

遷移金属触媒を用いたアシルシランの新規変換反応の開発

応用化学専攻 分子創成化学コース 機能有機化学領域 鳶巣研究室 稲垣 徹哉

1. 緒言

有機ケイ素化合物は医薬品、高分子 材料、電子材料などで汎用される現代 社会を支える物質群である。単純な有 機ケイ素化合物から複雑な有機ケイ素 化合物を合成する手法として、遷移金 属全による炭素一ケイ素結合の切断 (酸化的付加)を利用する方法が知ら れている(図 1)。一方、有機ケイ素化 合物の1つであるアシルシランの遷移 金属による活性化は、ケイ素の脱離を 伴うクロスカップリング型の反応が主 であり、酸化的付加を伴う活性化はパ ラジウム触媒によるビスシリルケトン を用いるアルキンのジシリル化反応の みであった¹。この反応は先駆的ではあ



るが、ビスシリルケトンに限定的で、カルボニル基(C=O)も失われる。本研究では、ア シルシランの酸化的付加を利用した新しい触媒反応の開発を目指した。

2. パラジウム触媒によるアシルシランを用いるアルケンのシクロプロパン化反応²

所属研究室の先行研究においてニッケルおよびロジウム触媒によるアシルシランの脱カ ルボニル化(脱CO)反応を報告した³。この反応は、アシルシランの炭素一ケイ素結合が 金属に対して酸化的付加した中間体Aを経由して反応が進行している(図2)。そこで、ア ルケン存在下で反応させれば、中間体Aに対して挿入する反応を開発できると考えた。そ の結果、金属触媒としてパラジウムを用い、カルベン配位子であるIPrを添加した条件で、 アルケンとの反応を検討したところ、期待した挿入生成物は得られなかったが、シクロプ ロパンが得られた。このシクロプロパン化反応はアシルシランの炭素一ケイ素結合のパラ ジウムへの酸化的付加と続くケイ素の転位によるシロキシカルベンーパラジウム錯体Bが 生成することで進行したと考えられる。錯体Bはフィッシャーカルベンと呼ばれる錯体で あり、興味深い反応性を示す化学種であるが、これまで触媒的に発生させることが困難で あった。本手法はフィッシャーカルベン錯体の触媒的調製法としても意義深い。



令和4年度

図 2. パラジウム触媒によるアシルシランを用いるアルケンのシクロプロパン化反応

3. パラジウム触媒によるアシルシランの炭素一ケイ素結合のアレンおよびアルキ ンへの挿入反応⁴

上述のシクロプロパン化反応における最適条件下でアルケンの代わりにアレンおよびア ルキンを用いて反応を検討した。その結果、興味深いことにシクロプロパン化反応ではな く、当初期待していた挿入反応が進行した(図3)。これは、挿入した後にそれぞれ安定な 中間体であるπ-アリル錯体 C およびビニル錯体 D を与えるためだと考えられる。



図 3. パラジウム触媒によるアシルシランのアレンおよびアルキンへの挿入反応

4. 参考文献

- 1) Sakurai, H.; Yamane, M.; Iwata, M.; Saito, N.; Narasaka, K. Chem. Lett. 1996, 25, 841.
- 2) Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T; Yamanaka, M.; Tobisu, M. J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 1099.
- Nickel: Nakatani, S.; Ito, Y.; Sakurai, S.; Kodama, T.; Tobisu, M. J. Org. Chem. 2020, 85, 7588.
 Rhodium: Yoshida, T.; Kodama, T.; Tobisu, M. Asian J. Org. Chem. 2022, 11, e202200610.
- 4) Allene: Inagaki, T.; Sakurai, S.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202202387. Alkyne: Inagaki, T.; Ando, T.; Sakurai, S.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. Chem. Sci. 2023, doi: https://doi.org/10.1039/D3SC00181D.

深層学習による画像変換技術を用いた都市街路景観の インスタンスセグメンテーションのための合成データ自動生成法

環境エネルギー工学専攻 環境工学コース

環境設計情報学領域 矢吹研究室 菊池 拓哉

1. はじめに

建物を取り壊した後の将来景観を可視化したり、大量のストリートビュー画像から建物 などの都市景観を分析したりするために、深層学習を用いた方法が提案されている^[1,2]。 しかし、建物を1棟ずつ抽出できるデータセットが公開されていないため、高度なシミュ レーションや分析が極めて困難であった。また、深層学習を用いて、画像中に含まれる物 体を検出するためには、学習用画像と画像中に含まれる物体の種類と位置を示すデータ(ア ノテーションデータ)のペアを事前に用意しなければならない。高い精度で検出するため には大規模なデータセット、つまり、大量のデータペアが必要である。しかし、手作業で 大規模データセットを作成するためには大量のコスト(時間、労力)がかかる。そのため、 データセットの自動生成方法は様々な分野で研究されている。都市景観分野でも提案され ているが、これまでの方法では実在する都市の詳細なテクスチャを含む3次元都市モデル やストリートビュー画像が必要だった^[3,4]。

そこで、実在しない3次元都市モデルを自動生成するプロシージュラルモデリングと画 像変換(Image-to-Image、I2I)技術を用いて、建物を対象とするインスタンスセグメンテー ション**1用合成データ**2セットを自動的に生成する方法の開発を本研究の目的とした。

2. 提案方法

提案方法は4つのステップで構成される(図1)。Step 1では3次元都市モデルをプロ シージュラルモデリングにより自動生成する。なお、生成する都市モデルには窓や外壁な どの詳細なテクスチャは不要である。Step 2では生成した3次元都市モデルからアノテー ションデータの生成とセグメンテーション画像(種類ごとに領域を塗り分けた画像)を生 成する。この際、データペアを作成する地点はランダムに選択される。そして、Step 3で I2I 技術を用いてセグメンテーション画像からフォトリアルなストリートビュー画像を生 成する。そして、Step 4でアノテーションデータとストリートビュー画像を関連付けて、 データセットとする。提案方法は、3次元都市モデルの生成をランダムにし、さらに、デ ータペアの作成地点を3次元都市モデル内からランダムに選択している。これにより、生 成されるデータセットの種類を大幅に増加させることが可能である。

3. 検証実験・結果

提案方法の有用性を示すために、検証実験ではデータセット生成にかかる時間とストリ ートビュー画像の生成精度を確認した。また、生成したデータセットで学習したインスタ ンスセグメンテーションモデルが現実の建物を検出することができるか確認した。



図1 非実在都市の3次元モデルを用いた合成データセット自動生成方法の概要 検証実験の結果、現実都市の街並みの特徴を捉えたストリートビュー画像を1ペアあた り約4.45秒で生成できることを確認した。また、生成したデータセットを用いて学習した モデルで現実の建物を検出できるかを確認した結果、建物同士の間隔が空いている、もし くは、隣り合う建物のファサードが大きく異なる場合に正しく検出できることが確認され た(図2)。



図2 生成したデータセットを用いて学習したモデルによる検出結果(一部)

4. まとめ

本研究では、建物を対象としたインスタンスセグメンテーション用合成データセットを 自動的に生成する方法を開発し、有用性を評価した。本研究で得られた結果は、少ないコ ストでデータセットを作成可能である。今後、I2I 技術によるストリートビュー画像の生 成精度を改善するなどして、合成データセットで学習した深層学習モデルの検出精度を向 上させることが必要である。

- ※1 インスタンスセグメンテーション:物体を個別に検出し、種類を判別する深層学習モデル
- ※2 合成データ:コンピュータシミュレーションや現実に基づくアルゴリズムを用いて、もしくはゼロ から人工的に生成されたデータ
- Kido, D., Fukuda, T., & Yabuki, N. (2021). Assessing future landscapes using enhanced mixed reality with semantic segmentation by deep learning. Advanced Engineering Informatics, 48, 101281. https://doi.org/10.1016/j.aei.2021.101281
- [2] Wang, M., He, Y., Meng, H., Zhang, Y., Zhu, B., Mango, J., & Li, X. (2022). Assessing Street Space Quality Using Street View Imagery and Function-Driven Method: The Case of Xiamen, China. ISPRS International Journal of Geo-Information, 11(5), 282. https://doi.org/10.3390/ijgi11050282
- [3] Abu Alhaija, H., Mustikovela, S. K., Mescheder, L., Geiger, A., & Rother, C. (2018). Augmented Reality Meets Computer Vision: Efficient Data Generation for Urban Driving Scenes. International Journal of Computer Vision, 126(9), 961-972. https://doi.org/10.1007/s11263-018-1070-x
- [4] Zhang, J., Fukuda, T., & Yabuki, N. (2022). Automatic generation of synthetic datasets from a city digital twin for use in the instance segmentation of building facades. Journal of Computational Design and Engineering, 9(5), 1737-1755. https://doi.org/10.1093/jcde/qwac086

噴霧真空凍結乾燥技術を用いた赤血球の凍結乾燥法の検討

ビジネスエンジニアリング専攻 産学官共創コース

アルバック未来技術協働研究所/中川・清野研究室 此尾 友花

1. はじめに

本研究は、阪大内にあるアルバック未来技術協働研究所にてインターンシップ・オン・キ ャンパス(IoC)を通じて行っております。IoC では大学に居ながら企業の研究者の方々と同 じ居室で研究活動に取り組め、社会実装を意識した先進的な研究開発に携わらせていただ いております。さらに本研究を遂行するに当たり、共同研究先である医学系研究科 産科学 婦人科学教室の先生方より多くの御協力と御助言を賜りました。本研究の背景となるのは、 産科危機的<u>出血と呼ばれるお産の際に大量に出血し命を落としてしまう</u>問題です。本邦に おいて、妊産婦死亡は10万人あたり3.3~3.4人程度と減少してきたものの(1)、大出血は依 然として大きな課題の一つです。このような産科危機的出血は日本の出産の過半数を担う 小規模施設において、リスクの低い妊産婦でも突発的に発生しうるとされています。しか し、輸血用赤血球製剤は発注すると使用期限が近づいても返却できず、使用しなければコ ストを回収できないことから、多くの小規模施設では輸血用製剤を常備していません。

2. 赤血球製剤の長期・常温保存を目指して

そこで、我々は長期間の備蓄を実現でき、さら に水に戻すだけで即座の輸血開始が可能な凍結 乾燥赤血球を研究・開発しております(図1)。

凍結乾燥(フリーズドライ)は、試料を凍結さ せ、その後、真空中で水分を昇華させて乾燥しま す。赤血球製剤を凍結乾燥粉末化する目的は、液 体中で起きうる化学反応を抑制し、保存安定性 を向上させるためです。赤血球の凍結乾燥を成 功させるためには、まず凍結工程で生じる損傷 を最小限に抑えることが重要です。凍結中の細 胞内外への氷晶の形成により引き起こされる機 械的損傷および細胞内外の溶液濃度の違いによ り引き起こされる化学的損傷は、細胞に大きな ダメージを与えるためです⁽²⁾。



赤血球溶液

図1:赤血球粉末製剤化について

- (左) 赤血球を含む緩衝溶液
- (右)実際の凍結乾燥赤血球
- (1) T. ADACHI, "産科領域の血栓・出血への対応, 臨床的な側面から", 日本血栓止血学会誌, Vol.32, No.5 (2021) 582-93

(2) P. Mazur, "Freezing of Living Cells: Mechanisms and Implications.", The American journal of physiology, Vol. 247, No.3 Pt 1 (1984) C125-42



3. 微噴凍結乾燥技術(マイクロパウダードライ: µPD)



図2:µPDの略式図と粉体 SEM 画像

本研究では<u>超高速冷却速度</u>を持つ、微 噴凍結乾燥技術(マイクロパウダードラ イ:µPD)を用いて、赤血球の凍結乾燥化 を行っています。µPDでは(図 2)、初めに 真空中に溶液を噴射します。初めは液柱 の状態ですが、表面張力によって徐々に 溶液が分散し、水粒子を形成します。次 に真空中で水粒子の水分が蒸発し、蒸発 潜熱が奪われ、液滴温度が低下すること により自己凍結して氷粒子を形成します。 そして最後に、氷粒子は装置内の加熱冷 却棚に堆積し、加熱され、水分は昇華し ます。

μPD の冷却速度を用いれば氷晶形成による 細胞損傷を抑制できると考えます。凍結工程 において、μPD 法は従来用いられることの多い緩慢凍結法よりも赤血球の形状・溶血度と もに維持できたことが分かっています。さらに、μPD 乾燥粉体は多孔質な形状であり 溶解 性に優れているため、輸血の際の緊急使用時に迅速な対応が可能です(図 3)。

現在、μPD 噴霧凍結乾燥後の赤血球の生存率は 20% ほどとなっています。実際の臨床現場に用いるために は、今後もさらに凍結乾燥時の溶血を抑制する 必要が ありますが、μPD 凍結乾燥法は赤血球凍結乾燥法の有 効手法の一つだと考えています。博士課程での取り組 みとして、修士課程研究では十分に考慮できなかった 凍結乾燥保護物質や乾燥・再水和条件の最適化に取り 組みます。



図 3:(左) µPD 凍結乾燥赤血球粉体 (右) 再水和後の赤血球溶液

4. さいごに

この微噴凍結乾燥技術を確立することで保管や移送に優れた赤血球製剤を作製できま す。さらに、医療施設の整備されていない貧困地域、また国内では分娩の約半数を占める 小規模医療機関などの<u>緊急輸血へのアクセスが悪い状況下で発生した出血への対応</u>が期待 されます。

改めまして、この度本稿を執筆させていただく機会をくださり誠にありがとうございま す。研究を進めるに当たり、研究者としての基本姿勢から多くのことをご教授頂きました、 アルバック未来技術協働研究所の村上裕彦招聘教授をはじめ、西橋勉招聘研究員、川合健 太郎招聘研究員、上松天招聘研究員に心から御礼申し上げます。また、医学系研究科 産科 学婦人科学教室の研究チームの先生方にも深く感謝申し上げます。さらに日頃より多くの ご支援を賜りましたビジネスエンジニアリング専攻の中川貴教授、清野智史准教授、倉敷 哲生教授に厚く感謝申し上げます。



解剖学的ロボットモデルによるウマ体内の動力学的機序の探究

機械工学専攻 機械工学コース

機械動力学領域 石川·南研究室 小林 有恒

1. 緒言

ウマは、優れた踏破能力、持久力、そして移動速度を備えており、古来より人々の生活 において物資の運搬や移動手段として重宝されてきた。このようなウマの優れた運動メカ ニズムを解明することは、生物学の発展に貢献するだけでなく、工学的にも非常に価値が ある。これまで生物学の分野では、筋・腱構造の役割がウマのロコモーションにおいて重 要であると示唆されてきた。しかし、運動中における生物の内部構造を観察できないとい う現状の計測技術の制約により、そのメカニズムは未だ解明されていない。

そこで本研究では、解剖学的ロボットモデルによる構成論的アプローチ(図 1)をとる ことで、これらの制約を打破し、ウマ体内の動力学的機序の解明をめざす。そのために、 歩行中におけるウマ体内の筋・腱に蓄積される弾性エネルギを本ロボットモデルのバネの 変位から光学的に推定する方法を提案し計測実験を行う。



図1:構成論的アプローチにより「作ることによるウマの優れた走行能力の理解」を目指す。

2. ウマの肢が持つ連動性を再現した解剖学的ロボット

本研究では、5 つのリンク系,6 つの筋・腱で構成されるロボット後肢モデルを開発し、 自然死したウマ脚部で観察された関節間の連動性を再現した。歩行実験では1 つの関節を 動かすと、他の関節も同期するという連動性のみから股関節を周期的に振ることだけにも 関わらず支持脚と遊脚が切り替わるウマと類似した脚軌道を生成した。

3. 腱に備わる非線形特性

本ロボット後肢は、剛性の異なる 2 つのバネを直 列に連結することにより、生体の腱に見られる非線 形特性[1]を再現している。腱モジュールの動きを 図 2 を交えて説明する。まず、モジュールに力がか かり wire が引かれると、2 つのバネ(Spring1 and Spring2) がともに縮むため、腱モジュール全体の



バネ定数は小さくなる(A → B)。さらに wire が引かれ、許容たわみ量の小さいバネ (Spring2) が先に縮みきると、もう片方のバネ(Spring1) のみが縮むようになり(B →C)、 腱モジュール全体のバネ定数は大きくなる。

本研究では、本モジュールの slider と nut 部にマーカを配置し、それらの距離を求める ことでバネの変位を光学的に測定する手法を提案した。そして、予備実験によりあらかじ め変位と弾性エネルギの関係を求めておき弾性エネルギを推定した。

4. 筋・腱に蓄積される弾性エネルギの可視化

提案手法を用いた計測実験では、動的歩行時における解剖学的ロボットモデルの各筋・ 腱に蓄積される弾性エネルギの時間変化の可視化に成功した(図3)。横軸のStride time は歩行1周期を100%にしたときの時間経過、縦軸は各筋・腱に蓄積される弾性エネルギ である。まず、支持脚前期(i)では骨間筋が他の腱に比べ弾性エネルギを多く蓄積してい ることから、接地時の衝撃を吸収するサスペンションの働きを持つことが明らかになった。 つぎに、支持脚中期(ii)から支持脚後期(iii)にかけ、体重支持を行いながらエネルギを回 収し、支持脚後期(iii)で推進力を得る。さいごに、遊脚期(iv)では、深趾屈筋が働き各関 節を屈曲させることで、遊脚期における脚軌道生成に寄与することが示された。ウマの歩 行において、支持脚前期から中期にかけて腱に弾性エネルギが蓄積され、中期から後期に かけて腱の弾性エネルギが運動エネルギに変換されることが優れた走行能力の要因となる。



図 3:歩行1周期における各筋・腱の弾性エネルギ時間変化

5. 結言

本研究の成果である各筋・腱に蓄積される弾性エネルギの可視化によって、これまで行 えなかったウマの動的歩行時における計測が行えるようになり、さらなるウマの運動メカ ニズムの理解への一歩となる。また、本研究で開発した解剖学的ロボット自体を応用する ことにより生物学、工学、獣医学の3つの分野で大きく貢献することができる。

6. 参考文献

[1] COLLEEN M Pollock and ROBERT E Shadwick。Relationship between body mass and biomechanical properties of limb tendons in adult mammals。American Journal of Physiology-Regulatory、Integra-tiveand Comparative Physiology、Vol。 266、No。 3、 pp。 R1016-R1021、 1994。



飽和を持つ船体操縦運動の指数安定化制御

地球総合工学専攻 船舶海洋工学コース

船舶知能化領域 巣山 凜

1. 概要

船舶は貨物や旅客の大量輸送を扱う輸送手段の一つであり、その船舶の安全航行のた めの技術は重要な研究課題である.本研究では、船舶の針路を制御するオートパイロッ トの設計において、操舵の制約を陽に考慮し、船首方位角の追従誤差をゼロへ収束させ る問題を扱った.舵などの船舶のアクチュエータには、機械的構造に起因する制約が必 ず存在し、これらを陽に考慮した制御設計は、重要な課題である.本研究では、操舵に おいて、舵角と操舵レートの双方に制約の存在するモデルを対象とした.制御理論の分 野では、入力の制約の存在により、制御則が劣化する可能性のあることが古くから指摘 されている.これは、系への入力が制御器により指定された値をとれず、飽和してしま う場合があるためである.入力に上記のような制約が課されたシステムの制御手法が研 究されてきており、入力の大きさの制約のみを課す場合や、線形システムを対象とした 場合では、有効な制御手法が提案されている.しかしこれまでに非線形システムを対象 とし、入力の大きさとレートの双方に制約が存在するシステムに対し、指数安定性を得 る制御則の設計は、いまだ未解決の問題である.

本研究は船舶の船舶操縦運動の非線形応答モデルを対象とし, 舵角の大きさと操舵レ ートに制約が存在する場合であっても, 一定の条件を満たす目標船首方位角の信号に対 して, 追従誤差を原点で指数安定とするオートパイロットを設計することを試みた.ま ず, アクチュエータ状態を, 出力が有界な tanh 関数を用いて表現することで, 制約条 件満足を保証した.次に, この表現に従い, 制御対象が状態や入力に制約を持たないカ スケード系を導出した.そして, 入力制約の範囲内で追従可能な目標船首方位角の時系 列を対象とし, バックステッピング法を適用して, 追従誤差を原点で指数安定化する制 御則を設計した.また数値シミュレーションを行い, 提案手法の有効性を確認した.

2. 手法

まず、操舵の制約は舵角と操舵レートに対し

$|s(t)| \leq \bar{s} \ \forall t$

と定式化した.ここで*s*(*t*)は舵角または操舵レートを表し,*s*はその限界である.この制約に対し,状態*s*(*t*)を,出力が有界な tanh 関数を用いて,



$s(t) = \bar{s} \tanh(k_s \tilde{s}(t))$

 $(k_s > 0, \tilde{s}(t)$ は補助変数)と表現する. すると、上記の不等式条件は満足されることが保証される.

上記表現に従い,状態量の時間微分を計算することで,補助的に導入された変数状態 方程式を含んだカスケードシステムが得られた.さらにこのシステムに対しては,段階 を踏んで安定化する手法であるバックステッピング法によって,望ましい制御則が設計 可能であることが確認された.

3. 数值実験

導出されたカスタードシステムに対し、バックステッピング法を適用して設計した オートパイロットを用いて目標船首方位角の追従制御をした際の時系列の例を図 1 に示す.ただし図1には、船首方位角 ψ とその目標信号 ψ ^d、舵角 δ 、操舵レート $\dot{\delta}$ の時 系列のみを示しており、補助変数の時系列は省略した.青色実線、黄色点線、赤色点 線はそれぞれ、カスタードシステムに従う状態量、目標船首方位角 ψ ^d、操舵の制約 の閾値を表す.図1の ψ ^dは、従来の手法で追従を試みると、操舵の制約によって追 従が困難となる場合のある目標信号である.図1より、提案制御則によって、操舵 の制約を満足しながら、目標信号を追従することが確認できる.

4. まとめ

本研究では,操舵の制約(舵角と操舵レート)を考慮した船舶のオートパイロット設計問題を扱った.提案手法では,まず出力の有界な tanh 関数によって制約の満足を保証し,その上で,バックステッピングによって安定化が可能なシステムを導出した.



図 1 設計したオートパイロットによる制御の時系列

超高エネルギー密度状態下におけるナノワイヤーアレイ内 でのエネルギー輸送に関する研究

環境エネルギー工学専攻 エネルギー量子工学コース

レーザーエネルギー工学領域 重森研究室 田中 大裕

1. はじめに

令和4年度

大阪大学工業会賞

1990 年代の Chirped Pulse Amplification 法の発明による超高強度レーザーの出現によっ て、圧力にして1GBarを超える超高温・超高密度状態である超高エネルギー密度状態(Ultra High Energy Density States, UHEDs)の生成が実験室レベルで可能となった。UHEDs はレー ザー核融合の炉心プラズマや恒星の中心等に存在していることから、その特性の理解はこ れらの研究分野にとって非常に重要である。一方、超高強度レーザーの照射によって生成 可能な UHEDs の領域は、レーザーが照射される試料(ターゲット)のごく表層領域のみ であり(図1(a))、その生成効率の低さから本格的な応用や展開には至っていないのが現状 である。この問題を解決するために、直径数 100 nm のごく細いワイヤーが基板面に整列し たナノワイヤーアレイ(図1(b),(c)、以下NWアレイ)を照射試料として活用する手法が 2013年に提案された[1]。NWアレイは直径が数 100 nm、長さが数 µm ほどのごく小さなワ イヤーが基板上に垂直に整列した構造体である。この表面構造をもつ試料にレーザーを照 射することにより、ワイヤー間にレーザー光が進入し、従来よりも高効率・大体積で超高 エネルギー密度状態が生成できることが指摘されている。しかし、NW アレイにおけるエ ネルギー吸収・輸送メカニズムはいまだ不明な点が多かった。このような中で、我々の先 行研究により NW アレイ内では、表面電流の抑制と強磁場構造の形成を通じて NW アレイ 内で局所的な加熱が生じている可能性が指摘された[2]。本研究では同メカニズムを解明す るために、①超高エネルギー密度状態生成用高品質 NW アレイの開発、②X 線自由電子レ ーザー施設 SACLA における超高速時間分解計測を通じた時間発展データの取得を行った。



図1 (a)平板における超高エネルギー密度状態生成の様子。(b)ナノワイヤーアレイにおける超高エネルギー密度状態生成の様子。(c) ナノワイヤーアレイの走査型電子顕微鏡像例。

2. 陽極酸化アルミニウムを活用したナノワイヤーアレイ作成

本研究では無数のナノホールを持つ自己組織化ナノ構造体、陽極酸化アルミニウム (AAO)を用いてナノワイヤーアレイを開発してきた。図2にナノワイヤーアレイ作成工 程の概要を示す。AAOは電解液下で高純度アルミニウムへ電圧を印加することにより形成 される。この AAOに対して電気めっきで基盤を形成、ナノホール内を金属で充填する。そ してこの AAO を化学エッチングによって除去することにより NW アレイを作成した。この方式では、NW アレイのジオメトリ(ナノワイヤーの直径及び間隔)は AAO の作成条件 (電圧・試薬)で決定されることから、筆者はこれらの条件を様々に変えることにより多様な NW アレイの作成を可能とすることに成功した。



3. X線自由電子レーザー施設 SACLA における超高速時間分解計測

レーザー照射実験は X 線自由電子レーザー(XFEL)施設 SACLA において、超高強度レ ーザーと X 線自由電子レーザーとを用いて行われた(図 3(a))。ターゲットには、NW アレ イと参照用に金属平板を使用した。実験ではまず、超高強度レーザーをターゲットへ照射 した。その後に時間差を置いて XFEL が照射され、K 吸収端のシフト(図 3(b))に由来す る X 線の透過度変化の空間的な広がりを 2 次元 X 線シャドウグラフから評価した_[3]。

時間分解計測ではどの時間帯・レーザー強度においても常に NW アレイの方が平板より も透過度の変化領域(=レーザーにより加熱された領域)が小さいという結果が得られた。 これは我々の先行研究が示唆する NW アレイにおける局所的な加熱を裏付ける結果である。



イルキーを設定することで、超高強度レーリーにようて加熱されたアンライヤーアレイに主じるA線透過度の変化を載測できる この観測を通して、温度や密度の変化を様々な時間差でとらえることによりUHEDs形成の超高速ダイナミクスを得る。

4. 結論

NWアレイ内におけるエネルギー吸収・輸送機構に対して、表面電流の抑制と強磁場 構造の形成による局所的な加熱が寄与している可能性が指摘されていた。そこで、同機 構の解明のために①高品質 NW アレイの開発、②X線自由電子レーザー施設 SACLA に おける超高速時間分解計測を実施した。①項については、AAO のパラメータ(ホール 径・配置)を合成条件の調節を通して、多様な NW アレイの作成に成功した。また②項 では NW アレイ上に形成されたプラズマの時間分解計測に成功し、各時刻における NW アレイにおける局所的な加熱を捉えることができた。今後は、NW アレイのジオメトリ を様々に変化させてレーザー照射実験を行い、ジオメトリの差異に由来する NW アレ イにおけるレーザーエネルギー吸収の影響を評価する。

(1) M.Purvis, et al., Nat. Phot (2013) (2) D.Tanaka, et al., under review (2023) (3) H.Sawada, et al., Bull. Am. Phys. Soc (2022)

炭化ケイ素 MOS 界面の欠陥制御と量子デバイスへの展開

物理学系専攻 精密工学コース

先進デバイス工学領域 渡部研究室 中沼 貴澄

1. SiC MOS デバイスの信頼性劣化機構に関する研究

持続可能な開発目標(SDGs)の実現には、電力変換を担うパワーデバイスの高性能化が重要で ある。従来はケイ素(Si)パワーデバイスが用いられてきたが、更なる高性能化に向け、炭化ケイ素 (SiC)の利用が期待されている。SiC は広いバンドギャップを有する半導体(WBG 半導体)であり、 絶縁破壊電界も高いため、理論上デバイスの通電損失を大幅に削減できる。また、窒化ガリウム (GaN)などの他のWBG半導体と異なり、熱酸化で絶縁膜である二酸化ケイ素(SiO₂)を形成できる ため、金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)の作製に適する。しかし、熱酸化で形 成した MOS 構造界面には高密度の欠陥が存在し[1]、一酸化窒素(NO)熱処理による欠陥失活

化が業界標準となっている[2]。一方で、実デバイスでは、セルピッチ縮小のためにトレンチゲート構造を有する縦型 MOSFET が有用である。この場合、MOSFET のチャネルは、(11-20)面(a 面)や(1-100)面(m 面)などの非基底面に形成される(図 1)。幸い、NO 窒化処理を施した非基底面 SiC MOSFET は、基底面である(0001)面(Si 面)上のデバイスと比較して遥かに高い移動度を示す[3]。しかし、非基底面 SiC MOS デバイスの信頼性に関する知見は少ない。そこで、本研究では物理分析及び電気的評価を駆使し、非基底面 MOS デバイスの信頼性評価を行った。



図 1 4H-SiC の結晶面

まず、X線光電子分光法(XPS)によって、非基底面 SiO₂/SiC 構造のNO 窒化過程を観察した。 窒化過程の観察では深さ方向の元素プロファイル評価が肝となるが、一般的な二次イオン質量分 析(SIMS)では深さ方向分解能が nm オーダしかない。そこで、本研究では、フッ酸エッチングにより 傾斜状の SiO₂/SiC 構造を形成し、走査 XPS 測定を行うことで、サブ nm オーダでの詳細な窒素プ ロファイル評価を行った。本評価の結果、窒化の初期段階では窒素は界面 SiC 側に優先的に導入 され、その後 SiO₂ 側にも導入されることが分かった。さらに、非基底面への窒素導入は Si 面の場合 と比較して約 2.3 倍であることが明らかとなった[4]。一方で、非基底面 MOS デバイスの特性改善に

は十分な窒化が必要である。そこで、高密度窒素の影響を調べるため、非基底面窒化デバイスの信頼性を評価した。まず、図 2(a)に Si 面および非基底面上に作製した MOS デバイスの酸化 膜絶縁性を示す。Si 面試料と比較して、非基底 面 試 料 では、より低 電 界 側 から Fowler-Nordheim トンネル(F-N)機構に起因するリーク 電流が流れた。この原因として、SiO₂/SiC 構造の 伝導帯オフセット(ΔE_c)の低下が考えられる。そ



図 2 NO 処理を施した Si、a および m 面 MOS キャ パシタの(a)リーク電流密度の酸化膜電界依存性、 および(b)フラットバンド電圧のストレス時間依存性

こで、大型放射光施設 Spring-8 BL23SU の表面化学実験ステーション(SUREAC 2000) [5]に て SiO₂/SiC 構造の XPS 測定を実施し、伝導帯オフセットを実験的に評価した。結果として窒化を 施した非基底面 SiO₂/SiC 構造の $\Delta E_{\rm C}$ は Si 面と比較して 0.3–0.4 eV 程度低いことが判明した。ま た、長時間のゲートストレス電圧印可に伴うフラットバンド電圧($V_{\rm FB}$)変動を評価したところ、図 2(b)に 示す結果の通り、非基底面試料では Si 面に比べて $V_{\rm FB}$ が大きく変動した。以上から、非基底面 MOS デバイスへの NO 処理は、高移動度を達成する一方で、酸化膜絶縁性の劣化や閾値電圧変 動を招くことを明らかにした[6,7]。

2. SiO₂/SiC 界面欠陥の量子応用に関する研究

ここまでは SiO₂/SiC 界面欠陥の負の側面を紹介してきたが、逆に欠陥を積極的に活用すること で、量子デバイス応用につながる可能性がある。特に量子情報通信や量子センシング等は、エレクト ロニクスに代わる次世代の革新的技術として注目を集めている。量子デバイスの室温・大気圧動作 に向け、光子を量子ビットとして扱う方式が注目を集めており、単一光子源(SPS)としては固体中の 点欠陥が有望である[8]。近年、MOS デバイス応用で重要な SiO₂/SiC 界面において、室温でも極 めて高輝度な SPS が発見された[9]。しかし、発光中心の密度や光学特性の制御に課題がある。そ こで本研究では、酸化および熱処理プロセスにより、界面 SPS の密度・光学特性の制御を試みた。

図 3(a)に、1200°C 熱酸化で形成した SiO₂/SiC 構造の典型的な共焦点フォトルミネッセンス(PL) マッピング像を示す。暗いバックグラウンド中に多数の発光中心が確認できる。しかし、観測された発 光中心のいくつかに対して Hanbury-Brown Twiss(HBT)測定を実施したところ、必ずしも SPS と断 定できないことが分かった。これは欠陥同士の発光の干渉が原因であると考え、発光中心密度低減 が必要だと考えた。そこで、界面欠陥の低減に有効と知られる CO₂ 熱処理プロセス[10]の適用を検 討した。図 3(b)に、PL マッピング像を二値化画像処理することで、発光中心の面密度を算出した結

果を示す。熱酸化温度の上昇に伴い 発光中心密度は低減するが、CO2熱 処理プロセスでは更なる低減が見ら れた。さらにCO2熱処理試料では、11 個の発光中心に対して HBT 測定を 実施したところ、全てがSPSであった。 このように CO2熱処理プロセスにより、





図 3 (a)1200°C 熱酸化試料の共焦点 PL マッピング像。 (b)1200°C、1600°C 熱酸化、および1200°C CO2 熱処理試料の 発光中心密度。

謝辞

本稿1章の内容は大阪大学の渡部平司教授、小林拓真助教、細井卓治助教(現・関西学院大学准教授)、志村考功准教授、鈴木亜沙人氏、岩片悠氏、渡部ありさ氏、産業技術総合研究所の岡本光央博士、染谷満博士、日本原子力研究開発機構の吉越章隆博士との共同研究による成果です。また、2章の内容は大阪大学の小林拓真助教、渡部平司教授、志村考功准教授、豊田中央研究所の朽木克博博士、田原康佐博士、木村大至博士との共同研究による成果です。関係各位に深く感謝申し上げます。 参考文献

- [1] T. Kimoto and H. Watanabe, Appl. Phys. Express 13, 120101 (2020).
- [2] G. Y. Chung et al., IEEE Elec. Dev. Lett. 22, 176 (2001).
- [3] S. Nakazawa et al., IEEE Trans. Elec. Dev. 62, 309 (2015).
- [4] T. Nakanuma *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, SC1065 (2022).
- [5] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Appl. Surf. Sci. 169, 738 (2001).
- [6] T. Nakanuma et al., Appl. Phys. Express 15, 041002 (2022).
- [7] T. Nakanuma et al., Proc. IEEE IRPS 3B.2-1 (2022).
- [8] M. Atature et al., Nat. Rev. Mater. 3, 208 (2018).
- [9] A. Lohrmann et al., Nat. Commun. 6, 7783 (2015).
- [10] T. Hosoi et al., Appl. Phys. Express 14, 101001 (2021).
- [11] T. Nakanuma et al., ICSCRM 2022, We-2-A.4 (2022).



金属 3D プリンティングによる 生体用ハイエントロピー合金の高機能性発現

マテリアル生産科学専攻 マテリアル科学コース

生体材料学領域 中野研究室 西川 侑希

1. 緒言

生体用金属材料には、日々の運動や自重に耐えうる高い強度と骨組織に類似した低いヤング率という相反する力学特性の両立が求められる。本研究ではその要求を満足する生体用ハイエントロピー合金(Bio-High entropy alloy: BioHEA)の創製を試みた。当該合金は生体為害性の小さい元素種のみ



Fig.1 (左)既存合金、(右)BioHEA。

で構成された超多成分系合金であり、大きな格子ひずみに起因した固溶強化による高強度 化が期待される (Fig. 1)。しかし、鋳造等の通常の方法で作製された BioHEA においては、 超多成分系ゆえの元素偏析の発生が BioHEA の格子ひずみを緩和し、真の高強度化を達成 できていない。そのため偏析抑制を狙い、最大 107 K/s にも到達するレーザ粉末床溶融結 合(Laser Beam-Powder Bed Fusion: L-PBF)法に着目した。本手法は金属 3D プリンティン グの一種であり、患者の骨格形状に適合した形状カスタマイズと結晶配向制御による材質 制御が期待できる。とりわけ、大きな冷却速度に基づく超急冷は、元素偏析のスケールを 数十ミクロンからサブミクロンスケールへと低減することに成功している[1]。しかし、偏 析により形成された高融点相が凝固中に不均質核生成サイトとなり、溶融池底部で等軸微 細粒が発生することで溶融池を跨ぐエピタキシャル成長は阻害される。したがって、材質 制御とりわけ低ヤング率化に必須の単結晶様組織形成は成し得ていない。そこで本研究で は、① 液相線-固相線温度差 ΔTの低減と② 平衡分配係数を1に近づけることによりさら なる偏析抑制を図るとともに、③ 平均価電子密度 e/a を 4 に近づけることで、ヤング率の 結晶方位依存性を発現させ、<001>にて低ヤング率化することを狙った 6 元系非等量 TiZrHfNbTaMo BioHEA を設計した^[2]。さらに、L-PBFの超急冷による偏析抑制(強制固溶 体化)に基づく高強度化と結晶方位制御に基づく低ヤング率化の同時発現を目指した。

2. 超急冷による BioHEA の偏析抑制と単結晶様組織形成

FE-SEMにより取得した鋳造材および L-PBF 材の反射電子像と FE-SEM 搭載の EDS にて 解析した元素マッピングを Fig. 2 に示す。鋳造材では濃度分布に差異が認められ、数十ミ クロンスケールの濃度偏析が生じている。一方で L-PBF 材では濃度偏析はほとんどなく、 均一な組成分布を示した。偏析抑制はエピタキシャル成長を助長し、v=1000 mm/s の最適 条件にて単結晶様組織の形成に成功した (Fig. 3)。走査速度上昇とともに凝固速度が増加 することで組成的過冷傾向が増大し、組織は配向性がランダム化した多結晶へと変化した。





Fig.2 反射電子像と EDS マッピング。

ング。 Fig.3 (左)IPF マップと {001} 極点図、(右)造形方向への<001>配向度

3. BioHEA の高強度化と低ヤング率化の同時発現

顕著な濃度偏析を生じた鋳造材(Fig.2)と比較して、L-PBF 材では降伏応力が 1.4 倍にも上昇した。これは、より均一な固 溶体の形成に基づく、HEA本来の固溶強化が発現したためであ る。(Fig.4(上))。さらにヤング率を解析すると、ヤング率は低 い平均価電子密度(e/a = 4.17)に基づき、<001>配向度の上昇 に依存して低下、90 GPaを下回る低ヤング率値を示した(Fig. 4(下))。以上より、偏析抑制に起因する高強度化と結晶配向制御 に基づく低ヤング率化という相反する両機能を全く異なる機構 にて同時発現させることに成功した。

4. BioHEA の生体適合性

力学特性に加え、生体材料に必須の生体適合性に関して、骨 芽細胞播種試験を行った結果、免疫染色像より BioHEA の鋳造 材、L-PBF 材ともに骨芽細胞は健全に伸展、均一に接着した形 態を示した(Fig. 5(上))。Giemsa 染色像にて細胞密度を定量評 価したところ、生体用金属材料として臨床で使用されている SUS316L より有意に高く、CP-Ti に匹敵する高い生体適合性を 示した(Fig. 5(下))。本 BioHEA にて高い水準で力学機能と生体 適合性を両立、生体材料としての優れたポテンシャルを発揮す ることが証明された。



5. 結言

本研究では 6 元系非等量 TiZrHfNbTaMo BioHEA に対して L-

PBFの超急冷により元素偏析の著しい抑制と強制固溶による高強度化に成功した。その結果、単結晶様組織形成に成功し、世界で初めて 3D プリンティングによる BioHEA の結晶 配向制御を可能にした。これにより本来両立し得ない高強度化と低ヤング率化の同時発現 を達成し、新規バイオマテリアル設計への新たな指針を示すことができた^[3]。

6. 参考文献

- [1] T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, T. Nakano et al.: Scripta Materialia, 194, (2021), 113658.
- [2] Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, T. Nakano et al.: Materials & Design, 202, (2021), 109548.
- [3] O. Gokcekaya, T. Ishimoto, Y. Nishikawa, T. Nakano et al.: *Materials Research Letters*, 11, (2023), 274-280.



亀裂を陽に導入した岩盤の マルチフィジックス数値モデルの開発

地球総合工学専攻 社会基盤工学コース

地盤工学領域 前田 悠太朗

1. はじめに

岩盤内に造設する地下構造物の設計にあたり, 亀裂部での諸現象の予測に基づく, 安定 性・安全性および事業効率(地熱発電や石油開発)の評価が求められる.本研究紹介では, 特に地層処分事業に着目した事例を提示する.地層処分は,原子力発電によって既に生じ ている高レベル放射性廃棄物を数万年間にわたり,地下 300 m 以深の岩盤内に隔離する処 分方法である.地層処分の信頼性・安全性を担保する上で,岩盤が有する放射性核種の閉 じ込め性能,すなわち,岩盤の物質輸送特性を左右する岩盤内亀裂の透水性を長期にわた り詳細に把握することが不可欠である.そのためには,地層処分環境下で想定される亀裂 部透水性の経時変化(以下の①~②のプロセス)を高精度に予測する必要がある(図 1).

- 廃棄物の処分空洞を掘削する際に、
 周辺空洞で新たに亀裂が生成・進展する。
- ② 廃棄物を処分空洞に設置後,廃棄物からの放熱と地圧作用の影響で,温度と応力に依存する岩石鉱物の溶解・沈殿が発生する.その結果,亀裂のミクロ構造(水みち)が変容し, 亀裂の透水性が変化する.



図1 亀裂部透水性の経時変化

上記の熱・水・力学・化学(THMC)連成現象の中でも,処分空洞掘削と鉱物反応(特に, 圧力溶解)による亀裂部透水性への影響の大きさが指摘されている.圧力溶解とは,亀裂 接触部で,温度条件と亀裂面に作用する直応力に依存して生じる鉱物溶解現象であり,亀 裂開口幅・透水性の低下を引き起こす.以上の背景から,掘削時の亀裂生成・進展および 圧力溶解による亀裂部の透水性変化を追跡可能な THMC 連成数値モデルが必要である.

2. モデル概要

既往の THMC 連成数値モデルは, 亀裂を含む一定体積で丸ごと平均化した等価連続体モ デルをベースとしており, 亀裂面に沿った流体流動・物質輸送, 圧力溶解の駆動力となる 亀裂面に作用する直応力の精緻な評価が困難であった. そこで,本研究では亀裂面を解析 領域内に明瞭に定義可能な手法を適用し, 亀裂での局所現象を詳細に記述可能な THMC 連 成数値モデルを開発した. 掘削時の亀裂進展計算にはハイブリッド FEM-DEM (FDEM)¹⁾ を, 廃棄体処分後の長期連成計算には不連続亀裂ネットワークモデルを適用した.





図2 解析結果 (a) 掘削後の亀裂分布 (b) 亀裂の透過率変化

3. 解析事例

提案モデルを用いて、地層処分を想定した廃棄体周辺岩盤の長期透水性予測解析を実施 した.解析モデルを図2(a)に示す.対象岩石は珪質堆積岩(湿潤密度 1840 kg/m³)とし て、初期の空隙率と透過率はそれぞれ 41.6%、2.88×10⁻¹⁶ m²に設定した.各種強度は Weibull 分布に基づき岩盤内に不均質に分布させ、同分布に用いる基準値を 1.83 MPa(引張強さ)、 4.81 MPa(粘着力)とし、分布の形状定数は 3 とした.ヤング率、ポアソン比、内部摩擦 角はそれぞれ 1.82 GPa, 0.17, 26 °を領域内均一に設定した.本研究紹介では、掘削および 廃棄体処分後の長期連成解析の結果に着目する.

長期連成解析では、掘削終了時の亀裂分布(図2(a))を初期条件として、廃棄体設置後の10³年間における亀裂部透過率の変化を確認した.また、圧力溶解の影響を確認するため、圧力溶解の考慮の有無で2ケースの解析を実施した.図2(b)には10³年後の亀裂部透過率 kを掘削終了時の初期透過率 kiで除した透過率変化を対数表示で示している.図より、 圧力溶解を考慮しない場合、亀裂部透過率に大きな変化はみられない.一方、圧力溶解を 考慮した場合、複数の亀裂で透過率の減少がみられる.圧力溶解考慮の有無の比較より、 この透過率減少は圧力溶解発生に起因していると確認できる.また、亀裂群の中でも選択 的に圧力溶解が発生しており、透過率低下量は亀裂毎で様々である.ここで、圧力溶解の 駆動力である亀裂に対する直応力は亀裂の方向や発生箇所に強く依存するが、提案モデル では亀裂毎に異なる駆動力を精緻に評価可能であるため上述の結果が得られたと考える.

4. おわりに

本研究では, 亀裂面を解析領域内に明瞭に定義可能な手法を適用し, 亀裂での局所現象 を詳細に記述可能な THMC 連成数値モデルを開発した.また, 提案モデルを用いた地層処 分の解析事例より, 従来手法では詳細な評価が困難であった, 岩盤内の個々の亀裂形態に 由来する局在的な透過率変化を, 提案モデルでは高度に捉え得ることが確認された.これ は, 地層処分を含む岩盤構造物の安定性・安全性および事業効率を評価する上で有益な成 果であると考える.

参考文献

1) Munjiza, A. The Combined Finite-Discrete Element Method., Wiley, 2004.

レーザ誘起超音波による抵抗スポット溶接部の 非破壊検査法の開発

マテリアル生産科学専攻 生産科学コース

加工物理学領域 佐野研究室 三島 真太郎

1. 研究背景·目的

溶接はものづくりにおいて不可欠な技術であり、中でも自動車分野を中心として薄板の 接合に多用される抵抗スポット溶接は、作業効率が良く生産性が高い溶接法として需要が 高い.一方で溶接部を起点とする破壊事例も多く、現在は品質保証のためにたがね試験や 各種非破壊検査が行われている.しかし製品が量産品であることが多く、1 製品あたりの 施工点数が数千点以上になることもあるため、溶接部を全数検査することは難しく、現状 は抜き取り検査が主流となっており、品質保証の信頼性が低いといった問題がある.よっ てさらなる信頼性向上のために、全数検査が可能な高能率・高速度で行える非破壊検査手 法の確立が求められている.また、溶融凝固部であるナゲット部の成長過程など現象の解 明も求められているが、抵抗スポット溶接に対して、溶融挙動を直接捉えられるインプロ セス計測が可能な検査手法は未だ報告されていない.これらの課題を解決する方法として、 レーザをプローブとして用いることで遠隔から非接触で計測が可能であり、インプロセス 計測にも適したレーザ超音波法に着目した.

本研究では、インプロセスでの適用を視野に入れた、レーザ超音波法によるスポット溶 接モニタリング手法の確立を目的とした.方針としては、実験を通し本研究の目的に適用 可能な超音波を探索し、その評価方法を検討した.その後実際に抵抗スポット溶接を行っ た試験体に対してポストプロセス計測を行い、目標とするナゲット径の計測が可能である かを確認した.

2. 実験装置・計測システム

Fig.1に本研究でのレーザ超音波計測システムの概 要を示す.送信レーザには波長 1064 nm の Nd:YAG パ ルスレーザ (Nano L 90-100, Litron Lasers 社製)を, 受信レーザには波長 532 nm の Nd:YAG レーザおよび マイケルソン干渉計を基盤とした多チャンネルラン ダム直交干渉法によるレーザ干渉計 (Quartet 1500, Bossa Nova 社製)を使用した.送信レーザはガルバノ ミラーシステムにより,受信レーザは汎用ロボットア ーム上に受信プローブを取り付けることで,照射点の 移動を可能にした.



Fig. 1 Schematic of experimental setup



3. 実験結果

実際に抵抗スポット溶接を行った試験体 R₁~R₄を用 いたポストプロセス計測結果を説明する. 試験体は 80×150×1.2 mm³の冷間圧延鋼板(SPCC)2 枚に対し抵抗ス ポット溶接を行い,溶接時の加圧条件や溶接電流を変化 させることで,ナゲット部や,その周辺に存在する圧着 部であるコロナボンド部の寸法を変化させた. Fig. 2 に 計測体系を示しており,送受信レーザをナゲット部に対 して左右方向から,溶接部直上を避けて試験体を挟み込 むように配置することで,ナゲット部の端部付近で回折 する超音波の観測を期待した.

計測結果の一例として, Fig. 3 に試験体 R_1 (ナゲット 径 4.9 mm),送受信点 X = -20 mm で得られた A-Scope を 示す. 注目したい成分を取り出すため, A-Scope 波形に は周波数 0.3 – 0.8 MHz のバンドパスフィルタを適用し た. 今回の送受信レーザ配置において,波長が長く振幅 の大きい特徴的な回折波が観測できることがわかった.

Fig. 4 には縦軸に各試験体における X = -20 mm と X = +20 mm で行った計測での回折波到達時間の合計,横軸に 各試験体のナゲット径をプロットした結果を示す.回折波到 達時間の合計とナゲット径には非常に強い負の相関が見ら れ,回折波到達時間からナゲット径が識別できることがわか った.また Fig. 5 には今回の回折波到達時間を用いて試験体 $R_1 \sim R_4$ のナゲット径を計算した結果を示す.誤差は約 10%と なっており,本手法を用いて高精度にナゲット径を算出可能 であることがわかった.

4. 今後の展望

本手法は先述のように溶接部の直上,直下を避けて送 受信点を配置することが可能で,またレーザ超音波法を 用いているため装置のハンドリングが容易,1地点あた りの計測時間は 0.01 秒と非常に高速であるなど,従来 手法に比べメリットの多い計測手法となっている.

今後は計測手法,評価方法の改善やインプロセス計測 に向けた検討を進め,本手法の有用性を示していく必要 がある.また高張力鋼板や 3 枚以上の板材に対する溶 接,鋼-アルミニウム合金などの異種材料に対する溶接 など,従来溶接や検査が難しかった条件に対しても本手 法は適用できる可能性があり,今後実験などを通して確 認していく.



Fig. 2 Schematic diagram of LUT measurement for RSW specimen



Fig. 3 A-Scope result of RSW

specimen R₁



Fig. 4 Relation between total arrival time of diffraction wave and nugget diameter



Fig. 5 Relation between nugget diameter and estimated nugget diameter



アレイ状配置チャンバを有する舌型空圧 ソフトアクチュエータの設計

機械工学専攻 機械工学コース

知能機械システム学領域 東森研究室 水野 海渡

1. 背景

ヒトの舌を再現可能なロボットの実現を目指 し,従来ソフトアクチュエータの活用が盛んに 議論されてきた.ヒトの舌は,その殆どが筋肉で 構成された柔軟な器官であり,図1(a)のような 複雑な形状変化により,摂食動作や構音動作な ど,複数の機能を果たしている¹⁾.ソフトアクチ ュエータは,シリコーンゴムなどの柔軟素材に よって構成されたアクチュエータであり,その 特性を活かした舌の柔軟性や連続的かつ多様な 形状変化の再現が期待されている.

ここで、多様な形状変化によって舌挙動の包括的な再現が期待される、アレイ状配置チャンバを持つ空圧ソフトアクチュエータ^{2,3)}に着目する.このアクチュエータは、図1(b)に示すように、各チャンバに異なる内圧を加えることにより、チャンバ表面の膨張やチャンバ内壁の伸縮や曲げ変形が連動し、多様な表面形状を表出する.当該アクチュエータにおいては、表面形状の解析モデル、および、これに基づく簡便かつ迅速な設計手法の構築が望まれている.

本研究では、アレイ状配置チャンバを有する 舌型空圧ソフトアクチュエータにおいて、目標 表面形状を再現するための内圧条件を設計す る手法を提案する.具体的には、アクチュエー タの内圧条件と表面形状との関係を表す新た な解析モデルを導入し、非線形最適化により内 圧条件を決定する.



図 1: 舌形状変化およびアレイ状配置チャンバを 有する空圧ソフトアクチュエータの形状変化



図2:アクチュエータ表面形状モデル概要



2. アクチュエータ表面形状のモデリングとチャンバ内圧ベクトルの決定

図2に本研究で扱うアクチュエータの表面形状モデルを示す.本稿では,チャンバが水 平方向にのみ並べて配置されたアクチュエータを扱うこととし,アクチュエータ中央部の



鉛直断面における二次元的な表面形状をモデル化する.表面形状モデルは,チャンバ内壁上端の座標を 表す内壁部と,チャンバ表面中心の座標を表す表面 部の2つから構成される.

図 3(a)に内壁部を示す.内壁部は,それぞれ水平 方向・垂直方向にのみ弾性力が働く線形弾性要素 2 つから構成される.線形弾性要素のばね定数は,素 材となるシリコーンゴムの弾性係数から算出する.

図 3(b)に表面部を示す.表面部は,両端が回転対 偶で接続された線形弾性要素 2 つから構成される. これらは内壁ノード間に予め引き伸ばされた状態で 配置され,チャンバ内圧から決定される換算力を加 えた際の変位から表面ノードの位置を算出する.

この表面形状モデルを用いた非線形最適化手法に より,所望の表面形状を満たすための内圧条件を求 める.非線形最適化には Levenberg-Marquardt 法を 使用し,繰り返し計算により内圧条件を求める.



図4:アクチュエータ外観



3. 表面形状再現実験

図 5:表面形状再現実験結果

提案手法により任意の目標形状から求めた内圧条件を実機に与え,得られた表面形状を 比較しその再現度を評価する.実験で用いるアクチュエータの外観を図4に示す.アクチ ュエータはヒト舌の2倍程度の外寸を,水平方向に8チャンバに分割した構造とした.

実験結果の一例として、図5に凹形状を再現した際の結果を示す.図5(a)に加圧時の実 機外観を示す.図5(b)のマゼンタの実線は目標形状,青色の実線はモデル形状,赤色の点 群は実機形状を示している.目標形状とモデル形状を比較すると、形状が定性的に一致し ており、モデル上で適切な内圧条件を求められていることが確認できる.実機形状と目標 形状を比較すると、実機--目標形状間の誤差の二乗平均平方根誤差(RSME)が2[mm]以下に 収まっており、提案手法により実機上で目標形状を再現するための適切な内圧条件を求め られていることが確認できる.

4. 結論

本研究では、アレイ状配置チャンバを有するソフトアクチュエータの設計問題について 議論し、目標形状を再現するための内圧条件を設計する手法を提案した.アクチュエータ 表面形状の解析モデルを導入し、非線形最適化手法を用いて、目標形状とモデル形状との 差異を最小化するための内圧条件の決定手法を示した.実験では目標形状に対して内圧条 件を求め、実機で目標形状を定性的に再現できることを示した.

5. 参考文献

- 1) K. M. Hiiemae et al. Crit. Rev. Oral. Biol. Med. vol. 14, issue6, 413-429, 2003.
- 2) J. Barreiros et al. IEEE Int. Conf. Soft Robot. pp. 229-236, 2020.
- 3) 水野ら. システムインテグレーション部門講演会 2021 予稿集, 3D2-02, 2021.

歯周病菌が産生する揮発性化合物のプロファイリング

生物工学専攻 生物工学コース

生物資源工学領域 福崎研究室 森 あすか

1. 研究背景

ロ臭は口腔から発せられる不快なにおいを指す言葉であり、全世界の人口の 15%から 60%が経験していると言われる一般的な問題である。ロ臭は、主に歯周病菌が産生する揮 発性化合物によって形成される。硫化水素、メタンチオール、ジメチルサルファイドの 3 つの揮発性硫黄化合物 (VSC) は、低いにおいの閾値を有することから、主要な口臭原因 成分として知られている。口臭診断では検査者が口臭の強度を判断する官能評価と、VSC の濃度を測定する VSC モニターが併用されることが多い。しかし、これら 2 つの測定結果 は弱い相関しか示さないことから、正確な口臭診断のためには、マーカーとなる新たなに おい成分の探索が必要とされている。

ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)は、VSCを含む口臭の原因となる揮発性 化合物を網羅的に分析する有用な手法である。一般的に口臭の原因となる揮発性化合物は、 呼気中で低濃度に存在するため、GC/MS分析の前に濃縮工程が必要になる。モノリス型多

孔質シリカゲル吸着剤である MonoTrapは、大きな表面積を有す ることから、揮発性化合物の濃縮 に有用である。また、におい嗅ぎ GC/MS 分析は、質量分析法による 化合物の同定と、ヒトの嗅覚によ るにおいの評価を組み合わせた分 析技術であり、臭気閾値が低い成 分の検出に有効である(図1)。



そこで本研究では、MonoTrapによる揮発性化合物の濃縮捕集と、におい嗅ぎ GC/MS 分析を組み合わせることで、歯周病菌が産生する揮発性化合物のプロファイリングを行い、 新たなにおい成分を探索することを目的とした。

2. 実験方法

本研究では、2種の歯周病菌 Fusobacterium nucleatum および Porphyromonas gingivalis を 対象とし、培養は 37°C、嫌気性条件下で行った。まず、血液寒天培地で培養してコロニー を採取し、液体培地に移した。12時間培養後、吸光度(OD_{600 nm})が 0.1、液量が 15 mL と なるように新しい培地に移した。24時間培養後、遠心分離により菌体を取り除き、培養上 清を回収した。回収した培養上清の気相部分に MonoTrap を設置し、40°C で 2時間保温し て揮発性化合物を捕集した後、におい嗅ぎ GC/MS 分析を行った。

3. 結果と考察

2種の歯周病菌 F. nucleatum と P. gingivalis の培養上清の揮発性化合物を MonoTrap で捕 集し、におい嗅ぎ GC/MS を用いて分析した。得られたトータルイオンカレントクロマトグ

ラム(TICC)を図2に示した。TICCか ら、歯周病菌培養上清と培地との明確な 差が観察された。結果として、歯周病菌 は VSC に加えて、アルコールや芳香族 化合物など様々なクラスに属する揮発 性化合物を産生することが明らかになった。

さらに、F. nucleatum の培養上清から は、9 種の VSC を含む 17 成分の臭気が、 P. gingivalis の培養上清からは、6 種の VSC を含む 20 成分の臭気が検出された。 F. nucleatum および P. gingivalis の培養上 清ではインドールが有意に増加した。イ ンドールの臭気閾値は 0.0003 ppm と低



く、口臭の原因となることが知られている[1]。また、酪酸も F. nucleatum および P. gingivalis の培養上清で有意に増加した。 酪酸、吉草酸、プロピオン酸などの短鎖脂肪酸は口臭の原 因となることが知られており[2]、本研究の結果から F. nucleatum や P. gingivalis が酪酸産 生に関与することが示唆された。 F. nucleatum 培養上清から検出されたチオ酢酸 S-メチル と、F. nucleatum および P. gingivalis 培養上清から検出されたジメチルジスルフィドの 2 種 の VSC は、口臭患者の唾液をインキュベートしたものからも検出されている[3]。

また、本実験は n=4 で実施し、検出ピークの面積値の相対標準偏差 RSD(%)を評価した。 重要な口臭原因成分とされているメタンチオールの RSD は、F. nucleatum と P. gingivalis の 培養上清で 70%以上であった。この結果は、歯周病菌によるメタンチオール産生量は生物 学的変動が大きいことを示唆している。すなわち、メタンチオールは歯周病菌の存在を示 唆する定性的なバイオマーカーであるが、定量的な議論には慎重に用いる必要があると言 える。

4. まとめ

臭気閾値の低い成分は微量でも口臭に関与する可能性があるため、呼気分析において微量揮発性化合物の検出は重要である。成分濃縮を容易にできる MonoTrap とにおい嗅ぎ GC/MS 分析を用いることで、歯周病菌が産生する揮発性化合物の網羅的分析を実施することができた。本研究で検出された揮発性化合物は、口臭診断の際の測定対象成分となる可能性がある。

5. 参考文献

- [1] Hampelska, K. et al., J. Clin. Med., 2020
- [2] Porter, S. R. and Scully, C., BMJ, 2006
- [3] Monedeiro, F. et al., Molecules, 2019

光化学的手法を用いた二酸化炭素変換反応の開発

応用化学専攻分子創成化学コース

触媒合成化学領域 正岡研究室 渡部 太登

1. 緒言

CO₂ ガスは、安価で豊富に存在する非常に魅力的な C1 炭素資源として注目されている。 CO₂ を高エネルギー性化学燃料へと変換する CO₂ 還元反応や、カルボキシソースとして医薬 品などのファインケミカル分子へと変換する有機合成反応の発展は、CO₂ を有効利活用す るうえで非常に有意義な研究である。そのため、高効率で低環境負荷な CO₂ 変換を可能と する触媒技術の開発が希求されている。そこで本研究では、可視光駆動 CO₂ 還元反応の開 発^[1]およびアルケンに対する光化学的 3 成分 CO₂ 挿入反応の開発に取り組んだ。

2. 機能統合型 Ru 錯体による可視光駆動 CO2 還元反応

CO2の変換反応において、可視光は魅力的なエネルギー源である。可視光を駆動力とする CO2還元光触媒システムには、可視光からエネルギーを得る「光増感ユニット(PS)」と、CO2 と作用し変換する「触媒ユニット(Cat)」が必要である。従来の触媒系は、PS と Cat がそ れぞれ独立したユニットから構成されていることが一般的であった。一方で、1分子が PS と Cat を両立する機能統合システムは、分子間で電子移動なしに反応が進行する、触媒分 子の改良が容易であるなどの様々な利点を有していることから魅力的である。しかし、こ のような触媒系には、可視光領域に強い吸収を有することや高い反応速度、安定性が必要 であり、これらの特徴を有する触媒の開発は大きく発展の余地を残している。

本研究では、当研究室で開発した機能統合型光触媒である Ru 錯体^[2]を基盤に新規機能統合型 Ru 錯体(RuC)を開発した(図 1a)^[1]。RuC の Ru-ポリピリジル骨格は可視光領域に金

属-配位子電荷移動(MLCT)に由来する吸収 バンドを示し、高い電子供与能を示す N-へ テロサイクリックカルベン(NHC)配位子の 導入によって、Ru中心の電子密度が増加す る。これにより、錯体の吸収・触媒特性が向 上したより高効率な機能統合型触媒の構築 に繋がると期待した。

実際に合成した RuC の紫外可視吸収測 定、サイクリックボルタンメトリー測定、量 子化学計算から、NHC 配位子の強い電子供与 能が Ru イオンの電子密度を増加させるこ と、RuC と CO₂が効率的に相互作用すること が示唆された。以上の結果を受け、RuC を用



(b) 新規機能統合型Ru錯体を用いた光化学的CO2還元反応



図1. 機能統合型Ru錯体による可視光駆動CO2還元反応



いた可視光駆動 CO₂ 還元反応の検討を行ったところ、極めて高い選択性で CO の生成が観測 された(図 1b)。3 時間の反応における RuC の CO の生成に対する触媒回転数 TON は 110 に 達し、触媒回転頻度 TOF は 36.7 h⁻¹に相当することが判明した。この値は既報の機能統合 型触媒の中でも最高値であった。以上より、Ru-ポリピリジル骨格に NHC 配位子を導入する ことが、高効率な触媒を構築するうえで、魅力的な戦略であることが明らかになった。

3. CO2を用いたアルケンの光化学的3成分アシルカルボキシ化反応

CO₂を有機合成に利用する最大 の利点は、反応性の高いカルボ キシ基を一段階で化合物に導入 できる点である。そこで本研究 においては、従来法では簡便な 合成が困難であった γ-ケト酸 を合成ターゲットとした。 γ-ケ ト酸は、天然物中に広く存在し、 時には優れた生物学的・薬理学 的特性を持つ成分として知られ る。最近の例では、Wang と Zhang のグループ^[3]、前川らのグルー $\mathcal{T}^{[4]}$ がそれぞれ α, β -不飽和ケ トンを出発物質とする 1 段階合 成を達成した(図 2a)。しかしな がら、γ-ケト酸を得るためのよ り実用的で簡便なプロトコルの 開発は、依然として挑戦的な研 究テーマの1つである。



図2. CO₂を用いたアルケンの光化学的3成分アシルカルボキシ化反応

本研究では、光レドックス触媒を用いたアルケンのアシルカルボキシル化反応を開発した(図 2b)。この方法は、アルケンにカルボキシ基とアシル基を同時に挿入できる非常に強力な方法である。アルケンの直接変換は、温和な条件下で、高い反応効率(up to 97%)、完全な位置選択性(>20/1)、幅広い基質一般性(>25 examples)でスムーズに進行する。さらに、機構解明実験についても示している。本反応は、これまで未達成であったアルケンを原料とする1段階 γ-ケト酸合成を達成した初の例である。

4. まとめ

本研究では、光化学的手法を駆使して以下2つの触媒反応開発に成功した。

- (1) 新規機能統合型 Ru 錯体を用いた世界最高効率の可視光駆動 CO2 還元反応
- (2) アルケンの光化学的3成分アシルカルボキシ化反応

参考文献

T. Watanabe, Y. Saga, K. Kosugi, H. Iwammi, M. Kondo, S. Masaoka, Chem. Commun. 2022, 58, 5229.
 S. K. Lee, M. Kondo, M. Okamura, T. Enomoto, G. Nakamura, S. Masaoka, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 16899.
 (a) R. Chen, K. Tian, D. He, T. Gao, G, Yang, J. Xu, H. Chen, D. Wng, Y. Zhang, ACS Appl. Energy Mater.
 2020, 3, 5813. (b) S. Zheng, T. Zhang, H. Maekawa, J. Org. Chem. 2022, 87, 7342.