込みが行われた右目用画

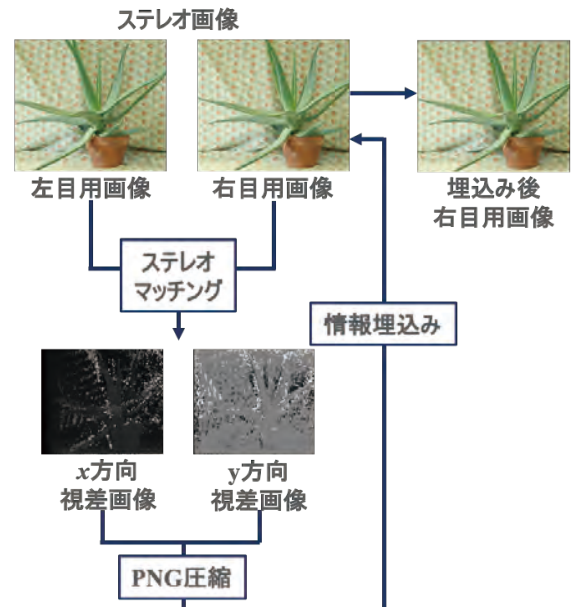


図 1 提案法の概略図

像は、完全にもとの画像に復元される。

ここで、視差画像の生成について述べる。本研究で用いるエリアベースのステレオマッチング法では、左目用画像をブロック分割し、ブロックごとに右目用画像から最も類似した領域を探索する。このとき、対象ブロックの座標から、水平方向に -255 から 0 、垂直方向に -127 から $+128$ の 256×256 画素を探索範囲とする。また、対象ブロックの座標に依り、上述の条件



(a) 左目用原画像

(b) 右目用原画像



(c) 右目用埋込み画像

(d) 左目用復元画像

(MSSIM: 0.9951)

(MSSIM: 0.9488)

図 2 実験結果

で 256×256 画素の探索範囲を確保できない場合、不足範囲については対象ブロックの座標を起点として反対方向に取得することとする。

図 2(a), (b) のステレオ画像を例に、提案法を適用した結果を示す。同図(c)は視差情報が埋め込まれた右目用画像を、同図(d)は抽出された視差画像に基づき右目用画像から復元された左目用画像を、それぞれ MSSIM による画質評価結果とともに示している。これより、埋込み画像については極めて高い値を示しており、復元画像についてもステレオ画像として鑑賞するのに劣化を知覚しづらい画質を保持している。

さらに、本研究は、RGB-D カメラで撮影した画像に発展させ、図 3 に示すフレームワークを提案した。これは、RGB 画像に対して対応する Depth 画像を埋め込むことで、RGB-D/RGB 画像の互換性を実現するものである。本手法においても、PPE-HS による可逆情報埋込み法を導入しており、埋込み情報を抽出後、もとの RGB 画像が完全に復元可能である。埋込み画像の画質についても、輝度成分での PSNR, MSSIM の値が 55 dB 以上、0.99 以上を示すことを確認した。

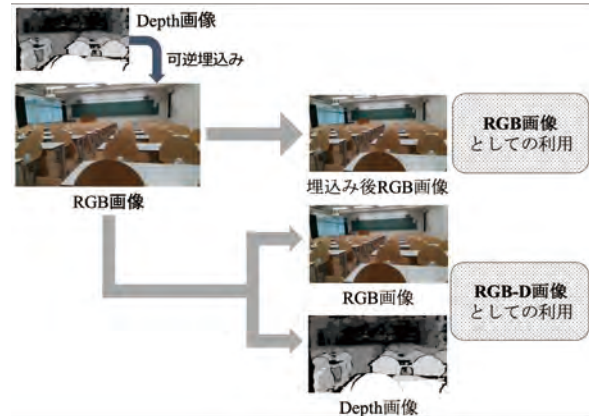


図 3 RGB-D 画像に対する拡張

本研究では、ステレオ画像において、左目用画像の生成に必要な情報を右目用画像に埋め込むことで、埋込み画像を単体で用いた場合には平面視を、埋込み画像から情報を抽出し、左目用画像を生成する場合には立体視をそれぞれ可能とする手法について提案した。さらに、提案法を拡張し、RGB-D 画像に対して適用することで、1 枚の画像で RGB-D 画像と RGB 画像の互換性を実現した。今後は、機械学習を用いて、ステレオ画像における復元画像の画質向上を図る。

[発表論文]

— 国内学会原稿

1. 安川生馬, 今泉祥子, “可逆情報埋込みを用いた平面視と立体視の互換表示手法,” 日本写真学会年次大会, no.INP-13f, p.127, 2019 年 7 月.
2. 松田彩伽, 今泉祥子, “RGB-D 画像における Depth 情報のための可逆情報埋込み法,” 電気学会システム研究会, 2020 年 1 月.
3. 安川生馬, 今泉祥子, “2D/3D 表示選択可能なステレオ画像に対する可逆情報埋込み法,” 電子情報通信学会 EMM 研究会, 2020 年 3 月発表予定.

【助成 36 -12】

光造形型 3D プリンタの多色造形に向けた検討

東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 講師 百瀬 健

〔研究の概要〕

光造形型 3D プリンタと機能性薄膜堆積を組み合わせた新たな 3 次元構造形成手法が検討されている。中でも超臨界流体薄膜堆積法 (SCFD) は複雑な微細構造への段差被覆性に優れ本目的に合致している。但し、下地選択性があり、ポリマーへの直接の製膜はできないが、酸化アニール前処理により製膜が可能である。酸素アニール詳細を検討したところ、酸素アニールによりヒドロキシ基が生じ、Cu 製膜における核生成サイトとして働くこと、発生した Cu 核は製膜の進行に伴い周囲の官能基上に広がり連続な Cu 膜となることが明らかとなった。カルボキシ基以外の官能基を核発生サイトとする製膜ケミストリの構築により、ポリマー表面に異なる材料を選択的に堆積する多色造形が可能であり、本技術の適用範囲を大きく広げることができると期待できる。

〔研究経過および成果〕

3D プリンタは多様な立体構造を形成でき、中でも有機分子の光重合反応を利用した光造形型 3D プリンタは優れた解像度を有する一方で大きな外形寸法の構造体を形成できることから注目を集めている。3 次元構造形成技術としては金属の切削加工や半導体のリソグラフィが知られているが、いずれも外部からイオンやドリルにより加工を行う減算手法のため、内部にコイル状空間や分岐など複雑な 3 次元構造を形成することは難しい。これに対し、3D プリンタは必要な箇所に材料を配置していく加算手法のためレシピ次第で任意の 3 次元構造を自在に形成可能である。但し、ミクロンスケールの微細構造形成では、造形材料がポリマーに限られ、応用用途は限定的であるため、ポリマー表面(内壁面・外壁面)に機能性薄膜を形成することが求められる。複雑な 3 次元構造に対して均一に薄膜を形成するには、段差被覆性に優れた製膜技術が必須である。筆者の検討してきた、超臨界流体薄膜堆積法 (Supercritical Fluid Deposition;

SCFD) は、超臨界流体中における有機金属化合物の化学反応を用いた製膜手法であり、微細高アスペクト比構造の内部に様々な材料を均一にコート可能である。しかしながら、SCFD には下地選択性があり、導電性下地上にのみ金属薄膜が堆積する。申請者はこれまでにポリマーを高温高压酸素雰囲気曝露という簡単な前処理により表面が改質され SCFD による金属膜形成が可能になることを見出した。本技術は均一性に問題がなく、簡便かつ安価であるため、有用であるが、その機構詳細は未解明のままある。ポリマー中の製膜に寄与する官能基を特定し、制御することができれば、ポリマー表面に異なる材料を選択的に堆積する多色造形が可能であり、本技術の適用範囲を大きく広げることができる。そこで、本研究では、多色造形の実現に向け、SCFD による金属膜形成における下地の影響を検討した。

まず、酸素アニール前後のポリマーの IR 分析を行い、酸素アニールによるポリマー表面の官能基の変化を調査した(図 1)。酸素アニール後には、波数

3600-3200 cm^{-1} および 3200-2400 cm^{-1} に新たに IR 吸収が生じた。また、酸素アニール前と比較して C-H 伸縮スペクトル(2900 cm^{-1})に対する、C=O 伸縮(1700 cm^{-1})および C-O 伸縮(1200 cm^{-1})のスペクトル強度が高いことが分かった。これらは酸素アニールによるヒドロキシ基(-CH₂-OH)およびカルボキシ基(-C(O)-OH)の生成を示唆している。

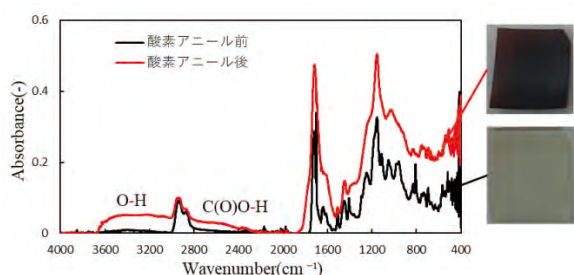


図 1. 酸素アニール前後のポリマーの IR スペクトル。
 続いて、アニール前後の XPS-C1s スペクトルを取得した後に官能基ごとに分離し、それぞれの面積比率をプロットした(図 2)。酸素アニールにより Peak1(-CH₂-)の割合が減少し、Peak2(-CH₂-O-), Peak3(-C(O)-O-)の増加が確認された。これは IR から得られたヒドロキシ基(-CH₂-OH)とカルボキシ基(-C(O)-OH)が生成するという結果と符合する。さらに、酸素アニールしたポリマーの表面官能基と Cu 製膜初期過程の関係を調べるため、原料の仕込み量を変化させ Cu を製膜したところ、100mg ではポリマー表面に Cu 粒子が付着し、原料の増加にともない Cu 被覆率が増加するが、300mg でも完全被覆されていなかった(図 3)。Cu 被覆率と Peak1-3 の強度を比較したところ、図 2 に示すように、Peak2 の強度は Cu 粒子が付着した段階で大きく減少し、Peak1 や Peak3 は Cu 被覆率の増加とともに減少する傾向が見られた。

以上より、酸素アニールによりヒドロキシ基が生じ、Cu 製膜における核生成サイトとして働くこと、発生し

た Cu 初期核は製膜の進行に伴い周囲の官能基上に広がり連続な Cu 膜となることが明らかとなった。

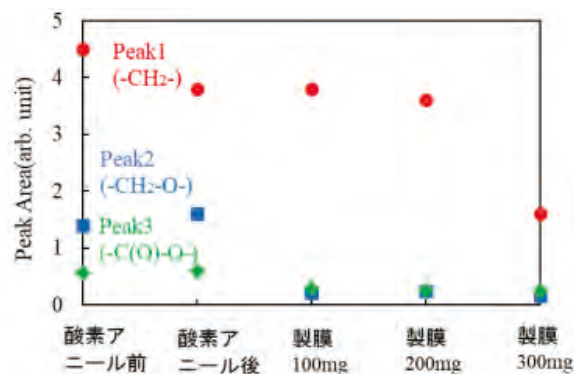


図 2. 酸素アニール前後および Cu 製膜後の XPS-C1s ピークにおける各官能基の面積。



図 3. サンプル外観；酸素アニール後，原料 100mg/200mg/300mg による製膜後。

このことは、3D プリンタによりヒドロキシ基を含むポリマーと含まないポリマーを作り分けることにより、製膜の on/off が可能であることを示している。さらに、カルボキシ基以外の官能基を核発生サイトとする製膜ケミストリの構築により、多色造形が可能になることを示唆している。一連の手法は各種デバイスのデザインルールにパラダイムシフトを引き起こす可能性を秘めており、継続的な検討を行う予定である。

[発表論文]

1. Y. Huang, K. Konishi, M. Deura, Y. Shimoyama, J. Yumoto, M. Kuwata-Gonokami, Y. Shimogaki, T. Momose, "Dependence of material and film thickness for inner metallic coating of THz waveguides on its propagation property", The 67th Japanese society of applied physics meeting, 2020.3.12-15, Tokyo.

【助成 36 -13】

生物機械融合と感覚置換による定位行動の基本戦略の解明

研究者 前橋工科大学 工学部 准教授 安藤 規泰

〔研究の概要〕

動物は目的地から発せられる感覚情報の物理的性質、特に時間的な変動に特化した探索戦略を持つと考えられてきた。しかし、実環境では時々刻々と変化する複数の感覚情報が統合されて行動発現に至ることから、共通な戦略が存在し、感覚入力の時間的なダイナミクスがそれぞれの感覚情報に適応した探索行動を生み出すのではないかと、この仮説を立てた。本研究ではこの仮説を検証するために、昆虫が遠隔操縦するロボットを用いて、感覚情報と対応する探索戦略をつなぎ変える感覚置換を実現する研究手法を構築した。成果として、雌コオロギが雄の誘引歌を頼りに定位する音源を探し当てるための定位行動を、匂い探索や光源探索に用いるためコントローラとする実験装置を開発し、音源定位行動で異種感覚の光を探す光源定位が可能であることを示した。

〔研究経過および成果〕

本研究では、共通の探索モデルの候補としてフタホシコオロギ雌 (*Gryllus bimaculatus*) の雄の誘引歌に対する音源定位行動を対象とした。したがって、図1に示す探索行動の情報の流れにおいて、音源定位行動を引き起こす聴覚刺激を他の感覚情報で置換することを考えた。そこで、実験装置のデザインとして、①移動ロボットが実環境で目標に定位すること、②ロボットは搭載したセンサで、感覚情報を取得すること、③取得した感覚情報を聴覚刺激に変換し、コオロギを刺激して定位行動を誘発させること、④定位行動を計測してロボットを遠隔操縦すること、の4つの要素を

含むものとした(図 2)。コオロギの背中を固定具で固定し、球状のトレッドミル上を歩行させた。ボールの回転を光学マウスで読み取り、2輪式の移動ロボットの左右のモータ回転を制御した。本研究の最終目標として、光や音と比べ伝達が遅く分布の複雑な匂いを対象とするため、匂いセンサとして熱線型半導体式ガスセンサ(CH-ETiXP, 新コスモス電機, 大阪)をロボットの前左に一つずつ搭載した [図3(a,b)]. ロボットの匂い受容とコオロギの聴覚受容の条件を可能な限り対応させるため、ガスセンサが取得する左右の空間的な匂い情報を聴覚刺激に変換したのち、コオロギの前方に設置した左右のスピーカーを用いて左右前脚の聴覚器官をそれぞれ刺激した。聴覚刺激

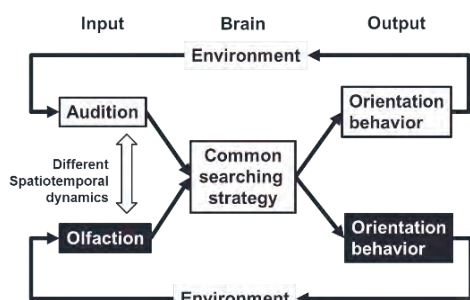


図 1. 研究のねらい

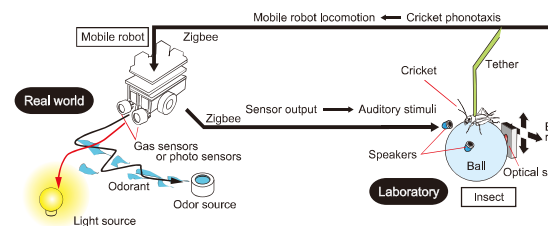


図 2. 実験装置の概要

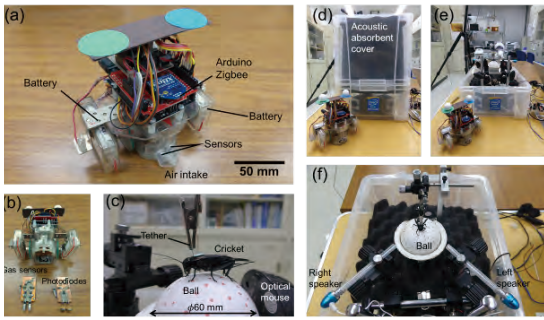


図 3. 実験装置. a,b) 探索ロボット, c)トレッドミル上のコオロギ, d,e) 計測装置外観, f) 計測装置内部.

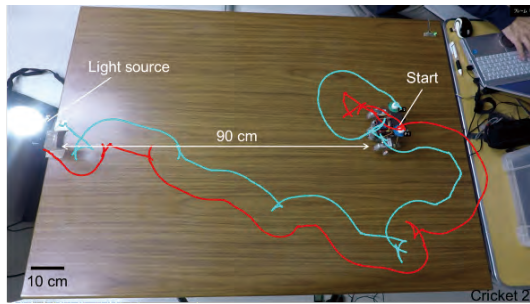


図 4. 光源への定位置例. コオロギの音源定位行動を用いてロボットを光源へ定位置せた.

はイヤホンに取り付けた導波路をコオロギ至近に開口させることで指向性の高い刺激を実現した.

ガスセンサの出力から得られる濃度情報を刺激の強度ととらえ, 対応する聴覚刺激パラメータとして音圧をボリュームコントローラ (PGA2311, Texas Instruments, TX) で制御した. ガスセンサが出力可能な電圧の範囲を, コオロギが音源定位行動を発現する閾値 (45 dB) から雄至近での音圧 (75 dB) の範囲で割り付け, ロボットの左右それぞれのガスセンサの出力値で, 対応するスピーカーを独立に制御した.

ロボットの定位実験では, 2020年1月現在で匂い (エタノール) を流しつつ十分な排気が可能な実験環境が整わず, 取得できる濃度のダイナミックレンジが不足した. そこで, ガスセンサを光センサ (BPW21, Centronic, UK) に交換し, 光源への定位実験に切り

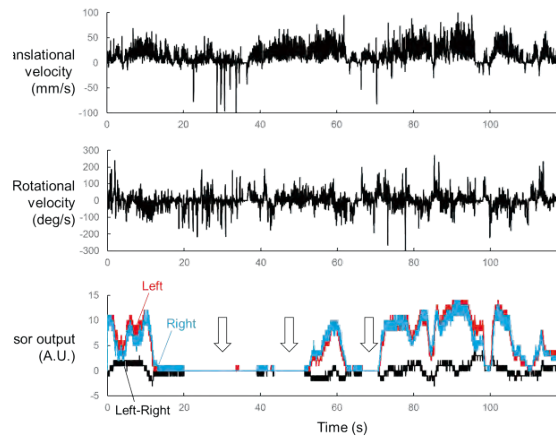


図 5. 図 4 の定位行動のロボットの速度, 角速度, および左右のセンサの出力値.

替えてシステムの動作検証を行った. 実験に用いた9匹のうち, 音源定位行動を発現した7匹はすべて 90 cm 離れた光源へロボットを定位置せることができた (図 4). 光は連続的である点で匂いと異なる特性を持つが, 光センサの狭い指向性 (55°) のため, ロボットが回転するとセンサ出力は0~最大値まで変化し, 不連続な匂い分布を一部模擬できた (図 5 矢印).

匂い源探索では不連続な匂い情報から匂い源を探し当てるために, 匂いを失うと方向転換を行うパターン行動が知られているが, 音源定位行動にその要素があるかは明らかでない. 本研究手法は, 共通の探索戦略の有無を, 定位行動という実環境のタスクを通して確かめる画期的な手法であり, シンプルな構成で複数の感覚情報から目標を探索できる探索ロボットの開発にも貢献できることが期待される.

[発表論文]

1. Noriyasu Ando (2019) Exploring common strategy of insect goal-oriented behavior by sensory substitution. 41st Annual Meeting of the Japanese Society for Comparative Physiology and Biochemistry, P2-01 (Nov 30-Dec 1, Tokyo)

【助成 36 -14】

プラズモニックメタ原子を利用したナノピクセル光センサの創製

研究者 東京農工大学 工学部 特任准教授 久保若奈

〔研究の概要〕

局所的に熱を発生する金属ナノ構造体と熱電変換素子を組み合わせて、半導体光検出機構とは異なる、新しい光検出機構を提案した。プラズモニック光熱電変換機構と名付けたこの光検出機構は、光照射によって生成する金属ナノ構造体の局所的な熱が熱電変換材料中に温度勾配を発生させ、ゼーベック効果によって電流が流れる機構に基づく。したがって、プラズモニック光熱電検出器の応答波長は、熱を発生する金属ナノ構造体の形とサイズの制御によって任意で設計できる。今回、我々が提案したプラズモニック光熱電変換機構を実験的に検証することを目的とした。加えて、プラズモニック光熱電変換素子を配列して実現するナノピクセルセンサへの展開について検討を行った。

〔研究経過および成果〕

光検出技術は、カメラや人感センサ、ネットワークなど、現代の生活を送る上で不可欠な技術である。半導体で構成される光検出器の光検出機構は、光照射による電子-正孔対の生成を伴うため、その応答波長は、その半導体のバンドギャップによって決定される。半導体光検出器の応答波長を制御するためには、カラーフィルターを使って入射光波長域を制御する必要があるが、フィルターの起用はデバイス全体のサイズを大きくするため、次世代超高集積光デバイスへの搭載を想定すると最適な解決策ではない。そこで近年、デバイスの小型化を実現するとともに波長選択

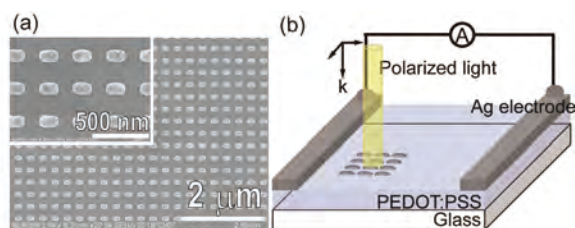


図 1(a) 銀ナノロッド配列構造の電子顕微鏡図。(b) プラズモニック光熱電変換デバイスの模式図。

性を有するプラズモンを利用して、応答波長を任意で設計できるプラズモニック光検出器が提案された。プラズモンは導電体中のキャリアの集団的振動である。金属ナノ構造体のプラズモンが励起されて自由電子が集団的振動する際は、熱的に励起するよりも高いエネルギーを持った熱電子が生成することが知られている。熱電子は、散乱過程でフォノンと結合し、金属ナノ構造体中の局所的な熱、プラズモン局所熱となる。プラズモン局所熱量は光熱療法としてガン細胞を死滅させるほど高く有用なエネルギー源と言える。そこで我々は、プラズモン局所熱と熱電変換を併用すれば、半導体のバンドギャップ制限に影響されない新しい光検出器を提案できるという考えに至った。さらに、金属ナノ構造体で構成されるその光検出器を配列すればナノピクセルセンサを実現できると考えた。そこでプラズモン局所熱と熱電変換の組み合わせによって駆動するプラズモニック光熱電機構の実験的検証を試みた。

まず、プラズモニック光熱電変換デバイスを作製し

た。我々が光受光部として起用したのは短軸長さ 70 nm, 長軸長さ 150 nm の銀ナノロッド構造 (Ag NR) である。(図 1(a)) Ag NR 上に p 型の有機熱電材料である poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) 薄膜を形成した。図 1(b) はプラズモニック光熱電変換デバイスの模式図を表す。PEDOT:PSS 薄膜の両端には電極を形成し、レーザー光 (15 mW) をデバイスに照射した。

Ag NR は異方的な構造を有するため、入射偏光に応じて短軸・長軸偏光由来のプラズモン共鳴を示す。短軸偏光とは、入射光の電場成分が Ag NR の短軸に対して平行となる偏光と定義した。図 2 の黒実線は

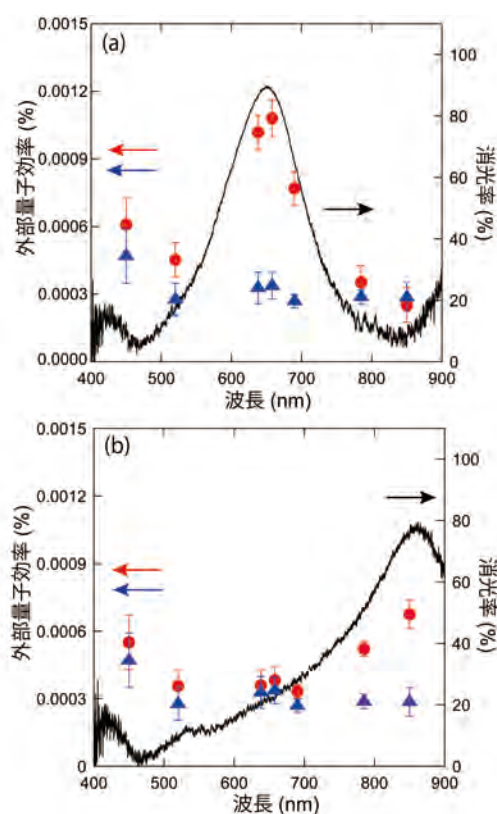


図 2 (a) 短軸, (b) 長軸偏光下における Ag NR の消光スペクトル (黒実線) と EQE 波長依存性の比較。赤プロットは Ag NR への光照射, 青プロットは Ag NR を含まない PEDOT:PSS 膜領域への光照射を示す。

Ag NR の消光スペクトルを示す。Ag NR は、短軸偏光下で波長 680 nm に、長軸偏光下では 856 nm にプラズモン共鳴を示した。

Ag NR のプラズモンを励起する波長 658 nm のレーザー光を Ag NR 領域に照射したところ、著しい電流発生が確認され、光照射時の平均電流値は 64 nA であった。一方、Ag NR を含まない PEDOT:PSS 膜部分にレーザー光を照射すると、得られた平均電流値は 19 nA であった。つまり、Ag NR のプラズモンを励起する場合のみ、著しい電流が流れることが判明した。波長 658 nm における外部量子効率 (EQE) は、0.001% であった。

次に EQE の波長依存性を測定し、Ag NR の消光スペクトルと重ねた。(図 2(a)) その結果、EQE の波長依存性は、短軸偏光下で測定した Ag NR の消光スペクトルと類似した傾向にあった。この結果は、Ag NR の短軸プラズモンが励起された際に発生するプラズモン局所熱が、Ag NR 周囲の PEDOT:PSS に伝搬して PEDOT:PSS 膜内に温度勾配を発生させるため、ゼーベック効果によって PEDOT:PSS 膜の両端に起電力が生じ、電流が流れる機構が寄与したと推測した。この結果は我々が提案した、プラズモニック光熱電機構に基づく光検出を実証したことを示す。

このように、我々が提案した、プラズモニック光熱電変換機構の実証を行った。また現在、マイクロメートル四方に形成したプラズモニック光熱電変換素子を配列し、各ピクセルが光検出を行うナノピクセルイメージセンサへの展開について検討をおこなっている。

[発表論文]

1. W. Kubo, M. Kondo, K. Miwa. J. Phys. Chem. C 2019, 123, 21670.

【助成 36 -15】

酸化物超格子の低温還元を活用した秩序合金磁性体の形成

研究者 東北大学 多元物質科学研究所 講師 吉松 公平

〔研究の概要〕

L1₀型秩序合金は、(100)配向薄膜において面直方向に磁化容易軸を示すため、垂直磁気記録方式の磁性層への適用が期待されている。準安定構造の秩序合金形成には人工超格子技術が用いられるが、相互拡散の問題から低温成長に限定される。そこで本研究では、安定な酸化物を母物質として酸化物超格子を形成し、その後の低温還元により秩序合金化する新規合成法の確立を試みた。パルスレーザ堆積法により MgO(100)基板の上に CoO, NiO 薄膜が共に単結晶成長する条件を見出し、同様の合成条件を用いて CoO/NiO 超格子構造を形成した。この超格子の低温還元のため、NiO 単相薄膜を用いて CaH₂ 粉末を用いた還元条件検討を行った。還元後の薄膜が強磁性金属を示すことから、期待通りの Ni 金属の生成が明らかとなった。

〔研究経過および成果〕

【FeO, CoO, NiO 薄膜の合成】

酸化物超格子の低温還元から秩序合金を形成するには、はじめに各酸化物の単相薄膜の合成条件を確立する必要がある。そのため、岩塩構造を持つ FeO・CoO・NiO 薄膜の合成条件探索を行った。基板には同様に岩塩構造を持つ MgO (100)を選択し、ターゲットには FeO_x, Co₃O₄, NiO 多結晶を用いたパルスレーザ堆積法により合成した。エリングラム図を参考に、酸素分圧と温度を変えることで最適条件を探索した。図 1 に典型的な薄膜の X 線回折パターンを示す。CoO と NiO では、共に基板温度を 550°C、酸素分圧を 10⁻⁴ Torr にすることで単結晶薄膜が得られることが明らかとなった。一方で、FeO においては制御可能な温度と酸素分圧条件下では単相薄膜は得られず、Fe₃O₄相が生成された。これは Fe₃O₄が MgO と同じ立方晶系の結晶構造を持ち、MgO の格子定数($a = 4.213 \text{ \AA}$)の 2 倍が Fe₃O₄の格子定数($a = 8.40 \text{ \AA}$)とよく一致するため、ドメインマッチングエピタキシにより安

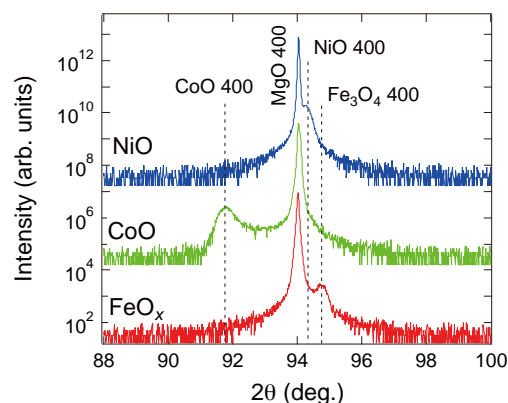


図 1. MgO(100)基板の上に作製した Fe₃O₄, CoO, NiO 薄膜の X 線回折パターン。

定化したためと考えられる[1]。以上の結果から、FeO を用いた岩塩型構造の超格子構造は形成困難とし、CoO/NiO 超格子薄膜の形成を試みた。

【CoO/NiO 超格子薄膜の合成】

CoO と NiO の両者が単結晶で得られた基板温度 550°C、酸素分圧 10⁻⁴ Torr の条件下で CoO/NiO 超格子薄膜の合成を行った。各層の厚さは高速電子線回折の強度振動により制御した。その結果、超格子

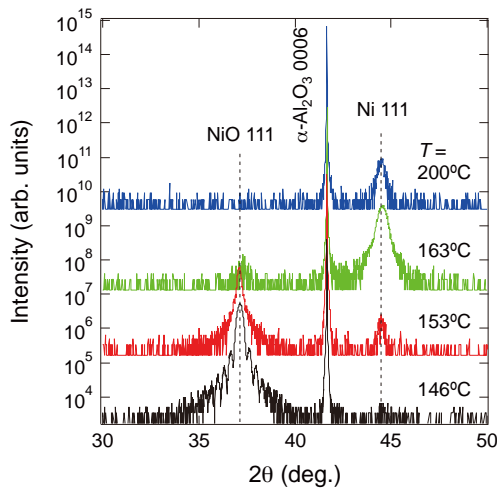


図 2. CaH₂を用いた NiO 還元により得られた薄膜の X 線回折パターン。図中の温度は還元温度を示す。

薄膜の(200)基本回折ピークが観測されたものの、CoO/NiO 積層構造由来の超格子ピークは観測できなかった。これは、Co と Ni の原子番号が1しか離れておらず、超格子ピークの回折強度が原理的に弱いためと考えられる[2]。そのため実験室光源よりも高輝度な放射光を用いて X 線回折測定により超格子ピークの観測を行う計画である。

【秩序合金形成に向けた NiO 薄膜の低温還元】

酸化物超格子の低温還元により秩序合金を形成するため、還元剤 CaH₂を用いて NiO 薄膜から Ni 金属薄膜の形成を行った。NiO 薄膜と CaH₂粉末をガラス管に真空封入し、管状炉や恒温槽に入れることで加熱した。加熱により CaH₂ から水素ガスが放出され、NiO 薄膜が還元反応により Ni 金属になる。岩塩型構造を持つ NiO が結晶構造を維持したままポタクティック還元すると、得られる Ni 金属は面心立方格子を持ち同一の面直配向を示すと予測される。実際、図 2 か

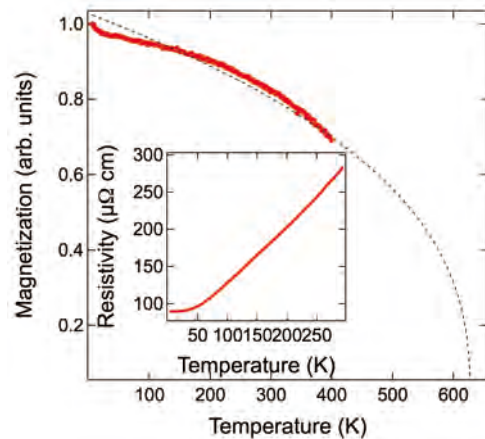


図 3. 163°C で CaH₂還元した薄膜の磁化率の温度依存性と抵抗率の温度依存性(挿入図)。

ら 163°C での NiO 薄膜還元では(111)面直配向した Ni 金属が得られている。また、146°C 以下の低温では還元反応が全く進行しないとの結果も得られた。

バルクでは NiO は反強磁性絶縁体であるのに対し、Ni は強磁性金属の特性を持つ。そのため、CaH₂還元により得られた薄膜の電気抵抗率と磁化測定により Ni 金属の生成を明らかにした。図 3 に NiO を還元した薄膜の磁化率と抵抗率の温度依存性を示す。測定上限温度の 400 K でも大きな磁化率を持ち、フィッティングによる外挿から、キュリー温度は ~630 K と推測される。この値はバルク Ni 金属の結果とよく一致している。さらに抵抗率の温度依存性からも極低温まで金属的な振る舞いが見られており、酸素不純物を含まない純粋な Ni 金属が得られていると考察される。

〔参考文献〕

1. O. Mauit *et al.*, Phys. Rev. B 95, 125128 (2017).
2. K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. B 99, 235129 (2019).

【助成 36 -16】

非整数金属酸化数をもつ異種金属一次元鎖錯体の合成

研究者 岐阜大学 工学部 准教授 植村 一広

〔研究の概要〕

我々は、2種類の金属錯体間の $\sigma^*(d^2)$ 軌道における HOMO-LUMO 相互作用を利用して、複数種の金属が規則的に一次元状に並んだ異種金属一次元鎖錯体の開発を進めている。金属錯体のフロンティア軌道をあらかじめ調整し、2つを上手に組み合わせることで、一次元鎖錯体のバンド構造を制御できる点が、他にみられない大きな特色である。しかし、これまでに得られているものは、金属酸化数がすべて+2で、バンドギャップが生じ、電気伝導性は低い。これらを打開するために、本研究では、部分酸化された異種金属一次元鎖錯体を得ることを目標に、非整数酸化数をもつ異種金属一次元鎖錯体の電解合成を検討した。検討の結果、原料の金属錯体が分解、多核クラスター化を伴いながら、混合原子価状態の一次元状化合物を得ることができた。

〔研究経過および成果〕

電解により、非整数の金属酸化数をもつ異種金属一次元鎖錯体の合成を得るために、イオン交換膜で仕切られた H 管で、溶媒の種類、濃度、カウンターアニオン、温度、電流値を変えて、良質な単結晶の生成条件を追跡した。具体的には、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n}$ (piam = pivalamidate)、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{4n}$ 、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Cu}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ 、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ 、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ 、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{acam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n}$ (acam = acetamidate) の酸化と、 $[\text{PtRh}(\text{piam})_2\text{Cl}_3(\text{en})]$ (en = ethylenediamine) の還元を検討した。種々の溶媒 (MeOH、EtOH、Me₂CO、THF、MeCN) 中に、合成条件と同じ濃度で溶解させ、支持電解質に 100 倍濃度の Bu₄NPF₆ を加え、図 1 に示すように一定電流 (2.0 ~ 40 μA) をかけ、その経時変化をみた。いずれも、溶液の色の変化は確認したが、良質な単結晶は

得られなかった。しかし、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{acam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n}$ で、赤色金属光沢を示す濃青色粉末が析出した。この粉末を SEM 測定したところ、0.3 μm 角の様な微結晶が生成していることがわかり、電解酸化の可能性があることがわかった。白金の架橋配位に 'Bu 基を有する piam を用いた場合、有機溶媒に易溶で析出しにくい一方、得られた濃青色粉末では、acam を用いているため、溶解性の差が析出に重要であると考えられる。

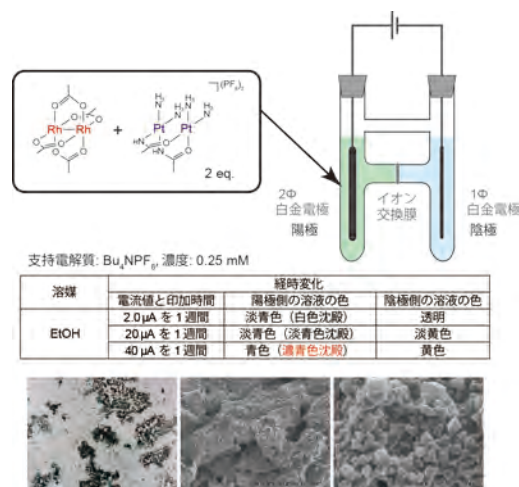


図 1. 電解酸化の結果.

次に、モリブデン複核錯体と白金複核錯体から異種金属一次元鎖錯体を合成するために、 $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ をMeOH中で混合したところ、赤色金属光沢をもつ濃青色結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、モリブデン複核錯体は分解し、ケージ型の Keggin 構造をもつ Mo_{12} 核錯体が生成していた。さらに、 Mo_{12} 核錯体は白金四核錯体の $[\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8]_2$ で連結され、二次元シートを形成していた(図 2a)。 Mo_{12} 核錯体内には PO_4^{3-} が含まれ、濃青色結晶の組成が $[\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\text{H}_2(\text{PO}_4)\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6n}$ であるので、Mo の金属酸化数は+5.75、白金四核錯体中の Pt は+2.25 で、混合原子価状態をとると考えられる。ESR 測定の結果でも、不対電子が存在することがわかった。拡散反射スペクトルの結果、697 nm に電荷移動由来と考えられる吸収があり、ペレットによる 2 端子法での電気伝導度測定の結果、 $150 \Omega\text{cm}$ と比較的良好に電気が流ることがわかった。

次に、あらかじめ Mo_{12} 核錯体を準備して合成を展開した。 $\text{H}_3[\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}(\text{PO}_4)]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^-)を 1:2 で、MeOH、EtOH、THF、MeCN、 Me_2CO の各溶媒中で混合したところ、アルコール中では、すぐに青色懸濁液になり、分子間の酸化還元を伴う会合体を生成していると考えられる。THF と MeCN 中では、アニオンの種類によって青色懸濁から黄色溶液と異なり、アニオンに依存した会合体であることがわかった。 Me_2CO 中では、溶液が濃黄色になり、どのアニオンからも、黄緑色単結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、白金複核錯体は $\text{Pt}(+2)_2$ から $\text{Pt}(+3)_2$ へと酸化され、一方の白金に $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ がアキシャル配位した、白金-ケトニル錯体が生成していた。さらに、単結

晶中には Mo_{12} 核錯体も含まれ、白金-ケトニル錯体間とは際立った相互作用のない、共晶体であることがわかった。この濃黄色の Me_2CO 溶液を、ゆっくり蒸発すると溶液下に、黒緑色単結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、 Mo_{12} 核錯体と白金四核錯体が交互に並んだ一次元状化合物であった(図 2b)。組成は、 $[\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}(\text{PO}_4)\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}]_n(\text{NO}_3)_{xm} \cdot y n \text{Me}_2\text{CO}$ ($x + y = 7$) であり、 NO_3^- と Me_2CO がディスオーダーして内包されていた。白金間距離を考えると、白金四核錯体の金属酸化状態は $\text{Pt}(+2.25)$ の非整数と考えられ、大量合成を目指して、この黒緑色単結晶の析出条件を精査中である。

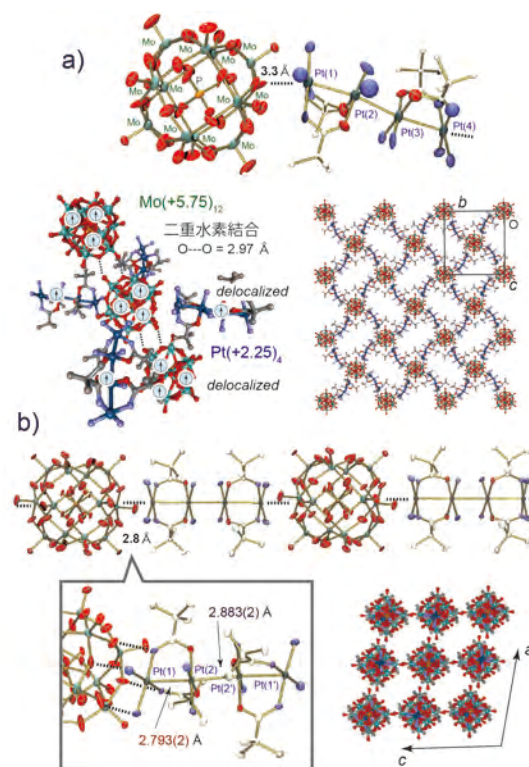


図 2. a) 濃青色結晶と b) 黒緑色結晶の構造。

[発表論文]

1. 異種金属一次元鎖錯体の電気伝導度測定, 植村一広, 佐橋あすか, 第 13 回分子科学討論会, 2019. 9.17-20, 名古屋大学

【助成 36 -17】

金属錯体を基盤とした分子エレクトロニクス材料の開発

研究者 神戸大学 大学院理学研究科 准教授 高橋 一志

〔研究の概要〕

金属錯体由来のスピンの電子機能を持つ高機能分子エレクトロニクスデバイスの開発を目的に、剛直な π 拡張系三座配位子を有する中性鉄(III)スピנקロスオーバー(SCO)錯体の種々誘導体の合成、結晶構造、磁気的性質を明らかにし、それらを用いた金属錯体薄膜の作製、キャラクタリゼーションと電界効果(FET)特性を検討した。いずれの錯体結晶も π - π 相互作用によるネットワーク構造を有していた。一方、作製することのできた真空蒸着膜は均質でなめらかなアモルファス薄膜であるが、金属錯体分子間に分子間相互作用は認められず、FET特性は向上しないことが明らかになった。この結果は金属錯体分子による分子エレクトロニクス実現には分子間相互作用が重要であることを示唆するものである。

〔研究経過および成果〕

二種類の π 拡張系配位子からなる中性ヘテロレプティック鉄(III)錯体 **1-H** の結晶構造は、純粋に π - π 相互作用からなる三次元ネットワーク構造を有している。この錯体の誘導体 **1-X** を新規に合成し、それらの結晶構造と磁気特性、薄膜の作製とキャラクタリゼーションを検討した。誘導体 **1-X** の単結晶 X 線構造解析から、すべて π - π 相互作用に基づく二次元または三次元ネットワークのいずれかの構造を持つことが明らかとなった。これらは π - π 相互作用が溶液からの結晶化において支配的であることを示唆している。誘導体の磁気特性は、二次元ネットワーク構造を有する **1-Cl** と **1-Br** が高スピン、三次元ネットワーク構造を持つその他の誘導体は比較的なだらかなスピנקロスオーバーを示した。

得られた錯体を用いて金属錯体薄膜の作製を検討した。スピコート法を用いて母錯体 **1-H** と誘導体 **1-Np** の錯体薄膜の作製を検討したところ、溶解度が低いため1回塗布では薄膜は得られず、数十回塗布

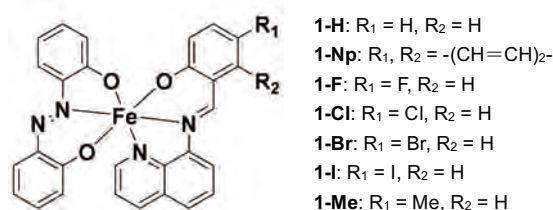


図 1、鉄(III)錯体の分子構造

することで 10 nm 程度の膜厚の錯体薄膜を得た。しかし、この薄膜を顕微鏡で観察すると微結晶が一部析出したような不均一な薄膜であり、電流-電圧特性の電界効果(FET)は全く観測されなかった。これは、母錯体の真空蒸着膜では FET が観測されたことと対照的である。そこで、スピנקロスオーバーを示した誘導体に対して真空蒸着法での錯体薄膜の作製を試みた。**1-I** は蒸着膜を作製することはできなかったが、**1-F**、**1-Me** と **1-Np** ではそれぞれ 100 nm、20 nm、30 nm 厚の薄膜を作製することに成功した。しかし、電流-電圧特性を調べたところ、**1-F** と **1-Me** の薄膜では FET は観測されなかった。一方、**1-Np** の薄膜では n 型トランジスタとして電界効果が観測された。し

かし、別途作製した **1-Np** の蒸着膜では FET 特性の再現性が得られなかった。

FET の再現性が得られない原因として、真空蒸着時の金属錯体の加熱による分解が考えられる。そこで、加熱温度と蒸着スピードを制御することで **1-Np** の薄膜を作製し、X線光電子分光 (XPS) と粉末X線回折 (PXRD) パターン、紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトルから得られた薄膜のキャラクタリゼーションを行った。**1-Np** の薄膜の XPS から薄膜中の元素比 Fe : N = 1 : 3.6 であり、**1-Np** の理論比 Fe : N = 1 : 4 に非常に近く、**1-Np** の錯体薄膜ができていることが確認された。**1-Np** の錯体薄膜の PXRD から結晶に特徴的な回折ピークは全く観測されず、錯体薄膜はアモルファスであることが確認された。同一条件で **1-Np** の錯体薄膜をガラス基板上に作製したものをを用いて UV-vis スペクトルを測定し、**1-Np** 錯体のジクロロメタン溶液と流動パラフィンで分散した **1-Np** 錯体粉末試料の UV-vis スペクトルと比較した。この結果、**1-Np** の錯体薄膜のスペクトルは **1-Np** 錯体のジクロロメタン溶液のスペクトルと 500 nm 付近に吸収極大を持つほぼ同じ形状をしていた。一方、**1-Np** 錯体粉末分散試料のスペクトルは、薄膜や溶液の吸収極大と比べ長波長側に幅広く可視領域全体に吸収が観測されていた。これらのスペクトルの相違は、錯体分子の集合状態の違いによるものと考えられ、**1-Np** の錯体薄膜中の錯体分子は溶液中と同様の環境、つまり分子間相互作用が有効に働かず孤立した状態にあることを示唆している。母錯体 **1-H** の錯体薄膜に対しても同様にキャラクタリゼーションを行ったところ、**1-H** の錯体薄膜中の錯体分子も孤立した状態であることが確かめられた。

以上のように剛直な π 拡張系配位子が直交した分

子構造を持つ金属錯体は、溶液からの結晶化では $\pi-\pi$ 相互作用が有効に働いた結晶構造を取るものの、真空蒸着膜作製条件ではランダムに錯体分子が積層した薄膜を形成し、 $\pi-\pi$ 相互作用が有効に働かないため、FET 特性が向上しなかったものと考えられる。一方で、条件を制御することで均質でなめらかな金属錯体薄膜を作製することに成功した。これらの錯体薄膜は充填構造を取っていないと考えられるため、加熱や溶媒分子を用いたアニーリングにより分子間相互作用の有効に働く充填構造へ変化させることを今後検討していく予定である。

[発表論文]

1. 宮脇敦大, 高橋一志, Pham Song-Toan, 大戸達彦, 多田博一, 櫻井敬博, 太田仁, スピנקロスオーバー錯体薄膜の FET 特性, 神戸大学研究基盤センター 若手フロンティア研究会 2018, 神戸大学, 2018 年 12 月 21 日
2. 宮脇敦大, 高橋一志, 櫻井敬博, 太田仁, ヘテロレプティック鉄(III)スピנקロスオーバー錯体誘導体の構造と物性, 日本化学会 第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 16 日
3. 宮脇敦大, 高橋一志, Pham Song-Toan, 大戸達彦, 多田博一, 櫻井敬博, 太田仁, 山本崇史, 栄長泰明, π 拡張ヘテロレプティック鉄(III)スピנקロスオーバー錯体薄膜の評価, 日本化学会 第 99 春季年会, 甲南大学岡本キャンパス, 2019 年 3 月 19 日
4. 宮脇敦大, 高橋一志, 櫻井敬博, 太田仁, ヘテロレプティック鉄(III)錯体のスピנקロスオーバー転移と配位子の結合異性, 錯体化学会第 69 回討論会, 名古屋大学東山キャンパス, 2019 年 9 月 21 日

【助成 36 -18】

コロイド状シリコン粒子を用いた光メタ表面デバイスの開発

研究者 神戸大学 大学院工学研究科 助教 杉本 泰

〔研究の概要〕

2次元構造の光メタ材料である「光メタ表面(メタサーフェス)」により、光の波長よりも十分に薄い膜厚の素子で入射光の位相や波長を変調できることが示されており、高開口数レンズ、波長変換素子などが開発されている。メタサーフェスを構成するメタ“原子”として、高屈折率誘電体の光学共鳴が注目されている。本研究では、新たな誘電体メタ原子として、サブミクロンサイズの結晶シリコン(Si)粒子が溶液中に均一に分散した Si コロイドに着目し、精密な粒径分布制御技術の開発とナノインプリント技術・溶液材料の印刷技術を用いた配列構造形成技術の開発を行った。

〔研究経過および成果〕

「光メタ表面(メタサーフェス)」はナノ光学を駆使した新規な光学デバイスを実現する重要な技術である。しかしながら、多くの研究で微細加工技術を用いて構造を作製しているため、光学的効果の原理検証の域を出ない。我々は最近、新たな誘電体メタ原子として、サブミクロンサイズの結晶シリコン(Si)粒子が溶液中に均一に分散した Si コロイドを開発した。Si は高屈折率且つ吸収係数が小さく、光の波長域で理想的な Mie 共鳴体としてふるまう。本研究では、Si ナノ粒子コロイドとナノインプリントリソグラフィ技術を用いて、高度な微細加工技術を用いずにメタサーフェスデバイスを開発することを最終目的とする。本研究期間において、Siコロイドの精密な粒径分布制御技術の開発とメタ原子の開発、ナノインプリント技術を用いた配列構造形成技術の開発を行った。

Mie 共鳴は粒径に強く依存するため、ナノ粒子の粒径分布の広がりは、メタサーフェスの性能を低下させる要因になる。作製直後のコロイド Si ナノ粒子は粒径分布(平均粒径に対する標準偏差の値)が約 30% である。本研究では、生化学分野で用いられる密度

勾配遠心法による Si ナノ粒子の粒径を精密に分離・回収する技術を開発した。図1A に示すように、密度制御した高粘性のスクロース溶液の上に低粘性溶媒に分散した Si ナノ粒子を積層し、所定の条件で遠心処理を行うことで、粒径分離された溶液の層を形成する。上部から溶液を分取し、分離された試料溶液(F1~F9)を得た。図1B に粒径分離後の溶液の写真を示す。溶液下部から白色光を照射し、正面から撮影した。青から橙色で異なる散乱色を示す Si ナノ粒子溶液が作製できている。電子顕微鏡観察により見積もった平均粒径は 100~200 nm (F1~F9)、粒径分布は 6~15% であり、平均粒径制御と粒径分布の大幅な低減に成功した。図 1C に F1~9 の溶液の拡散反射スペクトルを示す。Mie 共鳴による散乱ピーク波長が 450~800 nm の範囲で変化している。

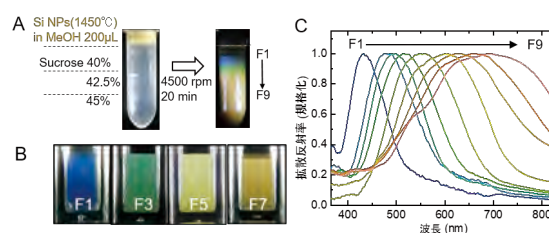


図 1. シリコンナノ粒子の粒径分離

Si ナノ粒子は、電気双極子及び磁気双極子共鳴を示し、両モードの放射パターンが干渉することにより、散乱放射パターンに強い指向性が現れる。これは、メタサーフェスの構成要素として非常に有用な特性であるが、Si のみの単純な構造では 2 つのモードの共鳴波長が一致しないため、Kerker 条件を満たす波長の散乱強度が小さい。この問題を解決するため、本研究では金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を Mie 共鳴に由来する双極子共鳴と結合させるを試みた(発表論文1)。コロイド溶液中で、Si ナノ粒子(100-200 nm)と金ナノ粒子(100 nm)を塩化金酸の還元反応により形成される極小金ナノ粒子(<10 nm)を linker として、結合する技術を開発した。図 2A は作製された異なる粒径の Si ナノ粒子-金ナノ粒子ヘテロダイマーの電子顕微鏡像である。さらに、FDTD シミュレーションにより、作製したヘテロダイマーの指向性散乱スペクトルを評価した。Si ナノ粒子と金ナノ粒子の共鳴波長を同一に制御することで、525 nm 付近において、強い前方散乱を示すメタ”原子”の実現が可能であることを示した。尚、指向性散乱波長は Si ナノ粒子の粒径により制御可能である。

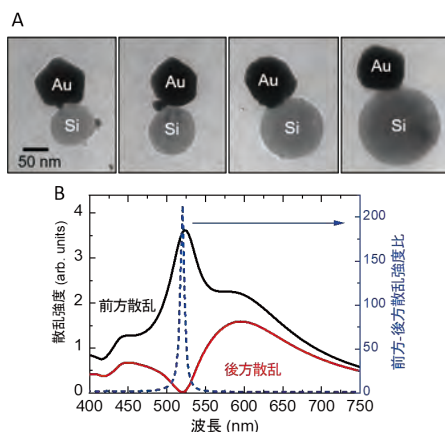


図 2. Si-Au ナノ粒子ヘテロダイマーの電子顕微鏡及び散乱特性。

開発した Si ナノ粒子をメタ原子として配列し、マクロなメタサーフェスデバイスを実現するために、ナノインプリント技術を用いた配列構造形成技術の開発を行った。ナノインプリントリソグラフィは、材料に直接凹凸パターンを有するモールドを押し込みパターン転写するため、簡便かつ安価に比較的大面積にナノ加工を行うことができる。図 3 にナノインプリントを用いた Si 粒子配列構造(一次元アレイ構造)形成プロセスの途中経過を示す。ナノインプリントで熱可塑性樹脂にパターン形成をし、コロイド粒子を滴下・乾燥したのち、樹脂をリフトオフすることで、Si 粒子が一次元に配列した構造を形成した。図中(3)の電子顕微鏡像に示すように、部分的に粒子の 1 次元配列構造が形成されている。今後、パターン幅や粒子濃度、塗布方法を改善することで配列の制御と平面構造の形成に関する研究を継続し、当初研究計画にのっとりメタサーフェスデバイスを実現する。

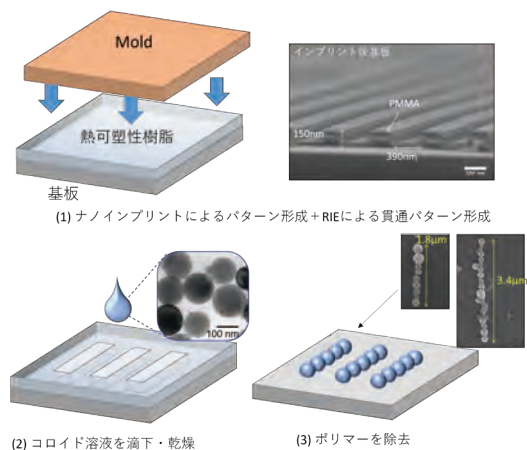


図 3. NIL による Si 粒子配列構造の形成プロセス。

[発表論文]

1. Hiroshi Sugimoto, Tatsuki Hinamoto, and Minoru Fujii, "Forward to Backward Scattering Ratio of Dielectric-Metal Heterodimer Suspended in Almost Free-Space", *Advanced Optical Materials*, Vol. 7, Issue 20, pp. 1900591 (2019).

【助成 36 -19】

ピコ秒で完結する固体内イオンの移動が誘起する電流計測法の開発

研究者 徳島大学 大学院社会産業理工学研究部 特任准教授 南 康夫

〔研究の概要〕

超イオン伝導体中では、可動イオンがポテンシャル障壁によりトラップされおり、一定以上の電圧の印加により可動イオンはポテンシャル障壁を乗り越え、ホッピングしながら移動し電流となる。一方で、最近の研究により、高い強度のテラヘルツ波が発生可能となっており、テラヘルツ波を利用して電子を励起させたというものやフォノンの非線形振動を誘起したというものが報告されている。本研究では、典型的な超イオン伝導体であるナトリウム・β-アルミナを試料として、高強度テラヘルツ波を用いて実験を行った。試料の両端に端子を取り付け、高強度テラヘルツ波を試料に照射することで、可動イオンの移動によって生じた電流を計測することに成功した。

〔研究経過および成果〕

最近の研究により、最大電場が 1 MV/cm を超える高強度テラヘルツ波を発生させることが可能となり、高強度テラヘルツ波を利用して物質の非線形応答を誘起、観測したという報告がなされている。高強度テラヘルツ波による物質の状態変化は、主にその物質のポテンシャル内で原子の振動する様子が変わったというものや半導体中の電子が励起されたというものが大半である。本研究では、物質内で、電子に比べて質量が大きく動きにくいと考えられるイオンを移動させ、イオンの移動によって生じた電流を計測することを目的とした。

測定試料として、超イオン伝導体であるナトリウム・β-アルミナを選んだ。超イオン伝導体は、次世代の二次電池(充電式電池)として利用が期待されており、ナトリウム・β-アルミナは最も典型的な超イオン伝導体の1つである。ナトリウム・β-アルミナ内では、Naイオンが動くことで電流となる。図1に示すように、試料内のNaイオンは、通常、ポテンシャルの底で振動しているが(図1(a))、一定以上の電場が印加されるとポ

テンシャル障壁を乗り越えて移動し(図1(b))、電流となる。印加する電場が一定以上でない場合は、電場の印加が終わると元の位置に戻る(図1(c))。本研究で利用するテラヘルツ波は交流のコサイン型のパルス電場であり、直流成分をもたないが、正負方向で電場の大きさが異なる。したがって、テラヘルツ波の照射後は照射前にあった場所から、最大電場に対応した向きにイオンが動くことになる。電流は $I=nqAv(n$:

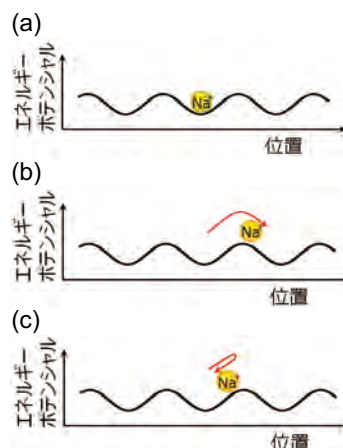


図1 Na イオンの応答のイメージ図。Na イオンは通常、エネルギーポテンシャルの底で振動しているが(a)、大きな電場が印加されるとホッピングしながら移動する(b)。印加電場が小さい場合は、ホッピング移動することなく元の位置に戻る(c)。

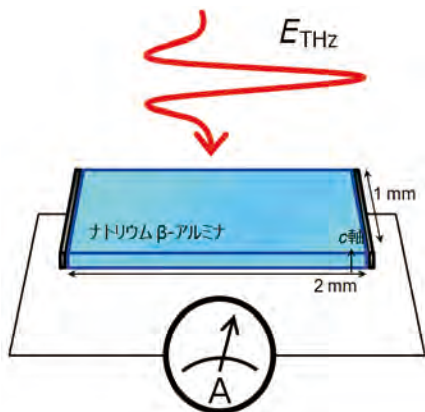


図2 試料の方位と計測の配置の概略図。結晶の方位 c 軸の向きに、端子間方向に偏光をもつテラヘルツ波を照射する。電場の極性を変更できるようにになっている。

荷電粒子の密度、 q : 電荷、 A : 断面積、 v : 速度) で表され、イオンが動いているときのみ発生する。本研究では、イオンの移動自体はピコ秒のオーダーで完結すると考えられ、流れる電流も同じ時間のみ存在するため瞬間的な電流値を測定するのは困難である。しかし、テラヘルツの照射(本研究では1 ms 毎)により、イオンが移動するため、 v は1 ms 毎に動く距離に対応した値となり、これに対応する電流値が得られることになる。試料には、ストイキオメトリックな結晶をカット、研磨し、幅1 mm、長さ2 mm、厚さ(c 軸方向)20 ミクロンとした多結晶を用いた。信号の応答速度が速く、ノイズの低減を期待できるトライアキシャルタイプのケーブルの先端に、試料の長さ方向が端子間方向になるように試料を設置した(図2)。LiNbO₃ 結晶を用いたパルス面傾斜法により、最大電場が150 kV/cmの高強度テラヘルツ波を発生させ、軸外し放物面鏡で試料に照射した。図2に示すように、試料の c 軸方向と同方向に進むテラヘルツ波を、偏光方向が端子間方向になるように試料を設置した。

ワイヤーグリッド偏光子によりテラヘルツ波の強度を変調して、誘起された電流を計測したところ図3のよう

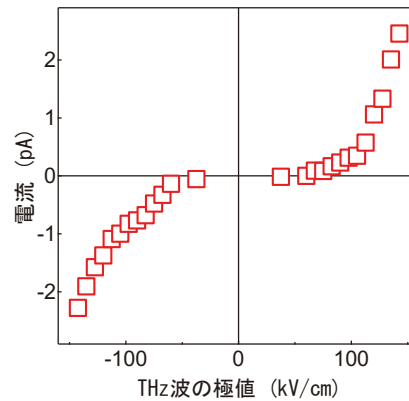


図3 誘起された電流のテラヘルツ波電場強度依存性。

になった。テラヘルツ波の最大電場を横軸としている。照射したテラヘルツ波の極値の絶対値が50 kV/cmより大きい場合に電流が誘起されていることがわかる。また、テラヘルツ波の極性によって誘起される電流の値が正負の値をとっていることがわかる。つまり、テラヘルツ波の偏光極性に対応してイオンが正負方向へ移動したことになる。

以上のように、今回の助成研究において、イオンのテラヘルツ波への非線形応答を利用して、実際に超イオン伝導体内の Na イオンを動かし、テラヘルツ波で誘起された電流を計測した。今後は、計測損失を低減させるなど電流計測手法を洗練させて計測電流の絶対値に関して議論可能とするなど、テラヘルツ波照射時のイオンダイナミクスを明らかにしたいと考えている。

[発表論文]

1. Y. Minami, B. Ofori-Okai, P. Sivarajah, I. Katayama, J. Takeda, and T. Suemoto, "Ionic Current in Superionic Conductor Na⁺ Beta-Alumina Induced by Terahertz Electric Fields", International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves 2019.

【助成 36 -20】

「核置換」と「金属錯化」を用いた反芳香族ポルフィリノイド錯体の合成と電子材料への応用

研究者 九州大学 大学院工学研究院 助教 小出 太郎

〔研究の概要〕

可逆で安定な酸化還元、高い電気伝導性、低エネルギー吸収、芳香族とは逆の磁気特性といった特徴的な物性を示すことが知られ、次世代材料として期待される「反芳香族性」の分子であるが、その不安定性のため報告例は未だ限られており、新たな合成コンセプトが求められている。本研究では、電子受容性ポルフィリノイド「ポルフィセン」をプラットフォームとし、反芳香族性の発現に必要な「 $4n\pi$ 環状共役系」と「平面構造」という条件を、「ヘテロ原子置換」と「金属錯化」による達成を目指す。合成された化合物については各種物性測定を行い、電子材料応用を目指す。

〔研究経過および成果〕

本研究期間には、種々のヘテロ5員環を導入した前駆体の合成法について検討し、カップリング反応を組み合わせた前駆体合成法を確立した。得られた前駆体を組み合わせることにより、ポルフィセンの4つのピロール環の内2つまたは3つをチオフェンやフランに置換した核置換ポルフィセン(N_2S_2 ポルフィセン、 N_2O_2 ポルフィセン、 NS_3 ポルフィセンなど)の合成に成功した(図1)。通常のパルフィセンの場合には 20π の状態は不安定で、空気酸化されて 18π の芳香族化合

物として得られるが、期待していた通り、核置換したポルフィセンは通常のパルフィセンとは異なり、 20π 電子系の構造で安定に存在した。 NS_3 ポルフィセンについてはX線結晶構造解析に成功した。予想していた通り、反芳香族性の発現を避けるように、ピチオフェン部位が他の部位が形成する大環状共役系の平面に対してほぼ垂直に立ったような構造を取っており、有効に共役していないことがわかった。そのため、この化合物は非芳香族性であり、 1H NMRの結果とも一致した。

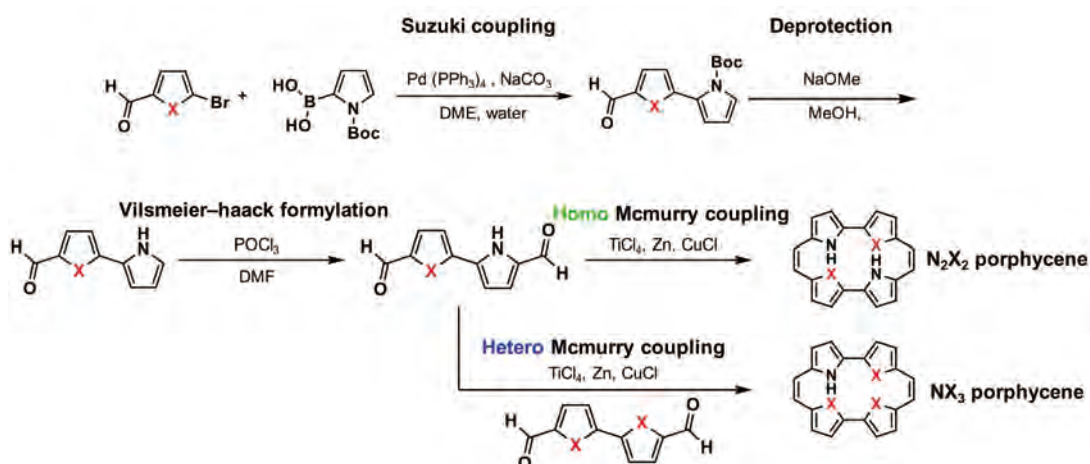


図1. 核置換ポルフィセンの合成法

得られた核置換ポルフィセンの酸化還元特性についても明らかにした。 N_2S_2 ポルフィセンでは 20π 非芳香族の状態から酸化すると 18π 共役系の芳香族化合物へと変化し、それを還元すると元に戻る可逆性が確認された。それに対し、 NS_3 ポルフィセンでは酸化剤を加えても酸化されず、 20π 共役系を保ったままだったため、核置換の手法が電子状態安定化に有効であることが確認できた。

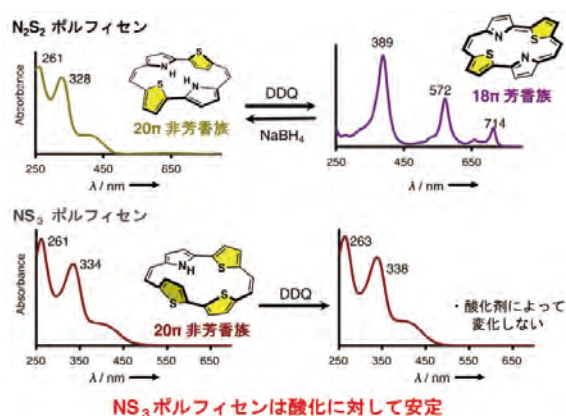


図 2. 核置換ポルフィセンの酸化還元挙動

さらに合成した化合物について平面構造固定化のために金属錯化を試みた。吸収スペクトルによる追跡によって、いくつかの金属イオンと反応することがわかったが、4つのピロール窒素の内2つを置換した化合物の場合には、金属錯体形成後速やかに酸化されて 18π 系の化合物へと変化し、脱メタル化していると考えられる挙動が観測された。次に、酸化されにくいと考えられる NS_3 ポルフィセンを用いて金属錯化を試みたところ、銅塩と反応させた際に錯化挙動が観測されたが、質量分析などの結果から銅を中心として2つの NS_3 ポルフィセンが配位したような錯体であることが示唆された。

反芳香族性化合物の合成には到っていないが、予想していた通り $4n\pi$ 電子状態の固定化には成功し、金属錯化についても反応が進行することは確認でき、

合成指針の妥当性が示された。

また、ポルフィセンを塩基性溶液中、加熱することによって架橋炭素数が減少したイソコロールと呼ばれる化合物が得られた。過去に1例のみ報告例があるが、今回は過去の例と類似の架橋炭素部分にホルミル基を持つものだけでなく、無置換の誘導体も得られた(図3)。理論計算と実験的手法による生成物の確認などによってこの骨格改変反応の反応機構についても明らかにした。

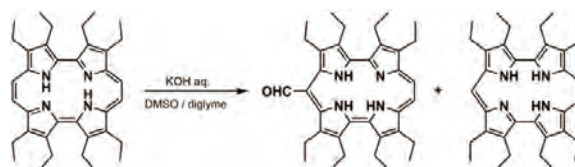


図3. ポルフィセンからイソコロールへの骨格改変反応

[発表論文]

1. Mechanistic Study on Ring-Contracting Skeletal Rearrangement from Porphycene to Isocorrole by Experimental and Theoretical Methods, Taro Koide, Takafumi Maeda, Tsukasa Abe, Yoshihito Shiota, Yoshio Yano, Toshikazu Ono, Kazunari Yoshizawa, Yoshio Hisaeda, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, published online, DOI: 10.1002/ejoc.201901659.
2. Electrochemical Properties and Catalytic Reactivity of Cobalt Complexes with Redox-Active *meso*-Substituted Porphycene Ligands, Taro Koide, Zihan Zhou, Ning Xu, Yoshio Yano, Toshikazu Ono, Zhongli Luo, Hisashi Shimakoshi, Yoshio Hisaeda, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2019**, published online, DOI: 10.1142/S1088424619500780.

【助成 36 -21】

酸化ガリウム系共鳴トンネルダイオードの試作

研究代表者 筑波大学 数理物質系 助教 奥村宏典

研究協力者 佐賀大学 理工学部 准教授 大島孝仁

〔研究の概要〕

酸化ガリウム(Ga_2O_3)は、 ~ 5 eV のバンドギャップと ~ 8 MV/cm の絶縁破壊電界強度により、低価格パワー素子用材料として、現在盛んに研究が行われている。しかし、 Ga_2O_3 混晶を利用したエレクトロニクス関連の研究は、高度なヘテロエピタキシャル成長技術が必要になるため、まだあまり行われていない。研究代表者は、これまで、 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ接合や多重量子井戸構造の作製を行ってきた。本研究では、 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 量子井戸を用いた更なる発展として、共鳴トンネルダイオード(resonant tunneling diode: RTD)の試作を行った。RTDでは、量子井戸内の量子化準位により、微分負性抵抗特性が得られる。負性抵抗素子は外部共振器と接続することで発振器を構成することができ、RTD では、電子がサブピコ秒で二重障壁をトンネルできるため、テラヘルツ帯での発振動作が期待できる。 Ga_2O_3 を用いた RTD の動作報告はこれまでになく、本研究が世界初である。

〔研究経過および成果〕

本研究では、Sn 添加 β - $\text{Ga}_2\text{O}_3(010)$ 基板を用いた。基板中の Sn 濃度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。プラズマ援用分子線エピタキシ法により、Sn 添加 Ga_2O_3 / 無添加 (UID) $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3$ / UID- Ga_2O_3 / UID- $(\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85})_2\text{O}_3$ / Sn 添加 Ga_2O_3 構造を結晶成長した。放射温度計で計測した SiC サセプタの温度は 700°C であり、成長速度は 6.8 nm/min である。酸素プラズマおよび流量は、それぞれ 250 W と 1 sccm である。Ga および Sn のフラックスは、 1.3×10^{-5} と $1.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ であり、最表面および最下層 Ga_2O_3 層中の Sn 濃度は、どちらも $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。結晶成長前にチャンバ内で酸素プラズマに曝露させながら 780°C で熱処理を行うことで、基板表面の清浄化を行った。

今回作製した素子構造を図 1 に示す。障壁層および井戸層の膜厚はどちらも 2 nm とした。BandEng ソフトを用いた計算によって求めた、量子井戸層付近の

伝導帯準位を図 1 に示す。今回用いた $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 障壁層の Al 組成では、 0.4 eV 程度の深さの量子井戸が期待できる。これは、量子化準位を形成するのに十分である。この量子井戸層に電流を流すため、塩素系反応性イオンエッチングにより 385 nm エッチングし、最表面および最下層 Ga_2O_3 層上に電子線蒸着装置を用いて $\text{Ti}(20 \text{ nm})/\text{Au}(50 \text{ nm})$ 電極を堆積した。最表面および最下層 Ga_2O_3 層中には高濃度の Sn が添加されているため、熱処理を行うことなく良好なオーミック接触が得られた。メサの直径は $50 \mu\text{m}$ である。

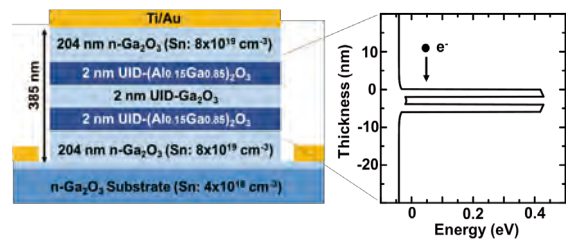


Fig. 1: Schematic structure of β - $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (010) resonant tunneling diode

今回作製した Ga_2O_3 RTD の電流密度-電圧(J - V)特性を図 2 に示す。ここで、RTD の J - V 特性について記す。量子井戸が形成されていれば、井戸内に共鳴準位と呼ばれるエネルギー準位 (E_0) が形成される。量子井戸層を挟む両端は電極に接続され、高濃度の電子で満たされている状態である。今、片方の電極に電圧を印加すると、井戸内の共鳴準位と一致したエネルギーを持つ電子が障壁層をトンネルし、井戸内および反対側の電極に電流が流れる(図 2(a))。さらに印加電圧を大きくすると、電子のエネルギーが共鳴準位より高くなるため、障壁層をトンネルできなくなり、電流密度が減少する(図 2 (c))。つまり、負性抵抗が現れる。

本研究開始時、研究室の立ち上げ時期であり、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実験を円滑に進めることができた。また、本研究におけるデバイスプロセスおよび電気特性評価は、産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設および筑波大学オープンファシリティを用いて行われた。この場をお借りして、厚くお礼申し上げます。

[発表論文]
なし

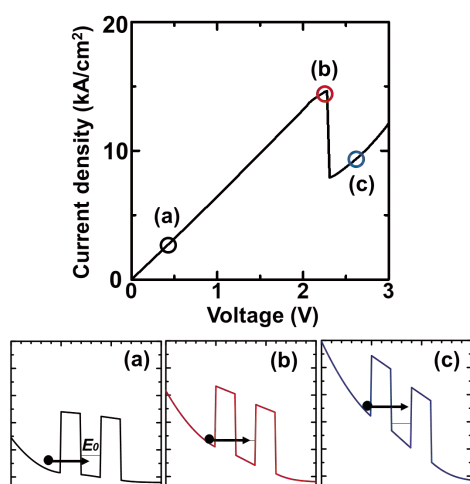


Fig. 2: Current density- voltage characteristics of Ga_2O_3 RTD at room temperature.

今回、室温において、2.2 V 付近の電圧で、明瞭な負性抵抗が得られた。これは、量子井戸内に共鳴準位が形成されていることを示唆する。ピーク電流密度は 1.5×10^4 A/cm²、電流密度の極大値と極小値の比 (PV 比)は ~ 2 であった。この高い PV 比は、薄く均一な二重障壁層と、急峻な $(\text{AlGa})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ接合が形成されたために得られたと考える。

【助成 36 -22】

塗布型 Si 半導体を指向した「液体 Si—固体 Si 変換機構」の研究

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 講師 増田貴史

〔研究の概要〕

常温常圧で液体、脱水素化により固体 Si(半導体 Si)となる材料「液体 Si」を舞台に、その液体—固体変換における反応機構と反応中間体の解析に取り組んだ。液体 Si の 1 つとして Si₅H₁₀ の構造を持つシクロペンタシラン(CPS)を取り挙げた。CPS に光や熱を投入することで Si のネットワーク化(3 次元化)が進行し、最終的に固体状の半導体 Si となる。一般の有機ケイ素化合物への光/熱の投入は Si-Si 結合の解離(シリル形成)によりむしろ 3 次元化を壊す方向に反応が進む。本研究では CPS の反応機構にはシリルだけでなくシリレンが重要な役割を果たしていること、それが単純な 1 段階反応ではなく 4 段階反応により 3 次元化を進行させる事を明らかにした。

〔背景〕

省エネルギーなモノづくりを可能とするプリントドエレクトロニクス、そこには半導体産業の主役である Si は含まれてこなかった。そこで我々は新材料「液体 Si」を創出し、プリントド『Si』エレクトロニクスを始めて実証したものの、材料に係る科学技術が未成熟であった。本研究の目的は、液体 Si 科学の学術基盤となる「液体 Si→固体 Si」変換機構の解明である。特に熱・光照射で進行する熱・光誘起型の重合機構と反応中間体を解き明かし、その理解の下に学術的な未踏領域である「液体 Si 科学」を切り拓く。

〔実験〕

CPS を合成し、幾つかの測定手法(紫外可視吸収スペクトル、サイズ排除クロマトグラフィ、固有粘度測定、密度汎関数法によるシミュレーション、NMR、塗膜の比抵抗)を用いて、その重合挙動(3 次元化)や物性変化の追跡を行った。特に系内にシリレンが関与している可能性を検討した。

〔結果〕

図 1 に CPS を室温遮光下で保管した際の保管時

間と紫外可視吸収スペクトル変化の関係を示す。保管時間と共に吸収端が 300→400nm に長波長シフトする。これは熱反応によるオリゴマー化と考えられる。

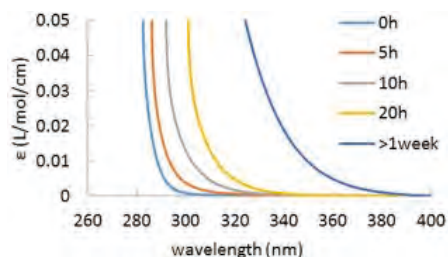


図 1. CPS の室温遮光下での保管時間に対する紫外可視吸収スペクトル変化。

合成直後の CPS を 254,365,390nm で光重合した際の残留 CPS 量の推移をサイズ排除クロマトグラフィで測定した(図 2)。高い吸光度を持つ 254nm では光重合は殆ど進まず、吸収のほぼ無いはずの 365,390 nm で光重合が進行した。この結果は、光重合は CPS でなく熱重合オリゴマーが起点となる事を示す。

重合に関与する活性種を同定するため CPS 内にシリレン捕捉剤(トリエチルシラン)を添加したところ、光重合は全く進行しなくなった。活性種としてシリレンが関与していることが明らかとなった。また重合した高分子の固有粘度測定(Mark-Howink-Sakurada plot)か

ら構造体は分岐構造を持つことも明らかとなった。

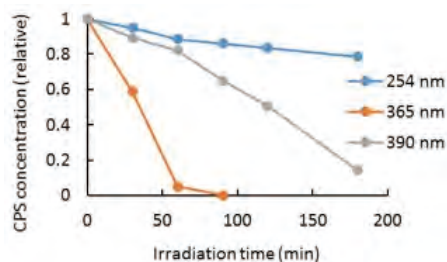


図 2. CPS の光重合におけるモノマー残量の変化 3 種類の波長を使用

[考察]

CPS は 365,390nm に吸収を持たないが、室温遮光下で生成する熱重合オリゴマーは当該領域に吸収を持つ。従って 365,390nm での光反応は熱重合オリゴマーの生成が起点となる。一般に光吸収は Si-Si 開裂を誘起しシリルを生成する。仮にこれが他のシリルと結合すると直鎖構造となる。そこで 3 次元構造に至る反応系路を提案する(図 3)。(1)上述の通り熱重合でオリゴマーが生成。(2)オリゴマーの光吸収によりシリルを生成、そして他 CPS の H を引き抜き Si5H9 ラジカルを作る。(3) Si5H9 ラジカルの光吸収によりシリレンを生じる。なお第一原理計算から Si5H9 ラジカルは 365,390nm に吸収を持つことが分かっている。(4)シリレンは Si-H への挿入反応が早く(活性化エネルギーゼロ)、衝突した他の Si-H と任意に反応する(分岐構造を作る)。このモデルに依ると吸光度の大きな 254nm の光で 3 次元化が進行しない現象が説明できる。CPS が 254nm の光を効率良く吸収するため、③のステップで光がシリルに到達できず、短寿命のシリルはラジカル再結合により停止反応を起こす。

ここで重要なことは、仮に非環状物質の場合、Si-Si 開裂で必ず分子量が低下する点である。生成したシリレンが反応することで分子量は回復するが、系全体の平均分子量は殆ど変化せず 3 次元化が難しい。

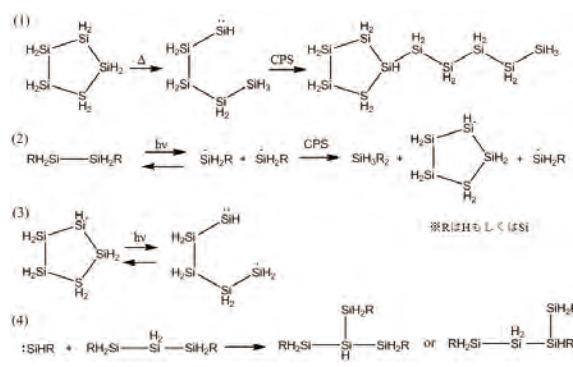


図 3. CPS の 3 次元化反応機構。(1)熱重合によるオリゴマー化 (2)オリゴマーの光吸収によるシリル生成およびラジカル転位 (3)シリルの光吸収によるシリレン生成 (4)シリレンの挿入反応による分岐構造化

[結論]

CPS の重合機構と反応中間体のモデルを提案した。このモデルは従来考えられてきたシリルラジカルを介した 1 段階反応ではなく、シリレンが関与した複雑な 4 段階反応で 3 次元化(半導体 Si 化)が進行する。このモデルによると、環構造かつ Si-H 結合を持つ CPS でのみ光照射で 3 次元化が進行する。非環状ケイ素化合物への光照射は Si-Si 結合の解離を伴うため 3 次元化が困難となる。このモデルは、CPS や鎖状ケイ素化合物で観察された反応現象を矛盾なく説明することができる。またスペースの都合上省略したが生成するシリレンの反応性を活用し、合成が難航していた p 型液体 Si の創出という成果にも至った。

[発表]

1. 中山茉始, 増田貴史, p 型液体 Si におけるホウ素取り込み機構の研究, 応用物理学会北陸信越支部学術講演階, 2019/12/5, 福井大学文京キャンパス, B09.

【助成 36 -23】

放射光メスbauer分光測定による FeAs 系化合物の超伝導発現機構の解明

兵庫県立大学 理学部 助教 池田 修悟

〔研究の概要〕

鉄系高温超伝導体 AFe_2As_2 (A : Eu, Sr)は、圧力下において Fe サイトの反強磁性、構造相転移、超伝導が密接に相関する多彩な電子状態を示すため、国内問わず多くの研究者から注目されている。本研究では、Fe サイトの微視的情報を得ることが出来る放射光メスbauer分光と粉末X線回折から、圧力下 AFe_2As_2 の電子状態の研究を行った。その結果、圧力誘起超伝導が発現する臨界圧力 P_c 以上では、 $SrFe_2As_2$ の粉末X線回折プロファイルにおいて正方晶から斜方晶による明瞭な分裂が観測されず、さらに Fe サイトの磁気構造が常圧・常伝導状態と比較して変化することが明らかとなった。この P_c 以上の磁気構造の変化は、 $EuFe_2As_2$ でも観測される。

〔研究経過および成果〕

代表的な鉄系超伝導体の一つである AFe_2As_2 (A : Eu, Sr)は、 $T_{Fe} = 190 \sim 200$ K において正方晶 ($I4/mmm$)から斜方晶($Fmmm$)への構造相転移と共に Fe サイトの反強磁性秩序を同時に示す。中性子回折実験から Fe サイトはストライプ型の反強磁性構造をもつことが報告されており、磁気伝搬ベクトルは(1,0,1)で、磁気モーメントは斜方晶の a 軸方向を向く。圧力により T_{Fe} は急激に減少し、臨界圧力 P_c (Eu : 2.4 GPa, Sr : 4.5~5 GPa)以上及び $T_{sc}(= 30$ K)以下において超伝導が発現することが報告されている。

以上の背景を踏まえ本研究では、内部磁場等の Fe サイトにおける微視的な情報を得ることができる放射光メスbauer分光と粉末X線回折実験を組み合わせ、圧力誘起超伝導状態における構造とスピン状態を明らかにすることを目指した。

既に我々は、 $EuFe_2As_2$ に関して圧力下放射光メスbauer分光測定を行い、超伝導状態において Fe サイトの磁気構造が変化するという結果を得た。この超伝導状態における磁気構造変化の普遍性を調べるた

め、 $SrFe_2As_2$ に対しても同様の実験を行った。図1は、4K 及び各圧力下における $SrFe_2As_2$ の放射光メスbauer分光の時間スペクトルと粉末X線回折プロファイルを示す。 P_c 以下 3 GPa(図 1(a))の回折プロファイルは、(202)と(022)の分裂が観測されており、結晶構造は斜方晶であることが分かる。同圧力における時間スペクトルは、周期の短い複雑な量子ビートが観測されている。これは内部磁場によって ^{57}Fe 核準位が

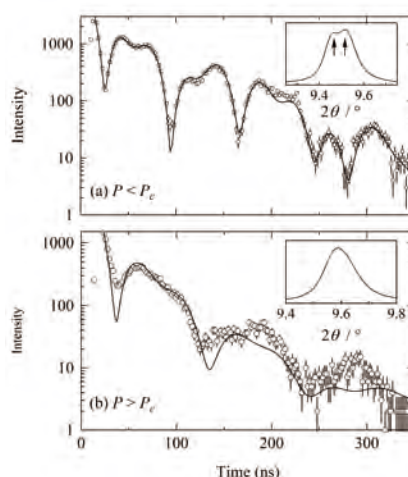


図1 : 4 K 以下及び(a) $P < P_c$ 、(b) $P > P_c$ における $SrFe_2As_2$ の ^{57}Fe 核放射光メスbauer分光の時間スペクトル。実線は、ストライプ型を仮定した解析結果。挿入図は、各圧力における粉末 X 線回折プロファイル。

ゼーマン分裂をしていることを示している。 c 軸方向に平行に入射される放射光とストライプ型の磁気構造における磁気モーメント(内部磁場)とのなす角度は垂直である。図 1(a)の実線に示すように、 T_c 以下の時間スペクトルは、このストライプ型の構造を仮定して解析することができ、見積もられた内部磁場は 69 kOe である。一方 T_c 以上及び T_{sc} 以下の回折プロファイル(図 1(b))は、明確な(202)と(022)の分裂はなく、ほぼシングルピークを形成する。また T_c 以上の時間スペクトルでは、内部磁場による量子ビートが観測されており、Fe サイトは磁気秩序状態であることが分かる。図 1(b)に示すように、その周期は 48 kOe 程度の内部磁場によりおおよそ一致させることが可能であるが、強度はストライプ型の磁気構造で再現することができない。この結果は、分光学的に非等価な Fe サイトが T_c 以上で増加した、つまり磁気構造の変化を示唆している。この時間スペクトルの特徴の変化は、内部磁場の方向を変調させることで再現することが可能であった。

以上の結果から EuFe_2As_2 及び SrFe_2As_2 は両者とも磁性と超伝導が共存し、さらに磁気構造が変化することが明らかとなった。その起源を調べるため申請者は、 ^{57}Fe 放射光メスバウアー分光から低温 4K 以下のセンターシフトの圧力依存性を調べた。放射光メスバウアー分光からセンターシフトを測定するためには、参照物質と試料との同時測定が必要である。一方鉄系超伝導を含めた金属の鉄化合物にとって最適な参照物質は知られていなかった。そこで本研究では、永久磁石によりスピン方向を揃えた金属鉄を参照物質として用いることで問題点を克服し、圧力下においてセンターシフトを精度よく求めることに成功した。その結果 EuFe_2As_2 では、 T_c 近傍でセンターシフトに不連続な異常が観測された。この結果は、バンド構

造の変化が磁気構造及び超伝導発現に寄与していることを示唆する結果である。最後にフラックス法により Co 置換系 EuFe_2As_2 の純良単結晶を育成し、圧力と置換系における電子状態の比較を試みた。試行錯誤の結果、母物質である EuFe_2As_2 と EuCo_2As_2 の単結晶を原料として使用し、徐冷温度を $2.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下にすることが純良な単結晶を育成する上で重要であることが分かった。一方メスバウアー分光が測定可能なサイズをもつ磁性と超伝導の共存相の単結晶を育成することが困難であり、今後の課題である。

[査読付き発表論文及び学会発表]

1. Evaluation of isomer shifts via ^{57}Fe nuclear forward scattering technique with α -Fe under an external magnetic field. : S. Ikeda, Y. Tsuchiya, T. Kikegawa, H. Kobayashi. *Hyperfine Interact.* **241**. 28. (2020).
2. DICP Symposium on Mossbauer Spectroscopy Related to Synchrotron Radiation and Free Electron Laser (2019 年) : 招待講演 : 中国(大連) : “Coexistence of Superconductivity and Antiferromagnetism in EuFe_2As_2 Studied by ^{57}Fe and ^{151}Eu Nuclear Forward Scattering”
3. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (2019 年) : ポスター発表 (ポスター賞・受賞) : 中国(大連) : “Magnetic properties of EuFe_2As_2 under pressure studied by nuclear forward scattering of synchrotron radiation” : S. Ikeda *et al.*
4. 日本物理学会 2019 春季大会 : ポスター発表 (九州大学伊都キャンパス) : ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法を用いた圧力下の SrFe_2As_2 の電子状態研究。永田晃太郎、池田修悟、小林寿夫等。

【助成 36 -24】

プロテインコロナに着目したナノマテリアルの安全性評価法の確立

研究者 自治医科大学 医学部 教授 市原 佐保子

〔研究の概要〕

環境による健康問題として、PM2.5(微小粒子状物質)などの環境中の粒子に加え、新規工業的素材であるナノマテリアルの影響に社会的関心が高まり、生体影響に関するリスク評価や環境基準値の設定が求められている。塗料、化粧品、食品等に広く流通しているナノ粒子に関し、最近の細胞培養実験で、一部の粒子で炎症反応を惹起するなどの安全性を危惧する報告が示された。しかし、これまでの多くの培養細胞研究は標的細胞の培養系で構成され、「プロテインコロナ」の存在を無視してきたことが、問題点として挙げられる。本研究では、ナノテクノロジーの発展とともに生み出させる多種多様な新規ナノマテリアルの安全性評価を目的に、粒子表面の物理化学的性質の違いによるナノ粒子の影響評価と分子機構の解明に取り組んだ。

〔研究経過および成果〕

生体内に取り込まれたナノ粒子はタンパク質の物理吸着によって表面修飾される。このナノ粒子表面で形成されたタンパク質の層は「プロテインコロナ」と名付けられている。プロテインコロナの構成が、粒子の細胞への取り込みや生体にどのように影響するかを分析するために、粒子表面の電荷とサイズの異なる粒子を用い検討した。

ローダミンにより蛍光標識され、異なる表面電荷(正・負・中性)を有する、異なるサイズ(25・115nm)のシリカナノ粒子を用い、生体内分布と毒性評価を実施した。受精後6時間から各粒子を投与することにより、ゼブラフィッシュ胚毒性試験: zebrafish embryo toxicity test (ZFET)を実施し、生存率、孵化時間および全体的な形態学的な変化を12、24、36、48、60、72時間後に評価した。また、血管新生に対する影響を、72時間後のゼブラフィッシュの第2と第7セグメント間の腸管下血管の数と、血管内皮成長因子(VEGF)及び VEGF 受容体の遺伝子発現解析によ

て評価した。その結果、すべての種類のシリカナノ粒子は、生存率、孵化時間、肉眼的な形態変化、また生理学的な血管新生および遺伝子発現への影響を示さなかった。蛍光顕微鏡による観察で、シリカナノ

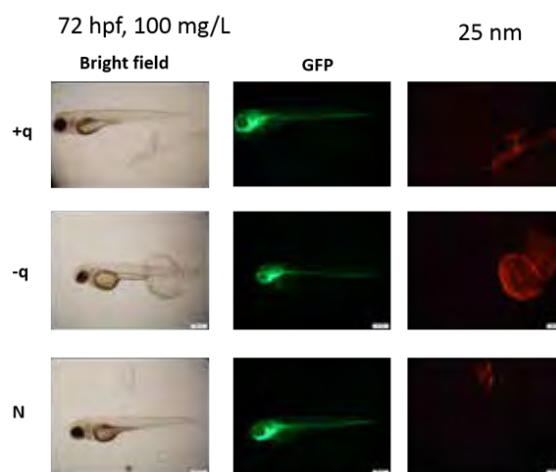


図1. 異なる表面電荷をもつ粒子投与後の胚像

粒子は、孵化段階まで絨毛膜にトラップされることがわかった(図1)。しかし、プロナーゼによる絨毛膜の化学的除去後には、表面に正の電荷を有する25nmの粒子の投与により、対照群と比較して、ゼブラフィッシュの生存率が低下していた(図2)。

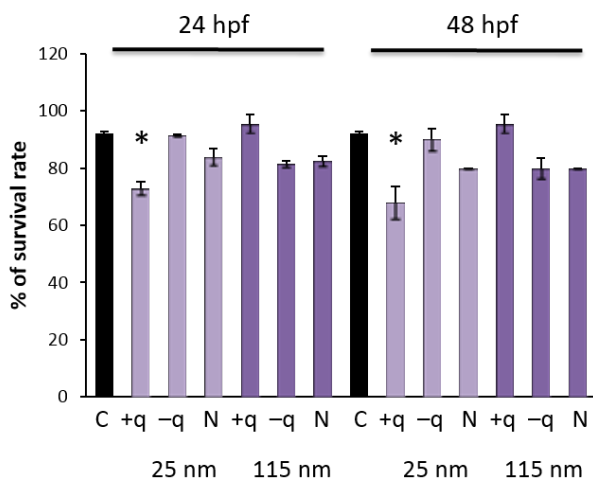


図2. 異なる表面電荷をもつ粒子の生存率に対する影響

さらに、ヒト THP-1 単球由来マクロファージとヒト小腸様細胞株 Caco-2 細胞を使用し、シリカ、チタン、酸化亜鉛ナノ粒子の影響を検討した。同時に、表面電荷の異なるシリカナノ粒子の未分化および分化した Caco-2 細胞に対する影響も検討した。その結果、酸化亜鉛ナノ粒子の投与により、THP-1 マクロファージと Caco-2 細胞で活性酸素種(ROS)の産生が増加し、細胞生存率が容量依存的に低下した。シリカとチタンナノ粒子は両方の細胞で酸化ストレスを誘発したが、明らかな細胞毒性は示さなかった。また、負の表面電荷を有するシリカナノ粒子の投与は、中性または正の表面電荷を有するシリカナノ粒子に比べ、未分化の Caco-2 細胞で一酸化窒素(NO)レベルを増加させた。分化した Caco-2 細胞では、正および負の電荷を有するシリカナノ粒子の投与で、NOレベルが増加したが、中性の粒子ではNOレベルに変化はなかった。未分化および分化した Caco-2 細胞の両方で、粒子と細胞との相互作用は、負の表面電荷を有するシリカナノ粒子の投与で強く認められた。また、分化した Caco-2 細胞への正または負の表面電荷を有するシリカナノ粒子の投与はインターロイキン-8の発現レベ

ルを増加させた。これらの結果は、表面電荷を有するシリカナノ粒子では、細胞毒性は示さないが、炎症反応を誘発する可能性があることを示唆していた。

今後は、異なる表面電荷を有するナノ粒子投与後の培地のプロテインコロナの組成分析を進める。また、細胞表面の受容体を介した細胞応答との関連を検討していく予定である。

[発表論文]

1. Vranic S, Shimada Y, Ichihara S, Kimata M, Wu W, Tanaka T, Boland S, Tran L, Ichihara G. Toxicological evaluation of SiO₂ nanoparticles by zebrafish embryo toxicity test. *Int J Mol Sci.* 2019;20:882.
2. Riediker M, Zink D, Kreyling W, Oberdörster G, Elder A, Graham U, Lynch I, Duschl A, Ichihara G, Ichihara S, Kobayashi T, Hisanaga N, Umezawa M, Cheng TJ, Handy R, Gulumian M, Tinkle S, Cassee F. Particle toxicology and health - where are we? *Part Fibre Toxicol.* 2019;16:19.
3. Tada-Oikawa S, Eguchi M, Yasuda M, Izuoka K, Ikegami A, Vranic S, Boland S, Tran L, Ichihara G, Ichihara S. Variability of cellular inflammatory responses and cytotoxicity of nanoparticles in Caco-2 cells. Effects of type and surface-charge of nanoparticles. (submitted).

【助成 36 -25】

インパルス電圧印加法による薬剤耐性菌とその耐性遺伝子の不活化と 下水道における消毒技術としての応用

北里大学 医療衛生学部 講師 古川 隼士
大分工業高等専門学校 准教授 上野 崇寿
北里大学 医療衛生学部 教授 清 和成

〔研究の概要〕

本研究では、インパルス電圧印加 (PEF) 法を水処理において、微生物だけでなく薬剤耐性遺伝子 (ARGs) のような細胞内の遺伝子も不活化可能な消毒技術として確立することを目指し、薬剤耐性菌 (ARB) の中でも特に重要視されているバンコマイシン耐性腸球菌 (VRE) をモデル微生物として、その不活化効果を明らかにすることを目的とした。PEF 印加消毒において、電圧値および印加時間の増加とともに模擬排水中の VRE 濃度が削減されたため、ARB の不活化にも効果があることがわかった。また、PEF 印加消毒では、処理条件の一つである周波数の値を大きくすることで、塩素消毒と比較して極めて短時間で高い LRV 値を達成できることがわかった。さらに、微生物細胞だけでなく細胞内外に存在する ARGs の不活化効果が示唆された。

〔研究経過および成果〕

1. PEF 印加消毒実験方法

VRE の標準株 (*Enterococcus faecium* ATCC51559、*vanA* 遺伝子保有株) を ARB のモデルとして用いた。*E. faecium* 株培養液 30 mL を遠心分離 (20,000 × g, 10 分) して上澄みを除去した。ペレットを PBS で 2 回洗浄し、滅菌済の超純水に再懸濁させた懸濁液の OD₆₀₀ を測定して、細菌濃度が約 1 × 10⁹ CFU/mL となるように調製したものを模擬排水とした。この模擬排水は、初期水温を一定に保つために、消毒実験直前まで 25 ± 1.0 °C で保存した。PEF 発生装置は磁気パルス圧縮電源 (定格 16 kV) を用いた。消毒実験用リアクタは、陽極および陰極にステンレス鋼を用い、ポリ塩化ビニル樹脂に固定して同軸円筒状 (電極間隔 7 mm) のものを作製した。本リアクタに 22 mL の模擬排水を添加し、PEF 発生装置に接続した。消毒実

験は、パルス幅 (半値全幅) を 6.9 μs とし、所定の初期電圧値 (0 ~ 10.0 kV), 周波数 (100 ~ 400 Hz), および印加時間 (0 ~ 15 分) で実施した。その後、処理水の水温を測定し、VRE 細菌数および *vanA* 遺伝子を分析した。

VRE 細菌数の測定は、平板塗抹法に従い、クロモカルト腸球菌寒天培地を用いて測定した。細菌濃度が高いと思われる試料は、PBS で適宜希釈して測定した。PEF 印加消毒において、それぞれ未処理の試料および各消毒条件の試料の細菌数から対数削減率 (LRV) を算出した。また、PEF 印加消毒処理前後の模擬排水から DNA を抽出し、*vanA* 遺伝子の検出の有無を定性 PCR あるいは定量 PCR で分析した。

2. PEF 印加消毒実験による VRE および *vanA* 遺伝子の不活化効果

周波数を 100 Hz, 200 Hz, および 400 Hz にした場

合の PEF 印加消毒における模擬排水の水温変化、および VRE の LRV 値を Fig. 1 に示す。2.0 kV の場合、いずれの周波数の印加条件においても、水温はほとんど変化がなかった。一方で、6.0 kV および 10.0 kV では、印加時間の増加とともに水温が上昇した。特に、400 Hz、10.0 kV の条件において模擬排水の温度上昇が顕著であり、わずか 4 分間で模擬排水の水温が 59.0 °C まで達した。

周波数 100 Hz における LRV は、2.0 kV ではほとんど変化がなかったものの、6.0 kV および 10.0 kV では、印加時間の増加とともに LRV 値は上昇し、10.0 kV において最大 LRV 値である 4.24 を示した。この LRV 値の上昇は、200 Hz、および 400 Hz の条件の場合も同じ傾向を示した。これより、PEF 印加消毒は模擬排水中の VRE を不活化できること、および電圧値および印加時間の増加とともに、LRV 値が上昇することがわかった。さらに、200 Hz、10.0 kV、8 分、ならびに 400 Hz、10.0 kV、4 分の条件において、VRE は検出下限値以下 (10 CFU/mL) にまで削減された。周波数を大きくすることによって、塩素消毒と比較しても極めて短時間で VRE を削減できることがわかったことから、消毒時間の短縮を図ることができるものと考えられる。

定性 PCR によって PEF 消毒処理前後の水試料から DNA を抽出し、その存否を分析したところ、消毒後の試料で VRE の LRV 値が 2.30 以上を示した処理条件の試料からは、*vanA* 遺伝子が検出されなかった (データ非表示)。さらに、定量 PCR 法で *vanA* 遺伝子を分析すると、VRE 細菌数同様に印加時間の増加とともに *vanA* 遺伝子のコピー数は減少した (データ非表示)。すなわち、PEF 印加消毒は、微生物細胞の不活化のみならず、細胞内外に存在している ARGs

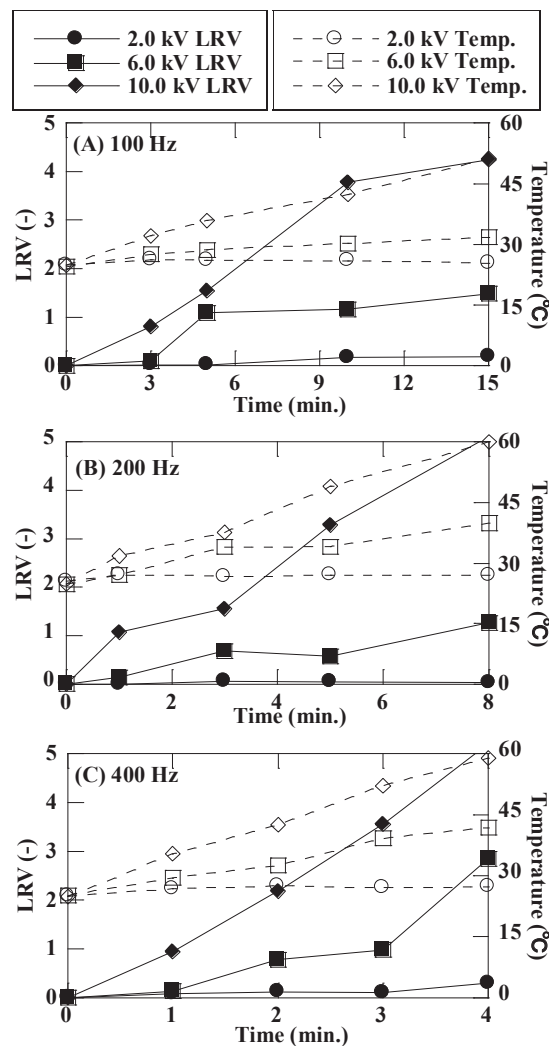


Fig. 1 Changes of water temperature and inactivation ratio of VRE by applying PEF

の不活化にも寄与していることがわかった。

[発表論文]

1. **Furukawa, T.**, Matsumura, M., Ueno, T., and Sei, K.: A study on inactivation of antibiotic resistant bacteria and their resistance genes by applying pulsed electric field, 8th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Oct., 2019.
2. 松村美那, **古川隼士**, 亀井樹, **上野崇寿**, 清和成.: パルス電圧印加技術による薬剤耐性菌の不活化効果の検討, 第 54 回日本水環境学会年会, 3 月, 2020. (受理済)

【助成 36 -26】

異常に大きな上部臨界磁場を有する新しい超伝導体の開発

研究者 東京理科大学 理学部 助教 加瀬直樹

〔研究の概要〕

異常に大きな上部臨界磁場を有する BiS₂ 系超伝導体において、さらなる H_{c2} の向上を目指し新超伝導体の開発を行った。我々は NdOBiS₂ に 3⁺/4⁺ の価数揺動を起こす Ce を置換することで新たな超伝導体の発見することに成功した。超伝導転移温度は置換量が少ない x = 0.2 で最大 4.7 K を示した。この超伝導体の上部臨界磁場は約 12 T (H || ab) となり、超伝導転移温度に対して大きな値を示す。しかし、フッ素を置換した NdO_{0.7}F_{0.3}BiS₂ と比べて 3 倍ほど抑制され、上部臨界磁場の異方性も小さくなった。

〔研究経過および成果〕

BiS₂ 系超伝導体で観測される異常に大きな上部臨界磁場 H_{c2} を有する新たな超伝導体の発見を目指して研究を行った。BiS₂ 系超伝導体では F を O に置換することで電子ドーピングし、超伝導化させることが一般的であるが、最近価数揺動を起こす物質 (Ce, Eu) を置換することでも超伝導化することが知られている。そこで我々は Ce を置換することで Nd_{1-x}Ce_xOBiS₂ という新しい超伝導体を発見することに成功した。

図 1 に直流磁化率および電気抵抗率の温度依存性を示す。磁化率および電気抵抗率から算出した超伝導転移温度 (T_c) は最大で約 4.7 K 程度となった。直流磁化率で観測したマイスナー反磁性は非常に大きいことからバルクの超伝導が実現していると判断した。

電気抵抗率は Ce の置換量の増加に伴い上昇する振る舞いが見られたが、Ce 置換によってキャリアが注入されているならば抵抗率は減少するはずである。これを理解するためには Ce³⁺ と Ce⁴⁺ の割合は置換によって一定ではなく、置換量によって価数の割合が異なると仮定する必要がある。置換量が少なきときは Ce⁴⁺ が多く置換量に伴い減少していくと考えられる。金属

や半導体の場合はゼーベック係数 S の値はキャリアに反比例するため、キャリア量を定性的に調べるため室温でのゼーベック係数の測定を行った。S の値は x の置換量に伴い上昇した。この振る舞いは電気抵抗率

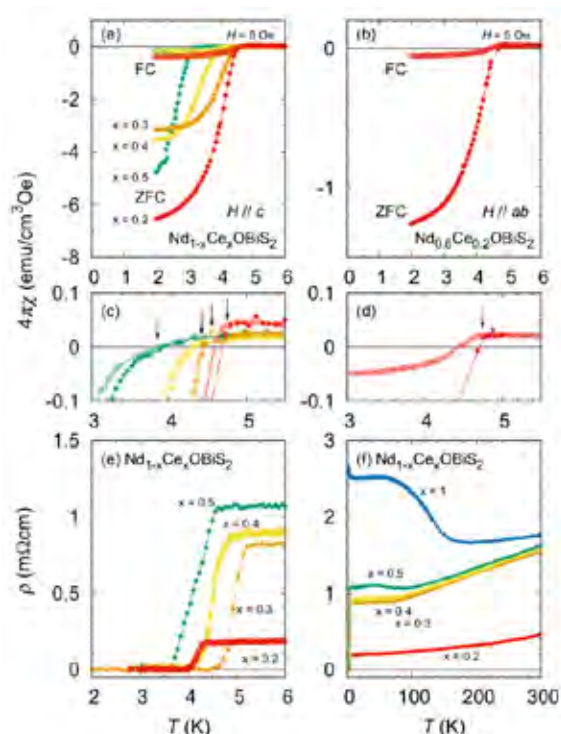


図 1, (a-d) Nd_{1-x}Ce_xOBiS₂ の直流磁化率の温度依存性。 (e-f) Nd_{1-x}Ce_xOBiS₂ の直流電気抵抗率の温度依存性

の値と一致しているため、電気抵抗率の変化はキャリア量に依存していることが分かる。

図 2 に示すように、新超伝導体の上部臨界磁場 H_{c2} を磁場中における電気抵抗率測定から決定した。 H_{c2} の値は弱結合の BCS 型超伝導体で予想される (WHH 理論) 値に比べて大幅に上昇している。それぞれの H_{c2} の値は $\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{OBiS}_2$ で ~ 0.34 T ($H \parallel c$)、 ~ 12 T ($H \parallel ab$) となり、 $\text{NdO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{BiS}_2$ は ~ 0.78 T ($H \parallel c$)、 ~ 35 T ($H \parallel ab$) となった。 H_{c2} の値は $T_c = 4.5$ K の超伝導体としては高い値を有する。特に面内方向は大幅に H_{c2} が増大している。しかし、Fドープと比べて Ceドープの H_{c2} の値は 3 倍ほども小さくなった。 H_{c2} の異方性も 35 程度となり非常に大きな異方性を示すが、Fドープの 45 には届かない。この理由は定かではないが、Ceドープの場合は c 軸長が x の値とともに変化しているため、伝導層の 2 次元性が弱まっている可能性があり、これが H_{c2} の減少の一因となっていることが考

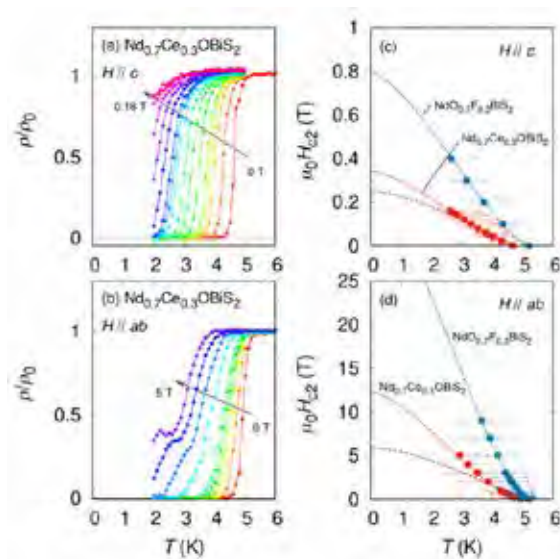


図 2, (a-b) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{OBiS}_2$ の磁場中電気抵抗率の温度依存性。(c-d) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{OBiS}_2$ および $\text{NdO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ の上部臨界磁場の温度依存性

えられる。これについては c 軸方向の電気抵抗率を測定することである程度解決できると考えている。現状では H_{c2} の値は 2 K までの温度範囲でしか測定できていないため今後より低温・強磁場下で測定を行いより正確な値を算出する必要がある。

またこれまで報告のないホールドープ型の超伝導体の発見を試みた。これまでホール型の超伝導の報告がないのは圧力が不足していると考え、Sr をドープした $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OBiS}_2$ に静水圧を印加して超伝導化を目指した。Sr ドープした場合は過去の報告と同様に電気抵抗率は上昇し、キャリア注入が出来ていないように思われる。さらに静水圧を印加すると電気抵抗率はわずかな圧力で大幅に減少した。しかし、金属化までは至らず、3 K までの測定において超伝導は発現していない。

[発表論文]

1. Hydrostatic Pressure Effect in Non-doping LaOBiS_2 and Hole-doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OBiS}_2$, K. Kondo, M. Matsumoto, N. Kase, J. Gouchi, Y. Uwatoko, and N. Miyakawa, to be published in JPS Conf. Prof.
2. Superconductivity of electron-doped NdOBiS_2 by substitution of the mixed valence Ce ions, N. Kase, M. Matsumoto, K. Kondo, J. Gouchi, Y. Uwatoko, T. Sakakibara, and N. Miyakawa, J. Phys. Soc. Jpn., 88, (2019) 103703.
3. Probing the superconducting ground state of ZrIrSi : A μSR study, K. Panda, A. Bhattacharyya, D. T. Adraja, N. Kase, P. K. Biswas, S. Saha, T. Das, M. Lees, and A. D. Hillier, Phys. Rev. B, 99, (2019) 174513.

【助成 36 -27】

環境電磁波によるバッテリーレス生体信号センシングに向けた生体アンテナモデルの構築

研究者 東京理科大学 理工学部 助教 村松 大陸

〔研究の概要〕

バッテリーレスのウェアラブル機器を用いた生体信号センシングに向け、環境電磁波を用いたフルパッシブ方式、人体を介した電力給電によるセミパッシブ方式を提案した。生体アンテナの観点から検討した結果、フルパッシブ方式で環境電磁波の電力密度が大きな短波帯では、ウェアラブル機器サイズの小型アンテナで回収可能な電力は -80 dBm 程度となった。また、セミパッシブ方式では最大 -30 dB 程度の給電効率を実現可能なことを被験者実験により示した。さらに、電磁界解析により生体アンテナの観点から床面 GND の寄与を明確にした。

〔研究経過および成果〕

本研究ではバッテリーレスのウェアラブル機器を用いた生体信号センシングに向け、生体をアンテナに見立てて電力回収や給電に積極利用する方法を検討した。特に、図 1 に示す環境電磁波を用いたフルパッシブ方式と、人体を介した電力給電によるセミパッシブ方式に焦点を当てた。

まず、図 1 左側のように、環境に存在する電磁波を回収しバッテリーレス機器の電源として利用するため、導電性誘電体である人体そのものを電磁波を受信するアンテナ素子とみなし電力回収することを試みた。予備検討としてバッテリー駆動のスペクトラムアナライザ (Tektronix, RSA306B) で、AM ラジオ (530kHz ~ 1.6MHz)、アマチュア無線 (21MHz 等)、FM ラジオ (76 ~ 108MHz)、地上波デジタル TV (470 ~ 710MHz)、携帯電話基地局 (800 ~ 900MHz, 2.1GHz)、WLAN や Bluetooth (2.4GHz) 等を各帯域の標準アンテナで測定した。この結果、測定環境や時間で各帯域の受信電力は大きく変動し、屋内では 2.4 GHz 帯、屋外ではアマチュア無線帯域で -30 dBm 以上の良好な受信電力を得られることがわかった。2.4 GHz は小型ア

ンテナの設計が比較的容易なため、今回は 21 MHz を含む 3 ~ 30 MHz 程度の短波帯に注目した。

人体を介した電力回収量を確認するため、スペクトラムアナライザに接続した信号回収用電極を被験者の左手首等に装着し受信電力を測定した。測定場所は東京理科大学 野田キャンパス 12 号館内外とした。被験者は日本人成人男性の 3 名とし、実験中は腕を振る、移動する等、日常想定される動作を行った。本研究のすべての被験者実験は東京理科大学 臨床研究に係る倫理審査委員会の承認を経て行った。

測定の結果、短波帯での受信電力は -80 dBm 程度であった。これは、近接配置された電極間で生体組織を介し短絡電流が流れ損失となったことが主な理由と考えられる。すなわち、電磁波長に比べ小さなアンテナ(電極)は、生体全体よりも部位ごとの局所的な電気特性に注意して設計すべきといえる。

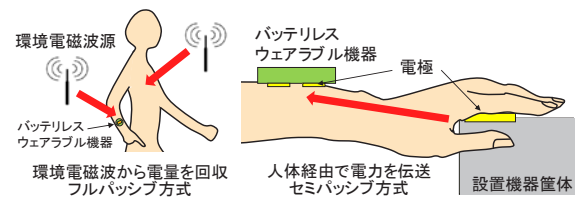


図 1 2 種類のウェアラブル機器向けパッシブ方式

バッテリーレスのウェアラブル機器を駆動する第二案として、図 1 右側のように、人体を介した電力給電によるセミパッシブ方式を検討した。図2に送信側として設置機器を、受信側としてウェアラブル機器を想定した人体の伝送特性の測定系を示す。設置機器中央前面部に $25 \times 25 \text{ mm}^2$ の送信電極を配置した。送信電極は同軸線で信号発生器(Tektronix, AFG1062)に接続し、金属製の設置機器筐体そのものを送信側回路グラウンドとした。さらに、人体をアンテナと見立てた場合に重要となる床面グラウンド(GND)が伝送特性におよぼす影響を確認するため、信号発生器を商用電源とバッテリーでそれぞれ駆動した。ウェアラブル機器は手首に装着し、10 MHz で $50 \text{ }\Omega$ 系にインピーダンス整合した $8 \times 24 \text{ mm}^2$ の二電極構造を採用した。受信電極は同軸線でスペクトラムアナライザに接続し、2.4 GHz 無線で遠隔制御した。被験者は日本人の成人男女 5 名で、ウェアラブル機器の装着位置や設置型機器への手のひら接触有無を変化させた。実験と同時に、対応条件の電磁界解析も行った。

実験と解析により得られた設置機器(送信)とウェアラブル機器(受信)間の伝送特性の大きさ $|S_{21}|$ を図 3 にまとめて示す。設置機器に接続された信号発生器の駆動条件を商用電源(床面 GND 有)とバッテリー(床面 GND 無)で比較すると、ユーザが信号電極に接触しない条件ではバッテリー駆動時に 3~7 dB 程度大きな $|S_{21}|$ となった。これは床面 GND が存在すると、設置機器の送信電極から人体やウェアラブル受信機を経由せず設置機器筐体や床面 GND に戻る通信に寄与しない電界成分が増加するためと考えられる。一方でユーザが信号電極に接触する条件では両者の $|S_{21}|$ にほとんど差はなかった。これは接触時には送受信電極が空間的に近接して配置されるため、腕や周囲空

間を介した送受信電極間の直接結合が支配的となり、離れた位置にある床面 GND の効果が無視できるためと考えられる。これは人体アンテナの効率を増大させると考えられていた床面(大地)GND が、伝送特性を劣化させることを示した重要な知見である。

また、解析により各電極の入力インピーダンスは計算可能なため、電極後段に接続されるフロントエンド回路のインピーダンスは伝送路(人体)に対して容易に整合可能である。



図 2 被験者実験の測定系

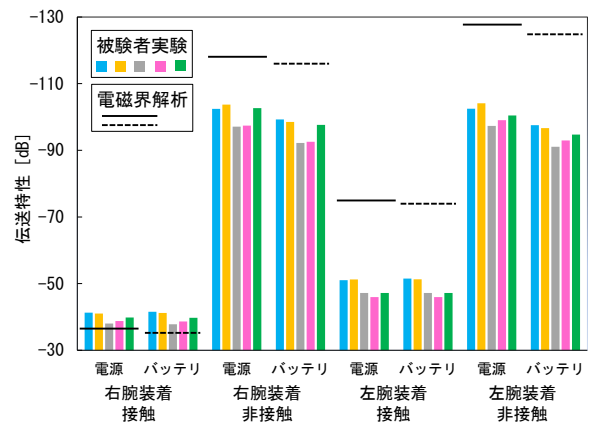


図 3 実験と解析における送受信機間の伝送特性

[発表論文]

1. D. Muramatsu, K. Sasaki, "Signal Propagation Analysis in Multiuser Human Body Communication", ACM UBIComp & ISWC 2019, pp.157-159, Sep. 2019.

【助成 36 -28】

バイオナノモーターがもつ軸受けの摩擦損失に関する研究

研究者 法政大学 生命科学部 准教授 曾和 義幸

〔研究の概要〕

生物がもつ分子モーターは、100%に近いエネルギー変換効率をもち、必要な部品(タンパク質)が自己集合して構築されるなど、ナノマシン設計のヒントが集約されている。本研究の対象である細菌べん毛モーターは、1秒間に100回転を越える安定な高速駆動が可能であり、細菌遊泳の推進力を生み出す。また、この高速回転を実現するために、モーターは摩擦熱や摩耗が極めて少ないと予想される高性能な回転軸-軸受をもつ。本研究では、モーター回転軸と軸受間の摩擦を評価する方法の検討と、回転軸と軸受間における滑らかな回転を実現するために重要な部位の特定を目指した。

〔研究経過および成果〕

生物がもつ分子モーターは、大きさが10 nmほどであること、100%に近いエネルギー変換効率をもつこと、必要な部品(タンパク質)が自己集合して構築されることなど、ナノマシン設計のヒントが集約されている。本研究の対象である細菌が遊泳するために利用するべん毛モーターは、正電荷の流れを回転トルクに変換する。このモーターは1秒間に100回転を越える安定な高速駆動が可能であり、回転方向をミリ秒以下で瞬時に切り替えるスイッチ機構を備える。細胞質側で発生する回転トルクを、細胞外のスクリューとして機能するべん毛フィラメントに損失なく受け渡すために、細胞の膜構造に埋まる軸受が重要な役割を果たす。本研究では、細菌べん毛モーターがもつ回転軸と軸受の特性を評価し、その滑らかな回転を実現する仕組みを明らかにすることを目標としている。

まず、回転軸と軸受間における摩擦損失を計測するために、細胞などの微小な物体を捕捉できる光ピンセットによる力学操作を用いる方法を検討した。直径45 nmのべん毛モーターの回転を計測するために、

本来スクリューとして機能するフィラメント部位を顕微鏡の試料台に固定することで、モーターが細胞本体を回転させるテザードセル法を用いた。モーターに外力を加えながら回転させて追従の遅れを計測する方法と回転ブラウン運動を計測する方法によって、回転軸と軸受における摩擦の影響を計測した。

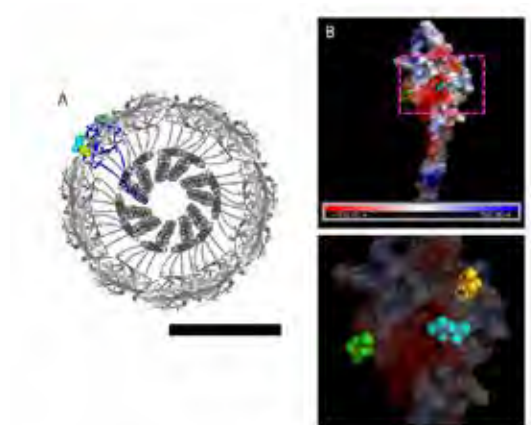


図1. 回転軸の構造

A. ロッド(回転軸)の断面図。FlgGタンパク質はロッドの長軸方向に整列して素繊維を作る。11本の素繊維が筒状に並んでチューブ状のロッドを形成する。バーは5 nm。B. FlgGタンパク質の表面の荷電状態。回転軸-軸受間相互作用に寄与すると予想される3つの荷電アミノ酸。

つぎに回転軸と軸受間の相互作用について情報を得るために、回転軸を構成する FlgG タンパク質に注目した(図 1)。FlgG は 260 アミノ酸から構成されるタンパク質であり、筒状に重合する。このうち複数の荷電アミノ酸は、回転軸の表面に位置しており、すなわち軸受と近接部位に位置すると予想される。(Fujii *et al.* 2017)。これらのアミノ酸について、異なる負電荷アミノ酸、正電荷アミノ酸、電荷を持たないアミノ酸に置換して回転に与える影響を計測した。その結果、ある負電荷アミノ酸を置換したすべての変異体はほぼ完全に回転機能を失っており、軸受との相互作用に極めて重要であることが明らかとなった。また、別のアミノ酸では電荷を逆転させたときにのみ大きな影響が見られたが、モーター回転を保持していたことから、回転軸と軸受間の摩擦損失が大きいと予想され、現在より詳細な解析を進めている。さらに、光反応性の非天然アミノ酸である pBPA (p-Benzoyl-Phenylalanine) を用いた光架橋技術によって、回転軸と軸受間の物理的に近接している部位の特定を目指した。具体的には、pBPA を導入したい目的アミノ酸のコドンに amber コドンへと置換した変異 *flgG* を発現するプラスミドを、変異型 tRNA 合成酵素と変異型 tRNA をコードするプラスミドと共に大腸菌 $\Delta flgG$ 株に移入した。FlgG に組み込まれた pBPA と近接するアミノ酸がある場合、紫外光の照射時に pBPA はそのアミノ酸と共有結合を形成する。紫外光照射後の細胞を試料として、FlgG 抗体を用いてウェスタンブロッティングで検出した。その結果、上記のアミノ酸変異で機能を失った箇所に pBPA を置換した試料については、FlgG 単量体に相当す

るバンドに加えて光架橋産物と考えられるバンドが確認できた。バンドの大きさを見積もると、軸受を構成するタンパク質 FlgI と架橋を形成したことが示唆され、変異解析の結果とも一致した。現在、回転計測および光ピンセットの顕微鏡技術と光架橋技術を組み合わせた新しい実験系の確立に取り組んでいる。

[発表論文]

1. Ishida T, Ito R, Clark J, Matzke NJ, Sowa Y*, Baker MAB*. (*co-corresponding authors) Sodium-powered stators of the bacterial flagellar motor can generate torque in the presence of phenamil with mutations near the peptidoglycan-binding region. *Mol Microbiol.* 111(6): 1689-1699 (2019).
2. Kumazaki Y, Ishida T, Yoshida M, Sowa Y. Analysis of shaft-bearing interactions that support the smooth rotation of bacterial flagellar motors. 日本生物物理学会年会, 宮崎 (2019)
3. Kumazaki Y, Ishida T, Yoshida M, Sowa Y. Stator-rotor interactions of the bacterial flagellar motor revealed by in vivo photo-crosslinking. *Bacterial Flagella and other BioMachineries*, Taiwan (2020, 3月発表予定)

【助成 36 -29】

電子・イオン伝導制御を基盤とするバイオニック FET の創出

研究者 早稲田大学 大学院情報生産システム研究科 准教授 三宅 丈雄

〔研究の概要〕

本研究で取り組んだ電子・イオン伝導制御可能なバイオニックFETデバイスは、これまでシリコン半導体で実現された電子・正孔のキャリア伝導に代わり、溶液中のプロトン輸送を電気で制御する技術開発となる。溶液中には、多数のイオンが存在するため、まずソース・ドレインで利用する電極は、プロトンと親和性の高い Protode 電極を用いる必要がある。これまで電極材料にPdを用いてきたが、価格が高く、また、副反応が多いなど選択性に課題を有していた。そこで本研究では、溶液中プロトンと親和性の高いスルホン化ポリアニリンを開発し、その電極特性および、トランジスタのソース・ドレイン電極として利用可能かどうか評価した。ソース・ドレイン間チャンネルには、高プロトン伝導性 Nafion 高分子膜を利用した。結果、定電圧かつ高いプロトン選択性を有したバイオニック FET を完成させることに成功した。

〔研究経過および成果〕

図1に示すように、ソース・ドレインに導電性高分子(スルホン化ポリアニリン, SPA)を利用し、その間にプロトン伝導性 Nafion 高分子を成膜した。キャリアとなるプロトンは、Nafion 膜を介して溶液から取り込まれる。スルホン化ポリアニリンは、自己ドーピング可能なため、溶液中 pH を制御することで電気をかけることなくキャリア数を制御することが可能となる。ソース・ドレイン間

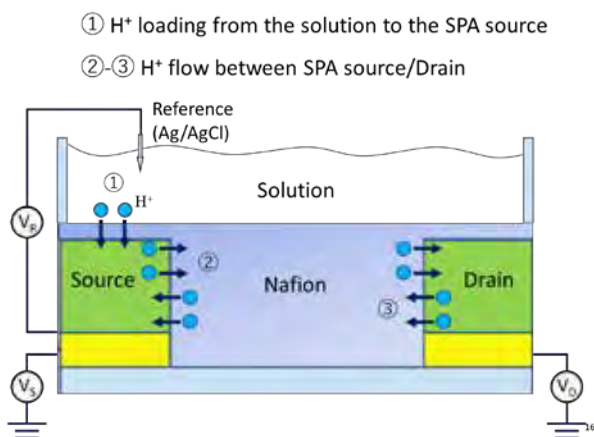


図 1. H⁺-バイオニック FET の概要

に電圧を印加すると、ソースに溜まったプロトンがドレイン側に輸送され、その伝導はゲート電圧(参照電極)にて制御することが可能となる。

まず溶液中プロトンと親和性があることを確認した(図2)。溶液中 pH の変化に対し、開回路電圧が線形

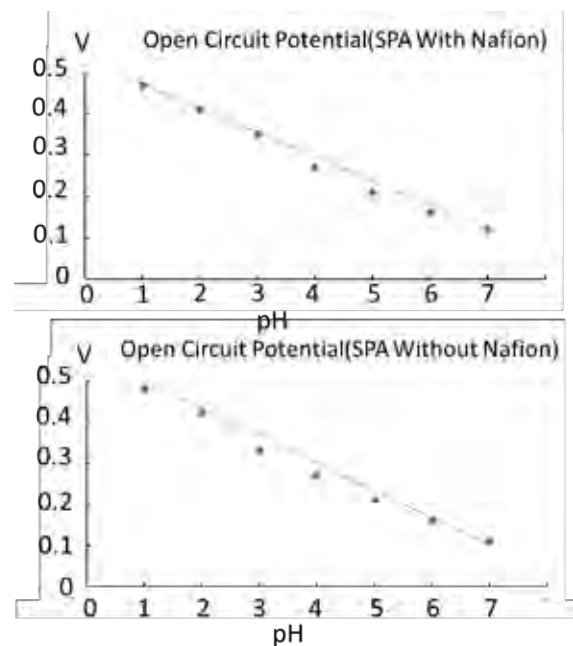


図 2. SAP 電極の pH センサ特性

性を示し、かつ pH が 1 変化することで大よそ 59mV 変化したことから理想的な Protode 電極と言える。本研究では、Nafion 膜を SPA 電極上に被覆したが、プロトン親和性に違いは無かった。SPA 電極は、溶液中プロトン濃度に応じてドーピング濃度を自ずから制御可能となる。図3に示すように、溶液中 pH を変化させ、SPA に溜まったプロトン電流を計測すると、溶液中濃度が高いほど電流値が高いことが分かった。また、トータル電荷 Q も濃度が高いほど大きいことが分かった。さらに SPA に印加する電圧を変えることで、ソースにおけるドーピング量を制御出来ることが分かった。

最後、ソース・ドレイン間に電圧を印加し、プロトン電流を制御することを試みた(図4)。溶液中の pH が大きいほどにソースに溜まったプロトンキャリアが多いため、チャンネル間を輸送するプロトン電流は大きくなった。また、電圧をマイナスに印加すると、ドレイン側からソース側にプロトンが輸送されることが分かった。このプロトン輸送は、ソース側にドーパントキャリアが蓄積された量のみが輸送されるため、連続して電圧を印加するとプロトン電流を確認することは出来なかった。また、SPA に蓄積したプロトンは、十分な時間保持されることがわかった。従って、電気溶液でプロトンを制御できるトランジスタの開発に成功した。

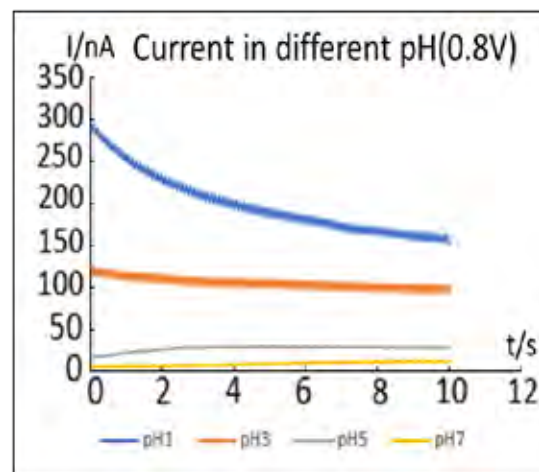
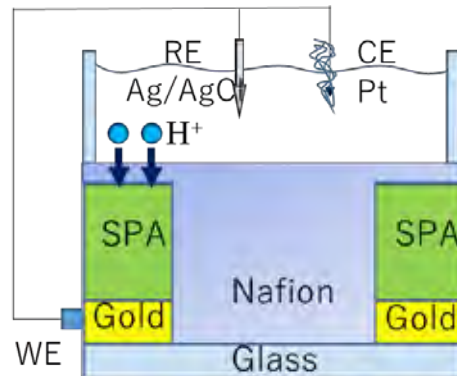


図 3. SPA への H⁺ドーピング

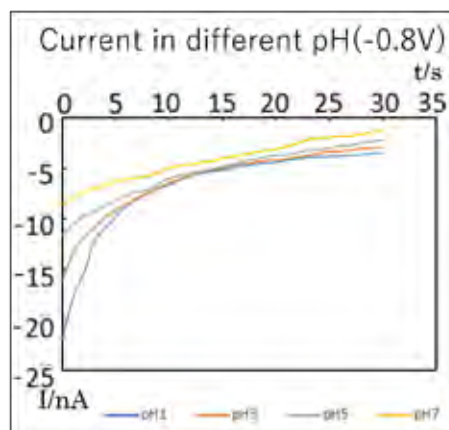
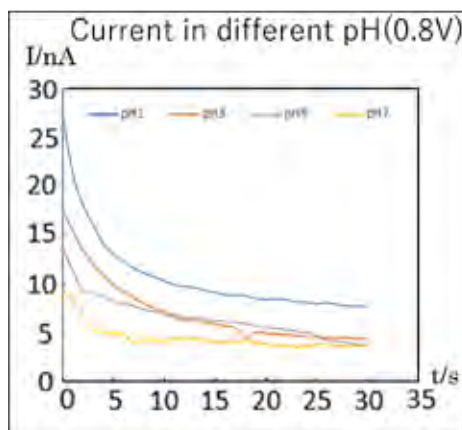


図 4. 電圧印加によるソース・ドレイン間プロトン電流の計測

【助成 36 -30】

低強度パルス超音波に対する細胞骨格タンパク質の応答

研究者 北海道大学 大学院獣医学研究院 助教 佐々木 東

〔研究の概要〕

超音波は画像診断技術に広く使われているように、非侵襲的であることが利点である。超音波の中でも、低強度パルス超音波には細胞刺激効果のあることが知られており、非侵襲的な組織修復法としての可能性がある。しかし、低強度パルス超音波の細胞刺激効果のメカニズムは明らかではない。超音波は圧力の疎密波であり、細胞は圧力の変化を感じて種々の応答をしていると考えられる。本研究は低強度パルス超音波による脊髄損傷後の脊髄再生法開発を目指す計画の第一歩であり、低強度パルス超音波の神経細胞への効果を検討するとともに、細胞骨格であるアクチンタンパク質の観察を行った。

〔研究経過および成果〕

外傷などで脊髄に障害を受けると神経軸索が退縮するので脊髄再生には神経軸索の再伸展が必要となる。しかし、脊髄損傷の亜急性期および慢性期には軸索伸展阻害因子が障害部位に存在し、脊髄再生には阻害因子の克服が必要となる。低強度パルス超音波(以下、LIPUS; Low Intensity Pulsed Ultrasound)の脊髄再生における有用性を検討していくにあたり、軸索伸展阻害因子存在下でも LIPUS は神経細胞に作用を及ぼすかどうかを、まずは検証した。ラット大脳皮質由来神経細胞(Gibco®, ThermoFisher Scientific)をラット I 型コラーゲン上に培養し、軸索伸展阻害因子の一つであるラット Nogo-A(R&D systems)を作用させたのちに LIPUS を照射した。Nogo-A 添加前から LIPUS 照射後まで経時的に同じ細胞を観察し、神経突起の伸展を評価した。図 1 に示すように、Nogo-A により神経突起が退縮したのち、再伸展する様子が観察された。また、培養 6 日目に細胞を蛍光色素で染色して 1 細胞あたりの神経突起の長さの総和を測定すると、LIPUS 照射群で総和が長く、おそらく

LIPUS の作用だろうと考えられた。

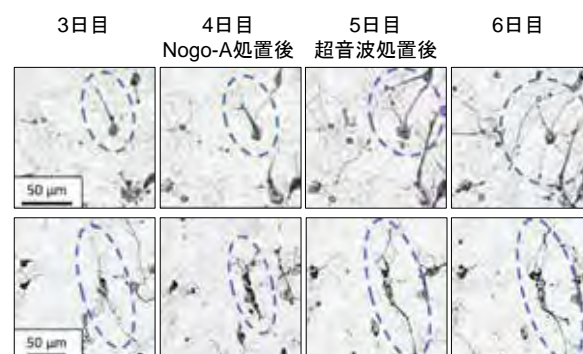


図 1 神経細胞の明視野顕微鏡像

上段が照射群、下段が非照射群である。

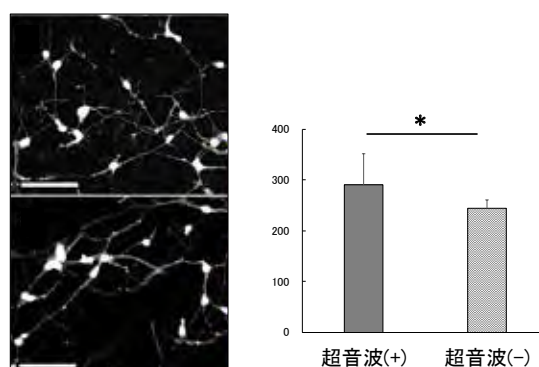


図 2 神経細胞の蛍光顕微鏡像と神経突起の総和

超音波は圧力の高低であり、細胞は圧力変化に曝される。細胞の形態維持には細胞骨格が重要な役割を果たしており、細胞骨格にはアクチン・中間径フィラメント・微小管の3種類が知られている。LIPUSの作用には細胞骨格が関わっていると考え、アクチンを生きている細胞で染色し、LIPUSの影響の観察を試みた。まずは予備実験として、2種類の非神経細胞をSiR-アクチン(Spirochrome)で染色し、LIPUS照射中のリアルタイムイメージングを行った。図3は照射直前と5分照射後の動画から静止画を切り出したものである。細胞左側のアクチン配列間隔が狭くなっている。しかし、同じ細胞をLIPUS照射せずに5分間撮像しても細胞は動いていた(図4)。この現象は2種類の非神経細胞で共通していた。

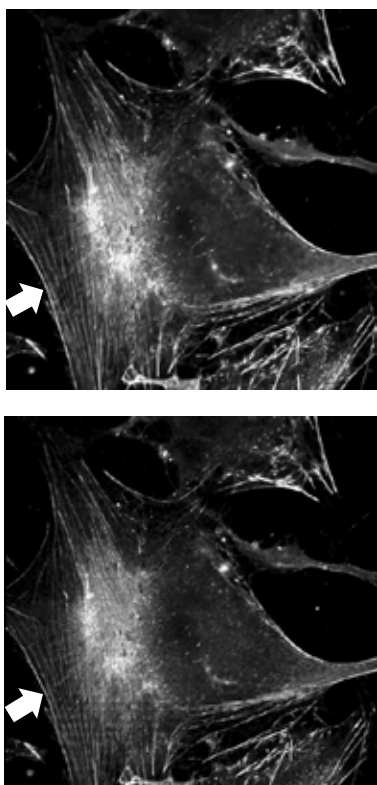


図3 LIPUS照射前後のSiR-アクチン染色像
上段が照射前、下段が5分照射後。細胞の左側(矢印)でアクチンの配列間隔が狭くなっている。

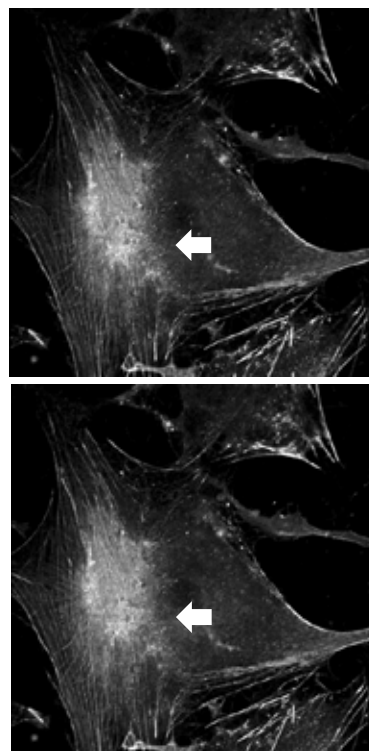


図4 LIPUS照射なしでのSiR-アクチン染色像
上段が照射前、下段が5分照射後。中央の白い部分が丸みを帯びてきている(矢印)。

LIPUS照射中の細胞のリアルタイムイメージングに成功はしているものの、リアルタイムイメージングでは細胞の動きがあつてLIPUSの効果判定が難しい。また、LIPUSの神経細胞刺激効果は照射と同時にない可能性もある。これらを踏まえ、図1の明視野顕微鏡画像で示したような、時間～日単位でのタイムラプス観察を今後は実施していく。

[発表論文]

1. Sasaki N, Kudo N, Ohta H, Takiguchi M. “Low-intensity pulsed ultrasound modifies effects of a myelin-related growth inhibitor and enhances neurite re-growth”, *Proceeding of IEEE IUS 2019*, DOI: 10.1109/ULTSYM.2019.8926300.

【助成 36 -31】

つけ爪型脈波センサの開発 — 全生活時間をモニタリング可能な無拘束計測システム —

令和 2 年 7 月 8 日 成果論文 取り下げ

研究助成 成果報告論文集（令和3年度）に掲載

【助成 36 -32】

高精度軸索エレクトロセンシングによるヒト iPS ニューロンの成熟マーカーの探索

研究者 東京大学 大学院工学系研究科 助教 榛葉 健太

〔研究の概要〕

ヒト iPS 細胞ニューロンは疾患モデルの開発や再生医療において注目されるが、機能的に未成熟である点が課題とされる。加えて長期間にわたり継続的に成熟度を評価することが難しく、新たな計測手法が求められる。本研究では、神経細胞の軸索を伝導する活動から伝導特性を評価することで、神経細胞の機能評価が可能であると考え、神経細胞の軸索から高精度に伝導を検出する方法の開発を目指した。さらに、軸索に機能的に発現するタンパク質を特定し、成熟に伴う発現量の変化を明らかにすることで成熟マーカーとして利用できるとの観点から、軸索に対する選択的な薬理刺激手法の開発も行った。結果、ラット大脳皮質ニューロンの軸索には Na イオンチャンネルのサブタイプである Nav1.2 が機能的に発現することが示唆され、手法の有用性が示された。

〔研究経過および成果〕

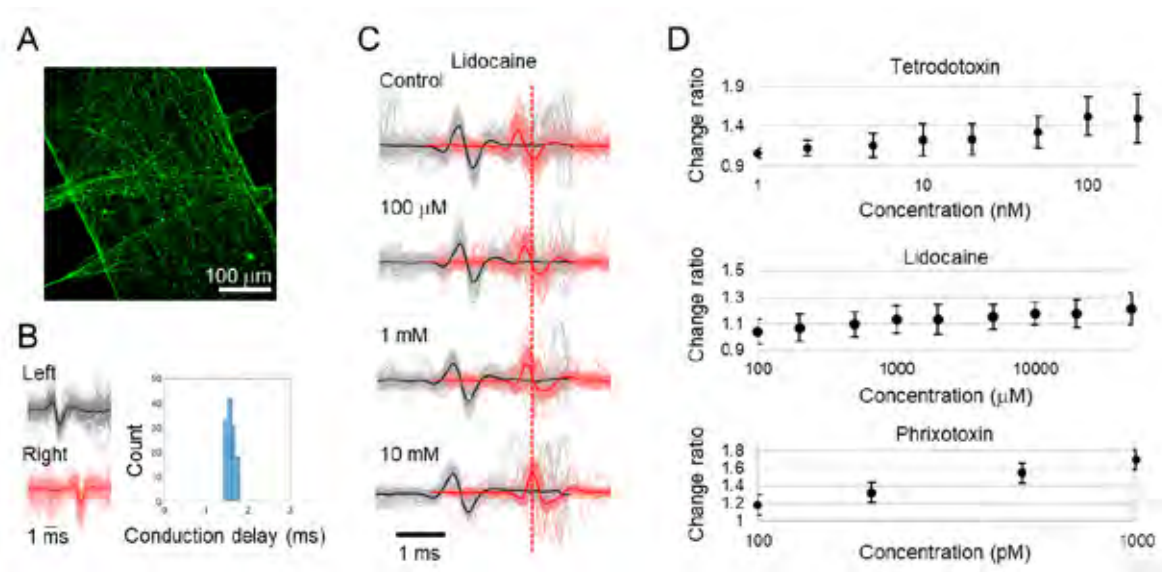
ニューロンの成熟度を経時的に評価するためには、タンパク質の発現を反映した指標を非侵襲的に計測する必要がある。本研究では、軸索の伝導特性が軸索に発現したタンパク質の機能を反映するとの立場から、軸索に対して選択的に薬剤を作用させるためのマイクロデバイスを作製した。

デバイスには 2 か所の細胞培養チャンバと 1 か所の薬理刺激チャンバがあり、チャンバ間は微小なトンネル構造で結合している。細胞培養チャンバに播種した神経細胞が軸索を伸長し、微小トンネルと薬理刺激チャンバを通り抜けて、もう一方の培養区画まで到達できる設計とした。薬理刺激の際は、様々な濃度の Na チャネル阻害剤を添加した。サブタイプ非選択的な阻害剤として TTX および lidocaine を、サブタイプ選択的な阻害剤として phrixotoxin を用いた。

ラット胎児より大脳皮質を採取し単離後に培養区画に播種した。軸索の伝導特性を評価するために、微小トンネル構造内に配置した電極から軸索を伝導

する活動を計測した。微小トンネル内には多数の軸索が入り込むため、信号処理により波形をクラスタリングした。処理後に、それぞれのクラスタは個々の軸索を示す。そこから伝導に要する時間差を算出した。薬理刺激実験際は、試薬添加前の伝導時間を基準として試薬添加後の伝導時間の変化率を算出した。

大脳皮質神経細胞をデバイス内に播種したところ、1 日後には生着し神経突起を伸長する様子が観察された。また培養 1 週間程度で微小トンネルを介して薬理刺激チャンバまで伸長した。図 A に蛍光試薬である calcein を用いて薬理刺激チャンバ内の神経突起を染色した結果を示す。幅 3 μm という比較的狭い微小トンネルを用いたが、複数の神経突起が薬理刺激チャンバまで伸長したことが観察された。また、自発活動を計測したところ、同一のトンネル内の 2 点の電極から、数 ms 程度の時間遅れで神経細胞の活動が検出された。したがって、神経細胞の軸索が微小トンネルおよび薬理刺激チャンバを介して、細胞体が存在する培養



区画から他方の区画に伸長したことが示された。

クラスタリングにより、伝導時間のヒストグラムに鋭いピークを示すクラスタが得られた(図B)。軸索の伝導はばらつきが少ないため、急峻なピークを示すヒストグラムは単一の軸索における伝導時間を示すと考えられる。そこで、上記のクラスタを抽出し、軸索の伝導時間の評価に用いた。

薬理刺激が適切に行えたことを評価するために、軸索に対してNaチャンネルの阻害剤であるTTXおよびlidocaineを作用させ、濃度と伝導時間の関係の評価した。作用濃度を考慮し、TTXについては1 nMから500 nM、lidocaineについては100 μMから50 mMの範囲で作用させた。結果、いずれの試薬を作用させた場合にも、濃度に応じて伝導時間が延長した(図C, D)。2つのNaチャンネル阻害剤が、有効な濃度付近で伝導時間を延長させたことから、デバイスの有効性を確認できた。

さらに、サブタイプ選択的な阻害剤を添加したところ、Nav1.2選択的なphrixotoxinにおいて顕著な作用が現れた。IC50に近い値である2 nMに

おいて軸索の伝導が見られなくなり、1 nMまでの濃度において伝導時間が延長した。Nav1.2は、CNSの無髄軸索において発現することが報告されていた。本研究では、機能の面から軸索におけるNav1.2の発現を確認できた。

今後は、手法をヒトiPS細胞ニューロンに適用することで、ヒトiPSニューロンの成熟マーカーとなるタンパク質を探索する。

[発表論文]

1. K. Shimba et al, Microdevice for Evaluating Ion Channel Expression by Axon Targeted Recording to Cultured Neurons, IEEE EMBC 2019, Berlin, Germany, 2019
2. K. Shimba, et al., Evaluation of Subtype Specific Ion Channel Functions on Axonal Conduction of Cultured Neurons with Microfabricated Recording Device, ISSCR Annual Meeting 2019, Los Angeles, USA, 2019

【助成 36 -34】

ヘルスケアエンジニアリングを志向した酸化物ナノアーキテクチャの展開

研究者 長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 助教 小松啓志

〔研究の概要〕

近年、ヘルスケアエンジニアリングの中で、癌や生活習慣病の予知・早期検知手段の一つとして、体内の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) などを用いた非侵襲性の人間センシング技術が注目されている。中でも、IoT やウェアラブルデバイスの進展により、スマートフォンに搭載可能なセンシング半導体素子・デバイス設計が行われている。更なる高度化には選択的な VOC センシング技術の開発が望まれる。酸化物ナノアーキテクチャーと THz 領域の電磁波を組み合わせ、選択的な VOC センシングを試みた。大気開放型化学気相析出(CVD)法を用いて作製される、THz 波透過性を有する酸化亜鉛(ZnO)ナノウイスキーと終端構造の異なるアモルファス炭素膜を積層し、選択的な VOC センシングに挑戦した。

〔研究経過および成果〕

酸化物ナノアーキテクチャーによる THz 透過特性が制御できる可能性、光デバイス素子開発の可能性を示せた。VOC ガスセンシングを定性的に示せた。また、アモルファス炭素膜を積層し、選択的な VOC センシングの可能性を示せた。

1)アモルファス炭素/ZnO ウイスキー構造体の THz 特性の調査について、当初の計画を十分に遂行できた。

テラヘルツ時間分解領域分解法(THz-TDS)を用いて大気開放型化学気相析出(CVD)法を用いてガラス基板上に堆積した ZnO ナノウイスキーの THz 波特性を調査した。

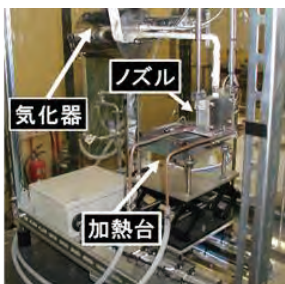


図1 大気開放型 CVD 装置。気化器、ノズル、加熱台の3つからなるシンプルな装置構成である。気化器内に設置した有機金属錯体が加熱、気化し、気化した原料が N_2 などのキャリアガス(熱風)で搬送されノズルを通過し、加熱台上の基板上で酸化物膜を形成する。

まず、大気開放型 CVD 法を用いて、ZnO 膜を堆積させた。大気開放型 CVD は大気雰囲気中で金属を含んだ有機化合物原料を熱分解することで、金属酸化物を得る製膜方法である。前駆体の過飽和度の制御が比較的容易であるので、様々な結晶形態を持つ酸化物結晶の作製が可能である。本研究では、鋭利な形態を有するウイスキー形態の ZnO 膜をガラス基板上に作製した。

THz-TDS 法は、フェムト秒レーザーを用いて、テラヘルツ波が伝播する経路中に測定したい測定試料を置き、透過したテラヘルツ波の時間波形を検出する。その検出信号と、測定試料のない状態でのテラヘルツ波の時間波形とを検出した検出信号を用い、検出信号をフーリエ変換して、テラヘルツ波の振幅と位相の情報を得る方法である。ZnO ナノウイスキーの位相のシフトを確認できた。

また、2 種類の酸化物材料をガラス基板上に積層させ、THz-TDS により THz 透過特性を調査した。同じ2種類の酸化物材料でも、接合状態を変化させること

で、THz 透過特性が変化することが示唆された。ガラス基板上的 ZnO 膜に対して In₂O₃ 膜を積層させた場合と、ガラス基板上的 In₂O₃ 膜に対して ZnO 膜を積層させた場合、わずかながら、位相のシフト量が異なっていた。同様にマイクロ波プラズマ CVD 法を用いて ZnO 膜に a-CN_x を積層させた場合でも位相のシフト量が異なっていた。

これは半導体の微細構造では、材料自身のバンドギャップや仕事関数に対して小さな電子準位を人工的につくることが可能で、ダイヤモンドなどでは、終端構造を変化させる事で材料内のバンド構造を変化できることが知られており、過去の研究室の実施例ではアモルファス炭素/Al:ZnO ウィスカー構造体の電界放射特性より、アモルファス炭素膜の終端構造によって構造体のバンド構造が変化すると示唆されていた。そこで大気中光電子分光装置を用いたおおよその仕事関数の算出を試みたところ、構造体の積層状態により、得られる仕事関数が異なる傾向を得た。

2)多孔質ガラス基板上に ZnO 膜を作製して、THz-TDS による VOC センシングを試み、実証に成功した。金属製の特注のフローセルを設計し、作製したものを本実験では、使用した。詳細は割愛するが、試行錯誤の後、フローセル中に多孔質ガラス基板上的 ZnO 膜を設置し、そこにフローセル中に VOC ガスを導入した。その結果、位相の差に変化を確認することができた。

3)今回の実施期間では、残念ながら、製膜装置の不調により、終端構造の異なるアモルファスを積層させることができず、残念ながら、選択的な VOC センシングまで挑戦することができなかった。しかしながら、ア

モルファス炭素膜を積層し、選択的な VOC センシングの可能性を示せた。

[発表論文]

特になし(R2 年度での国内学会、発表を予定)

【助成 36 -35】

二共振周波数を有する超音波プローブを用いた
広帯域光超音波検出に関する研究

研究者 富山大学 学術研究部工学系 特命助教 長岡 亮

共同研究者 富山大学 学術研究部工学系 教授 長谷川 英之

〔研究の概要〕

光超音波イメージングは光と超音波の特性を兼ね備えた新しいイメージング手法である。生体組織の光減衰効果の影響のために、光学イメージングでは観察不可能だった生体深部を非侵襲的に観察することが可能である。さらに、適当な波長の光を使用することで、組織を選択的に可視化することが可能である。しかしながら、発生する光超音波が熱膨張に起因するために非常に広帯域な周波数特性(- 1 GHz)を有することが知られている。その高帯域な周波数特性に対してイメージングに使用する超音波センサの帯域が限られているという問題が存在する。そこで、私たちのグループで開発した共振周波数が 2 つ存在するより広い周波数帯域の超音波プローブを光超音波イメージングに適用することで、この問題の解決を目指す。

〔研究経過および成果〕

概要でも述べたように、本研究の目的は、光超音波イメージングのために共振周波数が 2 つ存在するより広い周波数帯域の超音波プローブを開発することで、超音波センサの帯域に関する問題を解決することである。

当初の当研究室で保有する以下の 1.8 MHz と 3.6 MHz に共振周波数を有する超音波プローブを用いて、初期検討を行う予定であったが、帯域が発生する光超音波信号の周波数より低いことが分かった。そのため、平成 31 年 12 月以降に予定していたより高周波数に共振周波数を有するプローブを先に開発して、初期検討を行うこととした。

共振周波数を決定するにあたり、当初 7.5 MHz と 15 MHz と考えていたが、生体の実測データより 10 MHz と 20 MHz がより適切であることが明らかとなったために、後者の共振周波数を有するプローブの開発

を行うこととした(参考文献: Ryo Nagaoka, Takuya Tabata, Shin Yoshizawa, Shin-Ichiro Umemura, and Yoshifumi Saijo, "Visualization of murine lymph vessels using photoacoustic imaging with contrast agents," Photoacoustic, vol. 9, pp. 39-48, 2018. doi.org/10.1016/j.pacs.2018.01.001). 図 1 に実際に作成した 2 共振周波数を有する超音波プローブを示す。また、感度・帯域の比較を行うために、単一の共振周波数を有する超音波プローブも作成した。比較のための周波数は 10 MHz および 20 MHz とした。



図 1. 2 共振周波数を有する超音波プローブ

実際に計測した周波数特性を図 2-4 に示す。図 2 は 10 MHz および 20 MHz に共振周波数を有する超音波プローブ、図 3 は 10 MHz に単一の共振周波数を有する超音波プローブ、図 4 は 20 MHz に単一の共振周波数を有する超音波プローブのそれぞれの周波数特性である。

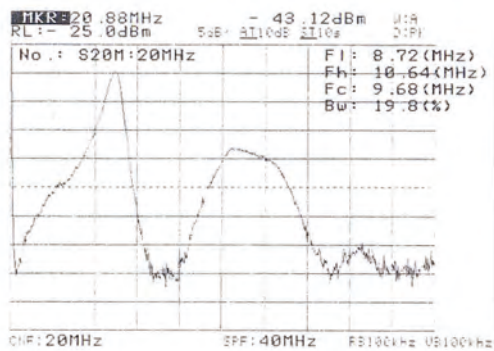


図 2. 2 共振周波数を有する超音波プローブの周波数特性 (整合層: 15 MHz)

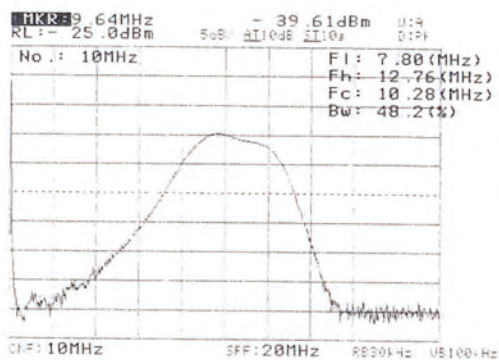


図 3. 10 MHz に共振周波数を有する超音波プローブの周波数特性

さらに、2 共振周波数を有する超音波プローブの整合層を変化させた場合の周波数特性を図 5, 6 に示す。今後は、この開発した超音波プローブを用いて、光超音波イメージングに関するさらなる検討を行う予定である。

[発表論文]

1. Ryo Nagaoka, et al, "Basic study on ultrasonic

imaging using piezoelectric elements with polarization-inverted layer," 2018 IEEE International Ultrasonics Symposium (P2-B10-11) (October 22-25, 2018).

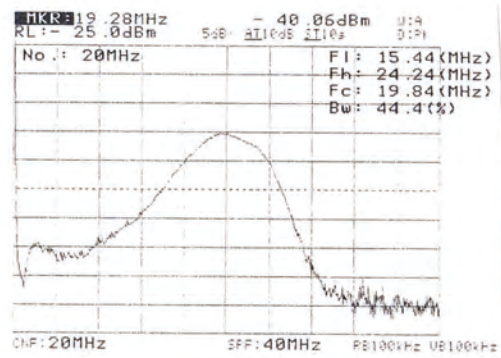


図 4. 20 MHz に共振周波数を有する超音波プローブの周波数特性

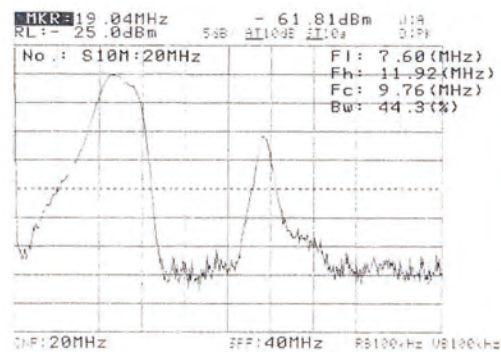


図 5. 共振周波数を有する超音波プローブの周波数特性 (整合層: 10 MHz)

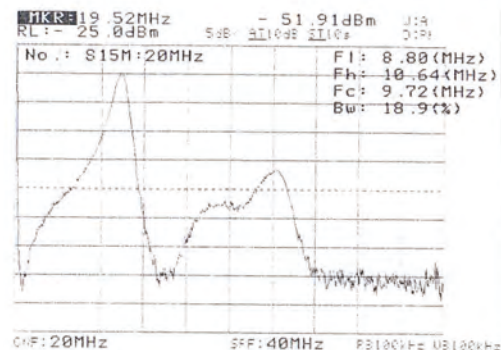


図 6. 共振周波数を有する超音波プローブの周波数特性 (整合層: 20 MHz)

【助成 36 -36】

超高速 X 線信号処理で切り開く低被ばく・多色 X 線 CT の創出

研究者 金沢大学 理工研究域 助教 有元 誠

〔研究の概要〕

X 線コンピュータ断層撮影(CT)は現代医療の中で、欠かすことのできないイメージング技術であり、患者をメスで切ることなく、体内を可視化することでさまざまな医療診断を可能にしている。一方で、従来の X 線 CT では用いられている検出器の特性上、患者の被ばく量が大きい。また個々の X 線光子の情報が失われているためエネルギー情報を取得できず、CT 画像を不鮮明にさせる要因になっていた。そこで本研究では、これらの課題を解決するため、個々の X 線光子を計測可能な次世代光子計数型 X 線 CT を新たに試作し、高感度の CT イメージの取得に成功した。さらに X 線のエネルギー情報を得ることで、従来 CT では不可能だった造影剤の濃度推定を実現した。

〔研究経過および成果〕

X 線 CT は人体内部を非破壊的に視ることができる技術であり、その有用さから様々な病気診断や腫瘍の発見など幅広く用いられている。一方で、従来の X 線 CT では、そのセンサーに信号増幅機能を持たないフォトダイオードが用いられている。このため検出器固有の暗電流ノイズの寄与が大きいこともあって、ノイズに対して有意な X 線信号を検出するために、多量の X 線照射が必要とされ、被ばく量が多くなってしまっている(～10 mSv/scan)という課題があった。また、個々の X 線信号を検出できないため、X 線のエネルギー情報を取得できず、エネルギーの不定性に起因するアーチファクトが生じ、画像に不定性が生じるなど、様々な課題を抱えている。

本研究では、これらの課題を解決するために、個々の X 線光子を検出可能な次世代の光子計数型 X 線 CT の新たな創出を目指している。信号増幅率が $\sim 10^6$ と高い半導体光センサー・マルチピクセルフォトンカウンター(MPPC)と高速シンチレータを組み合わせ、

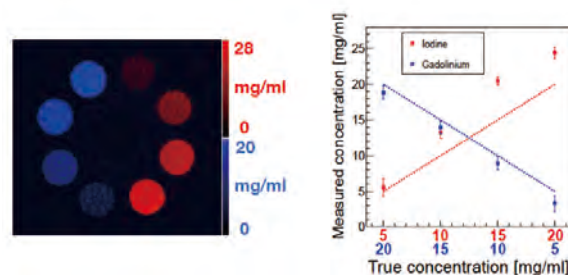


図1: 16-ch 試作器で測定したヨードとガドリニウムの濃度推定: (左)濃度推定に用いた8種類のターゲット。(右)濃度推定値の測定結果、ここで破線は真値を示す。

個々の X 線光子の検出を実現する。これによりノイズの影響を極限まで抑え、エネルギー情報も取得することで、ターゲットの物質情報を抽出できる。そして、造影剤の濃度推定の実現といった、従来 CT では不可能だった新たな領域を切り拓くことができる。

そこで、申請者が以前試作器として開発した 16 系統 X 線 CT アレーを用いて、人体によく用いられるヨードやガドリニウムといった造影剤の X 線 CT イメージングを行った。複数種類の濃度を持つヨードとガドリニウムに対し、エネルギーに応じた線減弱係数(X 線と物質が相互作用する確率、物質ごとに固有の値を持つ)を求めることで、濃度推定を行った。その結果を図1 (Maruhashi et al., [1]) に示す。この図から見

て取れるように、異なる濃度を有する複数ターゲットに対して、濃度の推定に成功している。ただし、ヨード造影剤については、濃度が上がるに従って、真値と推定濃度の差が～30% と大きな乖離が見られる。この一つの要因として、X線のエネルギー情報を正確に取得できていないということが挙げられる。特にエネルギー情報を取得する電気回路内で、半導体回路製作時のプロセスに起因する製造誤差により、エネルギーの不定性が生じていることが、詳細な評価を重ねる中で判明した。

そこでこのエネルギーの不定性を補正する機能を実装した超高速アナログ・デジタル混載大規模集積回路 (LSI) を新たに開発した。この際、将来のさらなる技術実証として、ラットなどの動物イメージングを行うために、読み出すチャンネル数を 64 系統まで増やした。これにより～10 cm のサイズのターゲットの CT イメージングを実現可能にしている。実際に開発した X 線 CT アレー及び LSI を図 2 (Arimoto et al., in preparation) に示す。さらにこの新しい読み出し処理システムでは、新たに6つのエネルギーしきい値を設

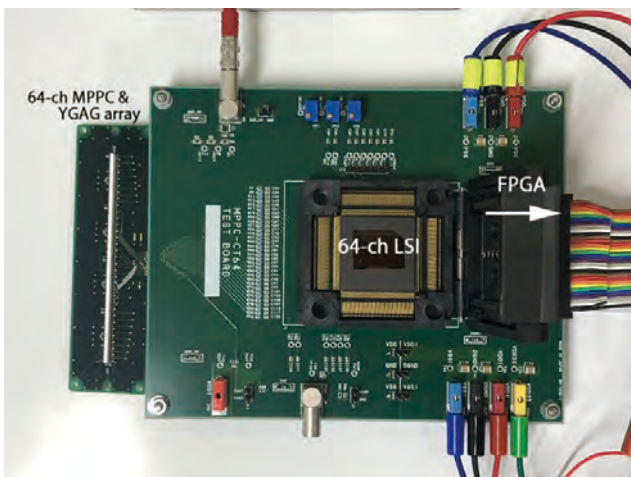


図2: 新たに開発した 64 系統 CT センサーアレーおよびアナログ・デジタル信号処理システム。大きなサイズ(～10 cm)のターゲットのイメージングの実現に加え、エネルギー情報を精度良く測定できる機能を盛り込んだ。

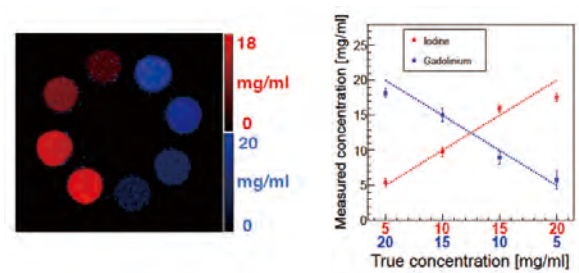


図3: 64-ch 新システムで測定したヨードとガドリニウムの濃度推定: (左) 濃度推定に用いた8種類のターゲット。(右) 濃度推定値の測定結果、ここで破線は真値を示す。

けた。これにより、線減弱係数のエネルギー依存性をより精密に測定することができ、濃度推定の精度が向上することが期待される。そして、その測定実験を行った結果を図3に示す。新たに実装した諸機能が当初の見込み通りに動作し、ヨード及びガドリニウムの濃度推定の精度をおよそ 10%以下にまで、劇的に改善することに成功した(Kiji et al., [2])。

今後は、ヨードやガドリニウムだけにとどまらず、金ナノ粒子や鉄粒子などこれまで X 線 CT に用いられてこなかった新たな造影剤イメージングに挑戦していく。そして、そのイメージングに成功すれば、人体に負担の大きい造影剤レスのイメージングを実現でき、新たな医療診断を提供することが可能となる。

[発表論文]

1. “Demonstration of multiple contrast agent imaging for the next generation color X-ray CT”, T. Maruhashi, H. Kiji, T. Toyoda, J. Kataoka, M. Arimoto et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Available online, in press
2. “64-channel photon-counting computed tomography using a new MPPC-CT system”, H. Kiji, T. Maruhashi, T. Toyoda, J. Kataoka, M. Arimoto et al, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, submitted
3. 「次世代光センサーMPPC と高速シンチレータの融合による革新的 X 線 CT への挑戦」, 有元誠, 片岡淳, 寺澤慎祐, 塩田諭, 日立金属技報 Vol. 36, p. 28-36

【助成 36 -37】

損傷神経細胞の体内修復利用を可能とする電気パルスでの遺伝子導入法を用いた 遺伝子工学技術の開発

研究者 兵庫県立大学 大学院生命理学研究科 教授 生沼 泉

〔研究の概要〕

申請者の最終目標は、損傷を受けた中枢神経細胞から再び神経繊維伸長させ、機能的神経回路を再構築することである。近年、損傷した脳神経組織に幹細胞から作出した神経細胞を移植するというアプローチからの再生医療研究が精力的に進められている。しかしながら、最近の知見で、神経損傷時に一部の神経細胞は一定期間（少なくとも1ヶ月間）生存を維持していることが明らかになってきている。従って、移植に依らずとも、神経細胞に備わっている内在性の神経伸長能力を賦活化させることで、損傷神経細胞が新たな神経回路を構築することができ、機能回復につながる可能性があると考え、損傷神経細胞に対する遺伝子置換操作による神経再生を目指し、侵襲性の低い電気パルスを利用した遺伝子置換（遺伝子書き換え）操作を実現させるべく、電気パルス条件の検討のための研究に挑んだ。

〔研究経過および成果〕

遺伝子治療への技術応用のためには、組み換え効率を高め、生体内において分化後神経細胞での相同組み換えを可能とする必要がある。我々は、電気パルス法を用いた相同組み換えと蛋白質標識の至適化の検討を行うことで、マウス成体の中枢神経組織である大脳皮質において、分化後神経細胞における相同組み換えに成功した[論文 1]。大脳皮質脳神経ネットワークの破綻は様々な疾患に繋がる。大脳皮質内の神経細胞に対する直接的な遺伝子治療技術の開発は、各種難治性疾病の治療基盤の確立となる。以上から、我々はまず、大脳皮質神経細胞を直接操作し、相同組み換えを行うことを試みた。我々は、哺乳類モデル動物としてマウスを用い、妊娠 14.5 日齢の子宮内に居るマウスに対して、大脳皮質内に対する直接的遺伝子導入を行った。条件検討の結果、電気パルスを用いた「電

気細孔法」を用いた遺伝子導入により、母体から出産された各仔において大脳皮質特異的に神経細胞での遺伝子導入を確認し(下図)、体細胞への直接的遺伝子導入を確認した。また、この遺伝子導入操作を施した仔は、通常通り哺乳され正常な発生活過程を辿った。



図. 大脳皮質への電気パルスでの遺伝子導入
この技法を用い、実際に分化後神経細胞における相同組み換えに挑戦した。学習や記憶に関する遺伝子である *PSD-95* に着目し、マウス *PSD-95*

遺伝子座をターゲットとした相同組み換えによる蛋白質標識を目的とし、ノックインコンストラクトを構築した。このコンストラクトおよび遺伝子導入細胞を確認するための発現ベクターコンストラクトを妊娠 14.5 日齢の母体マウス子宮内に居るマウス 1 匹 1 匹に対して、電気細孔法を用い同時に導入し、生後 2 ヶ月まで通常通り母親の下で哺乳・保育した後に、仔を組織化学および Western Blot 法により解析することにより、狙った遺伝子領域での相同組み換えを検証した。検討の結果、一部の神経細胞で相同組み換えが起こったことで発せられる緑色蛍光を確認でき、さらにこの緑色蛍光タンパク質が内在性の PSD-95 タンパク質に意図した通りに融合されていることを、Western Blot 法で確認した。以上の成果から、マウス生体において、電気パルス法を用いて遺伝子置換を引き起こすことに成功した。また、同様の技法は大脳皮質組織のみならず、網膜組織においても適応されることが明らかになり、確立した系の普遍性の裏付けも得られた。今後、網膜および大脳皮質神経細胞の遺伝性変性疾患への治療応用が期待される。

さらに、初代培養神経細胞においても、電気パルス法を用いた遺伝子置換の条件検討を行った[論文 2]。遺伝子治療の汎用性の向上のためには、各タンパク質をコードする遺伝子の C 末側のみならず、N 末側への遺伝子置換操作を可能とある必要があり、われわれは、N 末側へのノックイン技術の確立を目的として、神経伸長に促進的に働くアクチン制御因子の lamellipodin (Lpd) に着目し、ラット *Lpd* 遺伝子座の N 末側への緑色蛍光タンパク質(EGFP) のノックインのための条件を検討した。

プロモーター領域を含まれる可能性を極力排除し、相同組み換えが起こらない限り緑色蛍光タンパク質が発現しないようにした。設計したコンストラクトをラット大脳皮質神経細胞に導入し、試験管内で培養した。神経細胞内で相同組み換えが起こり、*Lpd* 遺伝子の N 末側に EGFP が融合されているかどうかを、細胞から抽出したゲノム DNA サンプルに対する RT-PCR 法を用いて確認した。PCR 法による検討の結果、相同組み換えが起こり、神経細胞内在性の *Lpd* 遺伝子座のゲノム配列に EGFP が融合されていることが確認できた。この結果から、従来から実施されている C 末側のみでなく、homology arm の長さを工夫することで、targeting vector からの意図しない発現を起こすことなく、意図した相同組み換え下での遺伝子融合産物の発現を可能とすることができることがわかった。この技法は、様々な神経伸長因子をターゲットとすることで、今後、神経損傷モデル系での神経再生への利用応用が期待される。

[発表論文]

1. Optimized CRISPR/Cas9-mediated in vivo genome engineering applicable to monitoring dynamics of endogenous proteins in the mouse neural tissues.
Matsuda T, Oinuma I
Scientific Reports 2019(9) 11309.
2. Imaging endogenous synaptic proteins in primary neurons at single-cell resolution using CRISPR/Cas9.
Matsuda T, Oinuma I
Molecular biology of the cell 30(22) 2838-2855.

【助成 36 -38】

がんワクチンの飛躍的向上を目指したがん細胞への二重鎖 RNA 及び抗原ペプチド送達

研究者 北九州市立大学 国際環境工学部 准教授 望月慎一

〔研究の概要〕

がん細胞への二重鎖 RNA (dsRNA) 送達による MHC クラス I 分子発現誘導、及び抗原送達による抗原性の改変のためそれぞれヒアルロン酸 (HA) とのコンジュゲート体作製を試みた。HA のカルボキシル基に対してマレイミド基を導入し、チオール修飾オリゴシトシンと反応させた後、長鎖 RNA の poly I を添加、ハイブリダイゼーションさせることでコンジュゲート体の架橋体を作製した (HA-dsRNA)。同様に HA のカルボキシル基と抗原であるオボアルブミン (OVA) のアミノ基との間の脱水縮合反応によりコンジュゲート体を得た (HA-OVA)。HA-OVA 処理したがん細胞に OVA 特異的傷害性 T 細胞を混合すると強力な免疫応答を誘導することに成功した。

〔研究経過および成果〕

がん細胞への二重鎖 RNA (dsRNA) 送達による MHC クラス I 分子の発現誘導、および抗原送達によるがん細胞の抗原性の改変のために、それぞれヒアルロン酸 (HA) とのコンジュゲート体作製を試みた (がん細胞表面上には代表的な HA 受容体が過剰に発現していることが知られている)。

1. HA-dsRNA コンジュゲート体の作製

HA (M_w ; 4.0×10^4) のカルボキシル基に対して N-(tert-Butoxycarbonyl)-1,3-diaminopropane 及び (4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium Chloride を混合させ脱水縮合によりアミノ基導入を行った。NMR からアミノ基導入率を算出したところ、HA のカルボキシル基に対し 60% であることが分かった。続いてアミノ基に対し N-(6-Maleimidocaproyloxy)succinimide を添加しマレイミドを導入した後、チオール修飾オリゴシトシン 20mer (C20) を添加した。反応物 (HA-C20) に対し長鎖 RNA である poly I を添加し、コンジュゲート体同士を架橋させることで HA-dsRNA の調製を行った。

HA-dsRNA の生成はゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) によりサイズ分離を行い、260 nm の UV 吸収から評価した (図1)。HA-C20 に対し poly I を添加する (アニーリングさせる) ことで、HA-C20 (黒色) のピークは消失し、溶出時間が早くなっていることがわかる (青色)。これは HA-C20 の相対的な分子量が大きくなっている、つまり poly I を介して HA-C20 同士が分子間で架橋していることがわかる。また、混合物は poly I のピーク (赤色) よりも溶出時間が遅い。これは排除体積の大きい poly I が HA-C20 と複数個結合することで自身が折りたたまれ分子サイズが小さくなった

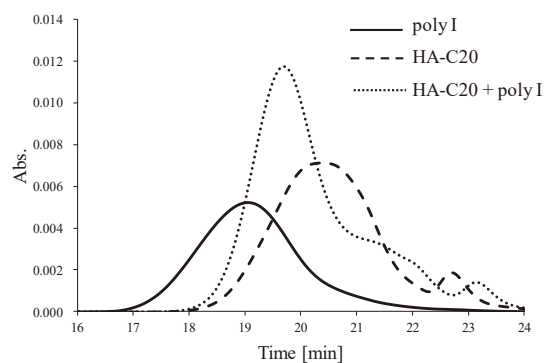


図1、HA-C20 と poly I 混合による架橋体作製

ていることがわかる。また、今回は添加する poly I は HA-C20 のモル比に対して 5 倍量で調製したが、添加する poly I 量を変化させることで二重鎖形成する量 (架橋の度合い) が変えられ、得られる架橋体のサイズがコントロールできると期待される。今回ターゲットとなるがん組織では、がん種により組織内の血管壁のサイズが異なることが知られているため、がん種毎に大きさを変えて調製可能な本システムは非常に有用であると考えられる。

2. HA-抗原コンジュゲート体の作製

抗原として卵白アルブミン (OVA) を選択し、OVA のリシン側鎖の ϵ -アミノ基と HA のカルボキシル基の間の縮合反応によりコンジュゲート体の作製を試みた。

HA 溶液に 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride と *N*-Hydroxysuccinimide を添加し、2 時間後に OVA を添加、24 時間後に GPC 測定よりコンジュゲート体の生成を評価した。OVA の溶出時間が HA との反応後に早くなっていることが分かった。これは、OVA が HA と結合しその分子量が大きくなったことを示している。分子量と仕込み比から OVA 2 分子と HA 2 分子が反応したものであることが分かった。また、得られた分子量 (M_w) と流体力学的半径 (R_h) の関係を両対数プロットし (図 2)、ポリマーの形状を推察した。分子量 (M_w) に対し流体力学的半径 (R_h) を両対数プロットした時 (コンフォメーションプロット)、その傾きが 1 の時は直鎖状分子、傾きが 0.5 の時はランダムコイル状、傾きが 0.3 の時は球状を表す。興味深いことに得られたコンジュゲート体 (HA-OVA) の分子量は非常に大きいものであるが、その大きさは HA よりも小さいものであることが分かった。これは、分子内架橋が多数起こり、排除体積の大きい HA が折りたたまれていることがわかる。また、HA

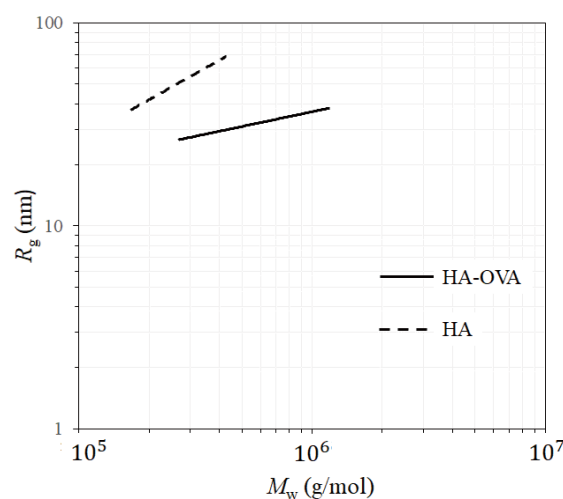


図2、HA-OVA コンジュゲート体の分子量 (M_w) に対する流体力学的半径 (R_h) の両対数プロット

-OVA の傾きを見ると、分子量が大きくなってもその慣性半径は変化していないことがわかる。つまり、分子量の増加に伴い非常に密度の高いコンジュゲート体となっていることがわかる。

得られた HA-OVA をマウス大腸がん細胞 (CT26) に添加し、24 時間後に OVA 免疫したマウスから採取した脾細胞と混合させた。さらに 24 時間培養後、上清中のインターフェロン- γ (IFN- γ) 濃度を ELISA で定量した。HA-OVA 処理したがん細胞のみ強力な IFN 応答が誘導できていることがわかった。これは、CT26 が HA を介して細胞内に OVA を取り込み OVA 由来の抗原ペプチドを細胞表面上に提示し、これに OVA 特異的 CTL が反応したことを意味している。

[本研究と関連する発表論文]

1. S. Sasaki, H. Izumi, Y. Morimoto, K. Sakurai, S. Mochizuki, "Synergistic effect of gemcitabine and schizophyllan/K-Ras antisense complex on cell growth inhibition" (Submitted).
2. 本研究に関する論文は投稿準備中

スマートグラスを用いた頭部誘導心電図における 心拍数モニターシステムの開発研究

研究者 福岡工業大学 情報工学部 助教 李 知炯

〔研究の概要〕

スマートグラスを用いて頭部で計測した心電図から高精度の心拍数をモニタリングするために、頭部における適切な電極の位置を確立し、計測環境によって特徴が変わるノイズを除去する新たな信号処理法について検討を行った。というのも、スマートグラスは頭部で心電図計測だけではなく、実時間で解析した心拍数を表示できる実用的なウェアラブルヘルスケアシステムとしての利用可能性が秘められているからである。実験結果、左鼻根と右こめかみに電極を取り付けることで運動中でも心拍数の算出基準である R ピークを 90%以上検出でき、新たなノイズ除去法によって R ピークの検出率が少なくとも 2%以上向上されることが分かった。

1. はじめに

心拍数(heart rate; HR)は、心臓血管系の健康情報・運動量・ストレスなどの体調把握や管理を目的として医療現場だけではなくスポーツや日常生活でモニタリングされている。HR 計測技術として、シャツ等に電極を組み込んで心臓を基準として胸部の体表面から心電図(electrocardiogram; ECG)を計測するウェアラブルシステムが注目されている。一方、洗濯(耐久性の低下やバッテリーの分離など)、電極の伸縮や体表面からのずれ、計測結果を表す方法などの解決すべき問題点が残されている。そこで、洗濯などが必要ではなく、かつ計測した情報をレンズにリアルタイムで表示できるスマートグラスを用いた、新たなウェアラブルデバイスである「スマートアイモニターシステム」を提案する。

スマートアイモニターシステムにおける核心技術として、頭部での ECG 計測法と ECG の R ピーク波を高精度で検出できるノイズ除去法が挙げられる。特に、頭部における ECG は心臓から離れた顔の表面に付けた二つの関電極間の電位差を計測しているため、信号が微弱であり、脳波や筋電などのノイズが混入しやすい。また、日常での動きはランダムであり、計測環境によるノイズの種類や特徴が変わるため、環境

に対する適切なノイズ除去法が求められている。

よって本研究では、スマートグラス(MOVERIO BT-35E, エプソン)と顔が接する位置を考慮し、①頭部における ECG から R ピーク波が正確に検出できる電極の位置を確立した上、②計測環境から由来したノイズの特徴を一拍ずつ抽出して毎拍ごと学習させてノイズの除去する新たな適応フィルタについて検討を行った。

2. 方法

2.1 システムの試作

高入力インピーダンスの計装アンプ(INA116)を用いて、0.05 ~ 60Hz 帯域周波数を通過させる ECG 増幅装置を試作した。ECG を 16 ビットのアナログ出力器(AIO-160802GY, コンテック)にて 1 kHz のサンプリング周波数でデジタル信号に変換し、PC にて表示及び保存した。

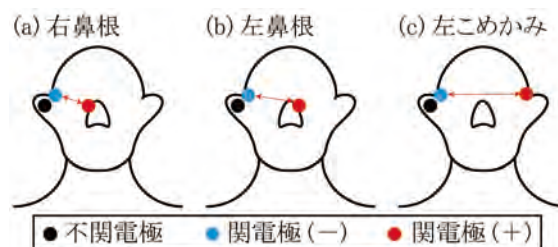


Fig. 1. 頭部における ECG 計測電極位置

2.2 頭部における ECG 計測実験

被験者 5 名に対し、本学 B7280 室に設置されているシールドルーム(遮断 40 dB)内で計測実験を行った。基準の不関電極と差動電極である二つの関電極をスマートグラスと頭部が接触する右こめかみ(−)と、右鼻根(a)、左鼻根(b)、左こめかみ(c)の3ヶ所(+)に取り付けた(Fig. 1)。実験は、安静状態(0 W)を1分と、自転車エルゴメータを用いた運動課題(40 W)を1分間実施し、各電極位置における ECG の計測を行った。また、本実験は本学の生命倫理審査委員会から承認されている。Rピーク検出精度を定量的評価するため、脈波のピークと比較し、正検出、誤検出、未検出に判別して検出率を算出した。

2.3 新たなノイズ除去法

安静時における五つの R ピーク間の平均を ECG の基準値、偏差をノイズの初期値として定義する。ノイズが含まれている ECG に初期値のノイズを引いて、任意の R ピークを検出した後、基準値の ECG との差分を算出して新たな一拍のノイズを抽出する。また、新たな一拍のノイズを学習し続けた従来のノイズに 1:1 の重みで合成させて新たなノイズの特徴を学習させた上、次の ECG におけるノイズ除及び R ピーク検出に用いる。

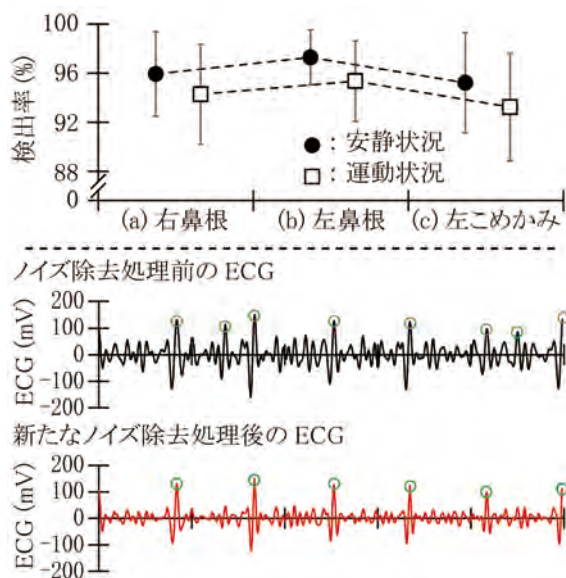


Fig. 2. Rピーク検出率(上)と新たなノイズ除去処理法を適用する前後の頭部における ECG(下)

3. 結果及び考察

頭部における ECG から最も正確な HR の検出ができる電極の位置は、(b)左鼻根と右こめかみだった(Fig. 2(上))。ECG は二つの差動電極の電位差を増幅した波形であり、(a)右鼻根と右こめかみは間隔が狭く十分な ECG 信号が計測できない、逆に(c)左こめかみと右こめかみは間隔が広くノイズの影響が大きいが考えられる。よって、左鼻根と右こめかみが適切な電極位置であると考えられる。

また、計測環境のノイズに適応する新たなノイズ除去法を用いると、R ピークが明確に検出でき(Fig. 2(下))、運動中でも R ピークを 90%以上検出できることが分かった。新たなノイズ除去法による R ピーク検出率は、被験者によって 88.3%から 95.1%まで向上されており、低くても 2%以上向上された。

4. 結論

スマートグラスは、顔に接する左鼻根と右こめかみに電極を組み込んで得られた ECG に新たなノイズ除去法を適用することで、日常生活の自由行動下でも正確な HR をモニタリングでき、体調管理のための実用的なウェアラブルデバイスになると考えられる。

[発表論文]

1. 木原 広夢, 李 知炯 ほか, “スマートグラスを用いた心拍数モニタリングシステム開発研究 -頭部誘導心電図の信号処理について検討-”, 2019 年日本生体医工学会九州支部学術講演会, 2019. 3 月.
2. 木原 広夢, 李 知炯 ほか, “頭部誘導心電図における高精度心拍数検出のためのバンドパスフィルタの周波数帯域について検討”, 第 58 回日本生体医工学会大会, 2019. 5 月.
3. H. Kihara and J. Lee *et al.* “A Study of the Frequency Band of Filter for High Accuracy Detection of the R-peak Wave from Head Electrocardiogram”, *Short paper of the 41th Int. Conf. of IEEE Eng. Med. Bio. Soc.*, July, 2019.
4. 木原 広夢, 李 知炯 ほか, “頭部誘導心電図における高精度 R ピーク検出のための適切な電極の位置について検討”, 日本機械学会シンポジウム:スポーツ工学・ヒューマンダイナミクス 2019 講演論文集, 2019. 10 月.

【助成 36 -40】

持続型農業イノベーションの普及に資するコーディネータのネットワーキング活動

東北大学 大学院工学研究科 准教授 福川信也

〔研究の概要〕

本研究では、農業技術普及の基盤となる地域の農業イノベーションシステムについて、包括的パネルデータを用いた計量分析を行った。パネル分析の結果は以下の通り。第一に、地域農家のイノベーションへのニーズは、効率的に公的研究機関に伝達されている。その意味で、自治体の普及指導部が生産者から研究機関へのニーズに関する情報のフィードバックを担っている。第二に、異なる分野への研究投資が異なる製品イノベーションに効率的に結びついている。米においては、農機に関する研究への投資が最もイノベーションに対して効果的である。野菜においては、育種、土壌分析、病害虫対策、農機に関する研究への投資が、ほぼ同レベルのイノベーションへの効果を示す。第三に、研究ニーズのフィードバックと研究のイノベーションへの効果には、製品・品目別の特徴がある。

〔研究経過および成果〕

はじめに

生産者の多くが個人である農業セクターでは、個別農家が研究開発のコストとリスクを負うことが困難である。そのため、公的研究機関がイノベーションの主体となることが多い。農業生産集積において技術の開発と普及を担う経済主体として、農業試験場、普及指導部、協同組合、篤農家による自助グループ、FAOなどの国際機関、農機・農薬など資本財メーカーのディーラー、教育訓練機関、コンサルティング企業などがある。本研究はこれらの経済主体の連関を「地域農業イノベーションシステム」としてとらえ、以下の論点を実証的に検証する。第一に、地域農家が抱く農業イノベーションへのニーズは、公的研究機関に効率的に伝達されているか？第二に、研究への投資は、農業製品イノベーションに効率的に結びついているか？第三に、これらの関係は製品・品種によって異なるか？

先行研究

イノベーションは特定の社会にとって新しい知識(必ずしも、技術に限定されない)の創造と普及のプロセスである。農業イノベーションシステムは、農業に関するイノベーションを産学官などの相互作用の成果として把握する概念である。農業イノベーションシステムに関する実証研究は、構造・プロセス・機能の三つのアプローチから行われてきた。構造アプローチはシステム構成要素を統治する物的・知識・金融インフラを特定化し、構成要素間の相互作用を示す静態分析である。プロセスアプローチは国・地域・業

種の境界を所与とする静態分析の限界を補うもので、新しい農業技術が境界を越えて普及し、既存技術を置き換える「システムイノベーション」を分析する。機能アプローチはシステムイノベーションを可能とするようなシステムの主要な機能を特定化する。本研究はシステムイノベーションを促進するイノベーション媒介機関の機能とその動態的变化を明らかにするという点で、構造・プロセス・機能アプローチを踏襲する。

分析枠組み

農業イノベーションシステムにおいて研究機関と農業生産者を繋ぐ組織は、イノベーション媒介機関(図 1A)と呼ばれる。新しい品種・栽培法・灌漑システム・農機などの導入だけでは技術普及は進まない。産地で新技術が広く普及するには、「使用・メンテナンスに関するユーザへの教育・指導」や「流通・資金調達などの非技術問題の発見と解決」のような補完的活動が不可欠で、そうした役割を担うのが様々なイノベーション媒介機関(図 1B)である。イノベーション媒介機関の役割は図 1A 矢印「新技術の普及」にとどまらない。彼らは、産地の商業的将来を先取りし、生産者・研究機関・他のイノベーション媒介機関を巻き込んで事業機会を開拓するコーディネータ(図 1A 矢印「事業機会への即応性」、「ネットワーキング」)でもある。

モデル

本研究は、まず生産者のニーズが研究部門に効率よく伝達されているかを計量分析で明らかに

する。主な被説明変数は農産品目ごとの研究者数、説明変数は農業集積を表す特化係数（＝（当該地域における当該品目の生産÷当該地域における生産）÷（当該品目の生産÷全国の農業生産））である。集積変数の係数がプラスで有意であれば、媒介機関が農業イノベーションシステムにおけるフィードバックメカニズムを担っている、と解釈できる。次に、製品イノベーションの研究開発弾力性を推定する。被説明変数は品目ごとの新品種登録件数、説明変数は分野ごとの研究者数である。研究投資の係数が有意で一を超えていれば、研究投資が有効に製品イノベーションに結びついている、と解釈できる。

図1A AISにおけるイノベーション媒介機関の役割概念図

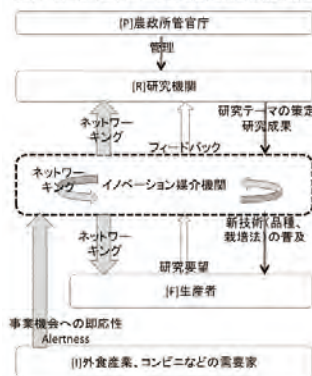
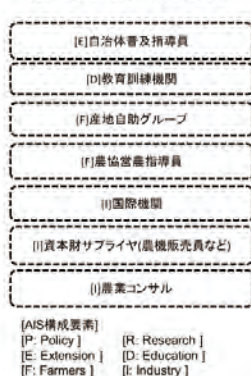


図1B イノベーション媒介機関具体例



手法

実証分析で使用したバランスパネルは、2004年から2016年までの各都道府県データからなる。すべてのデータは、農林水産省が開示している統計資料、データベースから得た。農業製品イノベーションのデータと品種登録の研究開始から品種登録申請のラグに関するデータは、品種登録データベースから得た。農業研究のデータと農業研究とイノベーションのラグに関するデータは、農業系公的研究機関データベースから得た。農業生産集積のデータは、生産農業所得統計から得た。品目はパネルデータが十分にとれる米、野菜、果実、花卉に限定した。研究開始からイノベーションまでのラグは、米で10年、果実で6年、花卉で5年、野菜で4年である。研究分野は育種、家畜の育種、栽培・病理、土壌・肥料、植物保護、飼料、家畜の衛生、生命科学、環境科学、気象学、土木工学、機械工学、情報処理、食物流通、経営管理である。先行研究は分野別の研究ラグを指摘しているが、データ制約のため、品目レベルでのみラグを考慮した。

結果

パネル分析の結果は以下の通り。第一に、地域農家のイノベーションへのニーズは、効率的に公的研究機関に伝達されている。つまり、自治体の普及指導部が生産者から研究機関へのニーズに関する情報のフィードバックを担っている。第二に、異なる分野への研究投資が異なる製品イノベーションに効率的に結びついている。米においては、農機に関する研究への投資が最もイノベーションに対して効果的である。野菜においては、育種、土壌分析、病害虫対策、農機に関する研究への投資が、ほぼ同レベルのイノベーションへの効果を示す。第三に、品目ごとにイノベーションのパターンが有意に異なる。花卉の品種登録は海外企業に大半を占められている。米の品種登録は公的セクターが主に行っている。こうした違いは品目による専有可能性の差異を反映している。また、異なる研究分野が異なるインパクトを異なる品目のイノベーションに対して与えている。こうした違いは品目による有効な知識源泉の差異を反映している。

結論

パネルデータ分析の結果から得られる特に重要な含意は、以下の通り。第一に、公的研究機関と生産者との媒介機関が、「地域農業イノベーションシステム」のパフォーマンスを左右する。普及指導部と公的研究機関の連携をより密にすることで、研究機関が普及に適したイノベーションを行い、農家が作付けのインセンティブを高めることが可能である。ただし、米国の先行研究によれば、両者は代替的な関係にある。つまり、両者が補完的になるような、連携の方法について、後述のようなさらなる実証研究が必要である。第二に、異なる研究分野への投資は、イノベーションに対して異なるレベルの効果を発揮する。公的研究機関は人的資源の配分を変えることで、人的資源コストを増やさずに、より多くの製品イノベーションを生むことが可能である。

〔発表論文〕

1. Fukugawa, N. (2019) Determinants and impacts of public agricultural research: Product-level evidence from agricultural *Kohsetsushi* in Japan, *Scientometrics*, Volume 120, Issue 3, pp 1475-1498.

【助成 36 -41】

幼児期の自己制御が小学校高学年の学業的・社会的適応に及ぼす影響

研究者 千葉大学 教育学部 准教授 中道主人

〔研究の概要〕

自己の思考や情動をコントロールする能力(自己制御能力)は幼児期から育まれる重要な能力の1つであり、近年では非認知能力の一部として注目されている。本研究では、幼稚園年長時点で測定された認知的・情動的な自己制御能力(Cool-EF, Hot-EF)が、小学校入学後の学業成績や仲間関係の良さといった学校適応に及ぼす影響を縦断的に検討した。本研究での小学4年生までの調査・分析によって、「幼児期の認知的な自己制御(Cool-EF)は小学4年次までの学業成績を直接的に予測すること」や「幼児期の情動的な自己制御(Hot-EF)は小学3年生以降の学業や仲間関係に影響を及ぼすこと」等が明らかとなった。

〔研究経過および成果〕

目的 本研究では、幼児期の認知的な自己制御(Cool-EF)と情動的な自己制御(Hot-EF)が適応に及ぼす影響を明らかにするため、就学後の学業的・社会的適応との縦断的関連を検討した。

方法 **参加児**: 幼稚園年長時点(Time 1)および小学1-4年時点(それぞれ Time 2-5)での調査に参加し、全時点でデータ欠如のない46名(男24, 女22)が分析対象となった。Time 1 時点の平均月齢は78.08か月($SD = 3.34$)で、男女による月齢の違いは有意でなかった。

手続き・測度: Time 1は個別面接で、Time 2-5は集団で以下の課題を実施した(詳細は Nakamichi, Nakamichi, & Nakazawa, 2019 を参照)。

【Time 1】(1)Cool-EF 測度 [白黒課題, 晴れ-雨課題, Simon-Says, 数字逆唱課題]: 白黒課題では色カード(白・黒)を、晴れ-雨課題では天気カード(晴れ・雨)を PC 画面上に順に提示し、カードとは逆の色・天気(例: 白カードに“黒”)をできる限り早く、口頭で同定するよう求めた。Simon-Says では、“Simon

Says”と言った後に指示した動作(例: 鼻に触って)を行い、“Simon Says”と言わなかった場合(not 試行)は指示した動作を行わないよう求めた。数字逆唱課題では、実験者が読み上げた数列を、逆順で言うよう求めた。(2)Hot-EF 測度[誘惑抵抗課題, 子ども用ギャンブリング課題(CGT)]: 誘惑抵抗課題では、実験者は参加児の前の机の上に魅力的な玩具を置いた後、玩具に触らないよう指示して部屋から退室し、参加児を5分間一人にした。CGTでは、4つのカードデッキから順次1枚ずつカードを引き、手持ちのオハジキをできる限り多くするよう参加児に求めた(全40試行)。各カードにはオハジキの利損が絵で記載された。デッキの内、2つは各カードの獲得数・損失数が少なく(例: オハジキを1個獲得, 1個損失), 最終的に獲得数が多くなるデッキ(利益デッキ)で、残り2つは各カードの獲得数は多いが、損失数も多く(例: オハジキを2個獲得, 13個損失), 最終的に損失数が多くなるデッキ(ハイスケデッキ)であった。CGTでは21-40回の試行で、適切に利益デッキを選択できた割合【(利益デッキ選択数 - ハイスケデッキ選択数) / 20】を分析に用いた。

【Time 2-5】(1)学業的達成測定: 各学年で教
研式CRT-IIの国語・算数のテストを実施した。**(2)社
会的適応測定:** クラスの中で一緒に遊ぶ人を3名ま
で指名させた。

結果 合成得点の作成: Cool-EF および Hot-EF
の各課題得点を標準得点化し, Cool-EF・Hot-EF 毎
の合成得点を算出した。

各指標の関連: 幼児期(Time 1)のEFと, 児童期
(Time 2-5)の適応に関わる指標の関連を検討するた
め, Pearson 相関係数を算出した。その結果(Table 1),
幼児期の Cool-EF は全時点の, Hot-EF は小 1・3・4
時点の「学業達成」と有意な正相関を示した。また,
Hot-EF は小 3・4 時点の「仲間からの受容」と有意な
正相関を示した。

幼児期の EF が児童期の適応に及ぼす影響:
Time 2-5 の適応に関わる指標それぞれを従属変数,
Time 1 の Cool/ Hot-EF を説明変数とした重回帰分析
(強制投入法)を行った。その結果 (Table 2),
Cool-EF は全時点の「学業達成」, Hot-EF は小4時点
の「学業達成」および小 3・4 時点の「仲間からの受
容」に有意に寄与した。次に, 従属変数として Time 5
の適応指標, 説明変数として Time 1 の Cool/Hot-EF
をステップ 1, 従属変数に対応した Time 2-4 の適応
指標を続くステップで順次投入した階層的重回帰分
析をそれぞれ行った。その結果, 幼児期の Hot-EF は
小 1-3 時点の学業達成を超えて, 小 4 時点の「学業
達成」に寄与した($\beta = .14, p = .06$)。また, Hot-EF は
小 1・2 時点の仲間受容を超えて, 小 4 時点の「仲間
からの受容」に有意に寄与した($\beta = .34, p = .02$)。

考察 Cool-EF は就学後 4 年間の学業達成を予測
するが, その影響力は就学直後で最も高かった。一
方, Hot-EF は就学直後というより, 数年後の学業達

成や社会的適応を予測した。中学年以降, 学習内容
が高度化し, 仲間関係が複雑になる中で, 意欲や感
情の制御がより重要な要因となるのかもしれない。

[発表論文]

1. Nakamichi, K., Nakamichi, N., & Nakazawa, J.
(2019). Preschool social-emotional competencies
predict school adjustment in Grade 1. *Early Child
Development and Care*.
2. 中道圭人・中道直子・中澤 潤 (2019). 幼児期
の Cool/Hot な実行機能と児童期の学校適応: 幼
稚園年長時点~小学校 4 年生時点までの縦断研
究. *日本心理学会第83回大会発表論文集*, 777.

Table 1 幼児期のEFと
後の適応指標の関連

	小1	小2	小3	小4
学業達成(国語・算数)				
Cool-EF	.58 **	.45 **	.41 **	.47 **
Hot-EF	.29 *	.28 †	.31 *	.40 **
仲間からの受容(被選択)				
Cool-EF	.17	.28 †	.24	.08
Hot-EF	-.04	.06	.36 *	.34 *

† $p < .10$ * $p < .05$ ** $p < .01$

Table 2 幼児期のEFが
児童期の適応に及ぼす影響

幼稚園	小1	小2	小3	小4
学業達成(国語・算数)				
Cool-EF	.56 **	.42 **	.38 **	.43 **
Hot-EF	.23 †	.23 †	.27 †	.35 **
R^2	.39	.26	.24	.34
F	13.85 **	7.40 **	6.76 **	11.09 **
仲間からの受容(被選択)				
Cool-EF	.17	.28 †	.20	.04
Hot-EF	-.06	.03	.34 *	.34 *
R^2	.03	.08	.17	.12
F	0.67	1.84	4.46 *	2.84 †

† $p < .10$ * $p < .05$ ** $p < .01$

【助成 36 -42】

非漢字圏外国人日本語学習者のための 漢字書字行動測定装置の開発と認知メカニズムの解明

研究者 名古屋大学 大学院人文学研究科 教授 玉岡 賀津雄 および 助教 張 婧禎
北海道大学 大学院文学研究科 准教授 河原 純一郎

〔研究の概要〕

ベトナム人日本語学習者 35 名の漢字書字行動をオンラインで詳細に実測した。漢字 1 字の書字の正答率には漢字の難易度と視覚的複雑性が、想起 (retrieval, 書字潜時) には語彙能力と漢字使用頻度が、書字では漢字の視覚的複雑性が影響した。漢字書字のための想起において、語彙力は脳の心的辞書 (mental lexicon) での漢字の定着度を示す。また、漢字使用頻度は、高い方が低い漢字より閾値 (threshold) が低くなり、アクセスの容易さを示す。漢字 2 字語の正答率には、語全体の視覚的複雑性、左側に来る漢字の難易度および日越間の音韻類似性が影響した。漢字を書く前の想起には学習者の語彙力が、左右の漢字の書字行動には視覚的複雑性が影響した。左右の漢字を書く間隔では、語彙使用頻度の影響がみられ、脳の心的辞書で漢字語全体を想起し直すという処理が関与していることが分かる。

〔研究経過および成果〕

Python 言語を使って PsychoPy 上で起動する書字行動オンライン測定プログラムを開発した。漢字 1 字の場合の実験のプロセスは、図 1 の通りである。まず、凝視点「*」を提示して、600 ミリ秒後にスピーカーから漢字の音 (たとえば, /inu/) が聞こえる。音を聞いてから漢字を書き始めるまでの書字潜時 (writing latency) は、心的辞書から漢字を想起する際のアクセスの容易さを示す。

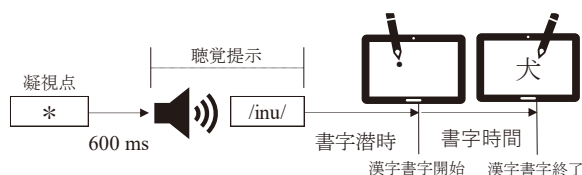


図 1 書字行動オンライン測定のプロセス

漢字 2 字から構成される熟語の場合には、(1) 正答率、(2) 漢字の想起時間、(3) 左側の漢字の書字時間、(4) 左右の漢字を書く間隔時間、(5) 右側

の漢字の書字時間、(6) 左右の漢字の全体書字時間、が記録される。このプログラムで、日本語学習者の漢字の書字行動が詳細に記録できるようにした。

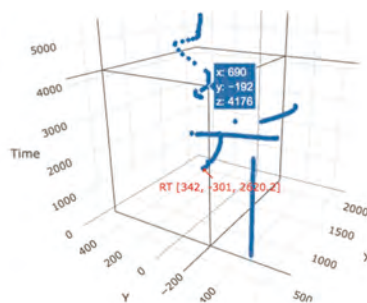


図 2 書字行動の平面と時間軸の 3 次元図

注 上から見ると「犬」の漢字が見える。

ベトナムのホーチミン市師範大学の日本語学習者 35 名 (平均は 24 歳 8 カ月) に、(1) 漢字 1 字、(2) 2 字漢字語の書字行動実験を行った。同時に、(3) 語彙力テスト ($N=36$; 大和ほか, 2016, 36 問) を実施した。また、R 言語の *plotly* パッケージで、被験者の書字行動を、平面 (X と Y) に時間軸 (Time) を

加えて3次元でデータを整理した(図2)。

漢字1字語の書字行動の結果(R言語の lmer4パッケージのLMEで分析)は、図3に示した。正答率には漢字の難易度と視覚的複雑性が影響した。漢字を正しく書くためには(正答率)、漢字の難しさ(日本語能力試験の級を基に判定)と画数の多さが漢字の書字に影響した。さらに、漢字1字語を書くための想起を示す書字潜時には、語彙能力と漢字使用頻度が影響した。書字のための漢字の想起において、語彙能力は脳にあると推定される心的辞書での漢字で表記される語彙の定着度を示し、漢字使用頻度は、漢字の活性化の閾値を示す。漢字の使用頻度が高いほど閾値が低く、アクセスが容易である。漢字1字の書字には、心的辞書内での漢字の状態が強く影響することが分かった。書字そのものは、描くための実時間になるため、漢字の視覚的複雑性(画数)が強く影響した。

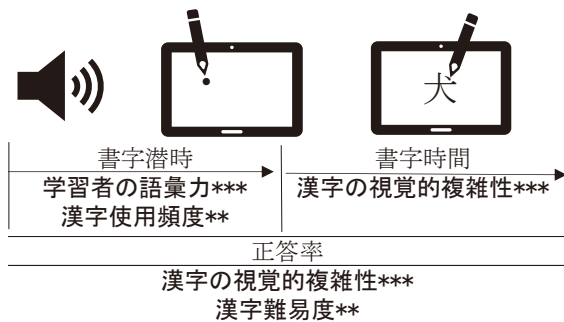


図3 漢字1字の書字行動の結果

漢字2字語の分析結果は図4に示した。まず、正答率は、漢字語全体の視覚的複雑性、左側に来る漢字の難易度および日越間の音韻類似性(R言語の cbaパッケージで測定した音韻的距離)が影響した。漢字2字語を正しく書くには、全体の漢字の画数が多いこと、特に初めに書き始める左側の漢字の難易度が影響する。さらに、漢字2字語は、語レベルでの活性化が必要であり、日越両言語における音韻に類似した

漢字語は約70%である。そのため、書字のための想起には、心的辞書で両言語の語彙の音韻類似性の確認が行われているようである。

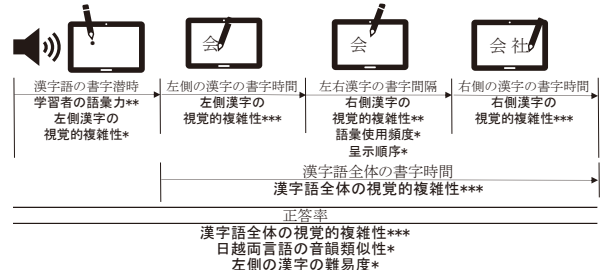


図4 漢字2字語の書字行動の結果

漢字2字語の想起には、学習者の語彙力と初めに書き始める左側漢字の視覚的複雑性が影響した。学習者の語彙がどのくらい定着しているかが、心的辞書の個々の漢字の想起に重要であることが分かる。また、心的辞書に漢字の書字的表象が語レベルで記憶されていることも示している。

左右のそれぞれの漢字の書字行動には、視覚的複雑性(画数)が影響した。もちろん漢字を書くには、画数が多いほど時間がかかるので当然の結果であろう。このことは、漢字語全体の書字行動でも視覚的複雑性の影響が極めて強いことから裏付けられる。

左右の漢字を書く間隔では、右側の漢字の視覚的複雑性、語彙使用頻度、呈示順序の3つの要因が影響した。左側の漢字の書字は終了しているので、右側の漢字の書字の視覚的複雑性が影響するのは当然のことであろう。さらに語彙使用頻度の影響がみられたことは、左側の漢字を書き終えてから、右側の漢字が何であったかを確認するために脳の心的辞書で漢字語全体を想起し直すという処理が関与していると思われる。また、その想起は、試行を重ねるごとに迅速になる。

[発表論文] まだありません。これから発表します。

【助成 36 -43】

創造的対話に向けたデザイン評価の可視的コミュニケーションツールの開発 ー建築・都市デザインを対象として

研究者 京都大学 大学院工学研究科建築学専攻 助教 太田裕通
京都大学 大学院工学研究科建築学専攻 博士後期課程 林和希

〔研究の概要〕

本研究はデザインにおける意思決定とそのコミュニケーションをよりオープンにし、納得感や創造性を高めるような「デザイン評価」の可視・共有化ツールの開発を行うものである。本年度では階層的分析法 (AHP) を用いて、最終的な意思決定に至る判断材料としての「デザイン評価」を外在化するアプリを開発、既存の審査会でのオペレーション及びアプリを導入した審査会方式を提案・実験した。結果、評価者にとって十分に評価内容を表現できるものであることが確認され、審査会の導入によって審査する側・される側・見る側それぞれが納得感の得られるようなコミュニケーションを実現した。

〔研究経過および成果〕

1. デザイン評価アプリの開発

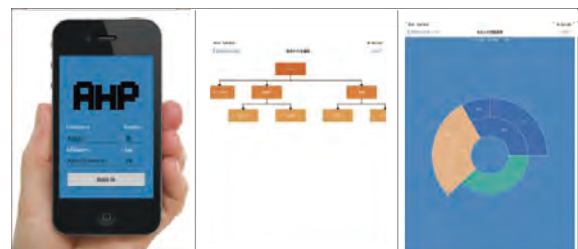
本研究では意思決定過程の定量化のために「複雑で多様な要素をバランスよく取り込んだ簡便な方法 (刀根、1986)」である階層的分析法 (AHP) を導入した。さらにデザイン評価を「デザイナーが各種の意思決定を行うにあたって必要な情報を提供すること (井上、1996)」とし、個人の意思決定支援だけでなく、集団におけるコミュニケーションの足場する為にデザイン評価の可視化アプリを独自に開発した。開発過程は、すでに作っていた AHP 評価ツールの計算式・インターフェースを基にしてβ版アプリの開発 (2018年12月～2019年2月) →オペレーション (2月23日) →アプリの修正・改善+実験準備 (3月～9月) →アプリを導入した審査会 (10月6日) となった。

アプリのUIはpic. 1-3 のようになり、以下の流

れで評価が可能である。

- ① 評価タスクを作成 (テーマと評価対象者設定)
- ② 各自評価項目を階層構造で作成 (pic.2)
- ③ 項目同士を一対比較によって重み付け (pic.3)
- ④ 評価対象者を一対比較によって審査 (最初の発表者を基準として一対比較)
- ⑤ 全ての評価対象者の審査が終わったら各自の審査結果が一覧される
- ⑥ 同じタスクを評価したも同士でデータを共有・結果集計 (ランキング形式) できる

サーバーを介したタスク毎に個人の評価内容や審査順位を集計することもできる点 (⑥) は既存の AHP アプリにも実装されていない本アプリの新規性の一つである。以下アプリを用いた実験結果を報告する。



pic.1 アプリの UI

pic.2 評価木

pic.3 重み付け

2. β版アプリのオペレーションの結果

関西の20大学程が集う卒業設計イベントの公開審査において、建築系学生の被験者14名にβ版アプリを使って最終審査に残った8作品の評価をリアルタイムで行なって貰った(pic.4)。結果、実際の公開審査と同時に進行することができた(pic.5,6)。結果14名それぞれ独自の言葉による多様な「評価木」が獲得(fig.1)され、実践が可能であることがわかった。フィードバックでは「自分が建築を評価するときに何を大事にしているかがはっきりとわかることが良かった。第一印象に惑わされにくく、頭を整理しながら順位付けができた」等、アプリを用いたことによる効果も示唆された。この成果は発表論文1に報告している。



pic.4 オペレーション



pic.5 アプリ導入審査会

3. アプリを導入した審査会の実践

2指摘されたUIの修正・改善箇所を更新したアプリを導入した建築・都市デザインの審査会を10月6日東京某所で開催した。大学でも教鞭を執る若手建築家3名に審査委員としてアプリを用いた審査を行って貰い、リアルタイムでスクリーンに投影しながら議論を進める審査方式を実施した(pic.5)。結果、通常は公開されない審査員の評価基準が詳細に明らかになり、会場アンケートでも審査プロセスに対する納得感が8割以上得られた。研究成果の詳細は今後論文で報告する。

[発表論文]

1. 太田裕通, 林和希: AHPを用いた個人/集団による「デザイン評価」の可視・共有アプリの開発 - 建築系卒業設計イベントにおけるβ版アプリの実験報告, Design シンポジウム 2019, 2019.11

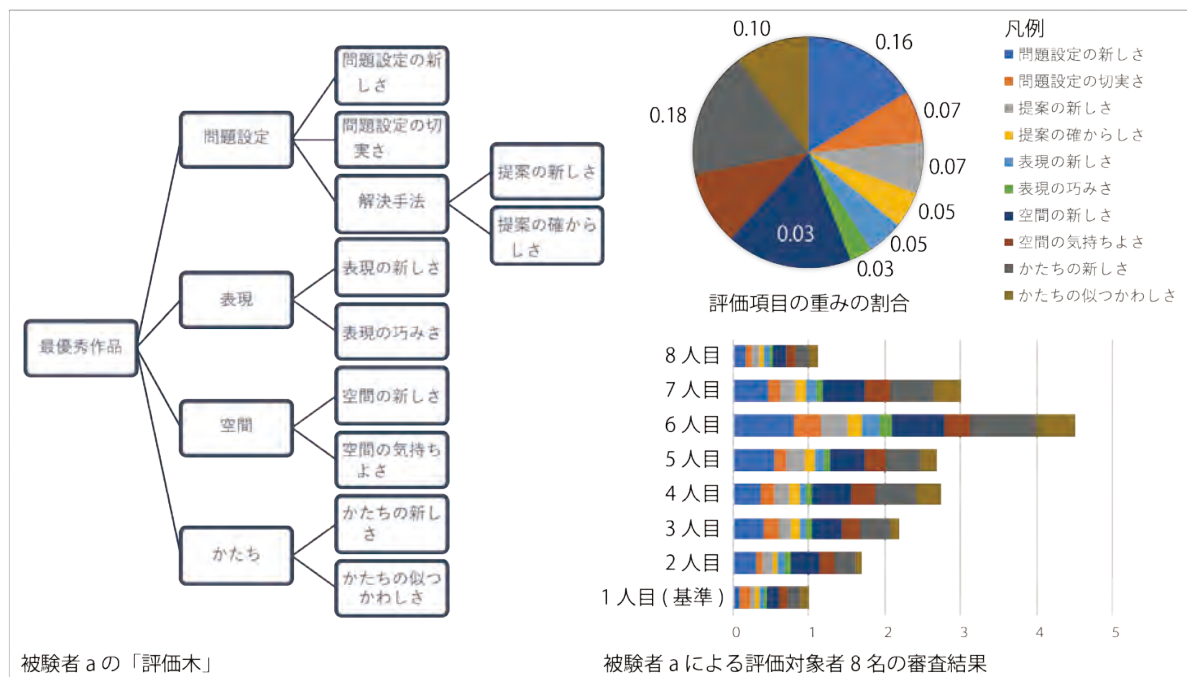


fig.1 オペレーションで得られた被験者のデザイン評価木と審査結果

【助成 36 -44】

複合現実における情報提示に関する研究:ヒトの知覚特性を考慮した空間周波数の変調

研究者 豊橋技術科学大学 情報・知能工学系 助教 日根 恭子

〔研究の概要〕

近年、複合現実(MR)技術が社会に浸透し始め、ユーザの知覚特性を考慮した情報提示技術の提案が求められている。そこで本研究では、知覚様式の個人差を考慮した、MR における記憶に残りやすい情報提示方法を提案・実証することを目的とした。この目的を達成するため、画像の空間周波数に着目し、知覚様式に応じて画像の空間周波数を変調することで、記憶に残りやすい情報提示を実現する。本年度は、知覚様式と空間周波数の関連を検討するための心理実験を行った。その結果、記憶に残りやすい空間周波数が知覚様式により異なることが明らかとなり、知覚様式に応じて空間周波数を変調する有用性が示された。

〔研究経過および成果〕

序論

近年、仮想現実(VR)や拡張現実(AR)など複合現実(MR)技術が社会へ浸透し始め、人間をとりまく情報との関わりは変革期を迎えており、これまでとは異なる視点の人間行動の研究が必要となっている。そのため、MR技術による人間行動への影響を、科学的、実践的に明らかにすることは、MR技術の効果的で適切な使用方法を示すためには不可欠であると思われる。そこで本研究では、近年めざましい発展を遂げているMR技術による情報の提示において、個々のユーザの知覚特性に応じた情報を提示することで、これまでにない、ヒトのココロと情報をつなぐ情報提示方法を提案することを目的とした。

申請者らの研究において、ヒトの知覚様式には部分に着目しやすい部分傾向と、全体に着目しやすい全体傾向があり、同じ情報が提示されても、部分傾向を持つヒトと全体傾向を持つヒトでは、無意識の記憶である潜在記憶に残りやすい情報が異なることが分かっている[1]。また他の研究では、部分に着目して

いるときは、情報の空間周波数の高周波成分が、全体に着目しているときには低周波成分が認知的に処理されていることが分かっている[2]。これらのことより、同じ視覚情報を提示する場合でも、ユーザの特性に応じた、すなわち、部分傾向のユーザにはその情報の高周波成分を提示し、全体傾向のユーザには低周波成分を提示することにより、個々のユーザ特性にあわせた記憶に残りやすい情報提示が可能となり、これまでにない、ヒトのココロと情報をつなぐ情報通信技術の構築が可能となることが期待できる。

本研究の目的を達成するため、本年度は、(1)MRにおける特徴的行動の検討、(2)知覚様式と記憶に残りやすい空間周波数の関連の検討を行った。本稿では、(2)について報告する。なお、(1)については後述の発表論文1にて、(2)については、発表論文2にて発表予定である。

実験

知覚様式と記憶に残りやすい空間周波数の関連を検討するため、心理実験を実施した。

実験参加者:35人(平均年齢21.3歳、SD=0.9歳)が

実験に参加した。

手続き: 実験では、同じ商品を宣伝する空間周波数の異なる 2 種類の画像を用意した。実験参加者はまず、知覚様式の全体傾向・部分傾向を検出する知覚様式測定課題に取り組んだ。知覚様式測定課題では、図1に示すような Navon 図形を提示し、大きな文字もしくは小さな文字のいずれかを読み上げてもらった。知覚様式測定課題は全部で 72 試行実施された。その後、上述した空間周波数の異なる 2 種類の画像を観察し、それぞれの印象を 3 項目について 7 段階で評価してもらった。

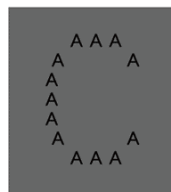


図 1. Navon図形

結果: 知覚様式測定課題の結果より、実験参加者ごとに知覚様式係数を算出した。知覚様式係数は、高い値ほど全体傾向の知覚様式であることを意味する。また、印象評価課題の結果より、低周波数、および高周波数画像への印象評価値を算出した。そして、低周波数画像の印象評価値から高周波数画像への印象評価値を減じ、印象評価得点を算出した。つまり、印象評価得点が高いほど、低周波数画像を好むことを意味している。知覚様式係数と印象評価得点の相関は有意であった ($r=.30, p=.04$) (図1)。

本研究の結果より、全体傾向の知覚様式であるほど、低周波数の画像を好ましいと感じ、部分傾向の知覚様式であるほど、高周波数の画像を好ましいと感じることが明らかとなった。好ましいと感じる画像ほど、記憶成績が良いことが知られている[3]。したがって、知覚様式により画像の空間周波数を変調することにより、記憶に残りやすい情報提示が可能であることを示すことができた。

今後の予定

本年度実施した研究により、知覚様式に応じて画像の空間周波数を変調することにより、より記憶に残りやすい情報提示が可能であることが明らかとなった。今後は、視線行動などを解析することで、自動的に知覚様式を推定する技術を開発し、より簡便にユーザの知覚特性に応じて空間周波数を変調した情報を提示するアプリケーションを開発する。

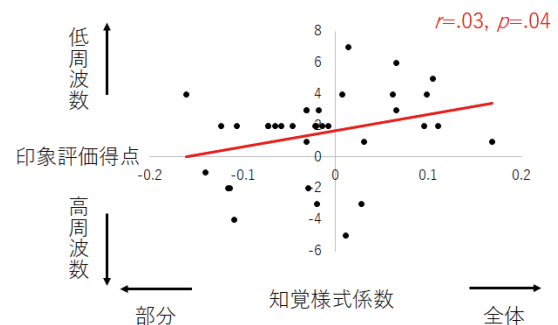


図 2. 知覚様式と印象評価値の相関図

引用文献

- [1] Hine, K., & Tsushima, Y. (2018). Not explicit but implicit memory is influenced by individual perception style. *PLoS ONE*, 13(1):e0191654.
- [2] 永山ルツ子・吉田弘司・利島保 (1995). 顔の表情と既知性の相互関連性. *心理学研究*, 66(5), 327-335.
- [3] 岡田圭二. (1997). 評価的判断が記憶成績に与える影響. *実験社会心理学研究*, 37(1), 14-22.

〔発表論文〕

1. Hine, K. & Tasaki, H. Active view and passive view in virtual reality have different impacts on memory and impression. *Frontiers in Psychology*.
2. Saito, R., Hine, K., & Nakauchi, S. Global/Local Perception Style Predicts Social Behavior. *32nd International Congress of Psychology*.

【助成 36 -45】

大学時代のレポートライティング経験は職業生活に役立つのか

研究者 京都産業大学 全学共通教育センター 准教授 小山 治

〔研究の概要〕

本研究の目的は、大卒就業者に対するインターネットモニター調査によって、大学時代のレポートライティング経験(卒業論文を含む)は職業生活に役立つのかという問いを明らかにすることである。本研究では、この目的を達成するために、社会科学分野と工学分野の大卒就業者(院卒は含まない)に対するインターネットモニター調査を実施した。その結果、両分野において、大学時代の積極的なレポートライティング経験(学習行動)が仕事に関する複数の変数と正の相関関係にあることが明らかになった。ここから、本研究の結論は、大学時代のレポートライティング経験(卒業論文を含む)は職業生活に役立つということになる。この結論は、産業界の大学教育無用論に対する有力な反証例になるとともに、大学と産業界の連携による社会全体の人材育成の効率化に貢献する。

〔研究経過および成果〕

1. 目的

本研究の目的は、大卒就業者に対するインターネットモニター調査によって、大学時代のレポートライティング経験(卒業論文を含む)は職業生活に役立つのかという問いを明らかにすることである。

レポートライティング経験とは、大学で求められるレポート(・論文)を書くことと関連する経験である(指導を受けた経験、自分で書いた経験の両方を含む)。大学時代のレポートライティング経験は、自分なりの問いを立て、それを論理的・実証的に解くという認知的な試行錯誤を伴う。有力な先行研究によれば、書くという行為にこそ、「大学での学び」の本質がある。

筆者はレポートライティングに関する学習経験・能力が企業等が求める「コミュニケーション能力」と相似形をなすことを指摘し、それを裏づける実証研究に取り組んできた。本研究は筆者のこれまでの実証研究を深化させるものである。本研究の基本的な仮説は、

大学時代のライティング経験は仕事に関する変数と正の関連性があるというものである。

2. 研究方法

本研究では、大卒就業者に対するインターネットモニター調査を実施した(2019年12月上旬、利用調査機関は(株)マクロミル)。調査対象者は、①高卒かつ4年制大学の学部卒(院卒は含まない)、②卒業した学部が社会科学分野(人文科学分野(社会学を含む)または工学分野、③2020年3月末時点で24~35歳、④2020年3月末時点で正規従業員としての仕事経験が通算で2年以上(途中で中断・転職があっても通算2年以上であれば可)、⑤大学卒業後の初職と現職の雇用形態が民間企業の正規従業員(経営者・役員を含む)といった条件をすべて満たす者である。有効回収数は、社会科学分野で1033ケース、工学分野で739ケースである。なお、調査にあたっては、性別と年齢の分布が想定する母集団である大卒就業者と一致するように割付を行った。

3. 結果と考察

表1は、レポートライティング経験と仕事に関する変数の相関係数をまとめたものである。

表側にある「(大学)レポートの指導を受けた経験」は、「文章の基本的な書き方(主語と述語の対応等)を教わった」等の15項目(各5件法)について、「とてもあてはまる」=5～「まったくあてはまらない」=1として平均値を算出した変数である。「(大学)レポートに関する学習行動」は、「レポート・論文の書き方に関する本を読んだ」等の12項目(各5件法)について、原則として、「とてもあてはまる」=5～「まったくあてはまらない」=1として平均値を算出した変数である。一方、表頭の「経験学習」は、省察を伴う仕事ぶりを指し、「困難な仕事に挑戦した」等の16項目(各5件法)について、「いつもしていた」=5～「まったくしていなかった」=1として平均値を算出した変数である(先行研究と同様の操作的定義)。「年収」は、14件法の選択肢を連続変数に置換し、自然対数に変換した。「仕事の業績・成果」と「ビジネス文書全般を書く力」は、7件法の選択肢を「最上位」=7～「最下位」=1とした(先行研究と同様の操作的定義)。

表中の相関係数をみると、2つの専門分野で極端に大きな相違はみられない。共通して重要なのは、大学時代のレポートに関する学習行動は、経験学習

と中程度の正の相関関係にある一方で、仕事の業績・成果、ビジネス文書全般を書く力とも一定程度の正の相関関係にあるという点である。

様々なモデルを設定して多変量解析を行ったところ、大学時代のレポートに関する学習行動は、属性や職場に関する変数等の影響力を統制しても、経験学習と有意な正の関連があった(ライティングの指導を受けた経験ではなく、自分で試行錯誤して書いた経験が重要という結果)。また、当該学習行動は、経験学習等の他の変数を媒介して年収等の客観性の高い仕事に関する変数と関連している可能性がある。

以上から、本研究の結論は、大学時代のレポートライティング経験(卒業論文を含む)は職業生活に役立つということになる。ここで重要なのは、一般的に仕事の役に立たないと思われがちな社会科学分野の大学教育であっても、一般的に仕事の役に立つと思われがちな工学分野の大学教育と同程度の仕事上の有効性がありうるという点である。本研究の結論は、産業界の大学教育無用論に対する有力な反証例になるとともに、大学と産業界の連携による社会全体の人材育成の効率化に貢献する。

[発表論文]

現在、学会発表、投稿論文の準備中である。

表1 専門分野別にみたレポートライティング経験と仕事に関する変数の相関係数

	経験学習		年収	仕事の業績・成果		ビジネス文書全般 を書く力	
社会科学							
(大学)レポートの指導を受けた経験	0.282	***	0.037	0.087	**	0.167	***
N	1033		954	1033		1033	
(大学)レポートに関する学習行動	0.359	***	0.049	0.134	***	0.232	***
N	981		906	981		981	
工学							
(大学)レポートの指導を受けた経験	0.376	***	0.055	0.214	***	0.246	***
N	739		684	739		739	
(大学)レポートに関する学習行動	0.429	***	0.053	0.241	***	0.304	***
N	705		655	705		705	

注: +: p<0.10, *: p<0.05, **: p<0.01, ***: p<0.001。

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。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結果、平坦地と塩類集積地で優れた土沙固定作用が示された。一方、砂丘ではアルファルファの生育が貧弱だったことから、養水分の補給が必要と考えられた。土壌微生物群集は平坦地と塩類集積地、根圏土壌と周辺土壌で大きく異なり、根圏に根粒菌の *Bradyrhizobium* と窒素固定能を有する放線菌の *Frankia* が同定された。

〔研究経過および成果〕

本研究の植草試験はホルチン沙地に位置する中国内モンゴル自治区通遼市モリビョウ村で行った。現地品種の Aohan, Caoyuan3 およびアメリカ原産の品種 Gongnong1 を 2018 年に植草した。

2019 年 8 月に二度目の現地調査を行い、平坦地と塩類集積地のアルファルファの草丈を測定し、アルファルファの根圏土壌とその周辺土壌を採取した (図 1)。土壌試料は風乾した後、孔径 2 mm の網篩を通し、一般理化学性と団粒構造の分析に供した。また、UltraClean Microbial DNA Isolation Kit (MO BIO Laboratories) を用いて、土壌から DNA を抽出し、DNA 濃度と純度を 260 nm での吸光度と 260nm 吸光度/280nm 吸光度比より推定した。土壌 DNA 抽出液は 16S アンプリコン解析に供され、QIIME tool にて微生物の分類を行った。

平坦地のアルファルファの草丈(69±10cm)は昨年(62±27cm)と同程度であった。塩類集積地においては、三品種とも昨年より草丈が大きく、昨年同様に Aohan>Gongnong1>Caoyuan3 の順であった。

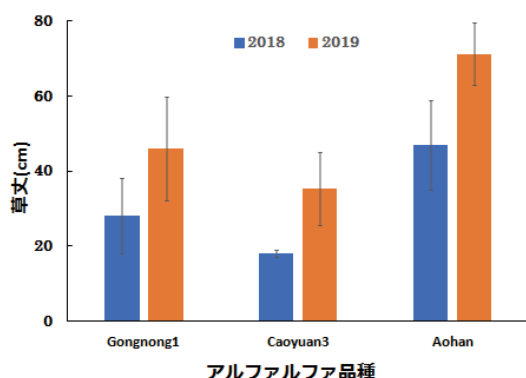


図1 塩類集積地のアルファルファの草丈

表1は土壌試料の分析結果を示している。2019 年は雨が多かったため、土壌の含水率は 2018 年より高かった。平坦地において全炭素、粘土含量および陽

イオン交換容量(CEC)が、塩類集積地では全三者に加えて全窒素含量が昨年より高い傾向を示した。これはアルファルファによる有機物の添加とマルチ効果によると考えられる。

砂質土壌の性質を反映して、耐水性団粒の 95% 以上が 2mm 以下の画分に分布した。しかし、試験地の外から採った対照試料に 2-5mm 画分の耐水性団粒がほとんど含まれていないのに対して、植草地では平坦地で 0.54-2.12%、塩類集積地では 2.02-3.17% が検出された。割合としては低いですが、アルファルファ植草により沙地土壌の団粒構造が発達していることを示している。

表 1 植草地土壌の一般理化学的性質(平均値)

項目	平坦地		塩類集積地	
	2018	2019	2018	2019
pH	8.68	8.7	9.06	8.92
含水率(%)	1.64	4.62	3.74	7.70
全炭素(g/kg)	3.45	7.66	5.16	8.50
全窒素(g/kg)	0.31	0.33	0.29	0.65
有効態リン(mg/kg)	12.5	54.2	55.0	54.4
CEC (cmolc/kg)	2.87	2.96	3.30	5.12
粘土(%)	6.81	7.59	5.81	6.31
シルト(%)	2.56	0.73	2.56	4.18
砂(%)	90.63	91.69	91.63	89.51

微生物群集は平坦地と塩類集積地、根圏土壌と周辺土壌で大きく異なった。平坦地では 108 種の微生物が同定され、放線菌類が多い特徴を示した。一方、塩類集積地では 140 種の微生物が同定され、貧栄養環境に適応した細菌と好塩菌の割合が高かった。また、上位 10 種に入っていないが、根圏土壌で根粒菌

の一種である *Bradyrhizobium*, 窒素固定を行う放線菌 *Frankia* が確認された。

以上のことから、低木類のアルファルファは沙地修復の先駆植物として極めて効果的であることが明らかになった。本研究は無施肥で行ったが、起伏のおきい砂丘では適宜施肥することによって、アルファルファの活着を促進できると思われる。

〔発表論文〕

1. Y. Kang, S. Fukushima, Y. Sasada and W. G. Zhang: Shrub distribution on dunes in the Horqin Sandy Land of northern China. 14th International Conference of the East and Southeast Asia Federation of Soil Science Societies (ESAFS), Taipei. Nov. 3-7, 2019.

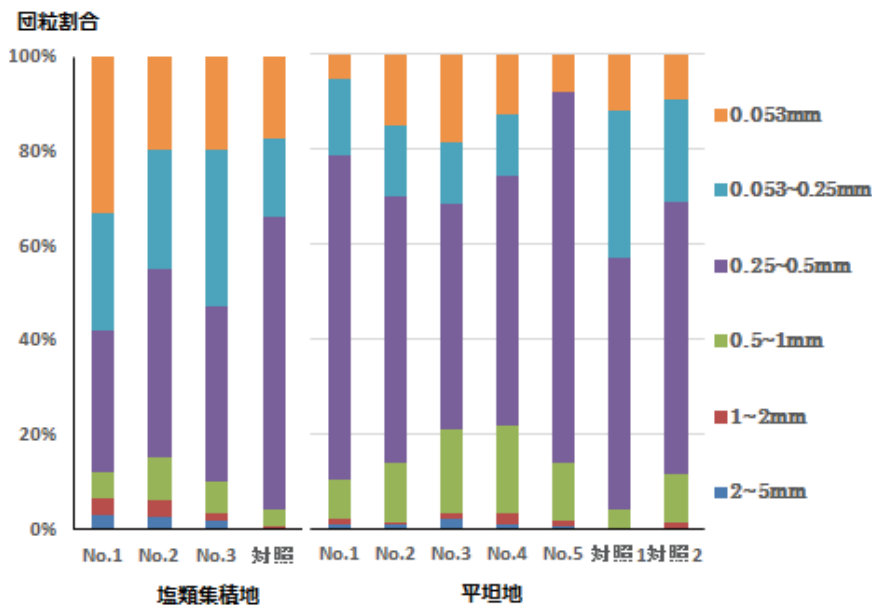


図2 アルファルファ植草地土壌の団粒構造

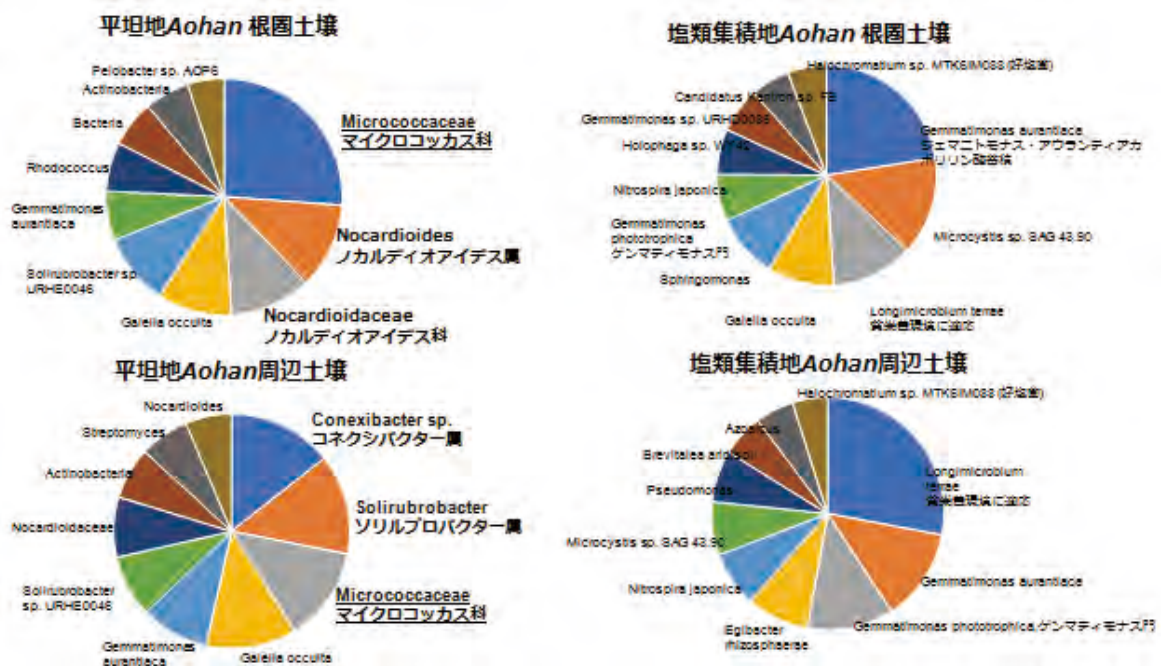


図3 アルファルファ植草地土壌の微生物特性

【助成 35 -04】

マイクロ波プラズマと火炎の融合燃焼法による高度廃棄物処理プロセスの開発

研究者 九州大学 大学院工学研究院 准教授 山本 剛

〔研究の概要〕

近年の環境意識の高まりから廃棄物や環境汚染物質の捕集・除去技術のみならず、その分解処理技術についても高度化が求められている。廃棄物の分解にはよく燃焼が用いられるが、今後の環境規制強化に伴い環境規制をクリアできなくなるものが増えていくと予想される。従来法で環境規制がクリアできない場合、高い分解能力を持つ熱プラズマが用いられるが、その使用には膨大なコストがかかる。そこで本研究では、固体廃棄物への応用を想定し、低コストで運用可能な流動層式マイクロ波プラズマ支援燃焼装置を開発するため実験的検討を行った。その結果、マイクロ波プラズマ支援燃焼により固体燃料の着火に成功すると共に、継続した固体燃料の燃焼が可能であることを示した。

〔緒言〕

近年、環境に対する社会的な関心が高まり、廃棄物処理にはより高い安全性が求められていることから、高度な処理技術は社会的ニーズである。そのような背景の中で、著者らは低コストで運用可能なマイクロ波プラズマと噴霧燃焼を融合し、PCB を含有した廃油において燃焼よりも優れた分解能力を有することを示した^{1,2)}。一方、流動層は廃棄物処理やボイラーなどの燃焼器に用いられる。そこで本研究では、固体廃棄物処理への応用を想定し、流動層式マイクロ波プラズマ支援燃焼装置を構築するための実験的検討を行う。

〔実験〕

本実験では、燃料を予め充填する燃料充填実験と燃料を Feeder により供給する燃料連続供給実験を行った。実験開始時間は燃料充填実験においてマイクロ波照射開始時とし、燃料連続供給実験において燃料供給開始時とした。Bed 粒子には粒径 500-600 μm の珪砂 40 mL を、燃料には粒径 1-2 mm

のセルロース・でんぷん混合燃料を用い、流通ガスは純酸素 1 L/min に設定した。燃料充填実験では 5 g の燃料を充填し、連続供給実験では燃料供給速度 0.137 g/min、酸素比 8.83 とした。マイクロ波照射位置は石英管下部から 10 cm、マイクロ波出力は 750 W、システム圧力は 1 kPa とした。シリカゲル通過後のガス流量をガスメータにより、ガス組成をガスクロマトグラフにより測定し、発光スペクトルは分光器により測定した。

〔緒言〕

Fig.1(a)に燃料充填実験における排ガス中の CO、CO₂ 濃度およびその合計の濃度の経時変化を示す。実線は実験実施中マイクロ波を照射し続けた条件の結果を、破線はマイクロ波照射後 7.5 min においてマイクロ波照射を停止した条件の結果を示す。マイクロ波照射開始直後は酸素プラズマが断続的に形成され、徐々に安定した酸素プラズマとなる。その後、酸素プラズマから火炎の発光に変化し燃料の着火を確認した。どちらの条件においても、

実験開始 10 min において CO および CO₂ の合計の排出ガスにおける濃度はピークを迎えその後減少した。また、CO は 7.5 min, CO₂ は 12.5 min においてピークを迎えた。マイクロ波停止の有無を比較すると、マイクロ波を照射し続けた条件の方が CO, CO₂ の排ガスにおける濃度はやや高かった。排ガスにおける CO, CO₂ 濃度および排ガス流量から測定した燃料反応量は、マイクロ波を照射し続けた条件では 2.58 g, 7.5 min における停止の条件では 2.35 g だった。また実験開始初期において、マイクロ波照射位置付近で反応して黒く炭化した燃料が、密度の減少とともに上昇し石英管側面や石英管最上部の分散板に付着する様子を確認した。実験終了後に分散板において残留燃料の反応が確認されたため、これらの部分において流通ガスである酸素と反応することにより、マイクロ波照射位置以外で反応が起っていたことが示唆された。

続いて、燃料連続供給実験における排ガス中の CO, CO₂ 濃度およびその合計の濃度の経時変化、燃料の CO, CO₂ への転換率を Fig.1(b) に示す。燃料供給は約 30 min まで行った。はじめに酸素プラズマを形成し、その中に燃料を投入すると、燃料の着火により火炎の発光が観測され、CO および CO₂ が発生した。マイクロ波照射位置を通過した燃料は赤熱した状態で上昇し一定期間反応が進行することで、20 min まで CO および CO₂ の合計の濃度は増加し続け、その後一定となった。燃料の CO, CO₂ への転換率も同様に、20 min 付近から約 0.55 という概ね一定の値を示した。

Fig.2 に燃料充填実験の 5 min における発光強度分布を示す。酸素プラズマに起因する O や O₂ ラジカルの発光は測定を行った 5, 10, 15, 20 min

においても観測されたが、プラズマの安定性の向上とともに O ラジカルの発光は増加し O₂ ラジカルは減少した。燃料および Bed 粒子に含まれる水分や O ラジカルと燃料との反応に由来する OH ラジカルはいずれの測定においても観測された。反応に起因すると考えられる CO および H_α の発光は 5 min において最も大きい発光が観測され、その後減少した。これらの結果は、反応初期にプラズマ流動層場において反応が起っていることを表し、ガスクロマトグラフの測定において 7.5 min にピークとなる CO の発生とも一致する。

[結言]

本研究では、流動層式マイクロ波プラズマ支援燃焼装置を開発し、燃料充填式および連続供給式実験を行った。その結果、本装置の特性に関する知見を獲得し、今後、装置改良や燃焼方式の検討を実施することで、さらなる装置の向上を目指す。

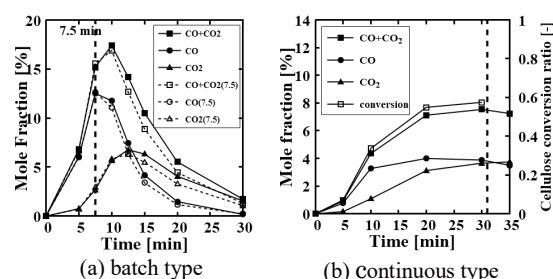


Fig.1 Exhaust gas analysis

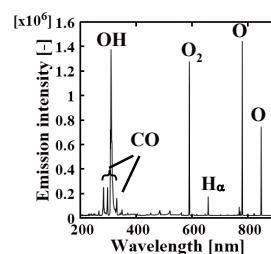


Fig.2. Emission spectrum at 5 min in batch experiment

[参考文献]

1. Yamamoto, T. et al., Energy Fuels, 27, 2283–2289, (2013)
2. Yamamoto, T. et al., Energy Fuels, 30, 3495–3501, (2016)

【助成 35 -28】

IoT デバイス上での高速かつ低消費電力なセンシングデータ処理のための 機械学習にもとづく集積回路設計

研究者 早稲田大学 基幹理工学部 講師(任期付) 川村 一志

〔研究の概要〕

本研究では、IoT デバイスに搭載するセンシング回路の高速化・低消費電力化を目的として、集積回路設計に機械学習を導入し、NN: Neural Network にもとづく回路設計基盤を構築する。本設計手法では、アプリケーションに含まれる複雑な処理を単純な構造を持つ NN に置換し、そのハードウェア実装を通して NN 回路を生成する。NN 回路により表現された処理系は誤差を含む一方で、NN のネットワーク構造及び実装方法の工夫により回路の高速化・低消費電力化が期待される。本設計手法を用いる場合、初めに対象アプリケーションを NN により表現し、続いて NN 識別器をハードウェア実装する。最終的に、本手法を用いて設計した NN 回路を小型の FPGA に実装し、評価する。

〔研究経過および成果〕

NN を用いたアプリケーション表現

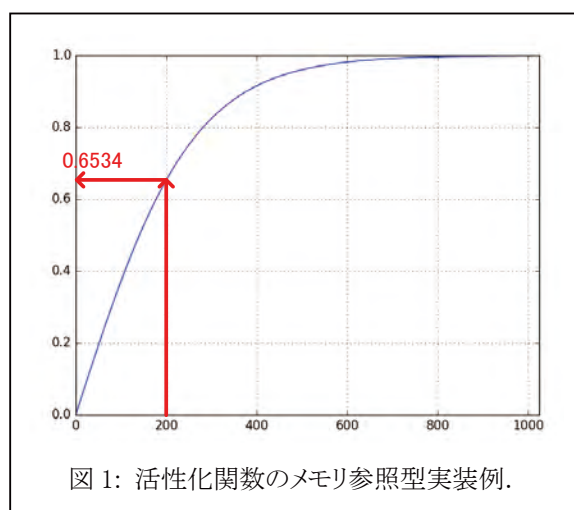
本設計では初めに、センシングデータ処理をおこなうアプリケーションを的確に NN として表現する。そのためには、アプリケーション毎に最適なパラメタを設定する必要があることから、本研究にて適切なパラメタセットを決定するための自動化ツールを開発した。NN において考慮すべきパラメタとして学習パラメタ(誤差関数、学習回数、学習率)とネットワークパラメタ(活性化関数、層数、ユニット数、値のビット幅)があるが、本ツールでは探索時間削減のため、より精度への影響が大きいネットワークパラメタのみを考慮する。本ツールを用い、各パラメタセットに対するネットワークコスト(ユニット数、重みのビット幅)と誤差をプロファイルする。

NN 識別器のハードウェア実装

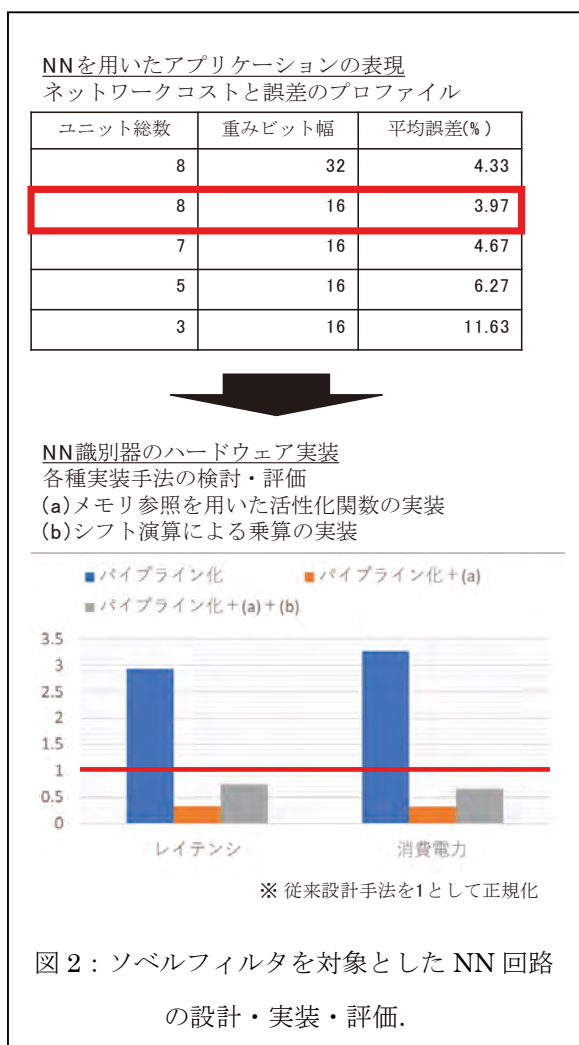
高速かつ低消費電力なデータ処理を実現するためには、NN 識別器の効率的なハードウェア実装が不可

欠である。本研究では、NN 内ユニット処理のパイプライン化に加え、(a)メモリ参照を用いた活性化関数の実装、(b)シフト演算による乗算の実装についての検討を実施した。

(a)に関連して、活性化関数 $f(x) = \tanh(x)$ をメモリ参照型で実装する手順を紹介する。関数が原点对称である点に着目すると、 $x \geq 0$ におけるメモリ参照テーブルが必要となる。テーブル作成の際にはインデック



スが整数である方が扱い易いことから、入力 x は 2^{γ} 倍したうえで小数点以下を切り捨てる。例えば $\gamma = 8$ とした場合、図 1 に従って値を返す参照テーブルをメモリ上に実装する。(b)ではエッジの重みを近似し、NN ユニットに含まれる乗算をシフト演算に置換する。二進数表現に変換したエッジ重みに対し、1 が現れるビットが δ 個以下になるよう近似することで、乗算器を δ 個のシフタに置き換える。



NNにもとづく回路の適用事例

図 2 に本設計手法の適用事例を示す。図 2 は画像処理アプリケーションの一種であるソベルフィルタを対象に NN にもとづく回路を設計し、FPGA に実装した

結果を表す。まず、NN を用いたアプリケーションの表現では、複数のパラメタセットに対してネットワークコストと誤差を自動でプロファイルする。続く NN 識別器のハードウェア実装では、プロファイルによって決定したネットワーク構造を FPGA に実装する。実装に際して各種手法の適用により性能・消費電力に差が生じることが予想されるため、本研究にて評価を実施した。図 2 のグラフから、単に NN にもとづく回路を実装するだけでは高速化・低消費電力化は達成できないものの、活性化関数を工夫して実装することで性能・消費電力ともに改善可能であることを確認した。一方、シフト演算を用いた乗算の近似は性能・消費電力ともに改善される結果となったが、これは FPGA にあらかじめ用意されている乗算ハードウェアが高性能であるためと考えられる。最終的に、従来手法を用いて設計したフィルタ回路と比較して約 4%の誤差のもと 3.04 倍の性能向上かつ 3.07 倍の消費電力削減に成功した。

さらに、本設計手法を用いて設計した NN にもとづくフィルタ回路を、発表論文[1]の自動運転車の画像処理過程に組み込んだ。画像処理による自動運転では白線の検知が必須であり、白線検知アルゴリズムの一部としてソベルフィルタを活用している。

[発表論文]

- [1] K. Hasegawa, K. Takasaki, M. Nishizawa, R. Ishikawa, K. Kawamura, and N. Togawa, “Implementation of a ROS-based autonomous vehicle on an FPGA board,” in Proceedings of 2019 International Conference on Field-Programmable Technology (ICFPT 2019), pp. 457-460, Tianjin, China, Dec. 2019.

【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 曾根正人

〔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る。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ポリアニリン膜上に堆積させて、サイクリックボルタモグラム曲線により構造異性体を含む様々なアルコールの識別ができる見通しを得た。

〔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。本年度は昨年度の検討を踏まえて単原子状金属にもとづいた電気化学センサによる様々なアルコール検出の検討を行った。

2. 電気化学センサ

金属クラスタを白金電極上に堆積させた電気化学センサ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。本研究では金の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。KAuCl₄とHClO₄を交互に流す電気化学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た。フローセルの材質がアクリルの場合割れやすいという問題があったが、材質をポリカーボネートに変更することによりこの問題を解決することができた。

図1では、金属原子クラスタとして金の単原子が形成されているが、作用極に所定の電位プロファイルを複数回繰り返しかえし印加することにより、複数金原子が結合した金属原子クラスタを形成することができる。ここではAu原子の堆積を2回繰り返したクラスタAu₂を使用した。

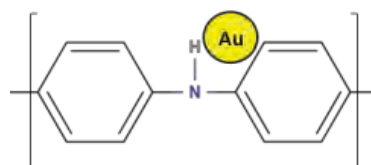


図1. 金原子で修飾したポリアニリン

この金原子クラスタを用いて、様々なアルコールの測定を行った。1-propanol (nPrOH), isopropanol (iPrOH), n-butanol (nBtOH), 2-butanol (2BtOH) を加えたときのサイクリックボルタモグラム (CV 曲線) を図 2 に示す。各アルコールの濃度は 0.5M であり、CV のスキャン速度は 100mV/sec である。同図のように加えたサンプルの違いにより CV 曲線が異なるので、CV 曲線の形状をパターン認識することにより、構造異性体を含む様々なアルコールを識別できる見通しを得た。

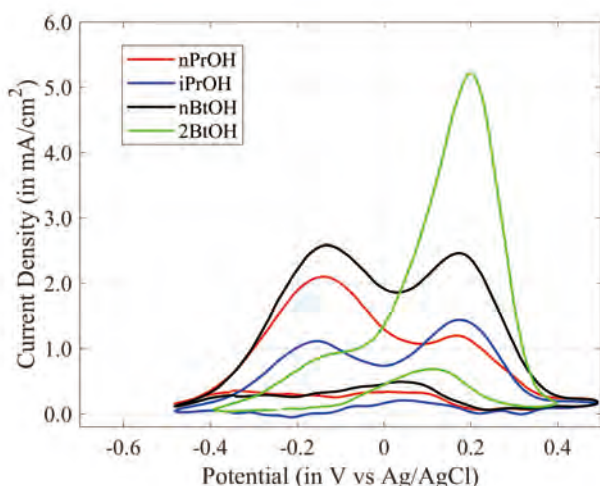


図 2. 様々なアルコール添加後の CV 曲線。[WE: Pt | PANI/Au₂ nanocomposite, RE: Ag/AgCl in 3M NaCl, CE: Pt thin plate]

5. まとめ

現在、金属原子クラスタを用いた電気化学センサを用いて、様々な匂い物質の検出、濃度依存性の検討、金属原子クラスタの原子数の検討、気相センシングの検討等を行っている。さらに CV 曲線をパターン認識する手法についても検討を進めている。また、これまでの研究成果をまとめて国際ジャーナルに投稿

中である。

現状では電解液を含んだ数 cm 程度の測定チャンバが必要であるが、電解液をなくして数 mm 角程度の大きさのセンサを開発するための検討も行っており、小型で多次元の情報が得られる嗅覚センサを今後目指す予定である。

[発表論文]

1. Y.Chien, P.Chakraborty, W.Chiu, T.M.Chang, T.Nakamoto, M.Sone, Sensing Behavior of Polyaniline Supported Gold Atomic Clusters Propanol Sensor, 応用物理学会春季大会、2019.
2. P.Chakraborty, Y.Chien, W.Chiu, T.M.Chang, T.Nakamoto, M.Sone, ATOMIC GOLD DECORATED POLYANILINE SENSOR FOR GASEOUS DETECTION, International Symposium on Olfaction & Electronic Noses 2019, 176-178
3. Parthojit Chakraborty, Yu-An Chien, Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone, Takamichi Nakamoto, Discrimination of alcohols based on cyclic voltammogram patterns of PANI/Pt electrode gas sensor, SICE 2019.
4. P. Chakraborty, Y. A. Chien, W. T. Chiu, T. F. M. Chang, M. Sone, and T. Nakamoto, Fundamental study of electrochemical sensor to detect aroma compounds using structured atomic Au-PANI/Pt composite, IEEJ Annual Meeting 2020, 3-161.

【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 田邊 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。今年度は、多孔性ナノ粒子の細孔内にルテニウム錯体、粒子の表面にリン酸基を導入し、水溶性の向上を図った。また、これまでのナノ粒子より小さいサイズのものを作成し、より水中に分散しやすい構造へと変換した。今回新たに作成したルテニウム錯体含有ナノ粒子を動物に投与したところ、結紮により発生した低酸素環境で強く発光することを確認した。すなわち、酸素濃度を検出する分子プローブとして機能することを明らかにした。

〔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。放射線治療は十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年度にルテニウム錯体をナノ粒子に修飾し、低毒性化に成功したが、2019年度は表面修飾とサイズ最適化を進め、さらなる高機能化を図った。

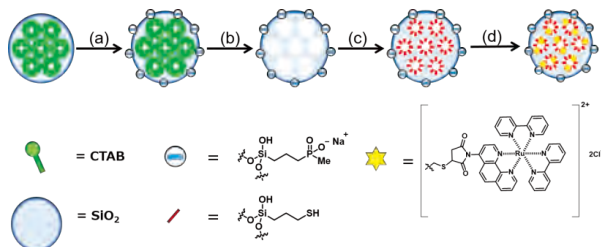
酸素プローブとなる高機能化ナノ粒子の開発

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($^1\text{O}_2$)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。

2018年度に多孔性シリカナノ粒子(Mesoporous silica nanoparticles : MSN)の細孔内部にルテニウム錯体を導入し、同錯体が光照射下で産生する毒性の一重項酸素の活性低減に成功した。しかし、このナノ粒子(MSN-Ru)は、水溶性が低く、動物への投与が困難という課題、また、粒子径が約

400nm と大きいという問題を抱えていた。そこで、今年度は、この水溶性の改善と粒子径の縮小化を試みた。

今回は、ナノ粒子の水溶性の改善を目的として、



Scheme 1. Reagents and conditions. (a) THMP 50 wt% in H₂O, HCl, EtOH, reflux, 18 h. (b) EtOH, 1 M HCl, reflux, 1 h. (c) MPTS, toluene, reflux, 18 h. (d) Ru(bpy)₃ (phen-maleimide), DMSO, rt. 18 h.

表面にリン酸を導入することとし、サイズを 50-100 nm に縮小した粒子を作成することとした。合成経路を Scheme 1 に示した。3-(トリヒドロキシシリル)プロピルメチルホスホナート, THMP 一ナトリウム塩の 50% 水溶液を作用させることで、ミセルに囲まれていない表面のシラノール基をリン酸塩で修飾した。続いて、細孔ミセルを塩酸のエタノール溶液でソックスレー抽出により除去し、得られた細孔内部のシラノール基をさらに (3-メルカプトプロピル)トリメトキシシランと縮合させることで、細孔内にチオール基を修飾した。最後に、この細孔内部のチオール基に、マレイミド基を有するルテニウム錯体を作用させることにより、様々な粒子および粒径のリン酸化 MSN-Ru, (以下 pMSN-Ru) を得た。得られた 2 種のナノ粒子について動的光散乱法によりサイズを計測したところ、100 nm、66 nm と見積もられ、小さい粒径の粒子の合成に成功した (それぞれを pMSN-Ru-100, pMSN-Ru-66 とする)。また、窒素吸着等温線の測定を行い、いずれの粒子においても 3-4 nm 程度のメソ細孔を有しており、表面

積が 1000 m²/g であることを確認した。さらに原子吸光光度計を用いて、ルテニウムの修飾量を定量し、pMSN-Ru-100 の修飾量は 60 μmol/g、pMSN-Ru-66 の修飾量は 3.5 μmol/g と見積もられた。表面電位の計測から、いずれの粒子も表面はアニオン性を帯びており、リン酸基が導入されていることが示唆され、水溶性も向上したことが明らかとなった。

これら粒子の発光特性を調べたところ、いずれの場合も低酸素環境下で強く発光した。酸素応答性の指標となる K_{sv} 値はそれぞれ 4347(pMSN-Ru-100), 4811 (pMSN-Ru-66) M⁻¹ となり、高い酸素濃度応答性の発光を示すことがわかった。

最後に、マウス左足の皮下に pMSN-Ru-100 を投与した後、上部を結紮することで急性の低酸素状態を作り、発光を In vivo imaging system により観察した。その結果、結紮の前後で発光が大きく変わり、結紮後に明らかな発光強度の増大が見られることが明らかとなった。この傾向は pMSN-Ru-66 を投与した際にも見られたことから、本研究で作成したナノ粒子を用いて生体内での酸素濃度変動を可視化できることが示された。

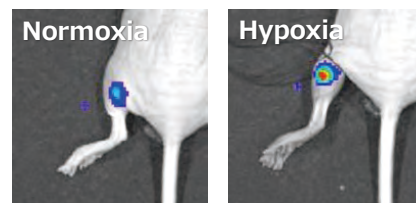


Figure 1. Optical imaging of ischemia-based hypoxia in vivo. Hypoxic status at left leg was constructed by ligation. After the ligation, MSN-Ru-100 (1 mM, 10 μL) were injected intramuscularly into left leg. The emissions were monitored by in vivo imaging system (excitation at 445-490 nm, emission at 575-600 nm).

以下 URL よりカラー版 PDF をダウンロードできます

<https://casiozaidan.org/naiyou/past/>

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2年5月1日 発行
令和3年5月1日 改訂