ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 72

２０１９年５月

公益財団法人 豊 田 理 化 学 研 究 所

題字　　公益財団法人　豊田理化学研究所　理事長　豊田　章一郎

所長あいさつ


玉尾　皓平　所長

2018年度，豊田理化学研究所は新たな活動の節目を迎えました．

2018年2月末，豊田理研の中興の祖ともいうべき前所長の故井口洋夫先生の広範なご業績を後世に伝える場，そして研究所の新しい活動拠点としての「井口洋夫記念ホール Hiroo INOKUCHI Hall」が完成し，豊田理研の長い歴史に，2011年の研究棟新設以来のページをきざみました．

現在の豊田理研研究棟に隣接し，木立に囲まれ，池に面したこの「井口ホール INOKUCHI Hall」（通称）が，フェローをはじめとした多くの研究者達の研究発表会や講演会，国際会議などに活用され，新たな研究成果の発信源となると共に，井口先生のご業績に触発された若き研究者達のネットワーク構築のハブとしての役割を担えるよう，しっかりと活用していきたいと思っています．既に2018年10月下旬に，井口先生が提唱された「有機半導体」関連の国際ワークショップを開催し，内外から100名を超える参加者を得て活発な議論が繰り広げられました．

豊田理化学研究所は，「豊田理研フェロー」「豊田理研スカラー」「特定課題研究」をはじめ，「物性談話会」「分子科学フォーラム」「豊田理研懇話会」など，幅広い研究活動，研究支援活動を実施してきております．引き続き，時代の変化にも柔軟に対応しつつ，若手育成や機関間連携など，より良い制度，事業をも展開していきたいと思っております．

その若手育成の新たな試みとして2016年に始めた「異分野若手交流会」も軌道に乗ってきました．毎年研究助成を行っている全国の大学の若手研究者集団「豊田理研スカラー」30数名を中心に，「特定課題研究」代表者数名と，メンター役としての熟達頭脳集団「豊田理研フェロー」と理事らも参画した，一泊二日合宿形式の交流会です．この交流会では，初めて出会った研究者たちの間で「異分野連携研究の芽」を生み出すことを奨励し，支援しています．これらの「芽」が将来大きく育って革新的な研究分野として発展してくれること，“この新しい分野は10年前のあの「豊田理研異分野交流会」から生まれたのだね”というようなことを願っています．

本年も，豊田章一郎理事長の崇高な経営方針の下，先代所長の故井口洋夫先生の高潔なご遺志を引き継ぎ，2020年創立80周年を迎える伝統と実績を誇る豊田理化学研究所の運営にしっかりと取り組んでまいります．そして，それを通じて，わが国の科学技術の発展に微力ながら尽くしたいと存じますので，引き続きご指導，ご鞭撻のほど，何卒よろしくお願い申し上げます．

公益財団法人　豊田理化学研究所

所長　玉 尾　皓 平

目　　次

頁

2018年度豊田理化学研究所の活動 …… 3

《研究報告》

《豊田理研フェロー》

金属錯体における動的スピン平衡および連鎖する磁気物性の研究……小島憲道 …… 25

貴金属におけるフェムト秒赤外発光の観測 ……末元　徹 …… 33

中性子の非干渉性散乱実験から得られるタンパク質の平均自乗変位の温度依存性に
関する統計力学理論 ……平田文男 …… 41

Tsai型1/1近似結晶の構造と相変態：Cu-Ga-Sc合金の場合 ……石政　勉 …… 45

高移動度高分子トランジスタにおける電荷キャリアの電場誘起ESR観測 ……黒田新一 …… 53

気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究……冨宅喜代一 …… 61

グラフェンの電界放出顕微鏡法によるエッジ状態の研究……齋藤弥八 …… 69

バナジン酸ビスマス薄膜電極における正孔密度の印加電圧依存性 ……松本吉泰 …… 77

《豊田理研客員フェロー》

Ti基合金のシェフラー型状態図 ……石田清仁 …… 87

ナノグラフェンの電子・磁気構造：端の幾何学と化学の協奏 ……榎　敏明 …… 95

アエロジェル中での固体ヘリウムの結晶成長と質量輸送……奥田雄一 …… 105

《特任フェロー》

金属中の合金元素近傍の局所格子歪と合金物性 ……森永正彦 …… 115

《特 別 寄 稿》

化学反応における対称性の破れの理論（9）：
光合成水分解$CaMn_4O_5$クラスターのXFEL光を用いたSFX法によるS_i（i=0–4）状態
における中間体の新規構造と理論計算
……山口　兆・庄司光男・磯部　寛 …… 131
川上貴資・宮川晃一・中嶋隆人

高分子内包カーボンナノチューブの超高速電荷移動と緩和ダイナミクス
……中村新男 …… 153

《豊田理研スカラー》

環状ポリエチレングリコールを利用した新奇医薬材料開発……山 本 拓 矢 …… 164

ナフタレンを溶媒に用いた置換基のない長鎖ポリアセンの合成と再結晶及び
そのトランジスタ特性評価……柳 瀬　隆 …… 166

脂肪滴形成・融合・分解の制御機構解明を目指した新規蛍光プローブの開発…… 鎌 田 瑠 泉 …… 168

常磁性ランタノイドプローブを用いたタンパク質の動的構造解析法の確立……齋 尾 智 英 …… 170

顕微テラヘルツ波発生法の開発による電荷秩序ドメインの空間ダイナミクス解明
……伊 藤 弘 毅 …… 172

新規機能性ソフトマテリアル創成のための異形分子共集積化技術の開発……伊 藤 喜 光 …… 174

高品質窒化物半導体成長に向けたシリコン基板の表面炭化反応を用いた炭化ケイ素
薄膜形成……出 浦 桃 子 …… 176

望みのタンパク質に対する共有結合リガンドを迅速に創製する基盤技術の構築
……後 藤 佑 樹 …… 178

mRNA機能の生細胞内空間特異的操作法……吉 村 英 哲 …… 180

GFP色素を用いた糖鎖受容体の複数色蛍光プローブの開発……金 森 功 吏 …… 182

高圧安定四重ペロブスカイトの薄膜化による磁気異方性制御とスピントロニクス応用
への展開……重 松　圭 …… 184

光励起型金属ナノ粒子触媒の創製に資する大腸菌線毛の基板材料開発……田 代 陽 介 …… 186

神経電極の超高分解能マーキング手法の開発……鯉 田 孝 和 …… 188

炭素繊維強化熱可塑性樹脂の高性能化とリサイクルを実現する界面制御技術の開発
……山 本 徹 也 …… 190

誘導結合型プラズマによるSiC材料の高選択性かつ低ダメージエッチング技術の
開発へ向けた装置構造の検討……鈴 木 陽 香 …… 192

重複性遺伝子がおりなす複雑系生命現象「植物体内時計」の解明……中 道 範 人 …… 194

水移動型水和―脱水反応の開発……中　寛 史 …… 196

蛋白質の細胞内濃度を精密に制御する汎用的手法の開発……吉 井 達 之 …… 198

ナノメカニクス諸現象を解明する原子応力計算法の開発……椎 原 良 典 …… 200

脳移行性を有する機能性PETプローブの開発研究……古 山 浩 子 …… 202

量子光学デバイスに向けた窒化物半導体における原子層レベルの界面制御……正直花奈子 …… 204

二次元層状材料の有機色素増感と水素発生光触媒系への応用 ……梅 山 有 和 …… 206

世界最高感度Rheo-NMR装置の開発……菅 瀬 謙 治 …… 208

環状有機硫黄化合物を機能性π共役化合物へ変換する分子リビルド法の開発……野 木 馨 介 …… 210

水素―重水素交換質量分析法（HDX-MS）を用いた蛋白質凝集体解析法の開発
……関 山 直 孝 …… 212

蛍光性核酸類縁体 thdG-tC FRETシステムを用いたヌクレオソーム研究……朴　　昭 映 …… 214

構造制御による高熱電性能ホイスラー合金薄膜の創製とIoT技術への応用 ……山 田 晋 也 …… 216

室温超伝導実現に向けた16族元素水素化合物の圧力誘起超伝導の探索……榮 永 茉 利 …… 218

「ワディントン地形」に基づいた革新型細胞調製手法の構築 ……金　　美 海 …… 220

生体成分分布を精細に捉える極致イメージング質量分析法の開発……大 塚 洋 一 …… 222

細胞キラリティが左右非対称な内臓捻転を駆動する力学的機構の解明……稲木美紀子 …… 224

構造制御されたナノ多孔体の創製と高機能デバイスに向けた材料開発……白 木 智 丈 …… 226

高分子の分子鎖熱運動特性を利用した機能性膜表面の構築……織田ゆか里 …… 228

アミノ酸を配位子とした金錯体による種々の担体上への金ナノ粒子固定化法の開発
……村 山 美 乃 …… 230

液体の統計力学理論を基盤としたマルチスケール理論による酸解離定数の定量的
予測手法の開発 ……吉 田 紀 生 …… 232

サーマルイメージング技法を応用した高CO_2時代適応型植物探索法の提案……門 田 慧 奈 …… 234

《スカラー共同研究》

分子間相互作用を利用したフィルター型分離リアクターの開発
……藤 井 義 久・松 島 綾 美・三 浦 佳 子 …… 238

《特定課題研究》

制御工学研究者と応用数学研究者の連携による革新的な制御理論構築……蛯 原 義 雄 …… 243

《豊田理研懇話会》

いち有機合成化学者の半世紀 「元素科学」から「元素戦略」,「一家に1枚周期表」へ
……玉 尾 皓 平 …… 250

不可能図形と立体錯視　～数理モデルに基づく錯覚創作原理～……杉 原 厚 吉 …… 251

「あなたのことをあなたの脳にきく」は可能か　―fMRIによる脳ベースの職業適性検査―
……小 川 誠 二 …… 252

論文リスト …… 255

講演リスト …… 264

受賞リスト …… 273

CONTENTS

Annual Reports of 2018 Fiscal Year ····· 3

《Research Reports》

《Fellow》

Study on the Dynamical Spin Equilibrium and its Induced Successive Magnetic Phase Transition for Assembled Metal Complexes ····· Norimichi KOJIMA ····· 25

Observation of Femtosecond Infrared Luminescence in Noble Metals····· Tohru SUEMOTO ····· 33

Temperature Dependence of the Mean Square Displacement (MSD) of Protein Obtained from the Incoherent Neutron Scattering ····· Fumio HIRATA ····· 41

Structural Properties and Phase Transformation of Tsai-Type 1/1 Approximants: the Case of Cu-Ga-Sc Alloy ····· Tsutomu ISHIMASA ····· 45

Electron Spin Resonance Spectroscopy of Charge Carriers in High-Mobility Organic Transistors of Semicrystalline Conjugated Polymers ····· Shin-ichi KURODA ····· 53

Development of Gas-phase NMR Spectroscopy ····· Kiyokazu FUKE ····· 61

Study on Edge States of Graphene by Field Emission Microscopy ····· Yahachi SAITO ····· 69

Applied Bias Voltage Dependence of Hole Density in a Thin Film Electrode of Bismuth Vanadate ····· Yoshiyasu MATSUMOTO ····· 77

《Visiting Fellow》

Schaeffler-Type Phase Diagram of Ti-Based Alloys ····· Kiyohito ISHIDA ····· 87

Electronic and Magnetic Structures of Graphene Nanostructures: Interplay between Edge Geometry and Chemistry ····· Toshiaki ENOKI ····· 95

Crystal Growth of Solid ^{4}He in the Aerogel and Onset of Mass Flow through Solid ····· Yuichi OKUDA ····· 105

《Specially Appointed Fellow》

Local Lattice Strain around Alloying Elements in Metals and Its Influence on Alloy Properties ····· Masahiko MORINAGA ····· 115

《Special Contribution》

Theoretical Studies of the S_i (i = 0–4) States of the Kok Cycle for Water Oxidation in the Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) Revealed by the New Serial Femotosecond Crystallography (SFX) with X-ray Free Electron Laser (XFEL)····· Kizashi YAMAGUCHI, Mitsuo SHOJI, Hiroshi ISOBE ····· 131
Takashi KAWAKAMI, Koichi MIYAGAWA and Takahito NAKAJIMA

Ultrafast Charge Transfer and Relaxation Dynamics in Polymer-Encapsulating Single-Walled Carbon Nanotubes·····Arao NAKAMURA ····· 153

《Toyota Riken Scholar》

Development of Novel Pharmaceutical Materials Based on Cyclic Poly(Ethylene Glycol) ····· Takuya YAMAMOTO ····· 164

Synthesis and Recrystallization of Long Polyacene Molecules without a Substituent Using Naphthalene as a Solvent and Their Characterization as a Transistor ····· Takashi YANASE ····· 166

Development of Novel Fluorescent Probe for Analyzing Cell Differentiation and Lipid Droplet Formation ·····Rui KAMADA ····· 168

Paramagnetic Lanthanide Probe Methods to Investigate Protein Structure and Dynamics ·····Tomohide SAIO ····· 170

Charge-Ordering Domain Structures and their Spatial Dynamics Investigated by the Terahertz-Wave Emission Microscope ·····Hirotake ITOH ····· 172

Coassembly of Shape-Different Molecules for Novel Functional Soft Materials ····· Yoshimitsu ITOH ····· 174

Formation of SiC Thin Film using Surface Carbonization of Si Substrates for Growth of High-Quality Nitride Semiconductors·····Momoko DEURA ····· 176

Platform Technology for Facile Development of Peptide-Based Covalent Modifiers of Proteins ····· Yuki GOTO ····· 178

Development of Visualization and Regulation Methods for mRNAs in Living Cells ····· Hideaki YOSHIMURA ····· 180

Development of Multicolor Fluorescent Probes for Carbohydrate Receptors with GFP Chromophore Derivatives·····Takashi KANAMORI ····· 182

Manipulation of Magnetic Anisotropy in High-Pressure-Phase Quadruple Perovskite Thin Film Toward for Spintronic Application ····· Kei SHIGEMATSU ····· 184

Material Development of *Escherichia coli* Curli Fibers for Producing Photoexcited Metal Nanoparticle Catalysis ····· Yosuke TASHIRO ····· 186

Development of a High Precision Marking Method for Electrophysiological Recordings ····· Kowa KOIDA ····· 188

Development of Surface Control Technique for Enhancement and Recycle of CFRTP ····· Tetsuya YAMAMOTO ····· 190

Investigation of Equipment Structure for Development of High Selectivity and Low Damage Etching Technology of SiC Material by Inductively Coupled Plasma ····· Haruka SUZUKI ····· 192

Study on Plant Circadian Clock Composed by Functional Redundant Genes ····· Norihito NAKAMICHI ····· 194

Transfer Hydration and Dehydration of Organic Compounds ····· Hiroshi NAKA ····· 196

Development of Chemical Tool to Control Protein Concentration in Living Cell ····· Tatsuyuki YOSHII ····· 198

Development of Atomic Stress Calculation for Understanding Nano-Mechanical Phenomena ····· Yoshinori SHIIHARA ····· 200

Development of Functional Probes for PET with Brain Penetration ····· Hiroko KOYAMA ····· 202

Monolayer-Scale Interface Controls of Nitride Semiconductors Toward Quantum Optics Devices ····· Kanako SHOJIKI ····· 204

Organic Dye Sensitization of Two-Dimensional Layered Materials and their Applications to Hydrogen Evolution Photocatalytic Systems ····· Tomokazu UMEYAMA ····· 206

Development of the World's Highest-Sensitivity Rheo-NMR ····· Kenji SUGASE ····· 208

Development of "Molecular Rebuilding" for Conversion of Cyclic Organosulfur Compounds into Functional π-Conjugated Molecules ····· Keisuke NOGI ····· 210

Elucidation of Protein Aggregation Using Hydrogen-Deuterium Exchange Mass (HDX-MS) ····· Naotaka SEKIYAMA ····· 212

Investigation of Nucleosome Structure Using the Highly Emissive Nucleobase thdG-tC FRET Pair ····· Soyoung PARK ····· 214

Development of High-Performance Heusler-Type Thermoelectric Thin Films for IoT Applications ····· Shinya YAMADA ····· 216

Search for Pressure-induced Superconductivity of Hydride in Chalcogens towards Room-Temperature Superconductor ····· Mari EINAGA ····· 218

Development of Bioprocessing Strategies Based on Waddington's Epigenetic Landscape ····· Mee-Hae KIM ····· 220

Development of Ideal Imaging Mass Spectrometry for Precise Capturing of Biogenic Substance Distribution ····· Yoichi OTSUKA ····· 222

Dynamic Mechanisms of Left-Right Asymmetric Organ Rotation Induced by Cell Chirality ····· Mikiko INAKI ····· 224

Nanoporous Material Fabrication for Advanced Applications ····· Tomohiro SHIRAKI ····· 226

Construction of Functional Surfaces Utilizing Thermal Molecular Motions of Polymer Chains ····· Yukari ODA ····· 228

Preparation of Au Nanoparticles Supported on Various Materials Using Au Complexes Coordinated with Amino Acid ····· Haruno MURAYAMA ····· 230

Development of the Computational Scheme of pK_a Values by Multiscale Hybrid Theory Based on the Statistical Theory of Molecular Liquids and Quantum Chemical Theory ····· Norio YOSHIDA ····· 232

Searching for High CO_2 Favorite Plants Using Leaf Thermal Imaging Techniques ····· Keina MONDA ····· 234

《Toyota Riken Scholar Joint Research》

Development of Filter-type Separation Reactors Using Biomolecular Interactions ····· Yoshihisa FUJII, Ayami MATSUSHIMA and Yoshiko MIURA ····· 238

《Specially Promoted Research Program》

Building Innovative Control Theory through Cooperation among Researchers from Control and Applied Mathematics Fields ····· Yoshio EBIHARA ····· 243

Toyota Riken Forum ····· 247

List of Papers 255

List of Presentations 264

List of Awards 273

2018年度豊田理化学研究所の活動

2018年度豊田理化学研究所の活動

2016年度発行の「豊田研究報告」第70号から，豊田理化学研究所における，一年間の主な活動内容や出来事を掲載しています．2018年2月に，かねてより建設を進めてきた「井口洋夫記念ホール」が完成しました．2018年度は，研究所の活動報告に加え，この「井口洋夫記念ホール」の完成に伴って実施した各種行事を記載しました．また，2019年度から新たに開始する「豊田理研若手育成事業」の概要も報告します．

1．研究事業

1-1．フェロー研究活動

1-1-1．フェローと研究テーマ

2018年4月2日，豊田章一郎理事長，玉尾皓平所長出席のもと2018年度入所式が行われ，新たに常勤フェロー，客員フェロー各2名が就任しました（写真1，写真2）．これにより常勤フェローは8名，客員フェローは6名となりました．表1，表2にフェローの研究テーマを示します．



写真1． 辞令交付



写真2． 理事長，所長と新任フェロー

表1． 2018年度　常勤フェローと研究テーマ

年　次	氏　　名	研　究　テ　ー　マ
4年目	小島　憲道（東京大学名誉教授）	光・スピン・電荷の相乗効果が拓く新しい分子磁性の開拓
3年目	末元　　徹（東京大学名誉教授）	汎用型フェムト秒発光計測装置の開発と金属における発光現象の研究
	平田　文男（分子科学研究所名誉教授）	水溶液中の蛋白質の構造揺らぎを制御する統計力学理論の構築
2年目	石政　　勉（北海道大学名誉教授）	新物質探索による準結晶構造と物性の研究
	黒田　新一（名古屋大学名誉教授）	電場誘起ESRによる有機半導体のキャリア観測と物性の制御
	冨宅喜代一（神戸大学名誉教授）	気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究
1年目	齋藤　弥八（名古屋大学名誉教授）	ナノカーボン端の電子軌道と電子スピン偏極の観察
	松本　吉泰（京都大学名誉教授）	光誘起キャリアのダイナミックスと触媒反応機構の解明

表 2．2018 年度　客員フェローと研究テーマ

年　次	氏　　名	研　究　テ　ー　マ
3 年目	石田　清仁（東北大学名誉教授）	合金状態図（相図）と組織制御に関する基礎および応用研究
	榎　　敏明（東京工業大学名誉教授）	ナノグラフェンの電子的・磁気的性質
	奥田　雄一（東京工業大学名誉教授）	極低温における量子固体・液体の研究
2 年目	前田雄一郎 （名古屋大学シニアリサーチフェロー）	アクチン重合体の構造と機能
1 年目	安藤　恒也（東京工業大学栄誉教授）	グラフェン上の 2 次元電子が示す不思議な性質の解明
	山下　晃一（東京大学特任研究員）	ナノ界面におけるキャリアダイナミクスと光エネルギー変換の分子論

入所式に引き続いて，新任フェローテーマ紹介を井口洋夫記念ホールで行いました．このテーマ紹介は，昨年度までは常勤フェローのみが，豊田中央研究所の研究者を対象に行っていましたが，2018 年度は現フェロー，歴代フェローへの新任フェローの紹介として実施しました．常勤，客員計 4 名の新任フェローから研究紹介が行われ，活発な議論が行われました．



写真 3．新任フェローテーマ紹介の状況



写真 4．集合写真（所長，理事，現フェロー，歴代フェロー）

1-1-2. フェロー研究報告会

フェローの研究成果を発表・議論する「フェロー研究報告会」を，井口洋夫記念ホールで2回開催しました．概要を表 3 に示します．いずれも豊田理研の理事，監事，評議員，現フェローのみならず，歴代フェローをはじめ豊田中央研究所，トヨタグループ各社，近隣の大学も含め多数の聴講者があり，活発な議論が行われました．2019年2月の第25回報告会では，2018年度末で退任するフェローを中心に発表が行われました．報告会後，退任フェローの歓送会も兼ねた意見交換会を行い，松本フェローと事務局太田主査による弦楽二重奏も披露されました．

表 3． フェロー研究報告会概要

通算回数	開　催　日	発　表　者	聴 講 者 数
第24回	2018年6月25日	黒田　新一　常勤フェロー 冨宅喜代一　常勤フェロー 末元　　徹　常勤フェロー 石政　　勉　常勤フェロー 平田　文男　常勤フェロー	聴講者数 65名
第25回	2019年2月28日	小島　憲道　常勤フェロー 奥田　雄一　客員フェロー 榎　　敏明　客員フェロー 石田　清仁　客員フェロー 森永　正彦　特任フェロー	聴講者数 66名




写真 5． 第24回フェロー研究報告会の状況



写真 6． 第25回フェロー研究報告会



写真 8． 弦楽二重奏（ビオラとバイオリン）



写真 7． 退任する4名のフェロー（意見交換会にて）

1-1-3. 豊田理研ワークショップ

豊田理研ワークショップは，国内外の著名な研究者を招聘し，特定の研究分野に関して集中的に議論することを目的に，2015年度から開始しました．2018年度は2件の国際ワークショップを開催しました．特に1回目は井口洋夫記念ホールの完成を機に，井口先生が世界に先駆けて提唱された有機半導体，及びそれに関連する研究分野も含めた「有機半導体・導体・エレクトロニクス」をテーマとした特別ワークショップを実施し，ノーベル化学賞受賞学者の白川秀樹博士の講演も行われました．また2回目は「メスバウアー分光の新展開と将来への展望」と題して，トヨタ産業技術記念館で開催しました．

概要を表 4 に示します．いずれも非常に活発な議論が行われると共に，エクスカーションとしてトヨタ産業技術記念館内のガイドツアーを行いました．

表 4． 豊田理研ワークショップ概要

通算回数	開　催　日	場　所	テ　ー　マ	代 表 者	参加者数
第8回	2018年10月24日 ～ 10月26日	豊田理化学研究所 井口洋夫記念ホール	Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics	榎　敏明 客員フェロー	105名
第9回	2018年11月15日 ～ 11月17日	トヨタ産業技術記念館	New Developments and Prospects for Future of Mössbauer Spectroscopy (IWMS2018)	小島　憲道 フェロー	82名

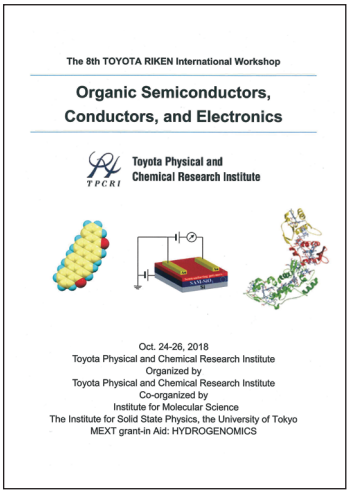




写真 9． 第8回豊田理研ワークショップの予稿集表紙と参加者集合写真

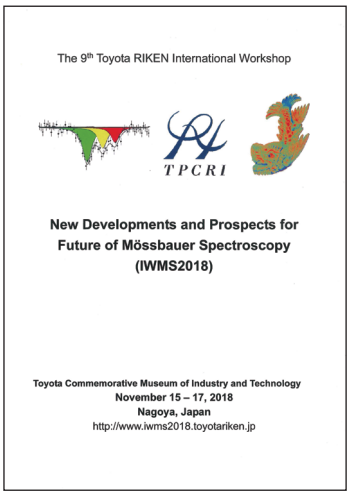




写真 10． 第9回豊田理研ワークショップの予稿集表紙と参加者集合写真

1-2. 名古屋大学「リーディング大学院」への協力

2012年度より名古屋大学の要請に応え実施してきた「リーディング大学院」プログラムは，文部科学省のプロジェクトとしては2017年度で一旦終了しました．しかし内容が好評であったため，2018年度は名古屋大学の独自プログラムとして実施することになりました．表5に示す内容で，平田文男フェローが客員教授として「連携研究所講義」1単位を受け持ち，井口洋夫記念ホールにおいて2日間にわたり大学院学生14名の教育にあたりました．

表5． 名古屋大学「リーディング大学院」講義概要

開　催　日	講　師	講　義　テ　ー　マ
2018年6月18日～6月19日	平田　文男　フェロー	遷移金属錯体を中心とした分子集合体の物性科学





写真11． リーディング大学院での講義の様子と関係者集合写真

2．研究助成事業

2-1. 豊田理研スカラー

博士の学位を有し，所属大学より推薦を受けた優秀な若手研究者の中から，研究課題が当所の設立趣旨，目指す方向と合致する方を選定し，研究費用の一部を助成する制度です．2018年度は募集対象を東京工業大学，静岡大学理学部にも拡大すると共に，女性からの応募があった場合，その研究科の応募枠を1名増やせる女性研究者支援策を新たに取り入れました．審査委員会での審議を経て，表6に示すように女性研究者11名を含む36名を豊田理研スカラーとして採択しました．

表6． 2018年度豊田理研スカラーの所属と研究テーマ

大　学　名		氏　名	職　位	研　究　テ　ー　マ
北海道	工	山本　拓矢	准 教 授	環状ポリエチレングリコールを利用した新奇医薬材料開発
		柳瀬　隆	助　教	ナフタレンを溶媒に用いた置換基のない長鎖ポリアセンの合成と再結晶及びそのトランジスタ特性評価
	理	鎌田　瑠泉	助　教	脂肪滴形成・融合・分解の制御機構解明を目指した新規蛍光プローブの開発
		齋尾　智英	助　教	常磁性ランタノイドプローブを用いたタンパク質の動的構造解析法の確立
東　北	理	伊藤　弘毅	助　教	顕微テラヘルツ波発生法の開発による電荷秩序ドメインの空間ダイナミクス解明

大学名		氏名	職位	研究テーマ
東京	工	伊藤 喜光	講師	新規機能性ソフトマテリアル創成のための異形分子共集積化技術の開発
		出浦 桃子	助教	高品質窒化物半導体成長に向けたシリコン基板の表面炭化反応を用いた炭化ケイ素薄膜形成
	理	後藤 佑樹	准教授	トリパノソーマ寄生虫由来の代謝酵素を共有結合的に阻害する人工環状ペプチド薬剤の創製
		吉村 英哲	助教	mRNA機能の生細胞内空間特異的操作法の創出
東京工業	生命理工	金森 功吏	助教	GFP色素を用いた糖鎖受容体の複数色蛍光プローブの開発
	科技創成	重松 圭	助教	高圧安定四重ペロブスカイトの薄膜化による磁気異方性制御とスピントロニクス応用への展開
静岡	工	田代 陽介	助教	光励起型金属ナノ粒子触媒の創製に資する大腸菌線毛の基板材料開発
豊橋技術科学	工	鯉田 孝和	准教授	神経電極の超高分解能マーキング手法の開発
名古屋	工	山本 徹也	准教授	炭素繊維強化熱可塑性樹脂の高性能化とリサイクルを実現する界面制御技術の開発
		鈴木 陽香	助教	パルス駆動誘導結合型プラズマによるSiC材料の高選択性かつ低ダメージエッチング技術の開発
	理	中道 範人	特任准教授	重複性遺伝子がおりなす複雑系生命現象「植物体内時計」の解明
		中 寛史	助教	水移動型水和―脱水反応の開発
名古屋工業	工	吉井 達之	助教	蛋白質の細胞内濃度を精密に制御する汎用的手法の開発
豊田工業	工	椎原 良典	准教授	ナノメカニクス諸現象を解明する原子応力計算法の開発
岐阜	工	古山 浩子	准教授	脳移行性を有する機能性PETプローブの開発研究
三重	工	正直 花奈子	助教	量子光学デバイスに向けた窒化物半導体における原子層レベルの界面制御
京都	工	梅山 有和	准教授	二次元層状材料の有機色素増感と水素発生光触媒系への応用
		菅瀬 謙治	准教授	世界最高感度Rheo-NMR装置の開発
	理	野木 馨介	助教	環状有機硫黄化合物を機能性π共役化合物へ変換する分子リビルド法の開発
		関山 直孝	助教	水素−重水素交換質量分析法（HDX-MS）を用いた蛋白質凝集体解析法の開発
		朴 昭映	助教	蛍光性核酸類縁体thdG-tC FRETシステムを用いたヌクレオソーム研究

大学名		氏名	職位	研究テーマ
大阪	基礎工	山田 晋也	助教	構造制御による高熱電性能ホイスラー合金薄膜の創製とIoT技術への応用
		榮永 茉利	特任助教	室温超伝導実現に向けた16族元素水素化合物の圧力誘起超伝導の探索
	工	金 美海	准教授	「ワディントン地形」に基づいた革新型細胞調製手法の構築
	理	大塚 洋一	助教	生体成分分布を精細に捉える極致イメージング質量分析法の開発
		稲木 美紀子	助教	細胞キラリティが左右非対称な内臓捻転を駆動する力学的機構の解明
九州	工	白木 智丈	助教	構造制御されたナノ多孔体の創製と高機能デバイスに向けた材料開発
		織田 ゆか里	助教	高分子の分子鎖熱運動特性を利用した機能性膜表面の構築
	理	村山 美乃	准教授	アミノ酸を配位子とした金錯体による種々の担体上への金ナノ粒子固定化法の開発
		吉田 紀生	准教授	液体の統計力学理論を基盤としたマルチスケール理論による酸解離定数の定量的予測手法の開発
		門田 慧奈	助教	サーマルイメージング技法を応用した高CO_2時代適応型植物探索法の提案

2-2. 特定課題研究

中長期的な視点から見て重要と思われる萌芽的な研究課題に対し，研究代表者が核となり数名のコアメンバーと共に，その研究の進展を図り，新しい研究領域の開拓を目指す活動を支援するのが特定課題研究です．期間は2年間ですが，継続には審査委員会での審査を必要とします．2018年度は新規の採択は無く，**表7**に示す継続1件のみが採択されました．

表7．特定課題研究の研究代表者と研究テーマ

No.	分類	研究代表者	コアメンバー数	研究テーマ
1	継続	京都大学　准教授　蛯原　義雄	5名	制御工学研究者と応用数学研究者の連携による革新的な制御理論構築

2-3. 豊田理研異分野若手交流会

「分野が異なる研究者同士や，若手研究者と豊田理研のベテラン研究者とが直接コンタクトできる場を提供する」という玉尾所長の提案のもと，2016年度からスタートした「豊田理研異分野若手交流会」を2018年度も開催しました．第3回目となる今回は，1日目のプログラムを当初井口洋夫記念ホールで行う計画でした．しかし，当日台風12号が接近していたため井口ホールでの予定を午前で切上げ，早めに幡豆の豊田自動織機のグローバル研修センターに移動し，1日目午後と2日目のプログラムを実施しました．参加者，内容等を**表8**に示します．

表 8． 豊田理研異分野若手交流会概要

日　時	2018 年 7 月 28 日（土）～ 29（日）	場　所	豊田理化学研究所 井口洋夫記念ホール 株式会社豊田自動織機 グローバル研修センター　幡豆アカデミー
参加者	スカラー（33 名），スカラー共同研究（1 名），特定課題研究代表者（1 名），常勤フェロー（7 名）， 客員フェロー（3 名），所長（1 名），理事（4 名），審査委員（4 名），事務局（5 名）　合計 59 名		
内　容	研究紹介プレゼンテーション，ポスターセッション，フェロー特別講演，意見交換会，車座研究会　など		



写真 12． 豊田理研異分野若手交流会
（左上：玉尾所長挨拶，右上：ショートプレゼンテーション，左中：ポスターセッション，右中：車座研究会，下：集合写真）

2-4. スカラー共同研究

「豊田理研異分野若手交流会」の場で，異分野スカラー間で新たに生まれた「共同研究」に対して助成を行なう制度で，2016年度から始まりました．第1ステップとして，交流会参加者からのテーマ提案に対して企画・運営委員会で審査を行い，その年度の下期に「豊田理研スカラー共同研究（Phase 1）」として半年間共同研究の助走を支援します．その結果を受け，期間を延長することで更に大きな進展が期待できる共同研究テーマに対して再度審査を行い，承認されると「Phase 2」に移行し，1年間の追加助成を行います．

2018年度は，Phase 1として表9に示す3テーマが，またPhase 2として表10に示す1テーマが採択されました．

表9．豊田理研スカラー共同研究（Phase 1）の所属と研究テーマ

No.	所　属・氏　名	共同研究テーマ名
1	北海道大学　准教授　山本　拓矢	ナフタレン溶媒法による新規π共役系物質の合成と評価
	北海道大学　助教　柳瀬　隆	
	京都大学　助教　野木　馨介	
	九州大学　助教　白木　智丈	
2	京都大学　准教授　菅瀬　謙治	剪断力により誘起される相分離の機構解明
	京都大学　助教　関山　直孝	
	九州大学　准教授　吉田　紀生	
3	東京大学　助教　出浦　桃子	シリコン基板上への窒化物半導体薄膜と熱電材料薄膜の一体集積化技術の開発
	大阪大学　助教　山田　晋也	

表10．豊田理研スカラー共同研究（Phase 2）の所属と研究テーマ

No.	所　属・氏　名	共同研究テーマ名
1	三重大学　准教授　藤井　義久	分子間相互作用を利用したフィルター型分離リアクターの開発
	九州大学　教授　三浦　佳子	
	九州大学　准教授　松島　綾美	

3．学術談話会

3-1．豊田理研懇話会

豊田理研懇話会は，豊田理研研究棟が完成したことを記念して，「最先端で活躍している著名な先生をお招きして，難しいことを易しく話して頂くセミナー」として2012年度に開始しました．2018年度の第1回目は，井口洋夫記念ホールのこけら落とし講演会として，玉尾皓平所長の講演を行いました．2018年度は，これに加え表11に示す2名の講師に講演をお願いし，活発な討議が行われました．

表11． 豊田理研懇話会概要

通算回数	開　催　日	講　　演　　者	講　演　題　目（聴講者数）
第19回	2018年6月5日	玉尾　皓平 豊田理化学研究所　所長 理化学研究所　栄誉研究員 京都大学　名誉教授	いち有機合成化学者の半世紀 「元素科学」から「元素戦略」，「一家に1枚周期表」へ （聴講者数：100名）
第20回	2018年8月30日	杉原　厚吉　先生 東京大学　名誉教授 明治大学先端数理科学 インスティテュート　所長	不可能図形と立体錯視 ～数理モデルに基づく錯覚創作原理～ （聴講者数：175名）
第21回	2019年2月6日	小川　誠二　先生 東北福祉大学　特任教授 大阪大学情報通信総合研究 センター　招聘教授	「あなたのことをあなたの脳に聞く」は可能か ―fMRIによる脳ベースの職業適性検査― （聴講者数：145名）









写真13． 豊田理研懇話会での講演
（左上：玉尾皓平所長，右上：杉原厚吉先生，左下：小川誠二先生）と，最後に挨拶を行う豊田章一郎理事長（右下）

3-2. 物性談話会

物性談話会は，東海地方の物性物理学研究者の啓発を図ることを目的として，名古屋大学と共催で1963年から開催しています．2018年度は表12に示す8回の談話会を行いました．今年度第8回目で通算回数が400回となり，記念講演会を開催しました．

表12． 物性談話会の講演者，講演テーマ

回	実施年月	講演者	講演テーマ	聴講者数
1	2018年5月17日	東京大学 名誉教授　八木　健彦　氏	超高圧実験技術の発展と，物性科学，材料科学，地球科学への応用	41名
2	2018年6月14日	北海道大学 教授　太田　裕道　氏	二次元電子層のSeebeck効果 ―人工超格子と電界誘起二次元電子ガス―	30名
3	2018年7月19日	北海道大学 准教授　角五　　彰　氏	生物物理，特に生体分子による動的構造形成について	17名
4	2018年8月10日	大阪市立大学 教授　石川　修六　氏	超流動^{3}Heでの半整数量子渦の観測	14名
5	2018年9月21日	物質・材料研究機構 名誉フェロー　寺倉　清之　氏	物性科学におけるマテリアルズ・インフォマティックスとは？	27名
6	2018年10月12日	京都大学 教授　田中　　功　氏	マテリアルズ・インフォマティクスに基づく新物質や機能の探索	30名
7	2018年11月26日	高輝度光科学研究センター チームリーダー　杉本　邦久　氏	放射光X線による構造計測の実際	21名
8	2018年12月11日 （第400回 記念講演会）	東京理科大学 理事長補佐・学長補佐 福山　秀敏　氏	物性科学：線形応答理論，基礎と応用，熱電	133名
		豊田工業大学 学長　榊　　裕之　氏	半導体エレクトロニクスと物性物理学：低次元電子系の探索を中心に	

3-3. 分子科学フォーラム

分子科学フォーラムは，分子科学の発展を希求する幅広い研究者に討論の場を提供する事を目的に，分子科学研究所と共催で1996年から開催しています．2008年からは，一般市民も対象にした公開講座としています．2018年度は表13に示す4回のフォーラムを開催し，通算の開催回数は2019年3月末で120回になりました．

表13． 分子科学フォーラムの講演者と講演テーマ

回	実施年月	講演者	講演テーマ
1	2018年7月6日	産業技術総合研究所 創薬分子プロファイリング研究センター センター長　夏目　　徹　氏	ロボットと人工知能で拓くサイエンスの未来
2	2018年10月20日	近畿大学 教授　家戸　敬太郎　氏	海を耕す!!　近大マグロの完全養殖と最新の育種研究・ゲノム編集
3	2019年1月11日	分子科学研究所 （1）准教授　小林　玄器　氏 （2）准教授　杉本　敏樹　氏	基礎研究が拓く水素の科学 （1）水素のマイナスイオン“ヒドリド”を伝導するセラミックス （2）水分子の向きが揃った特殊な結晶氷の生成
4	2019年2月8日	名古屋大学高等研究院 特任助教　森島　邦博　氏	宇宙線ミューオンイメージングによるクフ王ピラミッドの新空間の発見

４．新規事業

豊田理研はこれまで（1）研究事業（2）研究助成事業（3）学術談話会 の3つの事業を行ってきました．これらは主として大学の名誉教授～助教の研究者を対象にしたものです．一方，豊田章一郎理事長から，近年海外に出て活躍する若手日本人研究者が少なくなっていること，科学技術の分野における日本の国際的なランクが相対的に低下していること，などへの懸念と共に，その対応を指示されておりました．これらの課題に関して企画・運営委員会で「科学技術の振興，特にこれからの日本を担う若い世代に向けた新たな新事業創設」を目的に，議論を重ねました．その結果，「海外大学院進学支援制度」，および「寄付制度」の2つからなる「豊田理研若手人材育成事業」を2019年度からスタートすることになりました．この制度設計にあたっては，文部科学省，科学技術振興機構，日本科学オリンピック委員会，大学，他の財団等，数多くの機関に対して調査を行いました．また事業変更を伴うため，公益法人協会からの助言を受けながら内閣府との調整を進め，11月に臨時理事会，評議員会で定款変更を決議した後，2019年3月に変更認定を受けることができました．

以下，これらの制度の概要を示します．

（1）海外大学院進学支援制度

科学技術の分野で，海外の大学院で博士号（Ph.D.）取得を目指す日本人学生に対して，その留学を支援することにより，国際的に活躍できる人材の育成を図ることを目的にしています．初回2019年の募集は，国際科学オリンピック出場経験者を対象に，次の2つのコースを設定しました．

（a）海外大学院進学支援コース

対象：2020年海外大学院入学に向け，2019年度内に海外大学院受験を予定している者

内容：支援決定後，エッセイ作成指導費用等を助成

大学院合格後，授業料，渡航費，渡航準備金，奨学金等の支援を実施（原則1人800万円／年以内）

期間：入学後最長2年

（b）海外大学院進学準備コース

対象：2021年以降の海外大学院入学を目的に，先行的に準備，調査等を行なう者

内容：短期留学，語学学校費用等の支援を実施（原則1人100万円以内）

期間：海外大学院受験までの期間（但し短期留学は1回，語学学校は最長1年）

（2）寄付制度

若手人材育成を目的に活動している公的機関や財団，組織等の中から，その活動が当財団の目指す方向と合致する場合，その支援のために寄付を行う制度です．但し，その原資は当財団が各種事業，活動を実施後になお資金的余裕がある場合に限ると共に，寄付対象は当財団の定款，公益性に適合するものとし，具体的な寄付先，金額等はその都度理事会，評議員会で承認，決議するものとします．

これら2つの制度が，狙い通り若手人材の育成に貢献し，豊田理研の新しい事業の柱になるよう育てて行きたいと考えています．

５．井口洋夫記念ホール

5-1. 記念ホール関連行事

2018年2月に，かねてより建設を進めていた「井口洋夫記念ホール」が完成し，3月に竣工式が行われました．2018年度は，表 14 に示すような多くの行事が行われ，所期の目的である井口洋夫前所長の業績を後世に伝えると共に，フェロー研究に関連した講演会，ワークショップをはじめ，若手研究者の交流の場としても活用されています．

なお井口洋夫記念ホールはその優れたデザインが認められ，以下のように様々な分野で賞を受けています．

（1）International Architecture Awards 2018, Cultural（Built）部門　First Award
（2）International Design Award 2018, Architecture Institutional 部門　金賞
（3）International Design Award 2018, Architecture Landscape 部門　銀賞
（4）2018年度（第33回）日本建築学会東海賞（作品賞）
（5）照明学会　平成30年照明普及賞

表 14．井口洋夫記念館ホール関連の代表的な公式行事

年　　月	主　な　事　柄
2018年3月5日	理事会・評議員会後の内覧会
2018年3月12日	竣工神事
2018年4月2日	入所式，新任フェロー研究紹介，意見交換会
2018年4月20日	長久手市吉田一平市長ご視察
2018年4月23日	井口家ご家族ご視察
2018年5月16日	井口洋夫記念ホール落成披露式
2018年5月25日	JAXA（航空宇宙研究開発機構）関係者ご視察
2018年6月5日	第28回理事会，第15回評議員会議題説明会 第19回豊田理研懇話会
2018年6月18 ～ 19日	名古屋大学リーディング大学院
2018年6月25日	第24回フェロー研究報告会
2018年7月17日	分子科学研究所広報室ご視察
2018年7月28日	異分野若手交流会
2018年8月30日	第20回豊田理研懇話会
2018年10月24 ～ 26日	豊田理研フェローワークショップ
2018年11月26日	第29回理事会，第16回評議員会議題説明会
2018年12月1日	豊田理研オープンラボ
2019年2月6日	第21回豊田理研懇話会
2019年2月28日	第25回フェロー研究報告会，意見交換会
2019年3月6日	第31回理事会，第17回評議員会

研究事業や研究助成事業に関連した行事に関しては，各項目で記述していますので，その他の代表的な行事について以下で紹介します．

5-1-1. 井口洋夫記念ホール落成披露式

2018年5月16日に井口洋夫記念ホール落成披露式を執り行いました．来賓として森岡仙太愛知県副知事をはじめとした関連行政機関の代表者，小森彰夫自然科学研究機構長をはじめとした関係研究機関の各代表者をお迎えしました．また，建設や資料提供でお世話になった機関の皆様，豊田理研の関係者など80名を越える皆様にお集まり頂きました．当日は天候にも恵まれ，ご出席いただいた方々には式典の後館内だけでなく深田池周辺のランドスケープも視察頂きました．



写真 14． 井口洋夫記念ホール落成記念式典



写真 15． 豊田章一郎理事長の開会挨拶



写真 16． 小森彰夫自然科学研究機構長来賓祝辞



写真 17． 館内をご視察する来場者



写真 18． 深田池風景をご視察する竹中統一竹中工務店（当時）会長



写真 19． パーティーで挨拶する玉尾皓平所長，井口眞先生（井口洋夫先生ご子息）

5-1-2. 豊田理研オープンラボ

2018年12月1日に，井口洋夫記念ホール完成を機に，フェローおよび事務局職員のご家族，関係者向けに，オープンラボを開催しました．当日は，約50名の参加があり，普段一般の方には立ち入りが難しい実験室も含めて，豊田理研の活動や施設を紹介しました．



写真 20． 齋藤弥八フェローとご家族



写真 21． ホワイエでの歓談

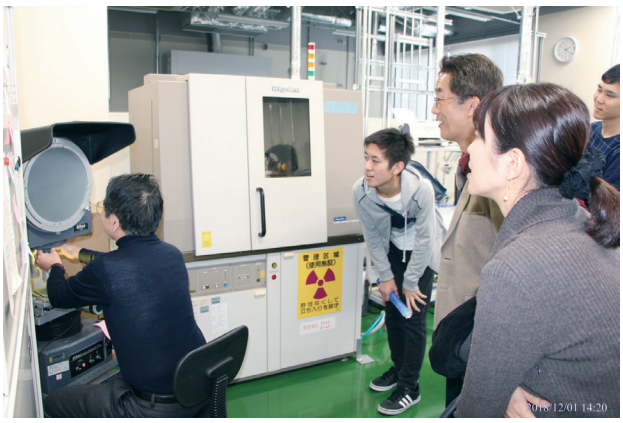


写真 22． 石政フェロー実験室の見学



写真 23． オープンコミュニティーでのティータイム

5-2. 深田池周辺の四季

深田池周辺には，様々な植栽が行われており，四季折々に私たちの目を楽しませてくれます．本項ではその一部を紹介します．

春



桜（神代曙3月～4月）

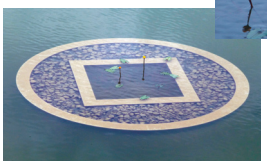


ユキヤナギ（3月～4月）

夏



カキツバタ（5月～6月）

コウホネ（6月～9月）



ヒツジグサ（6月～11月）

秋



モミジ（11月～12月）



ツワブキ（11月～1月）

冬



カンツバキ（11月～2月）




カンヒザクラ（2月～3月）

写真 24． 深田池周辺の四季

６．広報活動

2018年度は，5月に豊田研究報告第71号を刊行しました．また11月には，海外の来客向けに昨年制作した豊田理研紹介パンフレットの英語版を作成しました．更に2011年以来となるホームページの刷新も行い，豊田理研の活動をより分かりやすく，タイムリーに発信できるように努めると共に，英語ページも充実させました．



写真 25． 豊田理化学研究所ホームページ
（日本語トップページ）

７．人　　事

7-1. 役員人事

2018年度は役員改選期では無かったため，役員の移動はありませんでした．

7-2. フェロー人事

2018年4月1日付で，齋藤弥八，松本吉泰の2名が常勤フェローに，また，安藤恒也，山下晃一の2名が客員フェローに，それぞれ就任しました．一方，2019年3月31日付で，小島憲道常勤フェローが，また，石田清仁，榎敏明，奥田雄一の客員フェロー 3名が退任しました．

7-3. 事務局人事

2018年4月1日付で，テクニカルスタッフとして伊東一彦を豊田中央研究所から出向として受け入れました．一方，これまで豊田中央研究所から出向していた鈴木教友，宮下正則，松島悟のテクニカルスタッフ3名が，それぞれ8月1日，10月1日，11月1日付で，嘱託職員になりました．また2018年4月より，派遣社員の三宅智美が勤務しています．一方，2016年11月から小島憲道フェローの実験協力者として勤務していた長谷川均が，2018年7月で契約終了となりました．

研 究 報 告

豊田理研フェロー

金属錯体における動的スピン平衡および連鎖する磁気物性の研究

小　島　憲　道*



*小島憲道　フェロー

Study on the Dynamical Spin Equilibrium and its Induced Successive Magnetic Phase Transition for Assembled Metal Complexes

Norimichi KOJIMA*

In general, the Fe^{III} site coordinated by six S atoms is in the low-spin (LS) state, while that coordinated by six O atoms is in the high-spin (HS) state. Therefore, it is expected that the spin state of Fe^{III} coordinated by three S atoms and three O atoms is situated in the spin-crossover region. From this viewpoint, in order to build an assembled metal complex system including $Fe^{III}O_3S_3$ site, we have synthesized $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ (mto = C_2O_3S) consisting of $Fe^{III}O_3S_3$ and $Zn^{II}O_6$ octahedra and investigated the spin state of the $Fe^{III}O_3S_3$ site. The electron spin resonance (ESR) and ^{57}Fe Mössbauer spectra revealed that the rapid spin equilibrium in which the HS state and the LS state exchange in the time scale of $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ s occurs at the $Fe^{III}O_3S_3$ site. On the other hand, in the case of $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ consisting of $Fe^{III}O_3S_3$ and $Mn^{II}O_6$, there exists a rapid spin equilibrium ($\tau < 10^{-7}$ s) between the HS and LS states at the $Fe^{III}O_3S_3$ site, which induces the frustration of internal magnetic field between the ferromagnetic and antiferromagnetic interactions on the $Mn^{II}O_6$ site. Owing to the frustration of internal magnetic field at the Mn^{II} site caused by the rapid spin equilibrium at the Fe^{III} site, $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ undergoes the successive magnetic phase transitions at 30 K and 23 K.

1. INTRODUCTION

When a transition metal ion with an electron configuration of d^n ($n = 4-7$) is octahedrally coordinated by ligands, it is possible that the LS and HS states compete with each other in the ground state. If the ligand field splitting energy ($10Dq$) is smaller than the Coulomb interaction between electrons in the d orbitals, the electrons occupy the e_g (d_{x2-y2}, d_{z2}) and t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) orbitals with the spin alignment determined by Hund's rule (HS state). On the other hand, if the ligand field splitting energy is large enough, Hund's rule is broken down because the Coulomb interaction energy between d electrons does not overcome $10Dq$, in which the spin configuration is called LS state. Therefore, the ground state of the transition metal ion with d^n ($n = 4-7$) configuration is determined by the competition between ligand field splitting and Coulomb interaction between d electrons. The energy diagram for d^n system called Tanabe-Sugano diagram is the most powerful method to analyze the competition between the HS and LS states as the ground state[1]. The Tanabe-Sugano diagram is a graph which plots the energy of multiplet terms against the ratio of ligand field (Dq) to the Racah parameter (B) representing the strength of Coulomb interaction. In the case of d^5 configuration, the Tanabe-Sugano diagram indicates that the ground state changes between HS ($Dq/B \leq 2.8$: $^6A_{1g}$) and LS ($Dq/B \geq 2.8$: $^2T_{2g}$) in the vicinity of $Dq/B = 2.8$. On the other hand, in the case of d^6 onfiguration, the Tanabe-Sugano diagram indicates that the ground state changes between HS ($Dq/B \leq 2.0$: $^5T_{2g}$) and LS ($Dq/B \geq 2.0$: $^1A_{1g}$) in the vicinity of $Dq/B = 2.0$. If the energy of ground state is close to HS and LS states, the system has a possibility to change the spin states between HS and LS by external perturbation, such as heat, applied pressure or light irradiation. Such the HS - LS transition is called spin-crossover phenomenon.

The spin-crossover phenomenon was observed for the first time by Cambi *et al*. in 1930s for tris(dithiocarbamato) iron(Ⅲ) complexes, $Fe^{III}(S_2CNR_2)_3$ (R = *n*-C_4H_9, *iso*-C_4H_9, etc.)[2]. They reported that the magnetic susceptibility changed remarkably depending on temperature caused by the gradual LS ($S = 1/2$) - HS ($S = 5/2$) transition. If the spin inter-conversion between LS ($S = 1/2$) and HS ($S = 5/2$) is slower than

2019年2月25日　受理
*豊田理化学研究所フェロー
東京大学名誉教授，理学博士
専門分野：分子集合体の物性化学，錯体化学，無機化学

the time scale ($\tau = 10^{-7}$ s) of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, two kinds of quadrupole doublets corresponding to the HS and LS states are clearly distinguishable. On the other hand, if the spin inter-conversion is faster than 10^{-7} s, a single averaged quadrupole doublet is observed. In the case of $Fe^{III}(S_2CNR_2)_3$ (R = *n*-C_2H_5), the ^{57}Fe Mössbauer spectrum exhibits a broad quadrupole doublet in the temperature region of the gradual LS (S = 1/2) ↔ HS (S = 5/2) transition, which implies the rapid spin equilibrium between the HS and LS states is realized in the time scale of $\tau < 10^{-7}$ s[3]. Up to now, it has been reported that various kinds of spin-crossover Fe^{III} complexes consisting of $Fe^{III}S_6$, $Fe^{III}O_3S_3$, or $Fe^{III}N_4O_2$ octahedra exhibit the rapid spin equilibrium[4].

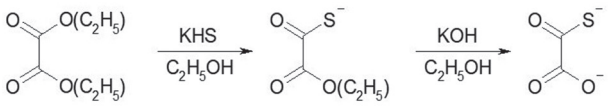
In general, the Fe^{III} site coordinated by six S atoms tends to be in the LS state, while the Fe site coordinated by six O atoms is in the HS state. Therefore, the spin state of $Fe^{III}O_3S_3$ would be situated in the spin-crossover region between the LS state of S = 1/2 and the HS state of S = 5/2. In fact, in the case of tris(monothio-β-diketonato) iron(Ⅲ) complexes, the LS (S = 1/2) and HS (S = 5/2) states coexist in the whole measuring temperature between 300 K and 80 K, and two kinds of doublet corresponding to the LS and HS states are clearly distinguished in the ^{57}Fe Mössbauer spectra, where the area of the LS state increases with decreasing temperature from 300 K to 80 K[5]. In the case of tris(monothiocarbamato) iron(Ⅲ) complexes, on the other hand, the rapid spin equilibrium occurs in which the HS and LS states exchange in the time scale of less than 10^{-7} s[6]. In this case, an averaged single doublet between the HS state (S = 5/2) and LS (S = 1/2) state is observed. In this way, it is expected that the spin state of Fe^{III} coordinated by three S atoms and three O atoms is situated in the spin-crossover region. However, the rapid spin equilibrium phenomenon has not yet been observed for assembled metal complex systems. From this viewpoint, in order to build an assembled metal complex system including $Fe^{III}O_3S_3$ site, we have synthesized $(C_6H_5)_4P[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ (M = Mn, Zn; mto = C_2O_3S) consisting of $Fe^{III}O_3S_3$ and $M^{II}O_6$ octahedra and investigated the spin state of the $Fe^{III}O_3S_3$ site[7]. The spin states of the Fe^{III} sites for $Fe^{III}(ox)_3$ (ox = oxalato (C_2O_4)), $Fe^{III}(dto)_3$ (dto = dithiooxalato ($C_2O_2S_2$)), and $Fe^{III}(mto)_3$ are schematically shown in **Fig. 1**.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 SYNTHESIS

[K_2(mto)]

K_2(mto) was prepared in the following way. Diethyl oxalate and KHS were dissolved in ethanol, then the solution was refluxed for 24 hours. After being evaporated, yellow colored precipitate was washed with ether and dissolved in ethanol. To this solution was added ethanol solution containing potassium hydroxide. After stirring, K_2(mto) was separated by suction filtration and washed with ether. The synthetic process of K_2(mto) is shown in **Scheme 1**.



Scheme 1. Synthetic process of K_2(mto).

[$(C_6H_5)_4P[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ (M = Zn, Mn)]

A methanol solution of $Fe^{III}(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ was added to a methanol solution of K_2(mto) and $(C_6H_5)_4PBr$. After stirring, $[Fe^{III}(mto)_3]^{3-}$ was obtained. This $[Fe^{III}(mto)_3]^{3-}$ solution was filtered to remove solid impurities. A methanol solution of $M^{II}Cl_2$ (M = Zn or Mn) was added to the filtrate. After being stirred, $(C_6H_5)_4P[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ was obtained as red-brown colored powder by suction filtration and dried in vacuo.

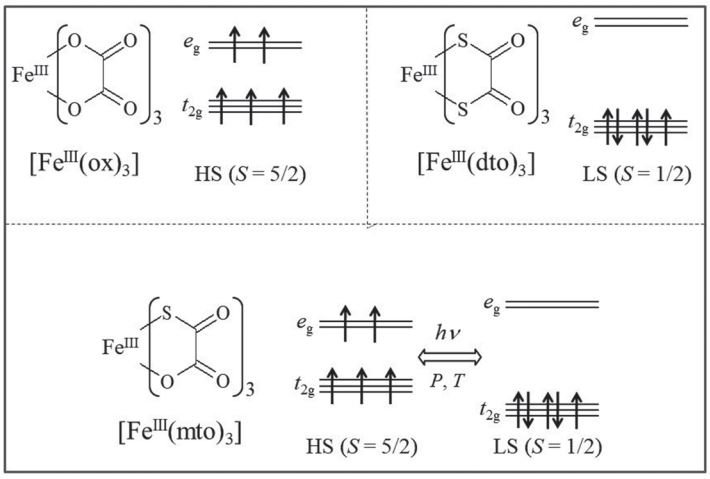


Figure 1. Spin states of the Fe^{III} sites for $Fe^{III}(ox)_3$, $Fe^{III}(dto)_3$, and $Fe^{III}(mto)_3$.

2.2 PHYSICAL MEASUREMENTS

Powder X-ray diffraction measurement was performed by a Rigaku multiflex at room temperature using a Cu K_α (λ = 1.54184 Å) radiation in the range of $2\theta = 3 - 60^\circ$ in order to determine the crystal parameters and space group.

The static magnetic susceptibility was measured by a Quantum Design, MPMS-5 SQUID susceptometer between 2 and 300 K under 0.5 T. The magnetic susceptibility data were corrected for the core diamagnetism estimated from Pascal's constant and the background of the polyethylene film. The zero-field cooled magnetization (ZFCM) and field-cooled magnetization (FCM) were also measured for investigating the ferrimagnetic phase of $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ in the temperature range between 2 and 45 K under 3.0 mT. The remnant magnetization (RM) was measured in the same temperature region under zero field. The alternating-current (ac) magnetic susceptibility was measured between 2 and 40 K. The ac frequency was varied from 20 to 1000 Hz with amplitude of 0.3 mT.

The ESR measurement was performed between 10 and 300 K by a JEOL X-band (9.2 GHz) ESR spectrometer equipped with an Air Product LTR-3 cryostat.

For the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic measurements, ^{57}Co in Rh matrix was used as a Mössbauer γ-ray source. The spectra were calibrated by using the six lines of a body-centered cubic iron foil (α-Fe), the center of which was taken as zero isomer shift. An Iwatani Co. cryogenic refrigerator set, Cryomini and MiniStat was used with a temperature range from 10 to 300 K.

3. EXPERIMENTAL RESULTS and DISCUSSION

Figure 2 shows the powder X-ray diffraction pattern of $(C_6H_5)_4P[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ (M = Mn, Zn), which resembles clearly that of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$[8]. Based on the crystal structure of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ analyzed by the single crystal X-ray diffraction, the Rietveld analysis was performed for the powder X-ray diffraction pattern of $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ at room temperature, which reveals the existence of a two-dimensional (2D) honeycomb network structure of $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ with intercalated counter cation of $(C_6H_5)_4P^+$. The lattice parameters are as follows; space group $P6_3$, $a = b$ = 9.79496(6) Å, c = 18.4812(15) Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, Z = 2. In this complex, the Mn^{II} and Fe^{III} atoms are alternately arrayed by the bridging ligand of mto, which forms the 2D honeycomb network structure of $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$. The $(C_6H_5)_4P^+$ layer is intercalated between two adjacent $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ layers.

In $(n\text{-}C_4H_9)_4N[Zn^{II}Fe^{III}(ox)_3]$ with the similar structure of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$, the χT value (= 4.22 cm^3 K mol^{-1}) is essentially constant in the whole temperature range of 4.2 – 300 K[9]. However, the χT value for $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ decreases from 3.60 (at 300 K) to 2.66 cm^3 K mol^{-1} (at 4.2 K)[7]. In connection with this, it should be noted that the spin-only χT value is 4.375 cm^3 K mol^{-1} for the HS state (S = 5/2) of Fe^{III}, while that is 0.375 cm^3 K mol^{-1} for the LS state (S = 1/2) of Fe^{III}. Therefore, the χT value of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ is situated in the middle value between the magnetic moments for the HS and LS states of Fe^{III}.

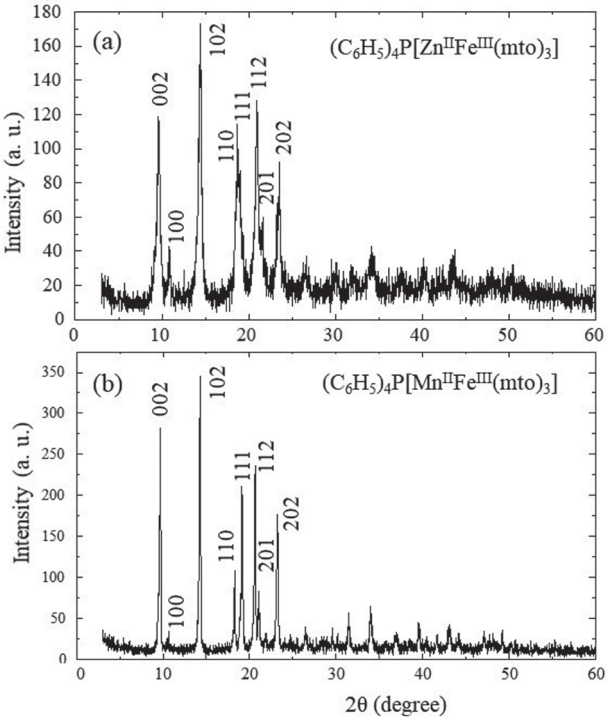


Figure 2. Powder X-ray diffraction pattern of $(C_6H_5)_4P[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ (M = Mn, Zn)

Figure 3(a) shows the X-band ESR spectra for $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ at 300, 77 and 10 K, in which the ESR signals corresponding to the HS state and the LS state of Fe^{III} site are clearly observed at around 300 mT ($g \approx 2.05$) and 150 mT ($g \approx 4.25$), respectively, in the temperature range between 300 and 10 K. The ESR signal ratio of the LS state to the HS state increases with decreasing temperature, which is consistent with the temperature dependence of $\chi_M T$. Therefore, these results indicate that the spin state of $Fe^{III}O_3S_3$ in $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ is the spin equilibrium of the HS and LS states, where the HS and LS states are clearly distinguishable in the time scale (10^{-10} s) of X-band ESR spectroscopy. Figure 3(b) shows the ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ at 300, 77 and 10 K. The single quadrupole doublet of Fe^{III} is observed despite of the coexistence of the HS and LS states in the ESR measurement between 300 and 10 K. Therefore, the ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}$

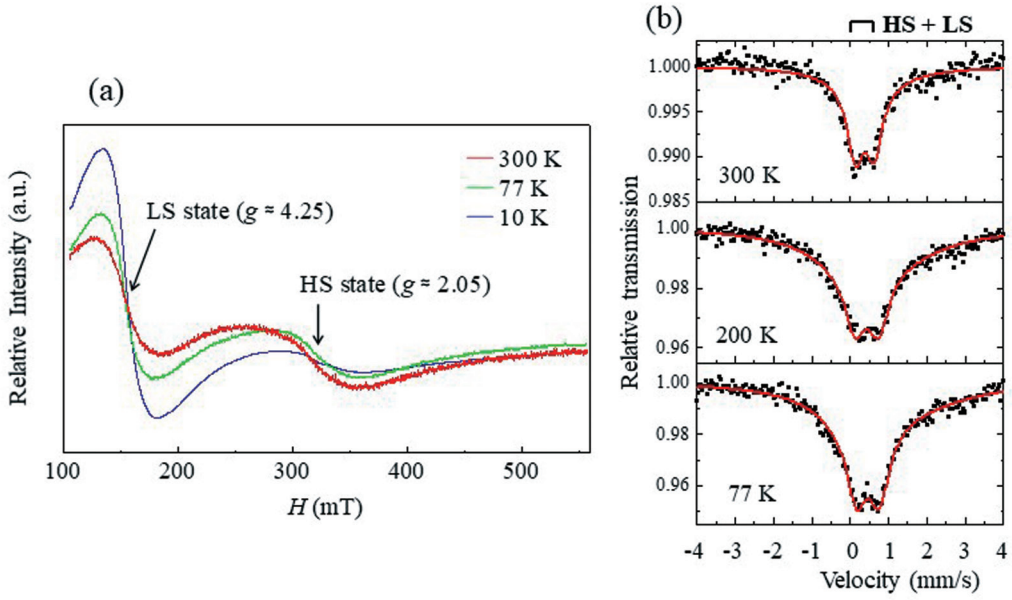


Figure 3. (**a**) X-band ESR spectra, and (**b**) ^{57}Fe Mössbauer spectra for $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ at various temperatures[7].

$(mto)_3]$ indicates that the rapid spin equilibrium in which the HS and LS state exchange in the time scale faster than the time scale (10^{-7} s) of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy occurs at the $Fe^{III}O_3S_3$ site. The relaxation process between the HS and LS states at the $Fe^{III}O_3S_3$ site is considered to be a tunneling process. The time scale of spin equilibrium of Fe^{III} in $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ is estimated at $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ s from the analysis of ESR and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

The tunneling probability for a non-radiative multi-phonon process from a given vibrational levels, m of the HS state and m' of the LS state, is given by the following equation[10],

$$W_{mm'} = \frac{2\pi}{\hbar^2\omega}\beta_{HL}^2 |<\chi_{m'}|\chi_m>|^2\ \delta(E_{m'}, E_m), \qquad (1)$$

where the electronic coupling matrix element $\beta_{HL} = <\psi_{LS}|H_{SO}|\psi_{HS}>$ is the second order spin-orbit coupling, $\hbar\omega$ is the energy of metal-ligand vibration, $\delta(E_{m'}, E_m)$ is the delta function ensuring energy conservation, $|<\chi_{m'}|\chi_m>|^2$ is the Franck-Condon factor of the overlap of the vibrational functions between the HS and LS states. At $T \approx 0$ K, since the vibrational ground state of the HS state is populated, the relaxation rate constant between the HS and LS states is expressed as follows[10],

$$k_{HL}(T \approx 0) = \frac{2\pi}{\hbar^2\omega}\beta_{HL}^2 |<\chi_n|\chi_0>|^2\ ,\ n = \frac{\Delta E_{HL}^0}{\hbar\omega}\ , \qquad (2)$$

where n is the zero-point energy difference expressed in units of vibrational quanta, and $|<\chi_n|\chi_0>|^2$ is expressed as follows,

$$|<\chi_n|\chi_0>|^2 = \frac{S^n e^{-S}}{n!}\ ,\ S = \frac{\frac{1}{2}f\Delta Q_{HL}^2}{\hbar\omega}\ , \qquad (3)$$

where S is the called Huang-Rhys factor[11], ΔQ_{HL} is the difference of horizontal displacement between the HS and LS potential wells in the metal-ligand coordinate geometry, f is the force constant. According to eq. (2) and eq. (3), with decreasing the Huang-Rhys factor, the Frank-Condon factor increases, which increases the relaxation rate constant between the HS and LS states. In general, the ΔQ_{HL} of spin crossover Fe^{III} complex is shorter than that of Fe^{II} complex. Indeed, the change in the Fe^{II}-ligand distance is 0.16 – 0.21 Å, while that in the Fe^{III}-ligand distance is about 0.12 Å[12].

From this viewpoint, we have focused on the spin crossover phenomena of $A[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ (A = $(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N$, $(C_6H_5)_4P$, etc.; M = Mn, Fe, Zn, Cd). In the case of mto bridged hetero-metal complex system, $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ consisting of $Mn^{II}O_6$ and $Fe^{III}O_3S_3$ octahedra, the spin states of the Mn^{II} and Fe^{III} sites are considered to be the HS state and the spin equilibrium state of HS ↔ LS, respectively. If the spin state of Fe^{III} site is LS (S = 1/2) state, there exist four potential exchange interactions (J_P) and one kinetic exchange interaction (J_K) between the Fe^{III} and Mn^{II} sites. The sum of the potential exchange interaction is consideroed to be stronger than the kinetic exchange interaction, which is responsible for the ferromagnetic ordering. In connection with this, the following should be mentioned. The ferromagnetic ordering of $(n\text{-}C_3H_7)_4N[Mn^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ with Mn^{II} (S = 5/2) and Fe^{III} (S = 1/2) has been reported[13], in which the Curie temperature (T_C) and the Weiss temperature (θ) were estimated at 4 K and 10

K, respectively, from the analysis of magnetization and magnetic susceptibility as a function of temperature. On the other hand, if the spin state of Fe^{III} site is the HS (S = 5/2) state, there exist five kinetic exchange interactions (J_K) between the Fe^{III} and Mn^{II} sites, which is considered to be stronger than the potential exchange interactions between the Fe^{III} and Mn^{II} sites, which is responsible for the ferrimagnetic ordering. Indeed, the ferrimagnetic ordering of $(n\text{-}C_nH_{2n+1})_4N[Mn^{II}Fe^{III}(ox)_3]$ with Mn^{II} (S = 5/2) and Fe^{III} (S = 5/2) has been reported[14], in which T_N was estimated at 27 – 28 K.

Therefore, if the spin state of the Fe^{III} site in the $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ system behaves as the dynamical spin equilibrium phenomenon, the internal magnetic field at the Mn^{II} site should be frustrated between the ferromagnetic and antiferromagnetic interactions with a rapid time scale around 10^{-7} s, which is schematically shown in **Fig. 4**.

Based on this viewpoint, we have synthesized $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ and investigated the magnetic properties[15]. The molar magnetic susceptibility (χ_M) as a function of temperature has a broad maximum, typical character of 2D Heisenberg-type antiferromagnet, at around 50 K, and shows a steep increase below 30 K with a hump at around 23 K, where both of the real (χ') and imaginary (χ'') parts in ac magnetic susceptibility exhibit steep peaks indicating a magnetic phase transition, which is shown in **Fig. 5**(b). As shown in Fig. 5(a), the field cooled magnetization shows a rapid increase below 30 K, and almost saturates below 23 K. At 30 K, the remnant magnetization and the magnetic hysteresis loop disappear. Therefore, it is obvious that $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ undergoes two successive magnetic phase transitions at 30 K and 23 K. The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy for $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ implies that the spin state at the Fe^{III} site is still para-magnetic even at 24 K. At 23 K, both of the Mn^{II} and Fe^{III} spins are eventually ordered. It is considered that the successive magnetic phase transitions in $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ are induced by the rapid spin equilibrium at the Fe^{III} site.

Taking account of the temperature dependences of the magnetization, ac magnetic susceptibility, and ^{57}Fe Mössbauer spectra for $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$, the Gibbs energies of the A, B and C phases as a function of temperature for $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ are schematically represented in **Fig. 7**, in which the A, B and C phases are defined as follows,

Phase A: The spins at the Mn^{II} and Fe^{III} sites are paramagnetic.

Phase B: The spin at the Mn^{II} site is ordered, while that at the Fe^{III} site is still paramagnetic.

Phase C: Both of the spins at the Mn^{II} and Fe^{III} sites are ordered.

As shown in Fig. 7, with decreasing temperature, the first magnetic phase transition from phase A to phase B takes place at 30 K, then the second magnetic phase transition from phase B to phase C takes place at 23 K.

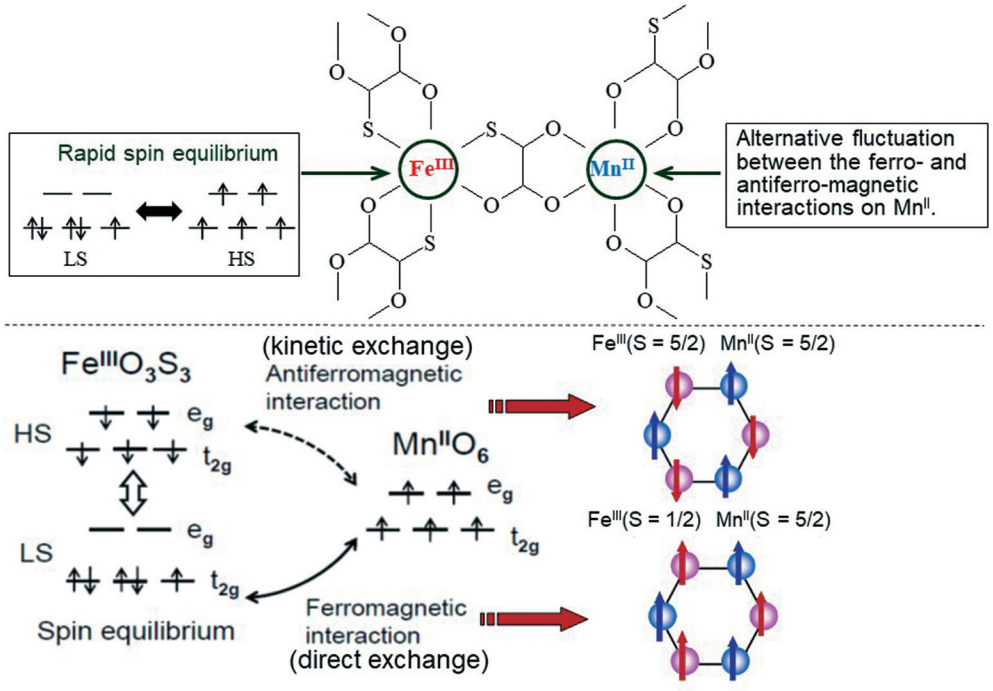


Figure 4. Relationship between the rapid spin equilibrium of the Fe^{III} site and the dynamical frustration of internal magnetic field at the Mn^{II} site in the $[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ system.

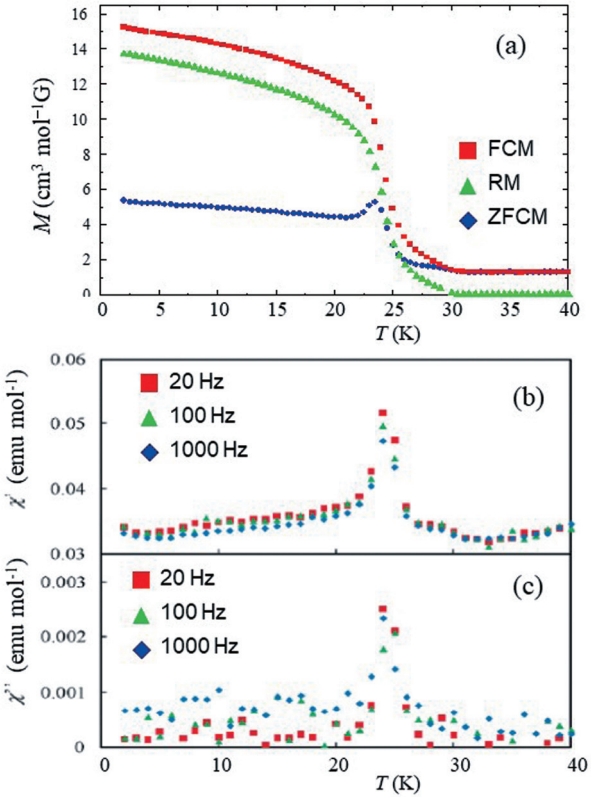


Figure 5. (**a**) Magnetization, (**b**) in-phase ac magnetic susceptibility, (**c**) out-phase ac magnetic susceptibility of $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ as a function of temperature. The temperature dependence of the zero-field-cooled magnetization (ZFCM) and the field-cooled magnetization (FCM) were measured in the temperature range of 40 – 2 K under 3.0 mT. The remnant magnetization (RM) was measured in the same temperature range under zero field. The ac magnetic susceptibility measurements were performed in the temperature range of 40 – 2 K under ac magnetic field of 0.3 mT and frequency range of 20 – 1000 Hz.

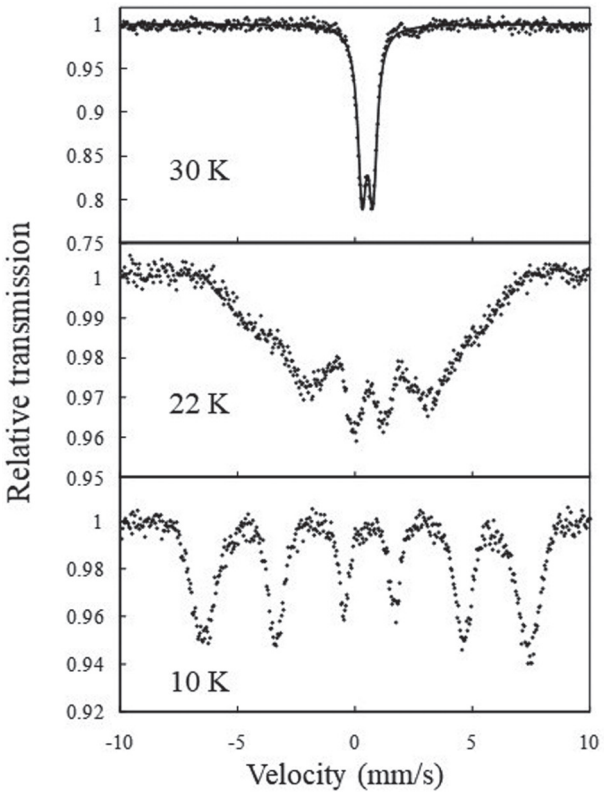


Figure 6. ^{57}Fe Mössbauer spectra of $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ between 30 K and 10 K.

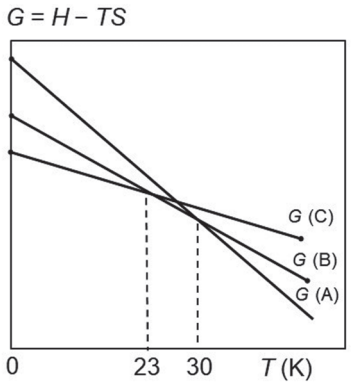


Figure 7. Schematic Gibbs energies of the A, B and C phases as a function of temperature for $C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$. G(A), G(B) and G(C) show the Gibbs energies for the A, B and C phases, respectively. Phase A: The spins at the Mn^{II} and Fe^{III} sites are paramagnetic, Phase B: The spin at the Mn^{II} site is ordered, while that at the Fe^{III} site is still paramagnetic, Phase C: Both of the spins at the Mn^{II} and Fe^{III} sites are ordered.

4. CONCLUSION

In general, the Fe^{III} site coordinated by six S atoms is in the low-spin (LS) state, while that coordinated by six O atoms is in the high-spin (HS) state. Therefore, it is expected that the spin state of Fe^{III} coordinated by three S atoms and three O atoms is situated in the spin-crossover region. From this viewpoint, in order to build an assembled metal complex system including $Fe^{III}O_3S_3$ site, we have synthesized $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ consisting of $Fe^{III}O_3S_3$ and $Zn^{II}O_6$ octahedra and investigated the spin state of the $Fe^{III}O_3S_3$ site. The electron spin resonance (ESR) and ^{57}Fe Mössbauer spectra revealed that the rapid spin equilibrium in which the HS state and the LS state exchange in the time scale of $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ s occurs at the $Fe^{III}O_3S_3$ site. On the other hand, in the case of $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ consisting of $Fe^{III}O_3S_3$ and $Mn^{II}O_6$, there exists a rapid spin equilibrium ($\tau < 10^{-7}$ s) between the HS and LS states at the $Fe^{III}O_3S_3$ site, which induces the frustration of internal magnetic field between the ferromagnetic and antiferromagnetic interactions at the $Mn^{II}O_6$ site. Owing to the frustration of internal magnetic field at the Mn^{II} site caused by the rapid spin equilibrium at the Fe^{III} site, $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ undergoes the successive magnetic phase transitions at 30 K and 23 K. At 30 K, the first magnetic phase transition from phase A to phase B takes place. Above

30 K, the spins at the Mn^{II} and Fe^{III} sites are paramagnetic. Below 30 K, on the other hand, the spin at the Mn^{II} site is ordered, while that at the Fe^{III} site is still paramagnetic. At 23 K, the second magnetic phase transition from phase B to phase C takes place, in which both of the spins at the Mn^{II} and Fe^{III} sites are ordered.

ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to thank Prof. M. Enomoto (Tokyo University of Science), Dr. A. Okazawa (The University of Tokyo), Dr. K. Kagesawa (Tohoku University) and Dr. Y. Ono (Mitsubishi Chemical Co.) for the fruitful collaboration and Mr. H. Hasegawa (WDB) for the support of synthesizing various materials. This work has been supported by Toyota Physical and Chemical Research Institute, and a Grant-in-Aid for Science Research from the Ministry of Education, Science, Sports and Culture.

REFERENCES

1) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn*., **9** (1954) 766.
2) ***a)*** L. Cambi and A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei*., **13** (1931) 809, ***b)*** L. Cambi, L. Szegö and A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei*., **15** (1932) 266, ***c)*** L. Cambi and L. Szegö, *Ber. Deutsch. Chem. Ges*., **66** (1933) 656.
3) J. M. Fiddy, I. Hall, F. Gradjean, U. Russo and G. J. Long, *Inorg. Chem*., **26** (1987) 4138.
4) ***a)*** K. R. Kunze, D. L. Perry and L. J. Wilson, *Inorg. Chem*., **16** (1977) 594, ***b)*** H. Oshio, Y. Maeda and Y. Takahashi, *Inorg. Chem*., **22** (1983) 2684, ***c)*** Y. Maeda, N. Tsutsumi and Y. Takahashi, *Inorg. Chem*., **23** (1984) 2440, ***d)*** M. D. Timken, A. M. Abdel-Mawgoud and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem*., **25** (1985) 160, ***e)*** M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda and H. Oshio, *Coord. Chem. Rev*., **251** (2007) 2606.
5) M. Cox, J. Darken, B. W. Fitzsimmons, A. W. Smith, L. F. Larkworthy and K. A. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., (1972) 1192.
6) K. R. Kunze, D. L. Perry and L. J. Wilson, *Inorg. Chem*., **16** (1977) 594.
7) ***a)*** K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto and N. Kojima, *Chem. Lett*., **39** (2010) 872, ***b)*** K. Kagesawa, *Doctoral Thesis*, (The University of Tokyo, 2011).
8) M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakamoto, Y. Uwatoko and J. Yamamura, *Solid State Commun.,* **130** (2004) 415.
9) H. Ōkawa, N. Matsumoto, H. Tamaki and M. Ohba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., **233** (1993) 257.
10) A. Hauser, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, P. Gütlich, H. A. Goodwin (Eds.), Springer-Verlag, 2004, pp. 155-198.
11) T. C. Brunold and H. U. Güdel, in *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy I*, E. I. Solomon, A. B. P. Lever (Eds.), Wiley, 1999, p. 259.
12) ***a)*** J.-F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau and C. Desplanches, in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications.* M. A. Halcrow (Ed.), Wiley, 2013, pp. 475-506, ***b)*** Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakamoto, N. Kojima, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, *J. Phys. Soc. Jpn*., **71** (2002) 1015.
13) ***a)*** S. G. Carling, J. M. Bradley, D. Visser and P. Day, *Polyhedron,* **22** (2003) 2317, ***b)*** M. Enomoto, H. Ida, A. Okazawa and N. Kojima, *Crystals*, **8** (2018) 446.
14) C. Mathonière, C. J. Nuttall, S. G. Carling and P. Day, *Inorg. Chem*., **35** (1996) 1201.
15) N. Kojima and A. Okazawa, in *Modern Mössbauer Spectroscopy: New Challenges Based on Cutting-Edge Techniques*, Y. Yoshida, G. Langouche (Eds.), Springer-Nature, 2019, Ch. 6.

貴金属におけるフェムト秒赤外発光の観測

末　元　　徹*



*末元 徹　フェロー

Observation of Femtosecond Infrared Luminescence in Noble Metals

Tohru SUEMOTO*

The ultrafast infrared luminescence from bulk noble metals has been investigated by using a technique of up-conversion luminescence spectroscopy in the energy range from 1.1 to 0.3 eV, under excitation at 1.19 eV with mode-locked Yb-fiber laser pulses. Luminescence has been observed in all the investigated metals having rough surfaces, i.e., Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Al, Sn, Zn, Ti and in some alloys. The metals belonging to 1B group (Au, Ag, Cu) having appropriate surface roughness show prominent luminescence with an instantaneous intensity as high as that in a semiconductor (InAs). The lifetime of luminescence falls typically in the sub-picosecond range and depends on the photon energy and the excitation fluence. In Au, the broad spectrum expanding from 1 to 0.3 eV is ascribed to intra-band radiative transitions of the non-equilibrium electrons. A very simple model based on non-thermal and thermal electron distributions is proposed to understand the basic behavior of the luminescence in Au. The dramatic enhancement of the luminescence intensity by surface roughness (over 1000 times in Au) was ascribed to the increase of absorbance and emissivity.

1．は　じ　め　に

1.1　金属における発光の研究の歴史

金属における発光現象の研究の歴史については，これまでの豊田研究報告[1]に詳しく書いてきたので，ここでは今回の研究報告に特に関わりの深いバルク貴金属における発光の研究について，その歴史を簡単に振り返ることにする．

金属における発光現象の研究は約50年前（1969年）のMooradianの報告[2]に始まる．彼はバルクの金（Au）と銅（Cu）に波長4880 AのArレーザーからの光を照射し，可視領域に幅広い発光帯を発見した．これは光励起によってdバンドに作られたホールにフェルミ面付近の電子が落ち込むことによる再結合発光と解釈された．その後1980年代に入って，Agの表面に吸着した分子からのラマン散乱が数桁も強くなるという現象，「表面増強ラマン散乱（SERS）[3]」が見つかったことに触発されて，金属表面からの発光現象にも関心が向けられるようになった．Boydら[4]によってAu，Ag，Cuにおける発光の起源に関する詳しい研究が行われ，スペクトルの励起波長依存性からdバンド描像が確立されると同時に，ラフネス（表面の細かい凹凸）による発光強度の増大が観測され，SERSと同様に表面プラズモンに起因するものと解釈された．ただし増強度は1～2桁程度であり，発光の量子収率は10^{-10}の程度と言われている．その後，Auのチップからの発光[5]，エヴァネッセント波励起によるAuの発光[6]が報告された．時間分解の実験では，ストリークカメラを用いてAgにおける830 nmより長波長での発光寿命の上限を2.4 psと定めたという報告[5]がある．

金のナノ微粒子の発光については，生体におけるトレーサーとしての応用[7]もあることから，2000年頃より盛んに研究が行われるようになり，定常発光[8]，時間分解発光[9, 10]など多くの報告が出ている．これとは対照的にバルクの金属の発光に関しては，我々が研究を始めるまで，あまり系統的な研究は行われていなかったようである．また1B族貴金属以外の金属における発光は，著者の知る限り全く報告されていなかった．

1.2　金属におけるキャリアーダイナミクスの研究

金属を光励起して作られる励起電子状態の緩和過程について，発光以外の手法による研究例がいくつか報告されている．一つは過渡反射による研究である[11, 12]．AuとAgについて可視領域においてサブピコ秒領域での反射率変調の減衰が観測され，2温度モデルによる解析が行われている．もう一つは時間分解光電子分光を用いた研究[13–17]である．これはポンプ光パルスによって励起された電子の分布を，プローブ光パルスによって放出され

2019年2月15日 受理

*豊田理化学研究所フェロー
東京大学名誉教授，理学博士
専門分野：物性光科学，超高速分光

た光電子のエネルギー分布で，直接に観測する手法である．Fann[13]らは，Auにおいて励起後400 fs程度まで非熱化電子を観測し，670 fsまでの分布の振舞いは非熱化電子と熱化した電子の分布の和として理解することができると述べている．

1.3　時間分解発光分光法

本研究では，光源にモードロックYbファイバーレーザーからの波長1036 nm，パルス幅130 fs，繰り返し100 MHz，平均出力600 mWのパルス光を用い，発光の時間分解測定には，昨年度までに開発したup-conversion法による高感度フェムト秒発光スペクトロメーター[1)]を用いている．本装置の特徴は，赤外領域（1.1 ～ 4.5 μm）で高い感度と時間分解能（200 fs ～ 300 fs）を有する事であり，これにより，金属の発光においてこれまで手が付けられていなかった，波長領域と時間領域での研究を行うことができる．なお，光源に関しては今年度，出力安定化回路を付加することにより，±1%程度の長時間安定性を実現し，測定精度を向上させた．

2．バルク金属における超高速発光

前回の報告書では金属ナノ構造における発光現象に言及したが，試料に問題があることが判明したので，今回はバルク金属に限定して報告する*.

2.1　Auにおける強い発光の観測

バルク金属におけるフェムト秒発光としては，数年前（2015年）に白金（Pt）における観測例を報告したが[18)]，その当時Auについては発光を観測できなかった．それまで試料としては良質の蒸着膜を使用していたが，今回は購入したままのAu板材を測定したところ比較的強い発光が観測され，展望が開けた．図1(a) に示すとおり，この場合には詳細な測定を行うに十分なカウント数がある．ところが，発光が強く出るのは励起レーザー光が偶々圧延の際に作られたキズに当たった時であり，再現することが難しい．またキズの形状によって発光スペクトルが異なるという問題があり，系統的な研究が困難であった．そこで，意図的に表面を一様に荒らすことを考え，様々の粗さの紙やすりやダイヤモンドペーストなどを用いて表面を仕上げ，発光強度の最適化を試みた．これにより発光強度を恒常的に増大させることには成功した．ところがラフネスの不均一性，試料の劣化，ノイズの発生などの問題があり，測定の精密化が困難であることが明らかになってきた．

図1(b) はスペクトロメーターを0.9 eV，0 psに固定して信号強度の長時間変化を追跡したものである．1380秒の時点で照射を開始しているが，直後から信号の減衰が始まり，4000秒で2/3近くまで減少している．また，時々スパイク状の信号増加が見られる．これは光励起によって間欠的に表面のナノ構造に変化が誘起されるためと思われるが，詳細は不明である．これらの問題を解決するために，試料を高速で回転させ，照射の負担を軽減するとともに観測部位のラフネスを平均化する工夫を行った（図1(c) 参照）．これにより，再現性のあるデータ収集が可能になった．

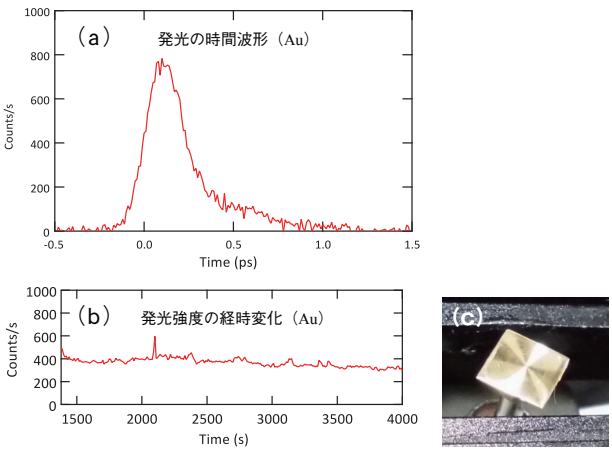


図1．(a) Au板（購入したまま）のキズにおける発光時間波形．0.8 ps付近まで続く長寿命成分が見えている．
(b) 紙やすり（#2000）で仕上げたAu板（静止状態）における発光強度の長時間変化．最初の100秒で急激に強度が減衰するとともに，スパイク状のゆらぎが重畳している．
(c) モーターの軸に取り付けられた回転試料（Au）．

2.2　Auにおける発光の時間波形とスペクトル

図2(a) に0.9と0.6 eVにおいて観測した発光の時間波形を示す．以下，発光測定には大きな安定した信号が得られる，#320紙やすりで叩いて仕上げた試料を用い，

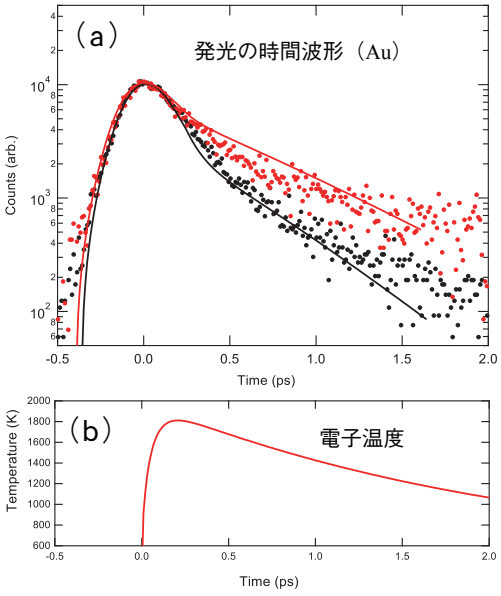


図2．(a) Au板（#320叩き仕上げ）における発光の時間波形．観測エネルギーは，0.9（●），0.6 eV（●）である．計算（実線）では時間分解能0.3 psを仮定している．すべての曲線の極大値が重なるように縦位置を調整してある．
(b) モデルで計算した電子温度．

高速回転による平均化の手法を併用している．この図で分かる通り，時間波形は明らかにピークの右側に広がっており，有限寿命を持った発光による信号であることが分かる．後で述べる通り，励起強度依存性は線形に近いので，自己位相変調による白色光発生などの非線形現象に起因する信号でないことが確認されている．減衰は単純な指数関数ではなく，長寿命の成分が重畳していることが分かる．観測するエネルギーを0.9 eVから0.6 eVへと下げると，長寿命成分が増加する．

図３に時間分解スペクトルを示す．いずれのスペクトルにも際立った構造はなく，観測したエネルギー範囲全域に広がっている．これは2.3節で詳述するとおり，バンド内遷移による発光の特徴として理解できる．また時間とともにスペクトルの重心が低エネルギー方向へ移動していく傾向があるが，これは半導体[19]や半金属[20–22]で見られる現象と同様，電子温度の冷却過程に対応していると考えられる．

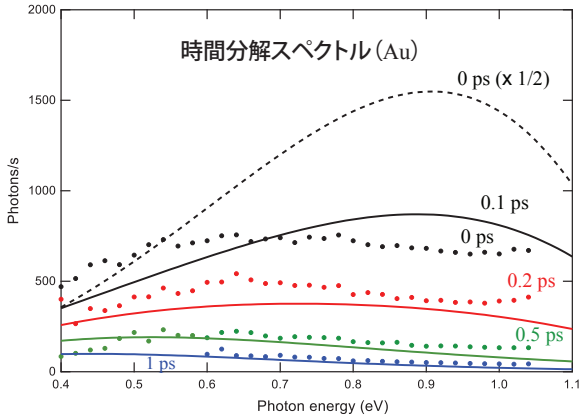


図３． Auにおける時間分解発光スペクトル．
t=0, 0.2, 0.5, 1 psにおける実験結果をドットで，t=0.1, 0.2, 0.5, 1.0 psにおける計算結果を実線で示す．破線はt=0 psにおける計算結果を1/2に縮小したものである．

図4（a）には0.8 eVにおける時間波形の励起強度依存性を示す．励起強度依存性は試料によって若干異なるが，この例では弱励起で寿命が短くなる傾向が見えている．この傾向がはっきり出ない試料もあるが，逆の傾向が見えることはない．図4（b）に示す0.8 eV，t=0 psにおける発光強度の励起強度依存性は線形に近いが，少しsuper-linearになっている．そのべきは観測エネルギーや試料によって若干異なり，1.2 ～ 1.6で変動するが，この例では1.24乗程度の依存性になっている．

2.3　モデルの構築

実験で観測された発光の基本的な特性を理解するために，非常に簡単化されたモデルを考える．まず，Auにおいて可能な光学遷移について考察する．図５に示すように，運動量を保存したバンド間遷移（垂直遷移）は，X点付近で*sp*バンドと*d*バンドの間で可能であるが，過

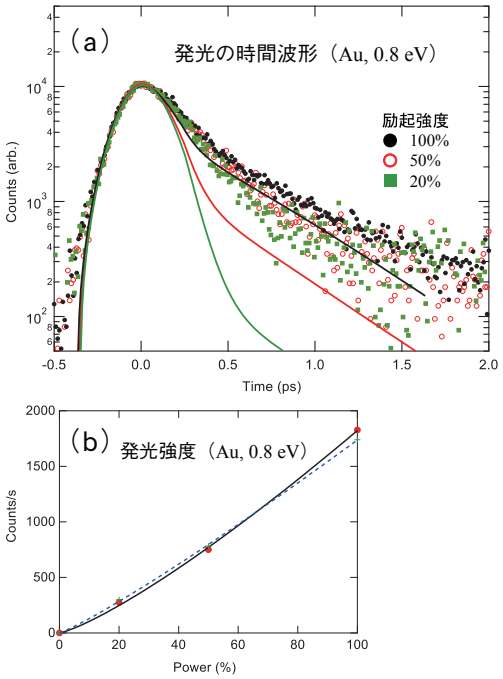


図４．（a）0.8 eVにおけるAuの発光時間波形の励起強度依存性．
（b）0.8 eV, 0 psで評価した発光強度の励起強度依存性．ピークの高さが一致するようにプロットしている．●は実験，実線はそのフィッティング，破線はモデルによる計算結果である．

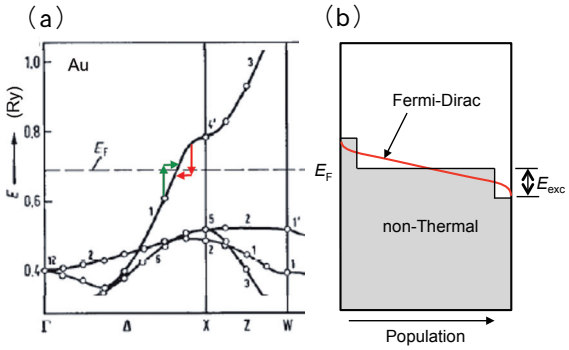


図５．（a）AuのバンドX点付近における拡大図．文献23より（部分図）．矢印はバンド内遷移（1.19 eV）を表す．
（b）非熱化（ハッチングの矩形部）および熱的電子（赤線）の分布関数．

去の発光の報告が示すように，それは可視から紫外のエネルギーに対応しており，今回の実験で用いている1.19 eV以下の光子では吸収も発光も起こらない．したがってこのエネルギー領域で光学遷移があるとすれば，それはフェルミ面を過るバンド内遷移である．実際，表面ラスネスのあるAuにおける比較的長波長（<900 nm）の発光が観測されており[5]，伝導帯におけるintra-band遷移すなわち，Drude電子の応答と解釈されている．電子遷移の許容度，運動量保存則の破れ，ナノ構造に起因する局所場の効果など，様々の要因があり，スペクトルを正確に予想することは困難であるが，ここではこれらの効果のエネルギー依存性をすべて無視して，状態密度と

電子の分布関数だけで発光スペクトルを表現することにする．

光子エネルギー E_L における発光強度は

$$I(E_L)=\varepsilon(E_{exc})\,\varepsilon(E_L)\,WE_L^3 \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\left[1-f(x-E_L)\right]D(x)\,D(x-E_L)\,dx \qquad (1)$$

と与えられる．ここに $\varepsilon(E_L)$ は E_L における放射率，$\varepsilon(E_{exc})$ は励起光子エネルギー E_{exc} における放射率（＝吸収率），W は輻射再結合確率である．$D(x)$ は x における状態密度であり，Auの場合，図5(a) に見る通り E_F 付近におけるバンド構造が単純なので，一定と仮定できる（図示されていないL点，K点付近にもフェルミ面があるが，同様に単純な分散である）．光励起直後の電子系は「非平衡電子系」であり，電子・電子や電子・フォノン衝突を繰り返しながら基底状態分布へ戻っていくと考えられるので，その途中の分布を正確に記述することは簡単ではない．しかし，時間分解光電子分光の文献[13, 24]では便宜的に非平衡電子の分布を「非熱化」と「熱的」の2成分の和で表すモデルを採用して，実験結果の解釈にある程度成功を収めているので，ここでも電子の分布関数を

$$f(x)=f_{FD}(x)+f_{NT}(x) \qquad (2)$$

と表すことにする．ここで

$$f_{FD}(x)=\frac{1}{e^{x/kT}+1} \qquad (3)$$

は「熱的電子」に対応するFermi-Dirac分布（図5(b) の赤線）である．化学ポテンシャルは一般には温度の関数であるが，ここでは E_F 付近でDOSを一定と仮定しているので，常に絶対零度における E_F に一致する．光励起直後に作られる「非熱化電子」の分布は式（4）のようにステップ関数で表される[25]（図5(b) のハッチング領域）．

$$f_{NT}(x)=\begin{cases} n_{NT}\left[1-\theta(x-E_{exc})\right] & for\ x>0 \\ 1-n_{NT}\left[1-\theta(-x-E_{exc})\right] & for\ x<0 \end{cases} \qquad (4)$$

ここで $\theta(x)$ は単位ステップ関数，n_{NT} は光励起で作られる非熱化電子の初期の分布数である．ここでも吸収遷移における運動量保存則や遷移行列要素などに伴う重みづけを無視している．この取り扱いはFannら[13]が光電子スペクトルの再現に用いたモデルと類似している．

次に電子の緩和ダイナミクスを考えなければならない．非平衡電子の緩和過程については，主にポンププローブ実験の解釈を目的として電子・電子散乱や電子・フォノン散乱を考慮した理論研究[25–28]がある．フェルミ液体理論によれば，フェルミ面から離れるほど $(E-E_F)^2$ に比例して緩和が速くなると言われており，これを検証したという時間分解光電子分光の実験もある[17]．しかし，ここでは観測された発光のダイナミクスが「非平衡電子系」を仮定して定性的に理解可能かどうかを知ることが目的なので，非常に単純な現象論的モデルを導入する．非熱化電子の分布は

$$n_{NT}(t)=n_0\,e^{-t/\tau_1} \qquad (5)$$

に従って一様に減少すると考える．ここでは1光子励起のみを考え，初期分布の大きさ n_0 は励起密度に比例すると仮定する．そして，この非熱化電子の減少に伴って放出されたエネルギーは熱的な電子の加熱に用いられると考える．電子の比熱は温度に比例するので，これを受けとった電子系の温度は

$$T(t)=\left[T_0^2\left(1-e^{-t/\tau_1}\right)e^{-t/\tau_2}+T_{RT}^2\right]^{1/2} \qquad (6)$$

と表される．ここで T_0 は，非熱化電子のエネルギーをすべて受け取ったと仮定した場合に到達する温度，T_{RT} は $t=\infty$ で漸近する温度，τ_1 と τ_2 はそれぞれ熱化と冷却の時定数である．

適当なパラメータ（表1を参照）を仮定して，計算した各エネルギーでの時間波形を図2(a) に，熱的電子の温度を図2(b) に示す．時間波形の計算では，装置関数（時間幅0.3 ps）のコンボルーションを行っている．0.9, 0.6 eVにおける波形の特徴はよく再現されている．図3に時間分解スペクトルの計算結果を示す．破線は0 psにおけるスペクトル（1/2倍に縮小）で，このモデルでは純粋に非熱化電子のみを反映したものになっている．実験結果の0 psのスペクトルはこの曲線からは大きく乖離しており，むしろ0.1 psの計算結果に近いが，時間分解能が0.3 psであることを考えると，熱的成分が強調されているのは妥当な結果と思われる．その後の時間発展で0.2，0.5，1 psと強度が減少しつつ重心が低エネルギー側へ移っていく振舞いは比較的よく再現されている．形状の一致はあまり良いとは言えないが，次の節で述べるように，観測されたスペクトルは放射率スペクトル $\varepsilon(E_L)$ のフィルター効果で変形されている可能性があるので，形状の細かい比較はあまり意味がないと考えている．

表1． モデルにおけるパラメーターの値（Au）

励起光子エネルギー	E_{exc} = 1.19 eV
熱化の時定数	τ_1 = 0.07 ps
冷却の時定数	τ_2 = 1.3 ps
非熱化電子の量	n_0 = 0.06
名目最高温度	T_0 = 1900 K
漸近温度	T_{RT} = 600 K

最後に，励起強度依存性の再現を試みたものが図4(a) の実線である．励起強度の減少とともに長寿命成分

が減少する傾向は整合しているが，波形は大きく乖離している．これは励起密度を下げた時の到達電子温度の低下を計算では大きく見積もり過ぎているためと思われるが，その理由は不明である．図4(b) に示したわずかにsuper-linearになる発光強度の励起強度依存性は計算結果とよく一致している．

以上のとおり，実験と一致しない点も多いが，大まかな傾向は再現されているので，発光は非平衡電子のバンド内再結合によるものであるという描像は妥当であり，非熱化および熱的な電子によってその振舞いが定性的に理解できると言ってよいと考えている．

2.4　表面形状効果―放射率と吸収率

本稿の議論は，金属内部における非平衡電子の緩和と発光現象自体は表面の存在とは無関係に起こるという描像に基づいている．表面は単に内部で発生した発光の電磁波を自由空間に放出する際の結合素子としての役割を担っているという考え方である．表面のナノ構造が表面プラズモンと固体内外の電磁波の結合を仲介していることは恐らく間違いないが，粒子のサイズ効果が電子状態やその緩和過程に直接影響を与えうるナノ微粒子の発光とは，考え方がはっきり異なる．もし表面を単なるカプラーと考えるなら，その作用は熱放射に対する放射率と同様に理解することができるはずである．さらにキフヒホフの法則を当てはめれば，放射率＝吸収率であり，外部から観測される発光スペクトルは真の内部発光スペクトルと放射率スペクトルの積になっているはずである (式 (1) を参照)．

これを検証するために以下のような実験を行った．各種の表面仕上げを施した5 mm × 5 mmの試験片に波長1036 nmのレーザー光を照射し，平衡状態になったところで温度上昇を測定する．これを吸収率がほぼ100%とみなせる標準試料での温度上昇と比較することで，吸収率Aを求めた．同じ試験片で発光を測定し，エネルギー0.9 eV，t=0 psでの発光強度Iを求め，同じ表面仕上げをした別の試験片を使って拡散反射率Rを自動分光計で測定した．仕上げは各種の紙やすりやダイヤモンドペーストを用いて行った．

図6(a) は各種Au試料の拡散反射スペクトルである．鏡面研磨したもの（#60000flat）の反射率は2.5 eVに向かって落ちていくが，これは可視領域にあるプラズマ吸収（金色の起源）によるものである．今問題にしている1.2 eVより低エネルギー側では，非常に反射率が高いことが分かる．発光測定で主に用いた等方的なラフネスを持つもの（#320ttk）では全体に吸収が増加しており，発光を観測している1 eV以下では鏡面に比べて1桁近く吸収（反射損失）が大きくなっていることがわかる．また，一方向に研磨した試料では，研磨キズの方向に垂直の偏光（#600E_{cross}）の方が，反射率が低いという結果に

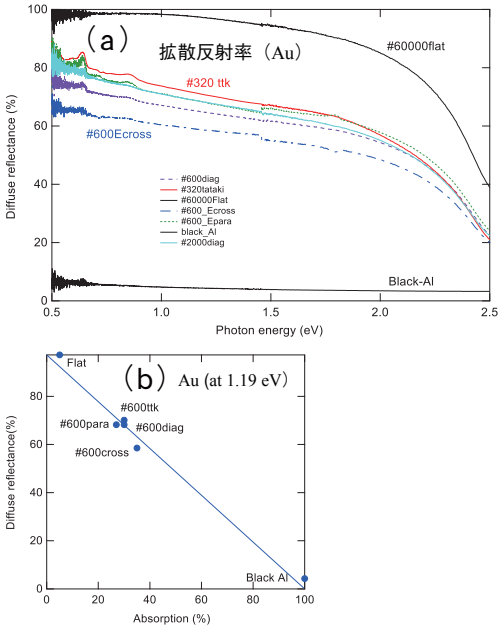


図6.（a）各種仕上げによるAu表面の拡散反射率スペクトル．黒実線：#60000flat，赤実線：#320ttk，青一点鎖線：#600E_{cross}．（b）レーザー波長（1036 nm）での吸収強度（A）と拡散反射率（R）の関係．#600の試料でキズに平行（E_{para}）より垂直（E_{cross}）の方が，反射率が低い．

なっている．いずれのスペクトルも1.2 eV以下では若干の傾きを持つものの目立った構造はなく，変化も大きくない．このことから，表面凹凸構造に由来する固有モードは発生していないことが分かる．なお0.65と0.8 eV付近のピーク構造は分光光度計の特性によるもの思われる．図6(b) のように熱測定によって求めたAに対して1036 nmにおける拡散反射率Rをプロットすると，ほぼA + R = 100%の関係が成り立っていることから，拡散反射率と吸収率の測定は整合していることが確認される．したがって拡散反射スペクトルから吸収率スペクトルを求めてよいことが分かる．

各種の表面仕上げを施した試料（図7参照）について，吸収率と0.9 eV，0 psで評価した発光強度を調べ，その関係を図示したのが，図8(a) である．グラフ上の各点は，それぞれ異なる試料に対応している．試料を回転することで平均化した発光を測定しているが，完全に再現性を確保することは難しく，データ点のばらつきは大きい．しかし，このプロットからおよそ$I \propto A^{2.6}$の関

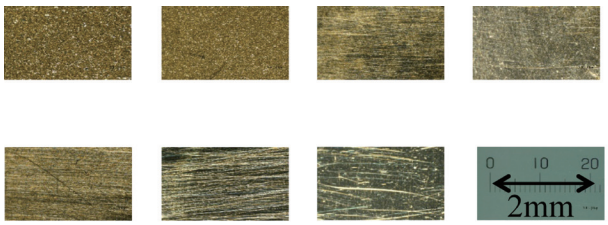


図7. 各種仕上げを施したAu試料表面の写真（順不同）．

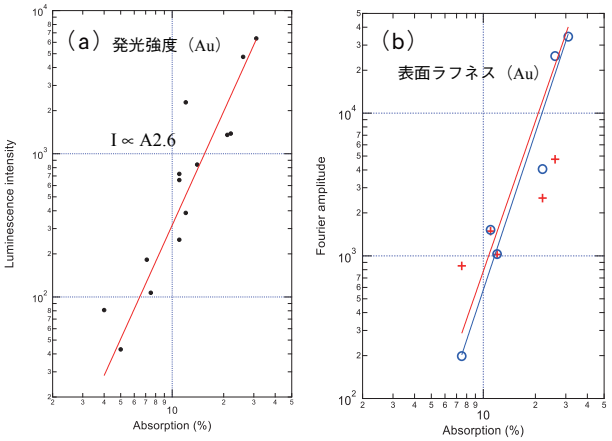


図8.（a）各種の仕上げを施したAu表面の吸収率（A）と発光強度（I）の関係．直線は，べき関数によるフィッティング $I \propto A^{2.6}$.
（b）吸収率（A）と波長1.42 μmにおけるフーリエ振幅で評価した表面ラフネス（R_s）の関係．直線は，べき関数によるフィッティング $R_s \propto A^{3.5}$（横方向），$R_s \propto A^{3.6}$（縦方向）である．

係があることが分かる．式（1）によれば発光強度Iは放射率$\varepsilon(E_L)$と励起光の吸収率$\varepsilon(E_{exc})$の積に比例する．さらに内部発光強度が励起強度の1.24乗に比例する（図4（b）参照）ことを勘案すると，$I \propto A^{2.24}$と期待されるので，この結果は妥当である．

これらの試料のうち代表的なものについて，レーザー顕微鏡による表面形状測定を行った．放射率には波長程度の表面構造が関与している可能性が高いので，表面の1次元断面図のフーリエ解析を行い，波長1.42 μmの成分でラフネスを評価した．このラフネスを吸収率の関数としてプロットしたのが，図8(b）である．この図より，吸収率とラフネスは正の相関を持ち，およそ$R_S \propto A^{3.5}$の関係があることがわかる．

以上により，表面ラフネスによる発光強度の増強は，基本的に放射率（吸収率）の増大に起因すると結論することができる．図8にはプロットしていないが，Si基板に蒸着した高品質のAu膜における発光強度は，最適化試料の1/1000以下であることを確認している．これまでバルク金属の発光があまり注目されなかったのは，寿命が非常に短いことが一つの原因であったが，外部電磁波とのカプリング効率が低い（2乗で効く）ために外部から見た発光量子効率がさらに小さくなる事も大きな理由であったと思われる．適切な表面処理によりカプリングの改善さえ行えば，半導体のホットルミネッセンスと同程度の発光が得られることになり，発光は励起電子状態の研究手段として，大いに利用価値があると思われる．

表面形状効果については，熱放射特性の研究が先行している[29]．たとえば，周期的な凹凸構造を持ったPtやW表面からの熱放射は，平滑な表面からのものより強く，周期構造に応じたスペクトル構造を持つことが報告されている[30, 31]．フォノンモードの関与しない周波数領域では熱放射も熱的に励起された電子の再結合によって生じていると考えられるので，光励起による発光に対する表面形状効果も同様に考えてよいであろう．しかし，熱放射で報告されている増強率は最大でも2倍程度であり，Auにおける10倍にも昇る放射率の増強と全く同列に論じてよいか疑問も残る．

2.5　いろいろな金属における発光

これまでに，表面ラフネスを持つ金属元素Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Al, Sn, Zn, Tiの他，合金としてSUS304，真鍮で発光測定を試みたが，すべての試料で発光が観測された．その結果の一部を図9に示す．表面仕上げは各試料でばらばらなので，単純に比較することはできないが，瞬時の発光強度は1B族貴金属Au, Ag, CuがInAsと同程度と非常に強く，他のものはこれの1/10から1/100程度の範囲に分布している．寿命も1B族で最も長く数百fs秒であるが，その他のものは余り長くなく，測定限界程度のものもある．1B族金属で比較的寿命が長いのは，フェルミ面近傍の状態密度が低く，電子・電子散乱，電子・フォノン散乱の確率が小さいためと考えられる．

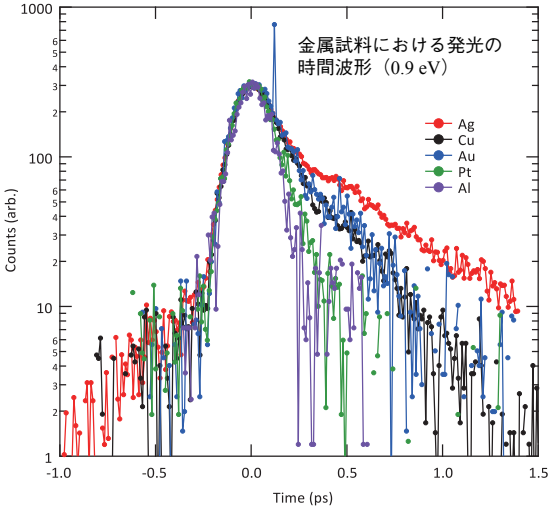


図9. いろいろな金属試料における発光時間波形．
ピークが一致するようにプロットしている．

3．まとめと今後の計画

これまでに明らかになったことは下記の通りである．

（1）バルクの金属を光励起すると（おそらく例外なく）赤外領域で発光し，その寿命は0.1から1 ps程度である．

（2）Au，Ag，Cuでは特に発光強度が高く，適切な表面仕上げを行った試料では瞬時の強度は直接ギャップ半導体InAsと同程度である．

（3）発光強度は表面ラフネスに強く依存し，金の場合1000倍程度の増強がみられる．その原因は吸収率，放射率のラフネス依存性に帰着される．
（4）Au，Ag，Cuにおいてみられる幅の広い発光のスペクトルは，非平衡電子ホール対のバンド内再結合として定性的に理解できる．
（5）Auにおける発光の時間波形は非平衡電子の熱化と冷却過程で定性的に理解できる．

なお，貴金属における発光寿命の決定と，貴金属以外で発光の観測は，本研究が初めてである．

Auの発光について，ごく粗い理解はできたと考えるが，課題も多く残されている．励起直後のスペクトルや励起強度依存性などが再現できないことは明らかにモデルの不備を示している．たとえば，式（2）のように非熱化と熱的成分の和で書くことが不適当であると，Baranovらによって指摘されている[28]．また励起されたキャリアーの試料内部への拡散や輸送が重要であるという指摘もある[24, 25]．

本稿では詳しく述べなかったが，バンド間遷移も可能になる1B族以外の金属でも発光が観測されており，これについては新たなモデルを構築する必要がある．

実験の面では，より精密な情報を得るために再現性よく精密に制御された表面を準備することが必要なので，レーザー加工やプラズマエッチングなどの利用を検討中である．超高速発光スペクトロメーターの性能は，一応実用上問題ないレベルに達しているが，APD（Avalanche Photo Diode）の利用による大幅な感度向上が見込めるので，この方式を取り入れた2号機を来年度中に完成させたいと考えている．

謝　辞

表面形状の測定，拡散反射率の測定に関しては，豊田中研の山中健一氏，杉本憲昭氏にお願いしました．光源の製作に関しては，東京大学物性研究所の小林洋平教授，谷峻太郎氏，中村卓爾氏，乙津聡夫氏にご指導をいただき，金属，半金属膜の作成に関しては物質設計評価施設の石井梨恵子氏にお世話になりました．以上，本研究にご協力いただいた方々に深く感謝いたします．

なお研究経費の一部には2017年度より科研費基盤研究C補助金「超高効率超高速赤外発光計測システムの開発と応用展開」（課題番号17K05505）を充てています．

NOTE:

* 豊田研究報告71号59（2018年5月）の図8，9，10，11は試料に問題があったので撤回する．

文　献

1) 末元　徹，豊田研究報告，**No.70**，（2017年5月）75，豊田研究報告，**No.71**，（2018年5月）59.
2) A. Mooradian, *Phys. Rev. Lett*., **22** (1969) 185.
3) “Surface Enhanced Raman Scattering”, *edited by* R. K. Chang and T. E. Furtak (Plenum, New York, 1982).
4) G. T. Boyd, Z. H. Yu and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 7923.
5) M. R. Beversluis, A. Bouhelier and L. Novotny, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 115433.
6) T. Sanbongi, S. Katano, Y. Uehara and S. Ushioda, *Jpn. J. App. Phys*., **47** (2008) 6114.
7) M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marqueze and Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.*, **35** (2006) 1084.
8) J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman and D. F. Kelley, *J. Chem. Phys*., **108** (1998) 9137.
9) O. Varnavski, R. G. Ispasoiu, L. Balogh, D. Tomalia and T. Goodson Ⅲ, *J. Chem. Phys*., **114** (2001) 1962.
10) S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 3410.
11) R. H. M. Groeneveld, R. Sprik and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 11433.
12) C. Suarez, W. E. Bron and T. Juhasz, *Phys. Rev. Lett.,* **75** (1995) 4536.
13) W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom and J. Bokor, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 13592.
14) C. A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, D. A. Mantell, J. Cao and Y. Gao, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 8957.
15) E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf and G. Ertl, *Surface Science*, **368** (1996) 76.
16) H. Petek and S. Ogawa, *Progress in Surface Science*, **56** (1997) 239.
17) S. Ogawa, H. Nagano and H. Petek, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 10869.
18) 末元　徹，日本物理学会（2015年 秋）17aCF-8.
19) H. Nansei, S. Tomimoto, S. Saito and T. Suemoto, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 8015.
20) T. Suemoto, S. Sakaki, M. Nakajima, Y. Ishida and S. Shin, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 224302.
21) S. Maezawa, H. Watanabe, M. Takeda, K. Kuroda, T. Someya, I. Matsuda and T. Suemoto, *Scientific Reports*, **5** (2015) 16443.
22) H. Watanabe, T. Kawasaki, T. Iimori, F. Komori and T. Suemoto, *Chem. Phys. Lett*., **637** (2015) 58.
23) A. P. Cracknell “Electron States and Fermi Surfaces of Elements”, Landolt-Börnstein – Group Ⅲ, Condensed Matter Volume 13C.

24) M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl and M. Wolf, *Appl. Phys. A,* **78** (2004) 165.
25) V. E. Gusev and O. B. Wright, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 2878.
26) P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.,* **59** (1987) 1460.
27) V. V. Kabanov and A. S. Alexandrov, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 174514.
28) V. V. Baranov and V. V. Kabanov, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 125102.
29) W. Li and S.-H. Fan, *Opt. Exp*., **26** (2018) 15995.
30) H. Sai, Y. Kanamori and H. Yugamia, *Appl. Phys. Lett*., **82** (2003) 1685.
31) H. Sai, H. Yugami, Y. Akiyama, Y. Kanamori and K. Hane, *Opt. Soc. Am. A*, **18** (2001) 1471.

中性子の非干渉性散乱実験から得られるタンパク質の平均自乗変位の温度依存性に関する統計力学理論

平　田　文　男*



*平田文男　フェロー

Temperature Dependence of the Mean Square Displacement (MSD) of Protein Obtained from the Incoherent Neutron Scattering

Fumio HIRATA*

A variety of models and hypothesis have been proposed to interprete the temperature dependense of the mean square displacement (MSD) of protein, that is obtained from the neutron scattering measurement, but a consensus seems yet to be achieved. The most controversial point is concerned with the physics behind the abrupt change of gradient of MSD plotted against temperature. The phenomenon is attributed to different physics by different authors, such as glass transition, alpha to beta transition, harmonic to anharmonic transition, coupling of protein and hydrated-water dynamics, and so forth. In this report, we propose a theory to analyse the elastic incoherent neutron scattering (EINS) data of aqueous solutions of protein, based on the generalized Langevin theory combined with the 3D-RISM/RISM equation. [B. Kim and F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **138** (2012) 054108] The theory gives closed equations for the elastic incoherent structure factor (EISF) and MSD as a function of temperature. Based on the theory, the abrupt change of the gradient of MSD in the temperature dependence is interpreted as an onset of "solvent-induced elastcity," or "free energy elasticity," with increasing temperature.

タンパク質の構造揺らぎを直接検出する実験的方法のひとつに「非干渉性中性子散乱」実験がある．この実験から得られるタンパク質の平均自乗変位（揺らぎの大きさ）を温度に対してプロットすると直線になるが，その傾きが約230 K付近で不連続的に大きくなる．この現象に対して「ガラス転移」,「線形―非線形転移」など様々な物理的解釈が与えられているが，未だ共通の物理的描像は得られていない．本フェローは本研究においてタンパク質の構造揺らぎに関する統計力学理論を開発しているが，この理論に基づいて上記の現象に対する一般的物理描像を与えることができたので報告する．

序

蛋白質内の構造は熱運動によって絶え間なく揺らいでいる．蛋白質に固定した座標内でのひとつの原子の位置を$\mathbf{R}_\alpha$とすれば，その構造揺らぎは次式によって定義することができる．

$$\Delta\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_\alpha - \langle\mathbf{R}_\alpha\rangle \quad (\alpha = 1 \sim N)$$

ここで，$\langle\mathbf{R}_\alpha\rangle$は$\alpha$原子の平均（平衡）位置，$N$は蛋白質内の原子数を意味する．この構造揺らぎはX線小角散乱や中性子の非干渉性散乱から得られる平均自乗変位，$M = \sum_\alpha \langle\Delta\mathbf{R}^2\rangle$，に直接反映される．この平均自乗変位を温度に対してプロットすると温度とともに直線的に増加するが，その傾きは約230 K付近で急激に変化する．この振る舞いをめぐって「ガラス転移」,「線形―非線形転移」,「エルゴード―非エルゴード転移」など，様々な物理的解釈が与えられているが未だ決着がついていない．[1)]

本フェローはこれまでの研究において，一般化ランジェヴァン方程式と3D-RISM理論に基づき蛋白質の構造揺らぎに関する新しい統計力学理論を提案している．本研究ではこの理論に基づいて蛋白質の平均自乗変位とその温度依存性に関する新しい物理的解釈を与えたので報告する．[F. Hirata, *J. Mol. Liquid*, **270** (2018) 218に既報]

Ⅰ．蛋白質の構造揺らぎと力の定数

蛋白質の構造揺らぎに関して本フェローがこれまでに明らかにした重要なポイントは，構造揺らぎが「線形」

2019年1月27日 受理

*豊田理化学研究所フェロー
分子科学研究所名誉教授，総合研究大学院大学名誉教授，理学博士
専門分野：液体の統計力学，溶液内化学反応理論，生物物理化学

であり，その確率分布がガウス分布をしているということである.[2] すなわち，

$$w(\Delta\mathbf{R}_1, \Delta\mathbf{R}_2, ..., \Delta\mathbf{R}_N) = \sqrt{\frac{\|A\|}{(2\pi)^{3N}}} \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{\beta} A_{\alpha\beta}\Delta\mathbf{R}_\alpha\Delta\mathbf{R}_\beta\right] \quad (1)$$

ここで，$A_{\alpha\beta}$ は揺らぎの分散・共分散行列の逆行列であり，次式で定義される.

$$A_{\alpha\beta} = \langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\Delta\mathbf{R}_\beta\rangle^{-1} \quad (2)$$

我々は，調和振動子との類推から，この $A_{\alpha\beta}$ を Hessian（力の定数）と解釈した.［B. Kim & F. Hirata］ただし，蛋白質は（真空中の振動子と異なり）水中に居るので，水和分子の力の定数と看做し，次の表現を与えた.

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 F(\{\mathbf{R}\})/k_B T}{\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha\partial\Delta\mathbf{R}_\beta} \quad (3)$$

上式において，$F(\{\mathbf{R}\})$ は水和蛋白質の自由エネルギーであり，蛋白質内原子の相互作用エネルギー（$U(\{\mathbf{R}\})$）と水和自由エネルギー（$\Delta\mu(\{\mathbf{R}\})$）の和として，下記の式によって表現される.

$$F(\{\mathbf{R}\}) = U(\{\mathbf{R}\}) + \Delta\mu(\{\mathbf{R}\}) \quad (4)$$

(4) 式を (3) 式に代入すると，溶媒中の蛋白質の力の定数は二つの寄与に分かれる.

$$A_{\alpha\beta} = K^E_{\alpha\beta} + K^W_{\alpha\beta} \quad (5)$$

ここで，$K^E_{\alpha\beta}$ および $K^W_{\alpha\beta}$ はそれぞれ「力の定数」に対する蛋白内原子間相互作用エネルギー（U）および溶媒和自由エネルギー（$\Delta\mu$）からの寄与を表し，次式で与えられる.

$$K^E_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U(\{\mathbf{R}\})}{\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha\partial\Delta\mathbf{R}_\beta},\ K^E_{\alpha\beta}\ \frac{\partial^2\Delta\mu(\{\mathbf{R}\})}{\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha\partial\Delta\mathbf{R}_\beta} \quad (6)$$

Ⅱ．中性子非干渉性散乱と平均自乗変位

中性子の非干渉性（弾性）散乱実験から得られる，構造因子は次式で定義される.

$$S^{EISF}(Q, \omega = 0) \equiv \int w^{inc}(\{\Delta\mathbf{R}\})\exp(-i\mathbf{Q}\cdot\Delta\mathbf{R})d\Delta\mathbf{R} \quad (7)$$

実験は粉末状にした資料に熱中性子を照射することによって行われる．したがって，その資料は，溶液系の場合と同様に，空間的な等方性条件を満たしていると考えることができる．(7) 式において，$w^{inc}(\{\Delta\mathbf{R}\})$ は本質的には（1）式で定義される構造揺らぎの確率分布関数であるが，中性子に対して大きな散乱断面積をもつのは水素原子（H）だけであること，および「非干渉性」散乱であることを考慮すると，次のように書き換えられる.

$$w^{inc}(\{\Delta\mathbf{R}\}) = (2\pi L_{\alpha\alpha})^{-3n/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{\alpha}^{n}\frac{\Delta\mathbf{R}^2_\alpha}{L_{\alpha\alpha}}\right] \quad (8)$$

ここで，α は水素原子を意味し，$L_{\alpha\alpha}$ は分散・共分散行列の対角項を意味し，次式で与与えられる.

$$L_{\alpha\alpha} = \langle\Delta\mathbf{R}^2_\alpha\rangle \quad (9)$$

(8) 式を (7) 式に代入し，揺らぎの「等方性」を考慮すると (7) 式の積分は解析的に行うことができ，中性子の干渉性散乱因子に対する次の式を得る.

$$S^{EISF}(Q, \omega = 0) = \prod_{\alpha}^{n}\exp\left(-\frac{L_{\alpha\alpha}}{2}Q^2\right) \quad (10)$$

あるいは対数をとって，

$$\log S^{EISF}(Q, \omega = 0) = -\frac{1}{2}\left(\sum_{\alpha=1}^{n}L_{\alpha\alpha}\right)Q^2 = -\frac{1}{2}MQ^2 \quad (11)$$

(11) 式は中性子の非干渉性散乱因子が波数ベクトルの自乗（Q^2）とともに直線的に減少することを意味しており，実験結果と一致している．さらに，その傾き（平均自乗変位，M）に反映される「構造揺らぎ」は温度とともに増大することは直感的にも明らかであるので，下図のような振るまいが予想される．この図の振る舞いも中性子非干渉性散乱実験の結果と完全に一致している.

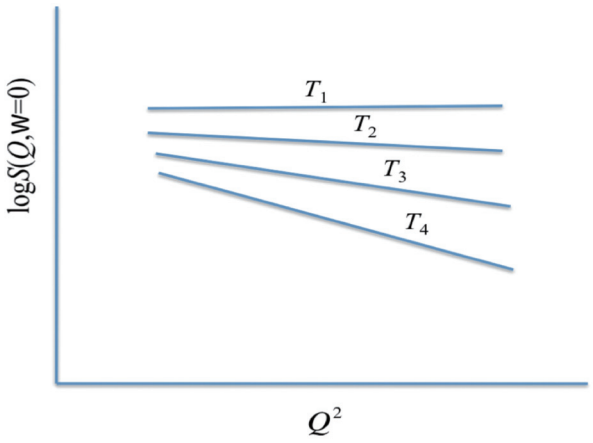


図 1．中性子散乱因子の波数および温度依存性（$T_1<T_2<T_3<T_4$）

Ⅲ．平均自乗変位の温度依存性

さて，上に述べた式 (2)～(6) および (9) 式を考慮すると，平均自乗変位の温度依存性に関する次式が得られる.[3]

$$\mathrm{M} = k_B T \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{K^E_{\alpha\alpha} + K^W_{\alpha\alpha}} \right) \qquad (12)$$

（12）式中の$K^E_{\alpha\alpha}$および$K^W_{\alpha\alpha}$は（6）式で定義されており，構造揺らぎの復元力に関わる「力の定数」の意味をもっており，それぞれ，蛋白質内原子間相互作用および水和自由エネルギーからの寄与を表す．この水和の寄与は蛋白質内原子間相互作用を弱める方向に働くことは容易に想像することができる．例えば，蛋白質内のアミノ酸残基間や骨格原子間の水素結合は水分子との水素結合によって緩められたり，あるいは置き換えられたりする．そうすると，「$K^E_{\alpha\alpha}$と$K^W_{\alpha\alpha}$の符号は反対でなければならない」という結論が成立する．この結論および（12）式を考慮すると，一般に，溶媒中における蛋白質の平均自乗変位（M）の温度依存性は真空中に比べて大きいという結論が得られる．さらに，この温度依存性の変化はある温度で急激に起きることが予想される．何故なら，蛋白質溶液の温度を下げていくと，蛋白質の揺らぎそのものが凍結し，揺らぎは蛋白質内部の相互作用エネルギー（（4）式中の$U(\{\mathbf{R}\})$によって支配されることになるからである．そして，この蛋白質構造（および水）の凍結温度が230 K付近にあるのではあるまいか．すなわち，蛋白質の揺らぎはT<230 Kの低温ではエネルギー的弾性（Energy elasticity: $K^E_{\alpha\alpha}$）によって支配され，T>230 Kでは溶媒に誘起された弾性（Solvent induced elasticity: $K^W_{\alpha\alpha}$）によって支配されると考えることができる．これは現在のところ仮説に過ぎないが，図2にその仮説を概念的に描いてある．

図2に示した仮説が正しいかどうかを検証するためには，（6）式に示したエネルギーおよび溶媒和自由エネルギーの2階微分を求める必要がある．その課題は現在立命館大学との共同研究として進行中であるが，ここで示した揺らぎの理論は，それ自身，物質の弾性に関する新しい概念を提起している．

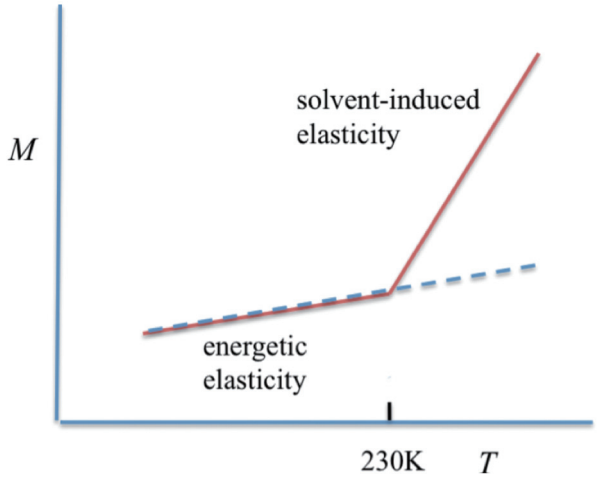


図2．平均自乗変位の温度依存性の概念図

従来，良く知られた「弾性」の概念にはふたつある．ひとつは通常の金属バネなどに働く弾性であり，これはその力の定数や弾性係数がポテンシャルエネルギーに関する変位（歪み）の二階微分で得られることから，「エネルギー弾性」と呼ばれる．もうひとつの弾性はゴムなどに働く「エントロピー弾性」である．「エントロピー弾性」の名前の由来は次のとおりである．ゴムは高分子であるが，それが伸びた状態では分子が取り得る構造の数，すなわち「エントロピー」は減少する．従って，ゴムを伸ばすとエントロピーを大きくする方向に復元力が働くのである．本報告で述べた「弾性」の由来はこれら二つの概念のいずれとも異なっている．その復元力の由来は，溶媒和の自由エネルギーの変位に関する二階微分にあり，「溶媒誘起弾性（solvent induced elasticity）」と名付ける．

参　考　文　献

1) W. Doster, *et al*., *Nature*, **337** (1989) 754.
2) B. Kim and F. Hirata, *J. Chem. Phys*., **138** (2012) 054108.
3) F. Hirata, *J. Mol. Liquid*, **270** (2018) 218.
4) 中川鶴太郎 著「粘弾性」，*岩波全書*，1960年.

Tsai型1/1近似結晶の構造と相変態：Cu-Ga-Sc合金の場合

石　政　　勉*



*石政 勉　フェロー

Structural Properties and Phase Transformation of Tsai-Type 1/1 Approximants: the Case of Cu-Ga-Sc Alloy

Tsutomu ISHIMASA*

A 1/1 approximant composed of Tsai-type cluster, that is a periodic approximation of the icosahedral quasicrystal, exhibits unique properties concerning “structural ambiguity”. The approximants are generally composed of triple-shell clusters containing additional atoms inside. However, they are not isostructural in a strict sense. This structural variety is mainly caused by mismatch between the icosahedral symmetry and close-packing condition at the central region of each cluster, although the framework of the structure is almost the same independent on the alloy systems. In the first half of this report, the crystallographic features of 1/1 approximants are reviewed. In the latter half, preliminary result on phase decomposition in Cu-Ga-Sc system is presented. This phenomenon is closely related to the “ambiguity”, and two types of 1/1 approximants have been observed in the low-temperature state.

1．は　じ　め　に

正20面体準結晶は，基本となるクラスターの違いによりMackay型，Bergman型とTsai型に分類され，それぞれに対応する近似結晶が存在する[1]．特にTsai型準結晶は，Cu, Zn, Ag, Au, Cdなどを基とする多くの合金で形成するので活発に研究されている[2, 3]．本報告では，Tsai型準結晶に対応する一連の近似結晶（立方晶）の構造について述べる．近似結晶は，準結晶と同じ，もしくは類似のクラスターを基本構造としてもち，それらが周期配列した構造である．従って，準結晶構造の研究の手がかりとして重要な役割を果たしてきた．さらに，新準結晶探索の出発物質として，また準結晶に固有の物性を際立たせる参照物質としても活用されてきた．Tsai型Au-Al-Yb正20面体準結晶[4]で発見された非従来型の量子臨界現象は，同じ合金の近似結晶との比較から準結晶に固有の物性と認識されたものであり，この良い例と言える[5]．本報告では，まずTsai型正20面体準結晶と近似結晶（立方晶）の結晶学的関係について簡潔に述べる．次に一連のTsai型近似結晶の特徴である「構造のあいまいさ」と相変態についての知見を整理する．ここでは，Tsai型1/1近似結晶が厳密な意味での「同型構造ではない」ことが一つのキーポイントである．最後に，実験研究を進めているCu-Ga-Sc合金における相分離についての現状を報告する．

2019年2月19日 受理

*豊田理化学研究所フェロー
北海道大学名誉教授，理学博士
専門分野：金属物性，準結晶の形成条件・構造と物性

2．正20面体準結晶と近似結晶の結晶学的関係

図1にCu-Ga-Mg-Sc合金に形成する準結晶とCu-Ga-Sc近似結晶の電子回折図形を示した[6]．正20面体準結晶では，回折対称性は$m\bar{3}\bar{5}$であり，回折点は黄金比τの3乗を公比とする等比数列的配置をとっている（2回軸方向など，公比が黄金比τの方向もある）．それに対して，

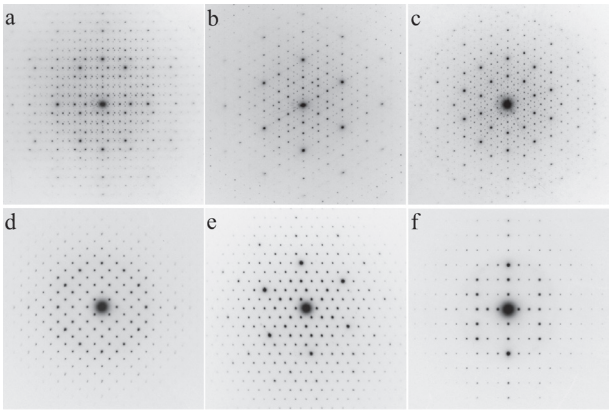


図1．$Cu_{47}Ga_{33}Mg_5Sc_{15}$準結晶(a)～(c)と$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$近似結晶(d)～(e)の制限視野電子回折図形．
(a) 2回軸，(b) 3回軸，(c) 5回軸入射，(d) [100]，(e) [111]，(f) [110]入射．ここで用いた近似結晶試料には4.で述べる2相を含むが，両者は極めて類似しており，電子回折で識別することはできなかった．

近似結晶は周期性を満たしているので回折点は等間隔で配置し，回折対称性は低下して5回対称を持たない$m\bar{3}$になっている．このように一方は準結晶，他方は結晶であるにもかかわらず，回折図形の強度分布は類似している（図1aとd，図1bとeを比較）．これは両者において局所的な構造が類似していることを示している．近似結晶は連続する2つのFibonacci数F_nの比で黄金比τを近似することに対応しているので，正20面体準結晶の6次元格子定数a_{6D}と立方晶近似結晶の格子定数aには，以下の関係が成り立つ[7,8]．

$$a = \sqrt{\frac{2}{2+\tau}}\,(F_n + \tau F_{n+1})\,a_{6D} \qquad (1)$$

実際，図1に示した準結晶は，a_{6D}=6.938 Å，近似結晶はa=13.48 Åであり，F_1=1, F_2=1とすれば，(1)式が近似的に成立する．このような近似結晶を1/1近似結晶と呼ぶ．

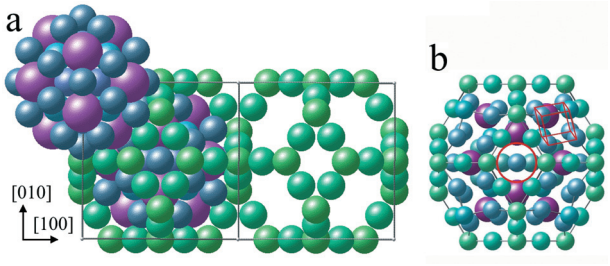


図2．Scを含む1/1近似結晶の構造モデル．
大きめの紫の原子はScを，青～緑はCu/Ga（あるいはZn）などの小原子を表す．また，青～緑は結晶学的サイトの違いを示す．
(a) 3重殻のTsai型クラスターと体心立方の枠組．
(b) Tsai型クラスターを内包する菱形30面体．赤で描いた円と立方体は，クラスター中心部と8cサイトを表す．（原子球のサイズを(a)に比べて小さく描いてある．）

図2aの左上角にTsai型クラスターの構造モデルを示した．Tsai型クラスターは内側から順に正12面体，正20面体，12・20面体（icosidodecahedron）の頂点に原子が位置し，それらが同心に配置した3重殻構造である．その第2殻（正20面体）に大きな原子が配置することによって密な充填が可能となっている．幾何学的な計算によれば，第1殻と第3殻に同じ大きさの小球を配置する場合，第2殻の球の大きさが1.288倍であれば，これら3殻は最密となる[9]．1/1近似結晶の構造は，このような3重殻クラスターが，図2aのように体心立方の枠組に埋め込まれたものと解釈することができる．この枠組は，菱形30面体（rhombic triacontahedron）が2回軸方向には面共有し，3回軸方向には重なりをもって隣接したものとみなすことができる．

このように近似結晶における枠組は周期的であるが，準結晶では菱形30面体の形成する枠組は準周期的である（図3）[10]．この枠組は，いわゆる3次元Penroseタイリング（Ammann tiling[1]）を基に作られている．このタイリングは，2種類の菱面体（prolateとoblate）による準周期タイル張りであり，そのタイル頂点のなかに局所的な正20面体対称位置（12-fold vertex）がある．12-fold vertexのうち5回軸方向の短いリンケージを除外して，2回軸と3回軸方向のリンケージだけを残すことができる．そうすれば，12-fold vertexの局所的つながりは1/1近似結晶と同じとなり，そこに菱形30面体を配置することができる．これが，3重殻クラスターを配置するための準周期的枠組である．ただし，この枠組みには隙間ができるので，高倉らのモデルでは，それらは主としてprolateの菱面体（double Friauf polyhedronを含む）で埋められている[10]．この構造モデルは，3次元Penroseタイリングに基づいているので，準周期性は保証されている．さらに，準結晶の一般的な構造解析方法である高次元解析法で取り扱うことが可能である．以上のように準結晶と近似結晶の構造は密接に関連しているので，近似結晶の実構造を知っておく事は重要である．

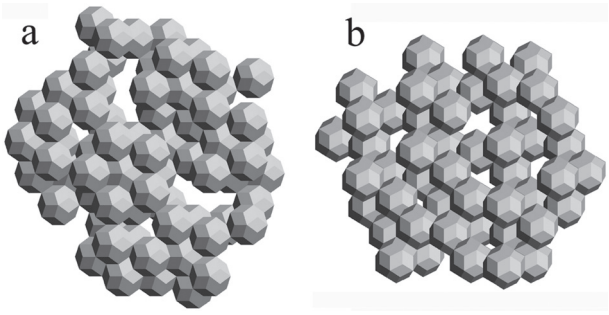


図3．準結晶の構造モデルにおける菱形30面体の配置．
対称軸に垂直な薄い平板に含まれる菱形30面体を取り出して図示した．
(a) 5回軸，(b) 2回軸から見た図．

3．クラスターの実構造：中心構造の持つ曖昧さ

前節でTsai型クラスターの殻構造が2種類の原子の「密な充塡」からできていると述べた．しかし，それはクラスター中心部には当てはまらないように見える．図2bに赤丸で示したように，クラスター中心部には小原子4個分程度の空間がある．現実の構造において，4という個数と正20面体対称性の間の不整合をどのように切り抜けているのか興味が持たれる．これについては，過去の研究において，中心部を空とした構造モデルが提案されたこともある[11]．しかし，現在では以下の2通りのモデルが考えられている．(1) 小原子が約4個含まれている場合と (2) 大きめの原子が約1個含まれている場合である．以下では，まず，(1) を次に (2) の場合を説明する．

GómezとLidinは，1/1近似結晶Cd_6R（R：希土類元素，空間群$Im\bar{3}$）を対象として，この問題に取り組んだ[12]．彼らの室温における単結晶構造解析によれば，ク

ラスター中心部は乱れている．個々のクラスターの中心部をCdのつくる正4面体もしくは少し歪んだ4面体が占めているが，隣のクラスターでは4面体は異なる方位を持つ．4面体の方位に長距離的な秩序は無いので，X線構造解析ではそれらの平均が，立方体や立方8面体（cuboctahedron）として観察される．また，図2bに赤で示した立方体の中心位置にも不完全なCd原子の占有が観察された．（この位置は，[1/4, 1/4, 1/4]であり，空間群$Im\bar{3}$の8cサイトである．）彼らの研究によって，近似結晶は，結晶と言っても完全な周期性を持つものではないこと，また，乱れの詳細は合金系によって異なることが明らかとなった．

クラスター中心部における正4面体の存在は，Zn_6Sc近似結晶の低温規則相の研究によって明確になった[13–16]．Zn_6Scでは約150Kにおいて，正4面体が整列する相転移が生じて，単位胞の体積がほぼ2倍の単斜晶（β~90°）になる．この低温相の構造が電子回折と粉末X線回折によって解析され，クラスターの実構造が初めて明らかになった（図4）．クラスターの第1殻であるZn12面体は，正4面体の内包のために著しく歪んで，「密な原子充塡」が実現している．理想多面体からの対称性のズレは，第3殻のZn12・20面体でも見られるが，第2殻のSc 20面体では比較的小さい[14, 15]．

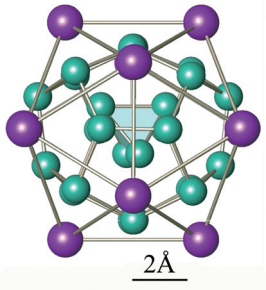


図4．Zn_6Sc近似結晶（低温相）で解析されたクラスター構造．
Zn正4面体が内包されているため12面体は著しく歪んでいる．紫：Sc，緑：Zn．詳細については文献14参照．

このような経緯から，相転移点以上の高温におけるZn_6Scの構造に興味が持たれた[17]．中性子準弾性散乱と分子動力学シミレーションによれば，高温においてクラスター中心の正4面体は動的状態にある．これは正4面体が一体として数psで方位を変える現象で，動的柔軟性（dynamical flexibility）と呼ばれる．この方位変化に伴って，第1殻のZn 12面体の歪み方も動的に変化するが，第2殻のSc正20面体はあまり影響を受けない．

なお，Zn-Sc合金における低温相転移は，合金組成と熱処理条件に極めて敏感であることが知られている[14, 16]．1/1近似結晶はZn85.0～85.5 at%の組成領域で形成するが，シャープな相転移を生じるのはZnの最も多い85.5 at%付近の組成だけであり，85.0 at%付近では相転移が不明瞭となる．そのようなZnが少ない近似結晶では，クラスター中心部のZn原子数が少ないのではないかと疑われているが，構造の詳細は不明である．また，Zn_6Scと同様な相転移は，Cd_6M（M＝Ca, Y, Sr, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu）においても報告されている[18]．特に，Cd-Yb近似結晶においては，低温・高圧下での多彩な規則構造の温度・圧力依存性が見いだされており，正4面体の整列の観点から議論されている[19]．

次にクラスター中心部に大きめの原子が1個，または約1個含まれている（2）の場合について述べる．このタイプの近似結晶は，Zn-Yb, Au-Ge-(Ca, Yb)において報告されている[20–22]．特に，Au-Ge-(Ca, Yb)においては，組成のわずかな違いによって，構造の異なる1/1近似結晶が生じる．例えば，Au-Ge-Yb合金の場合，Ybの組成が14.5 at%付近では（1）の構造が，Ybが15.8 at%付近では（2）の構造が形成する[22]．面白いことに原子半径の大きなYbが組成比として多く含まれている（2）の構造の方が格子定数は小さい．これは，（1）の構造がクラスター中心に4個の原子を含むのに対して（2）の構造は1個の原子しか含まず，単位胞当たりの原子数が少ないためである．

以上のようにTsai型1/1近似結晶は，クラスター中心の構造と8cサイトの占有の観点から結晶学的には分類され，厳密な意味での同型構造ではない．しかし，個々の近似結晶の構造理解は未だ不十分である．これらを背景として，次に述べるCu-Ga-Sc近似結晶についての研究を進めている．

4．Cu-Ga-Sc合金における相分離

Cu-Ga-Sc合金における体心立方晶（$Cu_{52.1}Ga_{33.0}Sc_{14.9}$, a＝13.472 Å）の形成は，1983年に報告された[23]．この合金は，Zn_6ScのZnを周期表で両側にあるCuとGaで置き換えた3元系であり，2元系との違いに注意して研究を進めている．ここでは，$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$合金で最近見いだされた相分離について報告する[24]．

4.1　実験方法

まず試料作製について述べる．組成$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$に調合した金属材料をアルゴン雰囲気アーク炉で溶融，室温まで冷却した後，1 mm程度の小片に粉砕した．それを高純度タンマン管に入れて石英管に真空封入，その後，管状電気炉で熱処理した．DTA示差熱分析（Rigaku TG-DTA）によれば，この合金の融点は約840℃で，昇温測定において486℃付近と760℃付近に小さな吸熱反応が見られた．これを考慮して以下の熱処理を行なった．1000℃で再溶融した後，900℃で10時間均一化し，60時間かけて740～746℃へ冷却，この温度で50時間焼鈍して一度高温相を形成させた．続けて，471～476℃へ徐冷し，この温度で80時間焼鈍して低温状態を形成させた後，室温まで徐冷した．（740℃付近での焼鈍後，

一度室温に徐冷してから，481℃で焼鈍した試料も作製した）．高温相は，このような試料を再度746℃で39～90時間焼鈍した後，水焼入れして得た．焼入れ時には，水中で石英管を割って急冷した．一部試料では，さらに472℃で100時間焼鈍して相変態の可逆性を確認した．

試料の構造評価は，Cu-Kα線を用いた粉末X線回折（Rigaku RINT2200）と電子回折（日本電子JEM-200CS）により行なった．組織観察及びEPMA組成分析（日本電子JXA-8500F）は，豊田中央研究所に依頼した．Rietveld解析のための高精度粉末X線回折測定は，北海道大学超強力X線回折室に設置されたX線回折計（Rigaku Smart Lab, Cu-Kα_1）によって行なわれた．

4.2　結果と考察

図5aとbの上側は，747℃から水焼入れした$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$合金の粉末X線回折図形である．全てのBragg反射は鋭く，体心立方格子の反射条件に対応して偶数の$N=h^2+k^2+l^2$で指数付けされた．格子定数は，a=13.4947(3) Åである．N=110の反射（2θ=73.51度）のピーク幅から求めた相関距離は1300 Åを超えており，結晶としての構造完全性は高いことが判る．また，N=34と38の強い反射が観察されているが，これらのミラー指数は350と532であり，連続するFibonacci数から構成されている．これは，1/1近似結晶の特徴の一つである．従って，この温度では，高い均一性と構造完全性をもつ1/1近似結晶が形成されていると言える．以下では，この結晶を高温相と呼ぶ．

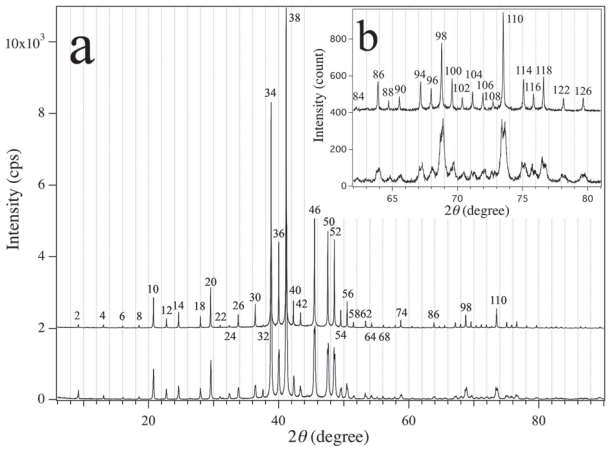


図5．$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$合金の粉末X線回折図形．
747℃から焼入れした試料（上側）と481℃で焼鈍後徐冷した試料（下側）．
（a）全体図．
（b）62～81度の拡大図．各反射の$N=h^2+k^2+l^2$を記入した．

一方，図5の下側に示したパターンは481℃で焼鈍した試料で測定されたものである．図5bで明らかなように，それぞれのピークは高温相のものに対応しているが，ブロードになっているか，または2つに分裂している．この状態を低温状態と呼ぶ．図6にEPMA組成分析の結果を示す．これは，GaのLα線で観察した組成像である．黄緑で示したGaのやや多い母相（例えば2, 3の場所）の中に，青で示したGaのやや少ない相（1, 4, 5）が析出している．析出相は，粒界に沿ってか，または母相中に数ミクロンの大きさで析出している．それぞれの分析組成は，母相が$Cu_{48.3}Ga_{36.6}Sc_{15.1}$，析出相が$Cu_{51.8}Ga_{32.7}Sc_{15.5}$である．重みを付けた平均組成は，$Cu_{49.7}Ga_{35.1}Sc_{15.3}$であり，試料の仕込み組成$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$とほぼ等しい．

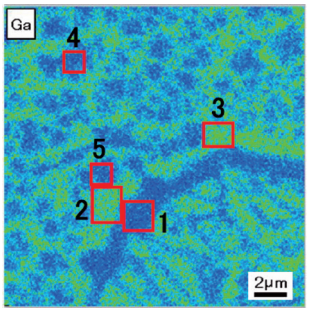


図6．Gaの特性X線Lαによる組成図．
黄緑はGaをやや多く37 at% 程度，青は32 at% 程度含む．

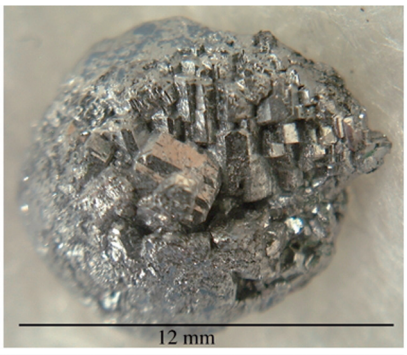


図7．476℃で焼鈍した後，徐冷した$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$合金．

図7に476℃で焼鈍し徐冷した$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$試料の外観を示す．インゴットの上部に，サブミリメートルの直方体が観察される．これらは一見，単結晶に見えるが，図6で見たように内部は2相になっている．粒が形成された高温状態では，単結晶であったものと考えられる．

以上の実験結果は，高温側で均一な1/1近似結晶が，486℃付近で2相分離することを示している．図5に見られる高温相との回折強度の類似性，さらにEPMA分析における2相の組成の類似から，低温状態における2相は共に1/1近似結晶と考えられる．実際，電子顕微鏡観察では，低温状態が2相と認識することはできず，あたかも1/1近似結晶単相のように見えた（図1d～f）．そこで、2相とも1/1近似結晶（空間群$Im\bar{3}$）と仮定して，粉末X線回折図形のRietveld解析を行なった．CuとGaは，原子番号が隣であるため，X線に対する原子散乱因子が大変似ているので，平均原子Mとして取り扱った．

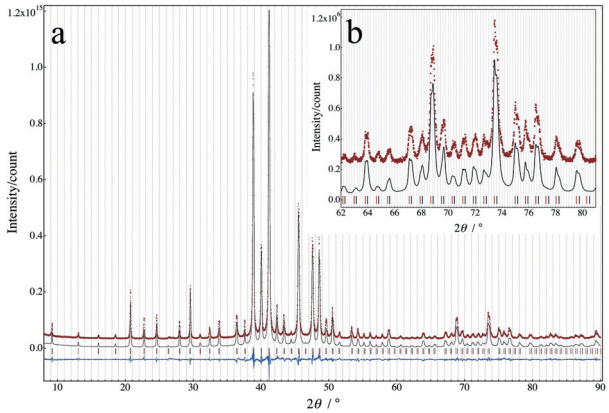


図8．2相を含む$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$合金（481℃焼鈍）の粉末X線回折図形とリートベルト解析の結果．
（a）全体図．上から下へ，測定値，計算値，2相の反射位置，残差を示す．
（b）62～81度の拡大図．赤と黒のバーは，それぞれ析出相と母相の反射位置を示す．

組成分析の結果を用いて，母相では，M1＝0.569Cu＋0.431Ga，析出相ではM2＝0.613Cu＋0.387 Gaとして構造解析を行なった．

現段階でのRietveld解析の結果を図8，表1と2に示した．測定された粉末X線回折の強度分布は，格子定数a＝13.453(6) Åでモデル組成$Cu_{48.5}Ga_{36.7}Sc_{14.8}$と$a$＝13.482(6) Å，モデル組成$Cu_{52.2}Ga_{33.0}Sc_{14.8}$の2種類の1/1近似結晶の2相として解釈された．R因子は，R_{wp}＝8.50%，小さい格子定数を持つ第1相についてR_I＝0.87%，R_F＝0.54%，第2相についてR_I＝1.00%，R_F＝0.56%となった．組成の関係から，第1相がEPMA分析組成$Cu_{48.3}Ga_{36.6}Sc_{15.1}$の母相，第2相が組成$Cu_{51.8}Ga_{32.7}Sc_{15.5}$の析出相に対応するものと考えられる．また，含有比（重量比）は母相が47%で残りが析出相である．両相の構造は，基本的にはTsai型クラスターの体心立方配置であり，その点では似ているがクラスター中心などの詳細で異なっている．それぞれの構造の特徴を以下に述べる．

表1と図9aに示したように，母相は，Site3, 4, 7に部分占有を持つ．Site7は少し歪んだ立方8面体（cuboctahedron，辺長1.57 Å）を形成しており，その占有率からクラスター中心部にあるCu/Ga原子（M1）数を計算すると4.09(5)個となる．全てのクラスターが同数のM1原子を含んでいると仮定すれば，その個数は約4個とな

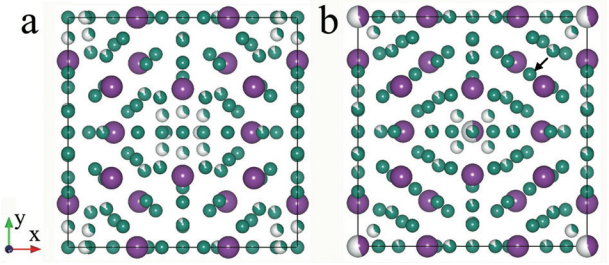


図9．母相（a）と析出相（b）の構造モデル．
紫（大），緑（小）は，それぞれScおよびCu/Ga原子を表す．部分占有されているサイトについては，非占有割合を白地で示した．母相と析出相は，クラスター中心部の構造および8cサイト（(b)の矢印）の占有／非占有が異なる．

表1．母相（a＝13.453 Å）の結晶構造．平均原子M1＝0.569Cu＋0.431Ga．モデルの組成$Cu_{48.5}Ga_{36.7}Sc_{14.8}$．

Site	Atom	Occu.	Set	x	y	z	B (Å^2)
1	M1	1	48h	0.3403(2)	0.2020(3)	0.1179(2)	2.2(1)
2	M1	1	24g	0	0.2395(4)	0.0906(4)	3.3(2)
3	M1	0.877(6)	24g	0	0.5989(3)	0.6520(3)	0.7(1)
4	M1	0.84(1)	16f	0.1664(3)	—	—	1.0(2)
5	M1	1	12e	0.1961(4)	0	1/2	0.6(1)
6	M1	1	12d	0.4086(4)	0	0	2.5(2)
7	M1	0.341(4)	24g	0	0.0892(8)	0.074(1)	3.0(4)
8	Sc	1	24g	0	0.1894(4)	0.3012(4)	0.8(1)

表2．析出相（a＝13.482 Å）の結晶構造．平均原子M2＝0.613Cu＋0.387Ga．モデルの組成$Cu_{52.2}Ga_{33.0}Sc_{14.8}$．

Site	Atom	Occu.	Set	x	y	z	B (Å^2)
1	M2	1	48h	0.3465(2)	0.1931(3)	0.1078(2)	4.0(2)
2	M2	1	24g	0	0.2375(5)	0.0898(4)	3.5(2)
3	M2	1	24g	0	0.5941(3)	0.6593(3)	2.5(2)
4	M2	0.85(2)	16f	0.1479(3)	—	—	3.5(3)
5	M2	0.90(1)	12e	0.1773(6)	0	1/2	4.8(3)
6	M2	0.83(1)	12d	0.4002(7)	0	0	3.0(3)
7	M2	0.32(1)	16f	0.068(1)	—	—	7.3(8)
8	M2	1	8c	1/4	—	—	4.6(2)
9	Sc	1	24g	0	0.1885(7)	0.3027(5)	5.9(3)
10	Sc	0.43(7)	2a	0	0	0	–1(2)

るので，Site7の部分占有は4面体の方位の乱れを表しているものと解釈される[12]．次に述べる析出相と比較すると8*c*サイトが占有されていないこと，Sc原子がSite8の作る正20面体位置だけに存在することも特徴である．Site3，4の占有率が1より少し小さいが，それを除けばこの構造はCd_6R（R＝Nd, Sm, Gd, Dy, Y）で報告されているもの[12]と類似しており，Tsai型1/1近似結晶の典型構造の1つと考えられる．

表2と図9bに析出相の構造モデルを示した．析出相の特徴は，クラスター中心付近の構造（Site7, 10）と8*c*サイト（Site8）の占有である．Site7はクラスター中心に位置する立方体（辺長1.83 Å）を表しており，各頂点のCu/Ga（M2）占有率は0.32である．また，Site10は，クラスター中心に位置し，Sc占有率は0.43である．原子間距離から考えて，Site7とSite10の両者を同時に占めることは不可能である．従って，クラスター中心部にM2が含まれている場合とScが含まれている場合が混在していると考えられる．M2を含む場合には必ず4個，Scを含む場合にはM2は含まないと仮定し，Site7と10の占有率から単純に計算するとM2を4個含むクラスターが64%（0.32×16/8）とScを1個含む場合が43%となり合計がほぼ100%となる．これは，3. で述べた2通りのモデル（1）と（2）の混ざった状態と考えられる．また，母相で占有されていない8*c*サイトが100%占められていることは特徴的である．このサイトはクラスター中心部の4面体の方位と関連を持つと議論されている[12]が，この析出相での役割は不明である．

4.3 Cu-Ga-Sc合金研究現状のまとめ

$Cu_{49}Ga_{36}Sc_{15}$合金では，740℃付近で安定な1/1近似結晶が，486℃付近で「構造的にわずかに異なる」2種類の1/1近似結晶に相分離することが明らかと成った．組成的には，母相はCuがやや少なく48.5 at%程度であり，析出相はCuが52.2%程度である．現段階の解析結果によれば，単位胞当たりの原子数は，母相（a＝13.453 Å）はCu/Gaが139.4個，Sc24個，析出相（a＝13.483 Å）はCu/Gaが143.4個，Scが26.8個であり，析出相の余分Scは，クラスター中心を部分占有している．このような微妙な構造の違いが何故生じるのか興味深い．

一般に，合金における2相分離では核形成とその後の成長によって析出物が生じる通常の機構と濃度揺らぎが生じ，それが進行して2相分離にいたるスピノーダル分解が知られている．後者は自由エネルギー曲線の変曲点に由来するもので，合金濃度が濃淡の波を作る形で進むとされている．EPMA像（図6）で示したように，本系では析出相の大きさはミクロン程度で，スピノーダル分解と類似している点もあるが，それ以上の事は判っていない．また，析出相の構造解析においてもSite10の原子変位パラメータBの誤差が極めて大きい，母相と析出相のScの組成比差がEPMA組成分析ほどには無いなど，いくつかの問題があるので研究を継続中である．

5．まとめと今後の展望

前節で述べたCu-Ga-Sc合金における2種類の1/1近似結晶の存在は，3. でふれたAu-Ge-(Ca, Yb)合金の場合と類似しているように見える．しかし，Au-Ge-(Ca, Yb)の場合には，合金組成の違いに起因するものであり，温度を制御因子とした相変態・相分離としては認識されていない．この意味でCu-Ga-Scにおける相分離は1/1近似結晶における初めての現象であり，一つの典型例となる可能性を持っている．

以上述べてきたように，1/1近似結晶には特徴的な「構造のあいまいさ」が存在する．それが，合金系や組成・温度によって構造の微妙な違いを生み出している．より近似度の高い2/1近似結晶や準結晶では，さらに「構造のあいまいさ」の自由度が増して行くのか，それが近似結晶や準結晶の安定化の起源や物性と関わっているのではないか，など興味ある課題が残っている．特に希土類元素を含む系では，「構造のあいまさ」は希土類元素のローカルな環境を変えるので磁性や価数揺動に影響をおよぼすことが予想される．これらは今後の重要な研究課題である．

謝　辞

ここで報告したCu-Ga-Scの結果は，高倉洋礼（北海道大学），八木祐介（豊田中央研究所），Marc de Boissieu（Univ. of Grenoble Alpes），Marek Mihalkovič（Slovak Academy of Sciences）との共同研究にもとづいています．ここに記して感謝します．また，この研究は，日本学術振興会・科学研究費・基盤研究（C）（No. 17K05524）の援助を受けています．

文　献

1) W. Steurer and S. Deloud, *Crystallography of Quasicrystals* (Springer Series in Materials Science 126, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2009).
2) A. P. Tsai and C. P. Gómez, *Quasicrystals* (Handbook of Metal Physics, Elsevier, Amsterdam, 2008) p. 75.
3) T. Ishimasa, *Quasicrystals* (Handbook of Metal Physics, Elsevier, Amsterdam, 2008) p. 49.
4) T. Ishimasa, Y. Tanaka and S. Kashimoto, *Phil. Mag.*, **91** (2011) 4218.
5) K. Deguchi, N. K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura and T. Ishimasa, *Nature Materials*, **11** (2012) 1013.
6) Y. Kaneko, R. Maezawa, H. Kaneko and T. Ishimasa, *Phil. Mag. Lett.*, **82** (2002) 483.
7) V. Elser and C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2883.

8) M. V. Jarić and S. Y. Qiu, *Quasicrystals* (Springer Series in Solid-State Sciences 93, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1990) p. 48.
9) T. Mitani and T. Ishimasa, *Phil. Mag.*, **86** (2006) 361.
10) H. Takakura, C. P. Gómez, A. Yamamoto, M. de Boissieu and A. P. Tsai, *Nature Materials*, **6** (2007) 58.
11) R. I. Andrusyak, B. Ya. Kotur and V. E. Zavodnik, *Kristallografiya*, **34** (1989) 996.
12) C. P. Gómez and S. Lidin, *Phys. Rev.*, **B68** (2003) 024203.
13) R. Tamura, K. Nishimoto, S. Takeuchi, K. Edagawa, M. Isobe and Y. Ueda, *Phys. Rev.*, **B71** (2005) 092203.
14) T. Ishimasa, Y. Kasano, A. Tachibana, S. Kashimoto and K. Osaka, *Phil. Mag.*, **87** (2007) 2887.
15) T. Yamada, R. Tamura, Y. Muro, K. Motoya, M. Isobe and Y. Ueda, *Phys. Rev.*, **B82** (2010) 134121.
16) T. Yamada, H. Euchner, C. P. Gómez, H. Takakura, R. Tamura and M. de Boissieu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** (2013) 205405.
17) H. Euchner, T. Yamada, H. Schober, S. Rols, M. Mihalkovič, R. Tamura, T. Ishimasa and M. de Boissieu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24** (2012) 415403.
18) K. Nishimoto, T. Sato and R. Tamura, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** (2013) 235403.
19) T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, K. Aoki, H. Kaneko, T. Shobu, T. J. Sato and A. P. Tsai, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 105702.
20) M. L. Fornasini, P. Manfrinetti, D. Mazzone and S. K. Dhar, *Z. Naturforsch.*, **63b** (2008) 237.
21) Q. Lin and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **49** (2010) 4570.
22) G. H. Gebresenbut, R. Tamura, D. Eklöf and C.P. Gómez, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25** (2013) 135402.
23) B. Ya. Markiv and N. M. Belyavina, *Dopovidi akademii nauk URSR B*, **12** (1983) 30.
24) 石政　勉，高倉洋礼，八木祐介，日本物理学会第74回年次大会 (2019) 15pE202-8.

高移動度高分子トランジスタにおける電荷キャリアの電場誘起ESR観測

黒　田　新　一*



*黒田新一　フェロー

Electron Spin Resonance Spectroscopy of Charge Carriers in High-Mobility Organic Transistors of Semicrystalline Conjugated Polymers

Shin-ichi KURODA*

Recently, semicrystalline conjugated conducting polymers attract much attention owing to their high carrier mobilities in transistors and high conductivities upon doping. Typical polymers are P3HT and PBTTT in the order of the degree of crystallinity. Studies of charge carriers in these polymers are indispensable in understanding the transport mechanism and the electronic states of polymers under doping up to the metallic transition. Here the direct observation of charge carriers is discussed by using field-induced ESR (FI-ESR) spectroscopy, developed by us, that can detect charges generated at the semiconductor/insulator interface of organic transistors. In the case of P3HT, studies of spin-charge relation in the devices with solid insulators (*ex*. SiO_2), spin saturation phenomena were observed at higher doping levels, showing the change of charge species from polarons with spin to spinless carriers such as bipolarons. In the case of PBTTT, use of ionic-liquid-gated transistor structure enabled high carrier injection, which provided clear evidence for the change of electronic states from polarons via spinless bipolarons to the onset of metallic states, with keeping the molecular order even at highest dopant concentrations. The FI-ESR results indicate high potentiality of those semicrystalline conjugated polymer systems in constructing efficient devices.

1．は　じ　め　に

ポリアセチレンの化学ドーピングによる金属的伝導性の発見は，有機エレクトロニス分野に大きなブレークスルーをもたらした[1)]．その発見に対して白川，Heeger，MacDiarmidの3博士にノーベル化学賞が与えられたことは記憶に新しい．ポリアセチレンは他の導電性高分子の発展をうながし，今日まで多くの高分子が合成され有機半導体デバイスへの応用研究が盛んになされている[2, 3)]．典型的なデバイスは有機トランジスタ，太陽電池，有機ELディスプレイであり，その性能は向上している．

最近特に，アルキル側鎖の立体規則性を持ち従来よりも結晶性が高い，いわゆるsemicrystalline conjugated polymerが注目されている[4)]．典型的な材料は，結晶性の高い順に，ポリアルキルチオフェンP3HTおよびチエノチオフェン基を有するPBTTTである（図1）．これらの材料はトランジスタ材料として高移動度を示すとともに，ドーピングにより高伝導度を示す．ドープされた高分子は金属転移が注目されるとともに，熱電素子への応用からも盛んに研究されている．このため，ドープされた高分子の電子状態の研究は結晶性高分子の物性解明の観点からも重要な課題となっている．ここでは，我々が開発した電場誘起ESR（Electron Spin Resonance）法[5–7)]により，有機トランジスタの半導体／絶縁体界面に注入されたキャリアを直接観測し，その電子状態をドーピングレベルを変化させながら研究した結果を紹介する．

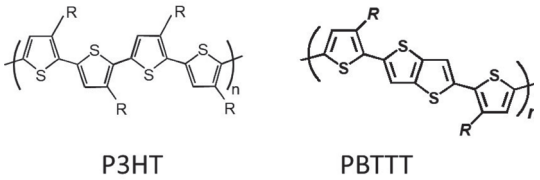


図1．結晶性高分子P3HTとPBTTTの分子構造．

結晶性高分子の電場誘起ESRは，はじめにP3HTを用いた金属–絶縁体–半導体（MIS）構造デバイスのESRからスタートし[5, 6, 8)]，次に電界効果トランジスタ（FET）構造による研究へと発展した[9–11)]．これらの研究により，

2019年2月26日 受理
*豊田理化学研究所フェロー
名古屋大学名誉教授，理学博士
専門分野：有機固体物性，磁気共鳴，分子エレクトロニクス

キャリア注入量を増加させると，キャリアがスピンと電荷をもつポーラロンから，スピンをもたないバイポーラロン（またはポーラロン対）へと変化してゆくことが明らかになった．一方，P3HTよりも結晶性の高いPBTTTでは，化学ドーピングにより高電導度が報告され注目を集めていた．我々はまず化学ドーピングされたPBTTT薄膜のESRにより金属状態に特有なパウリ常磁性信号の確認に成功した[12]．次に高濃度のキャリア注入が連続的可逆的に可能な方法として注目されるイオン液体トランジスタ構造を導入し電場誘起ESRを行った結果，ドーピング濃度の増加とともに，キャリアがポーラロンから非磁性のバイポーラロンを経て，金属的な伝導電子へと変化する過程をはじめて明瞭に観測することに成功した[13, 14]．以下では，これらの電場誘起ESR研究内容とともに，高いドーピング濃度でも高度の分子配向秩序が存在すること，また，新しいドーピング方法によるPBTTTの金属性発現の制御[15]についても紹介する．これらの研究から結晶性高分子の分子コンポーネントとしての高いポテンシャルが示される．

2．立体規則性ポリチオフェンP3HTの電場誘起ESR

2.1　MIS構造によるP3HTの電場誘起ESR信号の検出

図2は有機電界効果トランジスタ（FET）の模式図を示す．その基本構造は，金属-絶縁体-半導体（MIS）のサンドイッチ構造から成り立つ．図では，ゲート電極と絶縁膜にそれぞれ低ドープのSiとSiO_2を使用し半導体層にはp型半導体であるP3HTを用いた場合を示している．ゲート電圧を印加すると電荷キャリアが絶縁体／半導体界面に蓄積し，この状態でソース・ドレイン電圧の印加によりFET電流が流れる．電荷輸送は有機界面で行われるため，そのキャリアを観測することは，伝導機構や有機界面の物性を知る上で重要な課題となる．

我々は界面に蓄積したキャリアのスピンを高感度に検出する手法として電場誘起ESRを開発した．当初は，ESR観測に適したMISデバイス構造としてアルミナ絶縁膜とP3HTを用いたデバイスを開発し有機界面からのESR信号検出に成功した[4, 5]．その後，汎用性があり表面平滑性に優れた低ドープのシリコン基板を導入したMIS構造を開発しESR観測に成功した[7]．電場誘起ESRは有機界面の電子状態や局所構造に関するすぐれたミクロプローブとなる．電界効果デバイスの重要な特徴として，外部電圧により有機界面へのキャリアドープ量を連続的かつ可逆に制御できる点がある．本稿ではこの特性に注目し，ドーピングによる導電性π共役高分子の電子状態の変化，特にキャリアの電荷およびスピン状態について焦点をあてる．また，デバイスの伝導特性に大きく影響する界面の分子配向も，電場誘起ESRがプローブする重要なミクロ情報として議論する．

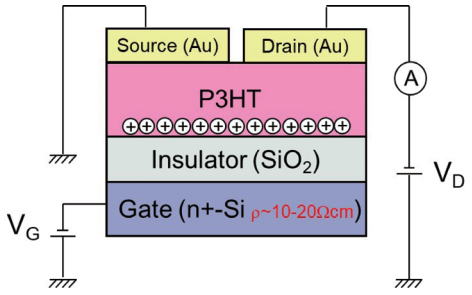


図2．有機電界効果トランジスタの構造．

まずキャリアの電子状態を明らかにするものとして，注入キャリア数とスピン数の関係，スピン-電荷関係について紹介する．図3(b)は，SiO_2上に作製したP3HTのMIS構造で，ESR信号から得られるスピン数とデバイスのキャパシタンスから得られる電荷数のゲート電圧による変化を示している[7]．実際のESR信号の例は，図4や図6で示す．ゲート電圧が低い場合は両者はよく一致し，電荷キャリアがスピンと電荷をもつポーラロン（図3(a)上）[2, 3]であることを裏付ける．一方，ゲート電圧を増加させてゆくと，ドープ量が0.2%から0.3%の間でスピン数が飽和し始めることがわかる．このような現象は，キャリアが非磁性で2倍の電荷をもつバイポーラ

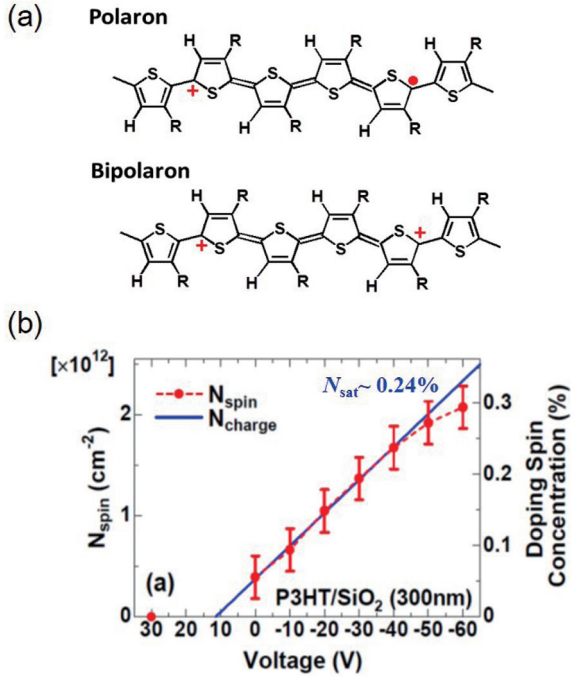


図3．(a) P3HTのポーラロンとバイポーラロンの構造模式図．赤丸が不対π電子を，＋が正電荷（$+e$）の位置を表わす．ポーラロンは不対電子スピンと電荷をもつ．バイポーラロンは2個の電荷を持つが，スピンは持たない．
(b) n^+-Si/SiO_2基板上に作製されたP3HTのMIS構造におけるスピン数および電荷数のゲートバイアス依存性．

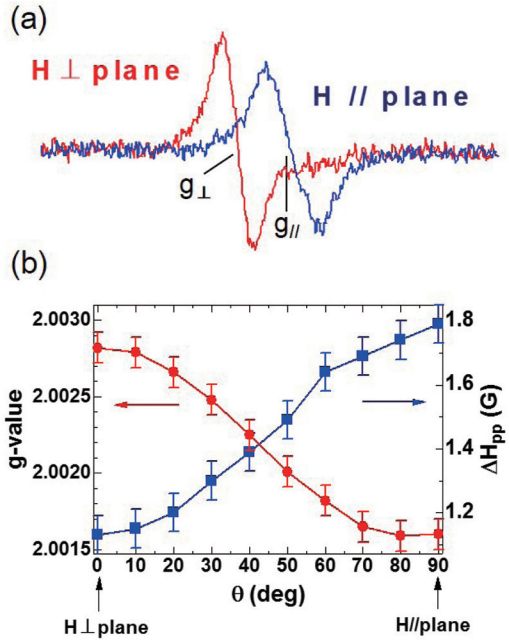


図4．(a) P3HTのMIS構造における電場誘起ESR信号の磁場方向依存性．測定温度は室温．磁場が基板平面に垂直（⊥）および平行（//）な場合を示す．
(b) ESR信号のg値および線幅の角度変化[8]．θは基板法線と外部磁場のなす角を示す．

ロン（図3(a)下）[2]（またはバイポーラロンの前駆体であるポーラロン対）の生成を示唆する．このようなスピンの飽和現象は当初アルミナ絶縁体を使用したMISデバイスで同様なドープ量で生じることが見出され[5,6]，P3HTに本質的な現象である．たとえば，低分子ペンタセンの電場誘起ESRではスピン飽和現象は観測されず，電荷キャリアはポーラロンである[7]．従来より，導電性高分子のドーピング過程の研究では，ポーラロン，バイポーラロンを経て金属転移が生ずることが議論されており[2,16]，本研究は金属化への初期過程におけるスピン状態の変化を検出していることを示唆する．固体絶縁膜を用いたデバイスでは，絶縁膜の耐電圧の関係により注入電荷量に限界があるが，後述するPBTTTではイオン液体絶縁膜を用いることにより，はるかに高濃度のキャリアが注入できるので，バイポーラロンの生成や金属転移の兆候はそこで再度議論する．

MISデバイスのESRで得られる重要なミクロ情報としては，スピン・電荷関係のほかに，ESR信号の角度変化から得られる，デバイス界面における分子配向がある．図4(a)は，磁場が基板に垂直および平行な場合のP3HTのMIS構造における電場誘起ESR信号の異方性を示す．共鳴磁場を与えるg値および線幅ΔH_{pp}に明瞭な異方性が観測されている．図4(b)は，g値および線幅の角度依存性を示し，θは磁場と基板法線の角度を表わす．この変化より，$g_{\perp} > g_{//}$および$\Delta H_{\perp} < \Delta H_{//}$という特徴的な異方性が示される[5,6,8]．観測された異方性は，ポーラロンの不対π電子が，g値や線幅の原因となる超微細相互作用に示す固有の異方性でよく説明され，高分子はデバイス界面で図5に示すような結晶性のラメラ構造を形成し，分子面がedge-on配向していることが明らかとなった．Edge-on配向は高移動度を示す上で重要な配向である．なお，有機半導体材料におけるπ電子の異方性は，配向したポリアセチレンではじめて観測された[17]．また，最近では，DFT計算の発展によりg値や超微細相互作用テンソルの主値が理論的に求められ，有機半導体材料やデバイスでの分子配向解析に非常に役立っている[18]．

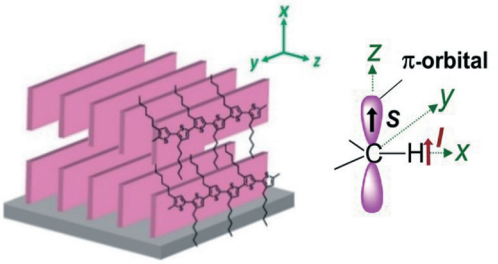


図5．SiO_2絶縁膜上のP3HTの分子配向．右は炭素原子のpπ軌道．

2.2　固体絶縁膜を用いたFET構造によるP3HTの電場誘起ESR観測

電場誘起ESRにおける低ドープシリコン基板の導入は，P3HTの有機トランジスタ構造によるESR測定の発展を促した．研究例はまだ多くはないが，動作状態のFETでのキャリア蓄積状態の研究[9,11]や，一軸配向性超薄膜トランジスタのESR[10]などで重要な知見をもたらしている．電場誘起ESRの観点からMISとFETを比較した場合，後者の最大の利点は移動度をはじめとする伝導特性とESRの相関を明らかにできる点である．特にシリコン基板のFETでは，SiO_2表面の平滑性が高く，かつデバイス界面の自己組織化単分子膜（SAMs）による化学修飾により移動度や伝導特性を制御しつつESR測定が可能である．このような観点から，筆者は豊田理研における電場誘起ESR研究の主要なテーマの一つとしてP3HTトランジスタの研究をすすめている．研究は，デバイス作製用の蒸着装置などの設備の整備とシリコン基板等の材料の準備など，ESR測定用デバイス作製の初期段階から開始した．その結果，ESR試料管に入れたデバイスとして，SiO_2表面化学修飾なしのデバイスで移動度～5×10^{-4} cm^2/Vs，HMDS（hexamethyldisilazane）分子で表面修飾したデバイスで，$2\sim3\times10^{-3}$ cm^2/Vs程度となり，これまでESRで使用したデバイスに近いレベルの移動度のFET作製が可能になって来ている．

ESRについては，名大や分子研に設置されているBruker社製のESR装置で測定を行っており，現時点のESR信号測定例を図6に示す．試料ではSiO_2表面の化

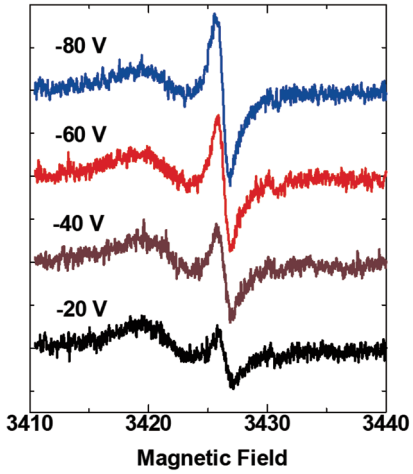


図6. n^+-Si/SiO_2基板上に作製されたP3HTのFET構造における電場誘起ESR信号のゲートバイアス依存性．測定温度は室温．磁場は基板法線方向．

学修飾は行っていないが，P3HTの粉末原料（立体規則度98%以上）にはアンモニアメタノール溶液中での脱ドープを行い，バックグラウンドのESR信号が除去できた場合の結果を示している．ゲート電圧の印可により増加する電場誘起ESR信号が明瞭に観測されている．外部磁場は基板に垂直に印可されており，$g_{\perp}$=2.003，$\Delta H_{\perp}$=1.0 Gは誤差の範囲内でこれまでの報告と符合し（図4(b)参照），edge-on配向を示す．低磁場側のブロードなピークはシリコン基板からのESR信号である．ESR信号強度のゲートバイアス依存性の定量的な評価は今後精度を上げる必要があるが，図6のデータでの最大印可電圧である–80 Vではスピン飽和傾向が観測されている．今後，デバイス界面の化学修飾の効果や測定温度の効果について，ESR線幅の熱運動による先鋭化から見積もられるキャリアダイナミクスや，ポーラロンからバイポーラロンへの変化などを対象として研究を進める予定である．

3．チエノチオフェン系の結晶性高分子PBTTTのイオン液体トランジスタによる電場誘起ESR

チエノチオフェン系の結晶性の高移動度高分子PBTTT（図1）は，P3HTと同様結晶性のラメラ構造を形成し高移動度（~1 cm^2/Vs）を示すことから注目される．PBTTTの方が結晶性が高く，フッ化アルキルシラン（FTS）分子による化学ドーピングにより高電導度が報告され注目を集めていた．そこで我々はまずFTSドープされたPBTTT薄膜のESRと伝導測定を同時に行い，ESRにより金属状態に特有なパウリ常磁性信号の確認に成功した[12]．図7(b)は，FTSドープされた試料の4 KにおけるESR信号の例を示す．信号はg値の異なる2つの信号に分解でき，そのうちのg値の大きな信号だけが金属的なパウリ磁性を示す成分であることがわかった．そして観測されたg値から金属成分は図7(a)に示すようにedge-on配向した部分に存在することがわかり，良好な伝導性と符合する．これに対して小さなg値の成分は分子面がいわゆる倒れたflat-on成分であり欠陥にトラップされた信号であることがわかった．一方，薄膜の伝導測定ではドーピングによる構造の乱れなどにより，いわゆる可変領域ホッピング（variable range hopping）機構の伝導性を示し低温で伝導度が低下する傾向が観測された．

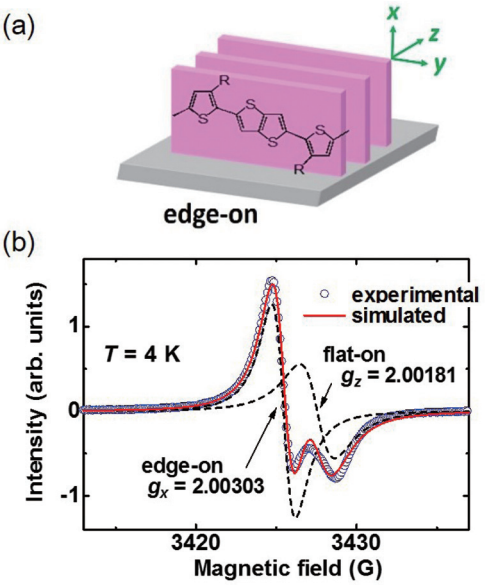


図7．(a) PBTTTの基板上におけるedge-on配向．
(b) FTSをドープしたPBTTT薄膜のESR信号（白丸）およびそのシミュレーション（赤線）[12]．
測定温度は4 Kで磁場は基板法線方向．ESR信号はg値の大きなedge-on成分とg値の小さなflat-on成分に分解され，ラメラ結晶領域の信号であるedge-on成分だけが金属的なパウリ磁化率を示す．

そこで我々は，広い範囲のドーピング濃度を可逆的に制御する手法としてイオン液体トランジスタによるドーピングを採用した．その結果，PBTTTでは室温で高伝導度が実現し，いわゆる絶縁体–金属転移の臨界領域（critical regime）にあることを明らかにした[13]．さらに，電場誘起ESRによりポーラロンからバイポーラロンへの変化がスピン磁化率のピークとして明瞭に観測されるとともに，ESR信号線幅やスピン磁化率の振舞いから，系が金属状態に近いことへの直接的な証拠を得た[14]．また，ESR信号のg値の角度変化は，高ドーピング濃度でも高度の分子配向秩序が存在することを示し，このような構造のrobustnessがPBTTTにおける金属性の発現にとって重要であることを以下議論する．

3.1　イオン液体トランジスタによるPBTTTの伝導特性

図8は，導電性高分子薄膜をもちいたイオン液体トランジスタの構造とバイアス印可状態における電荷の分布を模式的に示したものである．固体絶縁膜の代わりにイ

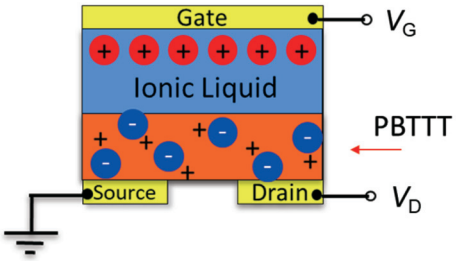


図8. イオン液体トランジスタ構造を用いた導電性高分子の電気化学ドーピングの模式図.

オン液体を絶縁層に用いた導電性高分子トランジスタでは，イオン液体中のイオンが高分子層に侵入し電気化学ドーピングとなることが知られている．固体絶縁膜の場合と比較して2桁程度大きなキャリア注入濃度が可能である．

図9は，PBTTTのイオン液体トランジスタ構造にゲート電圧を印可した場合の薄膜の伝導度（チャネル伝導度）の温度依存性を示す．PBTTT薄膜はOTS（octyltrichlorosilane）により表面処理したガラス基板上にスピンコート法で製膜されている．イオン液体は，代表的なEMIM/TFSI（図11参照）を用いている．図9から，ゲートバイアスが低くV_G=–0.8 Vでは低温で伝導度は非常に小さくなるが，ゲート電圧の増加とともに，室温の伝導度が顕著に増加するとともに温度依存性が金属的な領域が出現し，4 Kでも室温の2/3程度までしか低下しない非常に優れた伝導性が観測されている．伝導度σおよび温度Tの対数に対する微分係数$W=d(\ln\sigma)/d(\ln T)$を求める解析（Zabrodskii plot）によれば，最大伝導度近傍では，variable range hoppingではなく，いわゆる絶縁体–金属転移の臨界領域（critical regime）にあることが明瞭に示される．このことから，イオン液体トランジスタ構造によりドープされたPBTTTは，ほぼ金属転移に達していることが伝導特性から明らかにされた．マクロな伝導

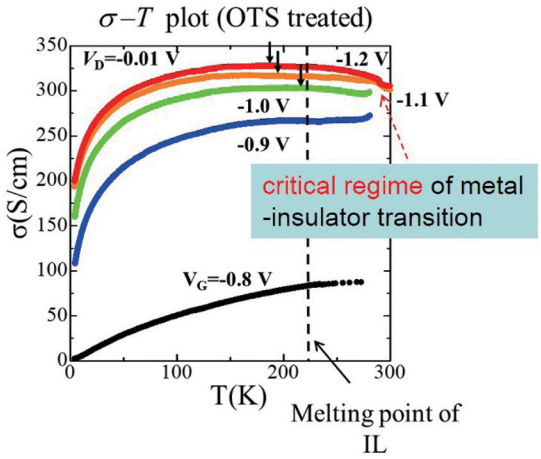


図9. 種々のゲートバイアス下におけるPBTTTのイオン液体トランジスタにおけるチャネル電気伝導度の温度依存性[13].

特性による知見をESRによりミクロな観点から調べることは非常に興味深い課題となる．

3.2　イオン液体トランジスタ構造を用いたPBTTTの電場誘起ESR

イオン液体トランジスタ構造を使用したESR測定には，それに適したデバイス構造の開発が必要である．その構造は後述するが（図11参照），ESR測定と並行して，イオン液体ゲートを用いたPBTTTのMISデバイス構造をITO電極でカバーした透明なガラス基板上に作製し，ゲート電圧の印可による高分子主鎖の電子状態の変化を光吸収で調べた．図10は，MISデバイスへバイアス電圧を印可した場合の光吸収スペクトルの変化を示す．電圧印可により主鎖のπ-π^*吸収が減少するとともに，1.6 eV付近にポーラロンによる吸収が見られる．V_G=–1.2 Vまでは等吸収点が見られる．しかし，最大電圧V_G=–1.5 Vでは等吸収点からはずれ，ギャップ内のポーラロン吸収よりも低エネルギー側へ吸収がシフトしており，赤外領域に吸収ピークをもつバイポーラロン吸収への移り変わりを強く示唆する．図10の左図は，バイアス印加による薄膜の色の変化を示す．電圧印可前の高分子主鎖の光吸収による着色が，最大電圧V_G=–1.5 Vでは完全に透明に変化している．この変化は図10に示す主鎖のπ-π^*吸収がドーピングによりブリーチしたことと対応している．この変化は電圧の印可に対して可逆であり，電圧印可で透明化することはフィルム全体が電気化学ドーピングされていることを裏付ける．このようにMISデバイス構造の光吸収によりポーラロンからバイポーラロンへの変化が示唆されたので，電場誘起ESRによりそれを確認することが期待される．

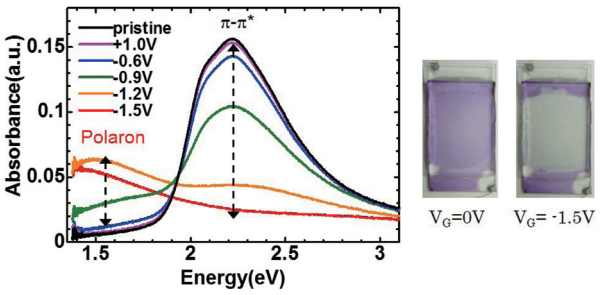


図10. 透明電極を使用して作成したPBTTTのイオン液体MIS構造における光吸収スペクトルのゲートバイアス依存性[14].
右図は，PBTTT薄膜がゲート電圧印可で透明化する様子を示す.

図11はESR測定に用いたトランジスタ構造の模式図である．試料は石英基板上にPBTTT薄膜をスピンコート法で形成した有機半導体の部分と，ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム上にイオン液体層としてEMIM/TFSI（図11右側に分子構造を示す）を高分子PMMAに混合したものを別々に製作する．その後イオ

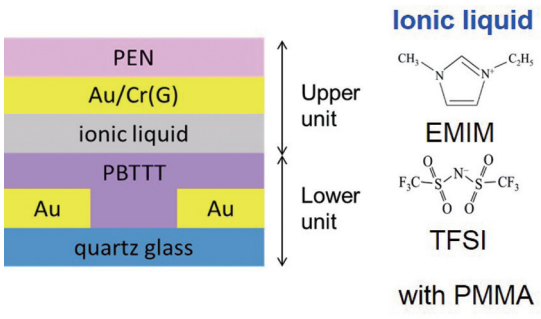


図11. 電場誘起ESR用のPBTTTイオン液体トランジスタの構造模式図．右図は，イオン液体として用いるEMIM/TFSIの分子構造．

ン液体部分をPBTTT薄膜に載せて有機半導体／イオン液体界面が形成され，電気特性を確認し完成する．

図12(a) は室温における電場誘起ESR信号のゲート電圧依存性を示す．ゲート電圧で変化する明瞭なESR信号が観測されている．磁場は基板に垂直である．g 値，$g_{\perp}$=2.00315はedge-on配向を示す（図7(a) 参照）．信号強度は電圧とともにはじめは増加するが，V_G=–0.8 V付近では信号が飽和傾向を示し，かつ線幅もV_G=–1.0 Vではかなり増加している．この信号から重要な情報として，スピン・電荷関係が図12(b) のように得られる．ここで，電荷量はイオン液体トランジスタにゲート電圧を印可する際に過渡的にあらわれる変位電流（充電電流）を積分することにより得られる．一方，スピン数はESR信号強度から得られる．その結果，低電圧ではスピン数と電荷数はよく一致し，キャリアはポーラロンであることがわかる．さらに電圧を上げてゆくとスピン数は約1%付近でピークをとりそれから減少する．ピークをとる位置はPBTTTユニット当たりのドープ量で約数%に対応する．その結果，注入電荷数とスピン数は高電圧領域で大きな差異が生じ，光吸収の結果も考慮すると，バイポーラロンが生成していることへの強い証拠を与えている．このようなドーピング濃度の増加に対してスピン数が明瞭にピークをとって減少することが見出されたのは，固体デバイス中では初めての例である．

さてスピン数がバイポーラロン生成により減少した先で，電荷注入量がどの程度になると金属相が出現するのかは重要な点であるが，スピン数の変化だけではこの点には答えられない．また，高キャリア濃度では，イオンが高分子膜に大量に侵入してゆくが，その時に高分子系に構造乱れが生じないかどうかも気になる点である．これらの点に対し，ESR信号はさらに進んだ情報を与えることが出来る．それを可能にするのが，ESR信号の角度依存性である．図13は，ESR信号のg値および線幅の角度依存性を3つの異なるキャリア濃度領域に対して示したものである．図13(a) 0.25%，(b) 4.1%，(c) 15%である．キャリア濃度はPBTTTユニット当たりのドープ量で示している．まず赤丸で示したg値の角度変化はP3HTの場合と同様，edge-on配向を示すが（図4(b) 参

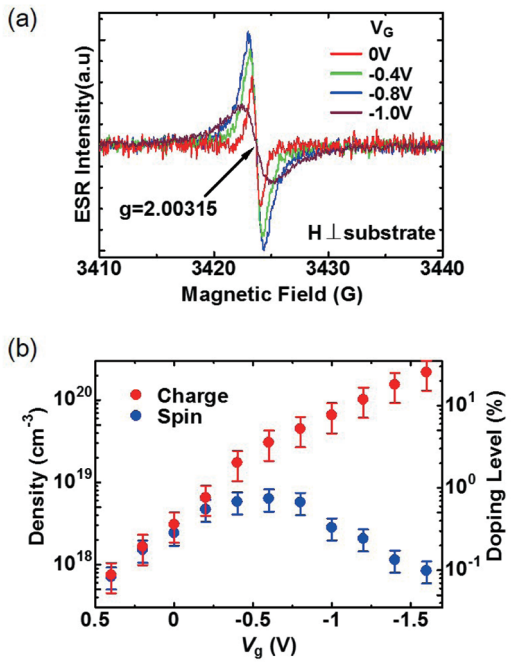


図12. (a) PBTTTイオン液体トランジスタにおける電場誘起ESR信号のゲートバイアス依存性[14]．測定は室温，磁場は基板法線方向．
(b) PBTTTイオン液体トランジスタにおけるスピン数と電荷数のゲートバイアス依存性（スピン-電荷関係）[14]．

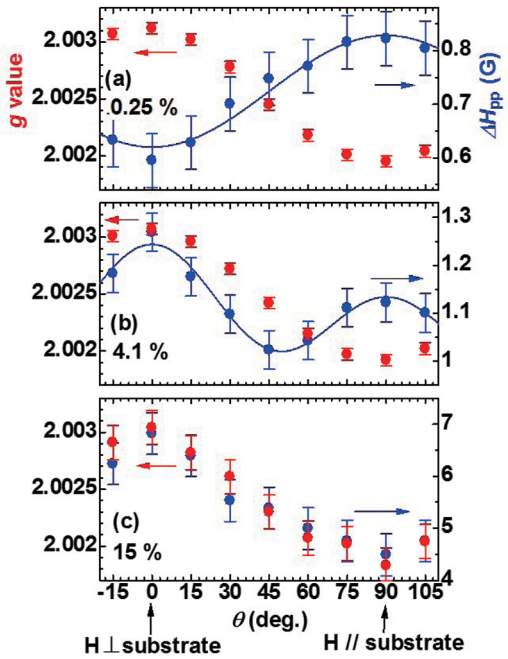


図13. 異なるドーピング濃度領域でのPBTTTイオン液体トランジスタにおける電場誘起ESR信号のg値および線幅の角度依存性[14]．ドーピング濃度は（a）低濃度0.25%，（b）中間濃度4.1%，および（c）高濃度域15%に対応する．θは基板法線と外部磁場のなす角を示す．

照），高キャリア濃度まで変化せずに保たれていることがわかる．このことは，PBTTTが高濃度のドーピングに対してもedge-on構造を保持していることを直接示しており，イオン液体トランジスタで高伝導度が得られている点と符合するものである．高濃度に侵入したイオンが薄膜中でどこに存在するかはESRだけではわからないが，次の節で議論するように，X線構造解析の結果もふまえるとアルキル側鎖部分の隙間に位置している可能性が高い．

g値の角度変化がドーピング濃度に対して変化しなかったことと対照的に，線幅の角度変化は顕著な濃度依存性を示す．低濃度域（図13(a)）では，線幅はedge-on配向したチオフェン環に存在する孤立したポーラロンの超微細線幅と符合する異方性を示し，図4(b)に示したP3HTの場合とよく似ている．しかしキャリア濃度が数％に達すると線幅の異方性は図13(b)に示すように顕著に変化する．角度変化は次の式でよく記述できる．$\Delta H_{pp}(\theta)=A(3\cos^2\theta\text{-}1)^2+B$．$A, B$は定数であり，$\theta$は基板垂直方向と外部磁場のなす角である．基板法線方向からのいわゆるmagic angle（$\theta\sim55^\circ$）で最小値をとる．このような角度変化は，2次元スピン系における双極子および交換相互作用にもとづく線幅の先鋭化（exchange narrowing）が生じた場合にあらわれることが理論的に示され，実験的にもよく知られている[19, 20]．P3HTの場合はイオン液体トランジスタのESR研究によりすでに報告がある[21]．2次元スピン相互作用は，ポーラロン濃度が増すことによりスピン間の相互作用が無視できなくなることを示し，かつPBTTTが結晶性の2次元的なラメラ構造を形成していることとも符合している．なお，P3HTのイオン液体トランジスタでは電気化学ドープによる伝導度の増加が観測されるが，その温度依存性はvariable range hopping的で低温で伝導度が低下し，明瞭な金属転移の兆候はこれまで観測されていない[22]．

PBTTTのイオン液体トランジスタでさらにドーピング濃度をあげると，ESR線幅は図14に示すように顕著な増加を示す．このようなドープ領域では，図13(c)に示すように線幅の異方性はさらに劇的に変化する．線幅の異方性はg値の角度依存性に近く，このような依存性は，伝導電子のスピン緩和に特徴的なElliott機構による線幅とよく一致する．この場合の線幅は$\Delta H_{pp}(\theta)\sim(\Delta g)^2/\tau$であらわされ，$\tau$は伝導電子のフォノンによる散乱時間を表す．このような線幅の異方性の変化は，キャリアがコヒーレント伝導に特有の伝導電子へと変化し系が金属転移に近いことを直接示している．

さらに金属転移の兆候はスピン磁化率χの温度依存性からも得られる（図15）．金属状態は温度によらないパウリ成分が現れることで特徴づけられる．図15では縦軸，横軸がそれぞれχTとTを表し，温度によらない成分

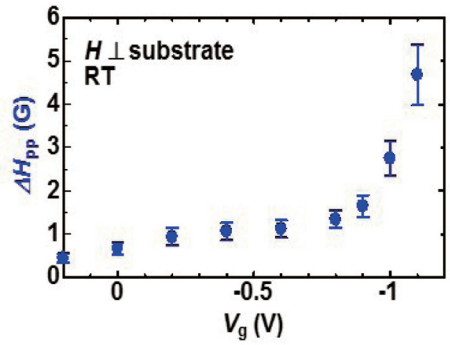


図14. PBTTTイオン液体トランジスタにおける電場誘起ESR信号線幅のゲートバイアス依存性[14]．磁場は基板法線方向．

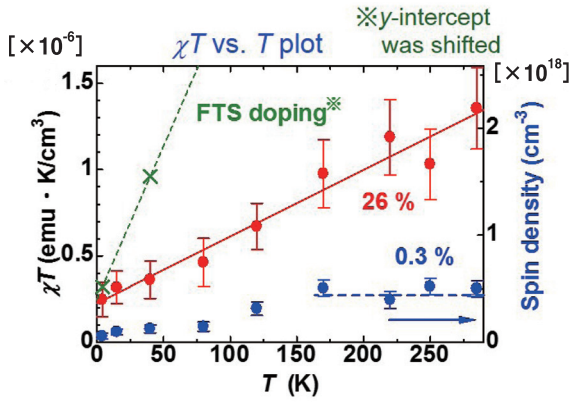


図15. PBTTTイオン液体トランジスタの電場誘起ESR信号から得られるスピン磁化率の温度依存性[14]．
縦軸はスピン磁化率と温度の積χTで示している．二つの異なる濃度，高ドーピング濃度（26%，赤丸）および低ドーピング濃度（0.3%，青丸）を示す．緑色×印はFTSドーピングの場合を示す．

があるとデータに有限の傾きが現れる．高濃度26%では確かに有限の傾きが表れている．この濃度では，まだパウリ磁化率の大きさはFTSドープされた場合よりも少なく金属領域の割合はまだ少ないと思われるが，線幅の角度依存性が伝導電子のスピン緩和へ変化したこととよく対応している．なお，低い濃度0.3%では，高温ではχTが一定値を示しており，通常のキュリー的成分（$\chi\propto1/T$）が観測されているが，150K以下では磁化率が明瞭に減少している．このような磁化率の温度変化はポーラロンよりエネルギー的に安定なバイポーラロン状態へ変化している場合に理論的に予想されており[23]，この濃度域でバイポーラロンが存在することと符合する．今後の興味深い問題である．

3.3　結晶性高分子PBTTTのドーピング制御の発展

最近，新しいPBTTTのドーピング法がさらに開発されている．PBTTTと強いアクセプター分子であるF_4-TCNQのヘテロ接合膜では，TCNQ分子による拡散ドーピングがおこり，パウリ磁化率とともに低温域でほぼ理想的なホール効果が観測され金属転移を裏付けた[15]．ま

た低温領域で負の磁気抵抗効果が観測され伝導電子が低温では弱局在の領域にあることも明らかとなった．TCNQにかわる分子ドーパントの探索も期待できる．一方，イオン液体によるドーピングでも，新たなフリースタンディング型のイオンゲル膜が開発され，ドーピング状態におけるラメラ構造の保持がX線回折で明らかにされ，また磁気抵抗効果では，高温で金属状態を反映する正の磁気抵抗効果が観測されている[24]．PBTTTがアルキル鎖部分にドーパントを主鎖構造をこわさずに取り入れる能力が，種々の測定によりさらに明らかになりつつある．

4．まとめと今後の展望

結晶性の高いPBTTTでは，イオン液体トランジスタによる電気化学ドーピングにより，広い濃度範囲のドーピングが実現し，キャリアの電子状態がポーラロンからバイポーラロンを経て，金属転移付近にまで至ることが伝導，電場誘起ESR測定でわかった．特にこれまで非磁性状態として固体デバイス中で明瞭には観測されてこなかったバイポーラロンの存在がスピン磁化率と光学吸収の組み合わせから明らかにされ，金属転移の兆候も伝導電子のElliott機構によるスピン緩和や，パウリ磁化率の存在により確認された．またこのような金属性の発現は，ドーパントイオンを構造の乱れなしに取り込める結晶構造にあり，PBTTT系は結晶性高分子の今後の分子設計への示唆を与えている．一方，結晶性高分子のプロトタイプとして幅広く研究されているP3HTについても，固体絶縁膜を用いた電場誘起ESRによりポーラロンからバイポーラロンへの変化が確立しつつあり，さらにMIS構造に加えてFET構造による研究により伝導特性とキャリアの電子状態の相関の理解が深まることが期待される．

謝　辞

ここに紹介した結晶性高分子P3HTおよびPBTTTのESR研究は，田中久暁（名大），伊東裕（名大），下位幸弘（産総研），渡邉峻一郎（Cambridge大，東大），Henning Sirringhaus（Cambridge大）の各氏との共同研究であり感謝いたします．2.2節でのESR測定の一部は，分子研の中村敏和，浅田瑞枝の両氏にご協力いただき感謝いたします．またJSPS科研費25287073および17K05506の助成を受けています．

文　献

1) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J.C.S. Chem. Commun.*, (1977) 578.
2) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60** (1988) 781.
3) 黒田新一，*応用物理*，**76** (2007) 795.
4) H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 1319.
5) K. Marumoto, Y. Muramatsu, S. Ukai, H. Ito and S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.,* **73** (2004) 1673.
6) K. Marumoto, Y. Muramatsu, Y. Nagano, T. Iwata, S. Ukai, H. Ito, S. Kuroda, Y. Shimoi and S. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.,* **74** (2005) 3066.
7) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 256603.
8) S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L792.
9) H. Tanaka, S. Watanabe, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 103308.
10) S. Watanabe, H. Tanaka, S. Kuroda, A. Toda, S. Nagano, T. Seki, A. Kimoto and J. Abe, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 173302.
11) H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe, K. Kaneko, K. Marumoto, T. Takenobu, Y. Iwasa and S. Kuroda, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 045309.
12) H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe and S. Kuroda, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 2376.
13) T. Harada, H. Ito, Y. Ando, S. Watanabe, H. Tanaka and S. Kuroda, *Appl. Phys. Express*, **8** (2015) 021601.
14) H. Tanaka, S. Nishio, H. Ito and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015) 243302.
15) K. Kang, S. Watanabe, K. Broch, A. Sepe, A. Brown, I. Nasrallah, M. Nikolka, Z. Fei, M. Heeney, D. Matsumoto, K. Marumoto, H. Tanaka, S. Kuroda and H. Sirringhaus, *Nature Mater.*, **15** (2016) 896.
16) Y, Shimoi and S. Abe, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 14781.
17) S. Kuroda and H. Shirakawa, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 9380.
18) Y. Shimoi, K. Marumoto and S. Kuroda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **566** (2012) 33.
19) 永田一清，*日本物理学会誌*，**28** (1973) 670.
20) S. Kuroda, K. Marumoto, H. Kihara, H. Ofuchi, M. Tabuchi, Y. Takeda, A. G. Banshchikov, N. S. Sokolov and N. L. Yakovlev, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) L1151.
21) M. Tsuji, Y. Takahashi, Y. Sakurai, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Iwasa and K. Marumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013) 133301.
22) Y. Ando, H. Ito, S. Watanabe and S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81** (2012) 114721.
23) M. J. Nowak, D. Spiegel, S. Hotta, A. J. Heeger and P. A. Pincus, *Macromolecules*, **22** (1989) 2917.
24) H. Ito, H. Mada, H. Tanaka, S. Kuroda and T. Takenobu, Paper FrC1-O3, *Int. Conf. Synthetic Metals* (ICSM2018) July 1–6, 2018, Busan, Korea.

気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究

冨　宅　喜代一*



*冨宅喜代一　フェロー

Development of Gas-phase NMR Spectroscopy

Kiyokazu FUKE*

Recently, mass spectroscopic techniques are widely used in various research fields. Since this method gives information only on the mass number, it is used to reconstruct the structures of the parent molecular ions with an aid of the computer simulations for the fragment ions. Under these circumstances, a new extension of the nuclear magnetic resonance (NMR) technique to the gas-phase molecular ions, which enables us to obtain rich information on the structure of the target ions with a mass-spectral sensitivity, becomes increasingly important in both fundamental and applied sciences. To extend the NMR detection technique to the gas-phase molecular ions, we are developing a gas-phase NMR apparatus based on a Stern-Gerlach type experiment in a Penning trap. We describe the outline of the apparatus under development. We also present the experimental procedures for the key techniques to detect the NMR by the present method such as the formation of cold ions under a strong magnetic field, and the magnetic field excitation of these ions with a saddle-type RF coil. In the last part of this report, recent progress in the development of this apparatus is described.

1．は　じ　め　に

質量分析法は技術進歩と相俟って物質，生命と医療科学の広範な分野の化学分析に重用されるようになってきている．このため気相イオンの構造の情報が益々重要となり，核磁気共鳴（NMR）分光法のような一般的な構造解析法の出現が希求されている．NMR法は物質の組成や構造と物性の研究手法として確立され広範に利用されているが，測定感度が低いため溶液や固体試料への応用に限られてきた．NMR法が気相分子イオンに適用できるようになると，上記の化学分析の発展を助長すると共に分子イオンの構造や反応等の基礎科学的な研究も大きく進展することが期待される．著者は上記の要請に応え気相分子イオンのNMR分光を実現するため，超電導磁石内に設置したペニング型トラップ内でStern-Gerlach型実験を行う新しい核磁気共鳴の測定原理を提案している.[1,2] この方法は高分解能質量分析に利用されているイオンサイクロトロン共鳴装置と同一磁場内に設置して動作させることができ，質量分析機能を備えたNMR分光装置の創成が可能となる．本研究ではこの測定原理の検証と気相分子イオンのNMR分光法の開発を目的としている．この方法では非常に弱い磁気共鳴信号を核スピン分極として検出するため分子イオンの極低温冷却が要となる．ここでは新しい極低温冷却法を開発し，気相分子イオンの核スピン分極の観測とNMRスペクトルの測定を試みる．

2019年2月21日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー
神戸大学名誉教授，理学博士
専門分野：クラスター科学，物理化学

2．気相イオンの核磁気共鳴の研究背景，測定原理と研究開発の概要

2.1　研究背景

質量分析法は検出感度が極めて高いため物質科学のみならず生命科学や医療科学等においても極微量物質の化学分析で重用されている．しかし質量分析法では質量の情報しか得られず構造決定が困難を極めており，研究進展の大きな障害となっている．これらの研究分野で直面している大きな課題は，気相分子イオンが益々重要な研究対象となってきているにもかかわらず，凝縮系のNMR分光法に相当する一般的な構造解析方法が未開拓な点にある．この構造解析の問題を解決する気相イオンの新しいNMR分光法の創出は，基礎科学分野の喫緊の課題の一つと考えられる．

凝縮系のNMR分光法はPurcellら[3]とBlochら[4]による初めての核磁気共鳴実験を契機として飛躍的に発展し，今では構造解析の不可欠な手段として多分野で広範に利用されている．またNMR分光法は気相分子にも応用され分子間の相互作用を解明する研究分野として発展しているが，この方法は蒸気圧の高い分子に限定されている[5]．ここで対象とする気相イオンに既存の凝縮系のNMR分光法を適用するために10^5以上の感度向上が必要となる

ため，実現が困難とされてきた．しかし，NMR分光法は歴史的にはRabiがSternら[6]の分子線偏向法を核磁気共鳴検出に用いた分子線磁気共鳴法の開発に始まっている[7]．Rabiは並置した2つの強力な楔形磁石の中をビーム径を精密に制御した分子線を通過させ，中間に置いた静磁場内で分子にRF磁場を照射し分子線の偏向の変調を観測することにより，原子や分子の磁気モーメントの測定に成功している．この方法は中性分子にしか適用できないが，分子イオンについても非常に弱い磁気共鳴を検出するために，傾斜磁場内で核磁気モーメントに作用する核磁気力を検出するRabiらの方法が最適と考えられる．本研究ではRabiの方法を気相イオンに拡張するため，超電導磁石内に捕捉したイオンについてStern-Gerlach型の実験を行う「磁気共鳴加速法」を提案し[1,2]，開発を進めている．この方法の特徴は気相分子イオンのNMR検出を実現するだけでなく，高磁場下で非常に類似した共鳴実験により高分解能質量分析を行うイオンサイクロトロン共鳴（ICR）法[8]と組み合わせることが可能となる．同じ磁場内にICRセルとNMRセルを並置することにより，将来的には質量分析機能を備えたNMR分光装置として化学分析分野の一般機器に供せると考えられる．

2.2 気相イオンの核磁気共鳴の測定原理と研究開発の概要

本方法の測定原理と今までの開発研究については昨年度の報告で詳しく紹介した．ここでは後述の今年度の研究経過報告と関連して概要に触れる．

2.2.1 測定装置と測定原理

図1は最新の気相NMR装置の概略図を示す．装置は図1bに示す磁場分布をもつ超電導磁石と，上流と下流側からボーア内に挿入したイオン源とNMRセルで構成される．磁石は高磁場（B_H）と低磁場（B_L）域に9.4 Tと3.1 Tの均一磁場域（約700 mm間隔），この間が最大25 T/mの傾斜磁場となるよう設計・製作した[9]．NMRセルは両端に円筒電極対からなる捕捉電極と，その内側に設置した9.4 Tと3.1 T仕様の2種の核磁気共鳴用RFコイルで構成され，図のように磁石の傾斜磁場内に設置

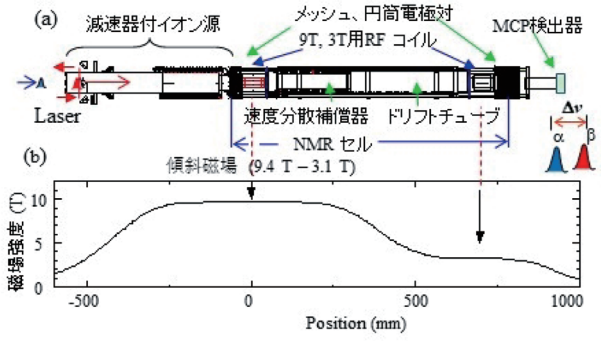


図1．（a）気相NMR装置の概略図と（b）超電導磁石の磁場分布

する．セルの入口にはイオン源から導入されるイオンの速度選別用に2枚のメッシュ電極が組み込まれている．イオン源では分子線法で予備冷却した分子をレーザーで光イオン化し，生成したイオンを減速器で減速する（減速器の詳細は後述）．このイオンは下流のNMRセルで捕捉しセル内を往復運動させるが，速度分布幅が広いため冷却操作を行う．ここでは速度選別法で速度分布の一部を切り出し，さらに図1の速度分散補償器で速度分布の分散を補償して極低温のイオン束を発生する．このイオン束はその後，セル内を往復運動させ，この運動に同期してセル両端のRFコイルでπパルス励起して核スピンを180度反転させる．この磁場励起で共鳴したイオンのみが傾斜磁場との加算的な相互作用で加速され，核スピン状態の異なるイオンで速度増分（$\Delta\nu$）に差が生じるため空間的に分離される核スピン分極が発生する（図1）．適当な往復回数後に捕捉電極の電圧を下げて下流側に開放し，MCP検出器で飛行時間を測定することにより核スピン分極を検出する．分子イオンの場合，速度増分は共鳴周波数の同じ分子内プロトンの数に比例するため，種々の周波数で$\Delta\nu$を測定しプロットするとNMRスペクトルが得られる．本方法ではイオンを高感度で計数するため，測定感度は試料濃度よりは核スピン分極に伴う飛行時間差の観測精度で決まる．イオン束が低速で初期速度分布幅が狭い（温度が低い）ほど検出感度が高くなる．この検出要件を検討するため核スピン分極の変化をシミュレーション計算し，M=100程度のイオンについては試料イオンの初期速度ν_0と初期速度分布幅$\Delta\nu_0$は100 m/s，0.5 m/s（FWHM）程度という結果を得ている．この初期速度分布幅はサブmKの並進温度に相当し，イオンの極低温冷却が重要となる．またこの極低温イオン束をNMRセル内で発生させ，非常に弱い核磁気共鳴相互作用を観測するために，セル内の浮遊電場の抑制と低エネルギーのイオン束の制御が要となる．

2.2.2 気相NMR分光装置の開発

本研究で用いる傾斜磁場型超伝導磁石[9]と真空装置は科学技術振興機構 先端計測技術・機器開発プログラムの支援で設計・製作し，その後分子科学研究所に移設し機器センターの装置の装置開発の一環として研究を遂行した．平成29年に豊田理化学研究所に異動後，受託研究員として分子研で開発を継続している．

開発を進めている気相NMR分光装置の概略図を図1に示している．イオン光学系は減速器を組み込んだイオン源とNMRセルからなる．前節で述べたように本方法では数meV程度の低エネルギーのイオン束の発生，捕捉と制御が必要なため，イオン光学系に残存する浮遊電場の抑制も重要な課題となる．浮遊電場の発生源は接触電位差や電極表面のパッチ効果等が考えられ，イオン光学系のベーキングが重要となる．このため（1）減速器

を組み込んだイオン源と（2）NMRセルの他に，超電導磁石の小さい内径のボーア内で作動するイオン光学系のベーキングシステムを開発した．

イオン源については，通常用いられているポテンシャルスイッチ（PSW）やさらに改良を加えたPSWの他，より定量的な減速が可能な進行波型の多段減速器を開発してきたが，3章で紹介するように最新の装置では図1のような改良型のPSWを組み込んでいる．

NMRセルは前記のように（1）イオンの捕捉と極低温冷却の機能と（2）NMR検出の機能を持たせる必要がある．イオンの速度制御法は高エネルギーイオンについては詳しく研究されているが，本装置に必要な低エネルギーイオンの研究はまだ限られている．また超高真空中でのNMR検出の研究例はほとんど無く，これらの機能は独自に開発を進めた．

2.2.2.1　極低温冷却の機能

上記のイオン源により実験で要請される低速のイオン束の発生が可能となってきたが，同時に要請されるmK以下の速度分布幅は分子線による冷却だけで実現できない．ここではNMRセル内に導入したイオンを極低温に冷却するために，イオンの速度選別と速度分散補償法を新たに開発してきた．図2はこれらの方法の模式図と実験例をまとめて示している．図2aは分子線で冷却されたトリメチルアミンイオン（TMA^+）を263 m/sまで減速してNMRセルに導入し，セル内を往復するイオン束の飛行時間スペクトルを往復回数（N）と共に重ねて示している．分子線により速度が揃い2 K程度まで冷却されるが初速度分布幅は±15 m/sと広く，セル内では往復回数と共に急激に広がる．この分布幅を狭めるためセルの高磁場側の捕捉電極の上流側に一対のメッシュ電極（透過率90%）を速度選別器として設置し（図1a），セルを往復するイオン束の運動に同期してパルス電圧を印

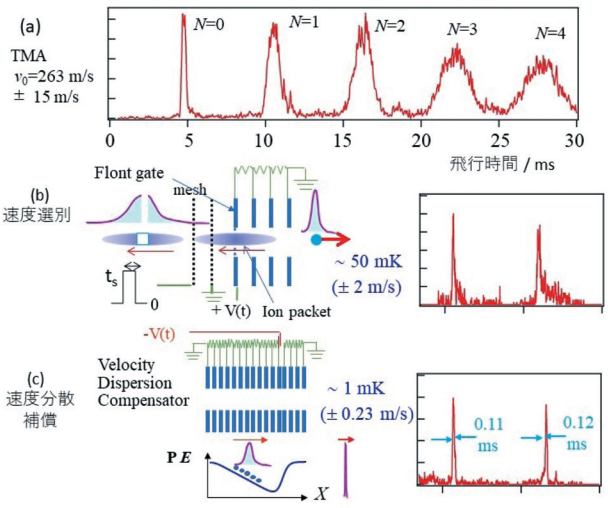


図2．（a）NMRセル中でのTMA^+の飛行時間スペクトル，（b）（c）速度選別，速度分散補償の仕組みと実験例．

加することにより，速度を変えることなく速度分布を切り出す方法を考案した[2)]．図2bはセル内を2回往復後に上記の方法で切り出してセル内に捕捉したイオンの飛行時間スペクトルを示す．この操作でイオン束の速度分布幅は±2 m/s（~50 mK）と狭まり冷却される．

このイオンの速度分布をさらに狭めmK以下に冷却するために，図1aの速度分散補償器を開発しNMRセル内に組み込んでいる．この補償器は抵抗列で繋いだ25枚の薄い円筒電極で構成され，速度分散補償の仕組みは図2cに模式的に示すようにイオン束のエネルギー分散を負の勾配をもつポテンシャルスイッチで打ち消す方法を採っている．上記の速度選別されたイオン束の速度を速度分散補償器により揃えた結果を図2cに示す．速度分散補償器によるイオン束の圧縮では印加するパルス電圧と遅延時間が制御因子となる．この場合，–47 mVのパルス電圧を印加することにより速度をほとんど変化させずに速度分布が圧縮でき，同時にイオン強度が数倍以上に増大する．この結果，速度分布幅は$\pm 0.2_3$ m/s（1 mK）と非常に狭くなり，目標のmKの温度に相当する速度の揃ったイオン束の発生が可能となってきている．

2.2.2.2　NMR検出系の開発

磁気共鳴加速法で核スピン分極を誘起するためにRFコイルを用いたπパルス励起が必須となる．市販のNMRプローブは利用できないため，本研究では新たに超高真空中で動作するプローブを独自に開発した．コイル部はイオン束を有効に磁場励起できるサドル型を採用し，磁場強度の理論計算の文献10を参考にして設計・製作した．発生する磁場強度は振動等に非常に敏感なので，機械的強度を持たせることを考慮して銅パイプ（2.5 mm厚）から切り出して製作し，金（1 μm）／銀（3 μm）のメッキを施した．図3aに示すNMRセルには，9.4 T側と3.1 T側に内径26 mmのコイルを設置した．このRFコイルを動作させるため，周波数の同調とインピーダンス整合用の2個の非磁性トリマーを用いたRF回路系を隣接して組み込む必要がある．トリマーの容量（数pF～数十pF）は周囲の金属材料との間の浮遊容量に近く非常に敏感に容量が変化するため，機械的振動と放電の対策を含め熱伝導性と機械的特性の優れたZrO_2製の固定具に取り付けた同調回路系を開発した．コイルの同調は超高真空下で行うため，トリマーを外部から回転導入器を通して微調整する方式を採用した．気相イオンの核スピン分極を高感度で観測するために，励起パルス幅をできるだけ正確に設定する必要があり，コイルで発生する磁場強度を予め測定し校正しなければならない．コイルの特性は周りの配置に大きく依存するので，RFパルス磁場の測定はNMRセルに設置したコイルにNMRチューブに入れた水試料を挿入してNMRスペクトルを測定することにより行った．水のNMRスペクトル信号

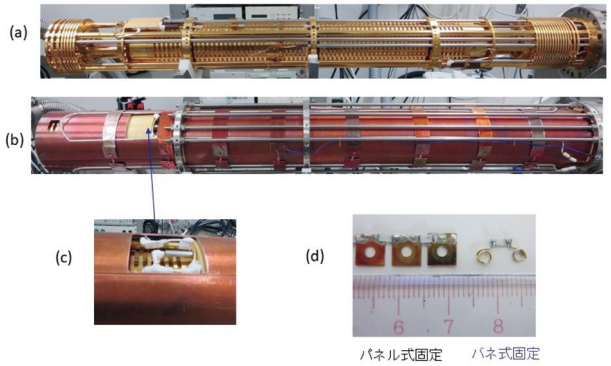


図3.（a）最新のNMRセルと（b）ベーキングヒータを装着したNMRセル．（c）（d）本文参照.

を用いたコイルの磁場測定とRF回路および磁場励起システムの詳細は3章で詳しく述べる.

3．平成30年度の開発経過

原理検証実験で必要となる磁場励起システムを完成するため，NMRセルに組み込んだRFコイルの磁場強度測定によるコイル特性の検討と磁場励起法の改良を進めた．またNMRセル内でのイオンの速度の精密制御法の最適化を進めると共に，極低温イオンの発生と制御で課題となっていた浮遊電場の抑制技術の改良を下記のように行った．これらの結果を基にして原理検証の実験に取り組んできた.

3.1　低速イオンの捕捉環境の改良

本研究では前記のように上流側のイオン源でイオンを発生して減速し，下流のNMRセルで捕捉，冷却した後，RF磁場励起により核スピン分極を誘起する．これまでの研究で要となる非常に速度分布幅が狭い極低温イオンの発生が実現されるようになった．またもう一つの要因である低速イオンの捕捉環境の整備として，浮遊電場の抑制に取り組んできた．本装置で外部電源に繋がっていない電極類はフレームとそれを支える支持枠を通してSUS製の真空単管にアースされる（図3a, 3b）電気回路となっており，1 eV以上の運動エネルギーの通常のイオン実験では接触電位差も含め問題はない．しかし本実験ではイオン（質量数100）の運動エネルギーを10 meV程度まで下げることを目指しており，イオン源（1 m長）とNMRセル（1.7 m長）に残存する浮遊電場を数mVまで下げる必要がある．浮遊電場の原因は（1）接触電位差，（2）電極表面への水の吸着，（3）電極金属表面の汚れや（4）金属表面のパッチ効果等が考えられる．（3）と（4）の影響を最小限に抑えるため，イオン光学系の電極類は銅に銀ベースの金メッキを施して製作している．（1）接触電位差に由来する浮遊電場については昨年度の報告でも少し触れたが，主に装置を異種金属で構築していることが原因となっている．真空装置は非磁性ステンレス（SUS 316L）製で，イオン源やNMRセルの支持部は軽量化するためTiを多用してきた．しかし，Tiの仕事関数は4.1 VとNMRセル電極の金（4.9 V）や真空槽のステンレス（4.7 V）と比べ低く，接触電位差による浮遊電場の発生原因となりうるため，できるだけSUS製に置き換え改良した．また金とSUSの電位差も無視できず，装置全体を非磁性の同種金属で製作することも困難なため，イオン源とNMRセル間の接触電位差に由来する電位差はバイアス電圧の印加で補償できるようイオン源を下記のように改良した．またNMRセルには（2）電極表面への水の吸着による浮遊電場の発生源となるメッシュ電極も含まれており，低速イオンの透過率を改善するためにベーキングは重要である．このベーキングに伴う浮遊電場発生の問題も下記のように改良を加えた.

3.1.1　イオン源の改良

図1で示すように，検証実験では超音速分子線で予備冷却した試料気体をレーザーで光照射しイオンを発生している．この過程で発生するイオンは前記のように並進温度が2 K以下に冷却されるが中心速度は600 m/s程度と速く，核スピン分極の観測ではさらに減速する必要がある．このため光イオン化部の下流に減速器を組み込んだイオン源を開発してきた．昨年度までは減速器として進行波型の多段減速器を用いていたが，イオン源のベーキングと浮遊電場の抑制の視点から電気回路としてより簡単なポテンシャルスイッチ（PSW）型の減速器を採用した．図4にこの減速器の写真と減速の模式図を示す．PSW型減速器では減速器に負電圧を印加して出口で減速する．この過程で中心速度は減速されるが速度分布幅は保存されるので，減速後にイオン束が時間的・空間的に広がってしまうため下流でのイオンの制御が困難になる．直流の負電圧の代わりに負パルス電圧を印加し，イオンが出口を通過する時間を見計らってパルスを切るとイオン束が部分的に減速・圧縮されるため，イオン束の広がりを抑えながら減速が可能となる．通常，イオンの減速にこのような方法が利用されているが，後者の方法では減速と圧縮を同じ電場勾配を使って行うため，条件が制限され充分な減速が達成できない．この欠点を改良するため，ここでは図4bのように減速器の電極を二分

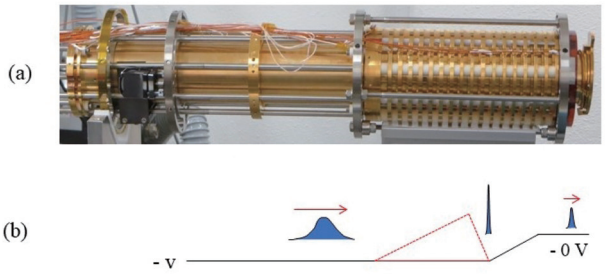


図4.（a）PSW型減速器付きイオン源，（b）減速の仕組み

割し，イオンの通過時に上流側の電極対に正パルスを印加してイオン束を予め圧縮した後に下流で減速する方法を採用している．このイオン源はアース点が少なくバイアス電圧が印加し易いため，前記のような下流のNMRセルとの間で発生する浮遊電場の補償が可能となった．またイオン源のベーキングも低速イオンの透過率を改善するために必要となるため，新たにNMRセルのベーキングと同様の輻射加熱型のシステムを製作した．今後，より低速のイオンを用いたNMR検出の実験に効力を発揮すると考えられる．

3.1.2　NMRセルの改良

NMRセルはイオンの捕捉と極低温冷却等の制御機能を持たせるため，メッシュ電極対の他に80枚程度の円筒電極で構成されており（図3a），電極間隔が狭いため2×1 mmサイズの非磁性チップ抵抗で電極間を連結している．従来はこの抵抗の固定方法として図3dに示すパネル方式を採用し，金メッキした銅板にチップ抵抗をハンダ付けして2 mmネジで電極に固定していた．この方法は浮遊容量の発生の点で優れているが，ベーキングの際の温度上昇に伴うNMRセルの伸縮で抵抗が剥離し易く，実験の大きな障害となっていた．チップ抵抗の確実な固定法として導電性接着剤の利用も考えられるが，超高真空中では真空排気に支障がある．ここでは図3dに示すようなバネ型の端子をチップ抵抗の両端にハンダ付けして電極にネジ固定する方法を考案し，イオン源とNMRセル内の電極に設置した．バネ型固定法ではチップ抵抗ととハンダの接触面積が広く，加熱に伴うセルの伸縮にも柔軟に変化するため，より強固に固定される．この改良でNMRセルの電気回路の接点トラブルが大幅に改良され，ベーキングに伴う抵抗剥離の問題も解消された．

また昨年度の報告書でも少し触れたが，NMRセルのベーキングは図3bに示すようにセル全体をヒーター線を巻いた銅パイプで覆い，輻射熱で加熱する方式を採用している．2.2.2.2節で触れたようにNMRセルにRF同調回路が組み込まれており，加熱用銅パイプの装着でトリマーと銅パイプが近接し実効の電気容量と回路特性が大きく変化するため，回路調整がしばしば困難になる問題が残されていた．しかしNMRセルのベーキングは超電導磁石に影響しないように内径の小さいボーア内に設置した真空単管内で行う必要がある．空間的に狭く銅パイプを用いた加熱が不可欠なため，RF同調回路の開発の一環としてこの問題の検討を進めてきた．金属の近接に伴う同調回路特性の変化を種々の条件で調べた結果，銅パイプがRF回路に悪影響を及ぼすのはトリマーが近接する狭い部分に限定されることが分かってきた．この結果9.4 Tと3.1 Tの同調回路について，図3cに示すようにトリマー付近に当たる銅パイプを50 mm角の部分だけ切除して窓を開けることにより，ベーキング効果を損ねることなく容易に同調がとれ上記の問題が解決されることを見出した．

3.2　RF磁場励起法の開発と原理検証の予備実験

3.2.1　励起パルスの発生法

本方法では磁気共鳴加速で発生する核スピン分極を観測することにより磁気共鳴を検出する．核スピン分極を誘起するためセル内を往復運動しRFコイルを通過するイオン束に磁場照射し，核スピンを順次180°反転させる（πパルス励起）．磁気モーメントの回転角ϑは磁気回転比γ，RF磁場強度B_1と励起パルス幅ΔTにより決まり，

$$\vartheta = \gamma \times B_1 \times \Delta T \qquad (1)$$

で表される．本実験ではΔTはイオンのコイル通過時間に相当する．イオンの核スピンを反転させるために，イオンの速度を考慮して最適のB_1を発生するコイルを9.4 Tと3.1 T磁場域に設置し，図5に示す励起磁場発生システムのRF電力増幅器の出力を調整してπパルスの設定を行う．使用するコイルは予め発生する磁場強度を測定し校正しておく必要があるが，ここでは高磁場側と低磁場側ともに有効長40 mmで内径が26 mmのコイルを設置し，水のNMRスペクトル測定により校正した．スペクトルは図5のシステムとサムウエイ社の広帯域フーリエ変換NMRスペクトロメーターを組み合わせて測定した．図6に9.4 Tコイルについて測定したπパルス幅と出力電力の関係を示す．実験結果は式（1）を満たし，πパルス幅は出力電力の逆数に比例して増加する，この

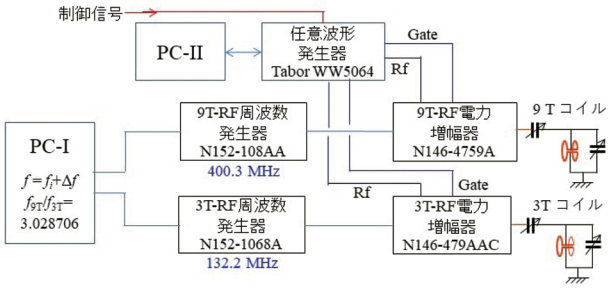


図5．RF励起磁場発生システムの概略図

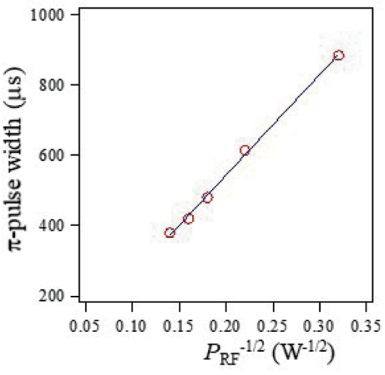


図6．9.4 TコイルのRF出力とπパルス励起時間幅の関係

結果よりイオンの速度から見積もられるπパルス幅から，必要な出力電力の設定が可能となる．

核スピン分極の観測に際して，9.4 Tコイルと3.1 Tコイルの周波数設定と掃引はサムウエイ社の制御プログラムを改良し，図5のPC-Iを用いて行うよう整備した．周波数の掃引は図5の二台の周波数発生器を同時に動作させて行う。このため2つの磁場域での水のNMRスペクトルの共鳴周波数の比を詳細に検討し，その結果（$f_{9.4T}$/$f_{3.1T}$=400.279747 MHz/ 132.161942 MHz=3.028706）をプログラムに入力し設定した．

3.2.2　RF磁場励起法の開発：ダブルパルス励起

図7にセル内を往復するイオン束のRF励起を模式的に示す．イオン束のNMRセル内での位置は，空間分布幅が最小になる前述の速度分散補償後の低磁場側の捕捉電極の通過時間の測定により±10 mm程度の精度できめることができる．ここではRFパルスの立上りと立下りの際に発生することが予測されるノイズのイオンへの影響を避けることも含め，イオンへの影響がない時間を見計らって予めRF磁場パルスを立ち上げ，πパルス幅が通過時間で設定されるようにする．またイオンはNMRセルの両端で折り返しコイルを2回通過するので，往復でπパルス条件が満たされる励起法を採用する．この励起法を検証するため，水のNMR信号を用いてダブルパルスで励起した場合のコイルの動作を確認した．図8はその一例で，48 Wの出力でシングルパルスで励起パルス幅を変えた結果（図8a）にダブルパルス励起の結果を重ねて示している．図8bは240 μs幅の先行パルスで励起し，イオンの実験で想定される360 μsの遅延時間後に2番目のパルスを時間幅を変えて励起した場合のNMR

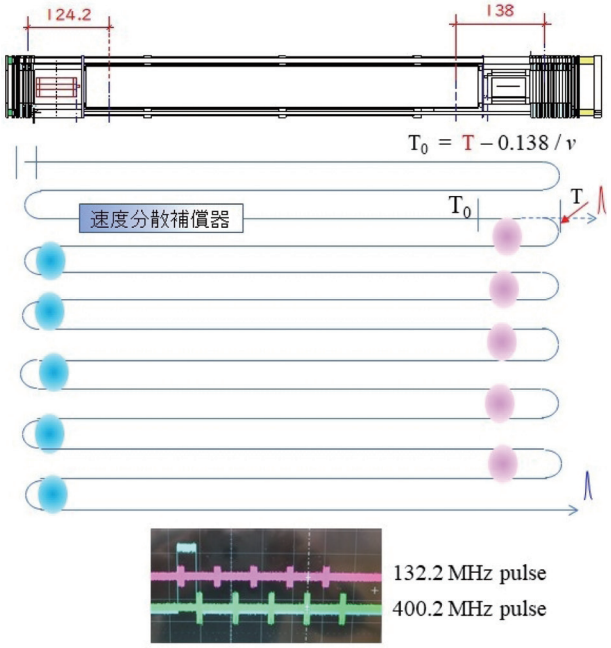


図7．Rf磁場励起の模式図（N=5）とRFパルスの実験例

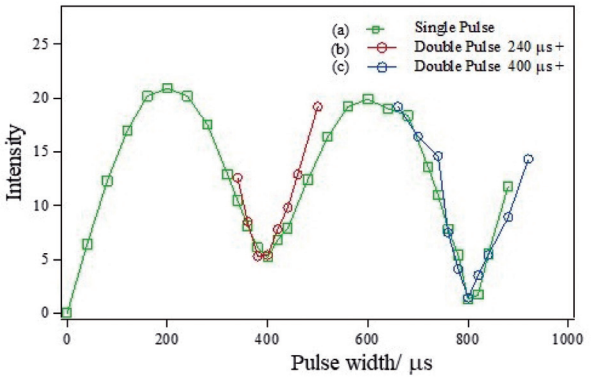


図8．(a) シングルパルスと (b) (c) ダブルパルス励起による励起時間幅と水のNMRスペクトルの強度変化

信号強度の変化を示している．この場合緩和時間が長いので，ダブルパルス励起でもシングルパルス励起と同じπパルス幅が再現される．また図8cは同様の励起を2πパルス幅で確認した結果である．気相イオンでは緩和時間は充分長くなると予測され，RFノイズ対策も含め同様のダブルパルス励起が有効と考えられる．

3.2.3　RF磁場発生システムの整備と原理検証の予備実験

原理検証実験を進めるため，前節のRF磁場励起法の開発と磁場発生システムの整備を進めた．図5に示すRF磁場発生システムを用いた磁場励起では，NMRセル内の2個のコイルの配置とイオンの速度で決まる時間をパラメータとして往復回数に応じた方形パルスを任意波形発生器で発生させ，これをGate信号として電力増幅器をON/OFF制御することにより実現される．サムウエイ社製の電力増幅器はReferenceパルスとGateパルスで設定される時間にRF電力が出力されるので，2個のコイルのRF磁場発生に4個のパルス信号が必要となる．Tabor社WW5064は4チャネル出力で動作するので，予めPC-IIで各チャネルの方形パルス波形をプログラムしておくと，2台の電力増幅器を同時に動作させることが可能となる．また3.2.2で触れた低磁場側の捕捉電極の通過時間を基準にした外部信号で任意波形発生器をトリガー動作させることにより，2個のRFコイルを連動させイオンの往復運動と同期した磁場励起が可能となる．図7にこの方式による5往復のRF励起パルス列を示す．イオンの速度が変化した際にこれらの設定が煩雑になると考えられるが，任意波形発生器の時間軸はサンプルクロックで決まるため，イオンの往復時間から求まるクロック数を入力するだけで2個のコイルの励起タイミングが同時に容易に設定できる．

上記のシステムの動作確認と核スピン分極の観測を目指した原理検証実験として，トリメチルアミン（TMA）を用いた予備実験を行った．TMA^+は化学環境の同じプロトンを持ち核スピン分極に伴う速度増分が大きくなる

ことが予測され，標準イオンとして適している．気相イオンのNMR実験は皆無でTMA^+の共鳴周波数の情報は無いが，液体の水を基準としたTMAの溶液NMRの実験は過去にあり共鳴周波数差は+127 Hz@ 9400Gと報告されている．[10] この結果は本実験に用いているマグネット（9.4 T）では+1.27 kHzに相当するので，この値を参考にしてRF周波数を設定した．KrFレーザー（248 nm）で光イオン化したTMA^+を292 m/sまで減速し，速度選別と速度分散補償法で冷却した後，RF磁場照射実験を行った．この結果，コイルのRF電場による放電が充分抑制でき，RFノイズによるイオン信号への影響が無いことが確認された．この実験ではイオンの速度が速く核スピン分極の観測には至っていないが，今後，さらに減速したイオンについて原理検証の実験を集中的に進めていく計画である．

4．ICRセルを組み込んだイオン源の製作

本方法の特徴は図9に示すようにイオンサイクロトロン共鳴（ICR）セルを超電導磁石内で上記のNMRセルの上流にタンデムに設置し，質量選別したイオンのNMRスペクトルの測定を可能にする点である．ICR質量分析法の技術はすでに確立され分析器は市販されている．本開発研究においても比較的初期の段階でICR質量分析器を製作し，本研究で用いている超電導磁石内でXe^+イオンを用いた実験で特性評価（図10c；質量分解能　約20000）を行ってきた．ここではその後の改良で大きく進歩した減速器付きイオン源の技術と組み合わせた利用を検討するため，将来計画との関連でICRセルを組み込んだイオン源を試作した．製作したICRセル付きイオン源は図10aに示すように改良型のPSW型減速器とICRセルから構成され，ICRセル部はフロントとバックゲートおよびセル本体からなる．セル本体は図10bのように円筒電極（内径30 mm）を4分割し，左右の電極対をイオンのサイクロトロン共鳴励起用に，上下の電極対は誘起電流の検出用に用いる．超電導磁石の9.4 T磁場域の均一部に設置して質量分解能が高くなるようにするため，セル長は30 mmとし補足電極はメッシュ電極を用いた．このイオン源の導入により，前記の光イオン化領域で発生したイオンや光電子衝撃イオンの減速と捕捉および質量選別が可能になる．また超電導磁石の外部で発生した一般イオンも捕捉でき，NMR分光の対象となると考えられる．

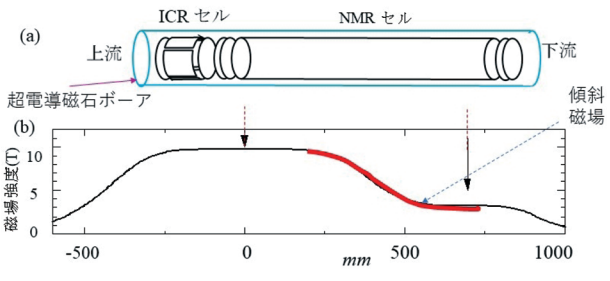


図9．ICRセルを備えた気相NMR装置の模式図

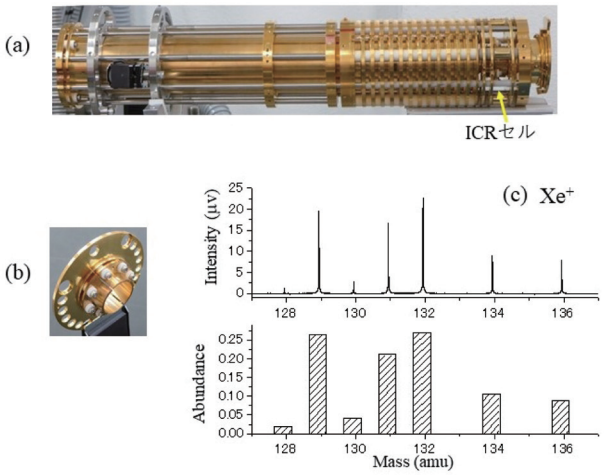


図10．(a)，(b) ICRセルを組み込んだイオン源とICRセル本体．(c) Xe^+イオンの質量スペクトルの例．

5．まとめと今後の研究計画

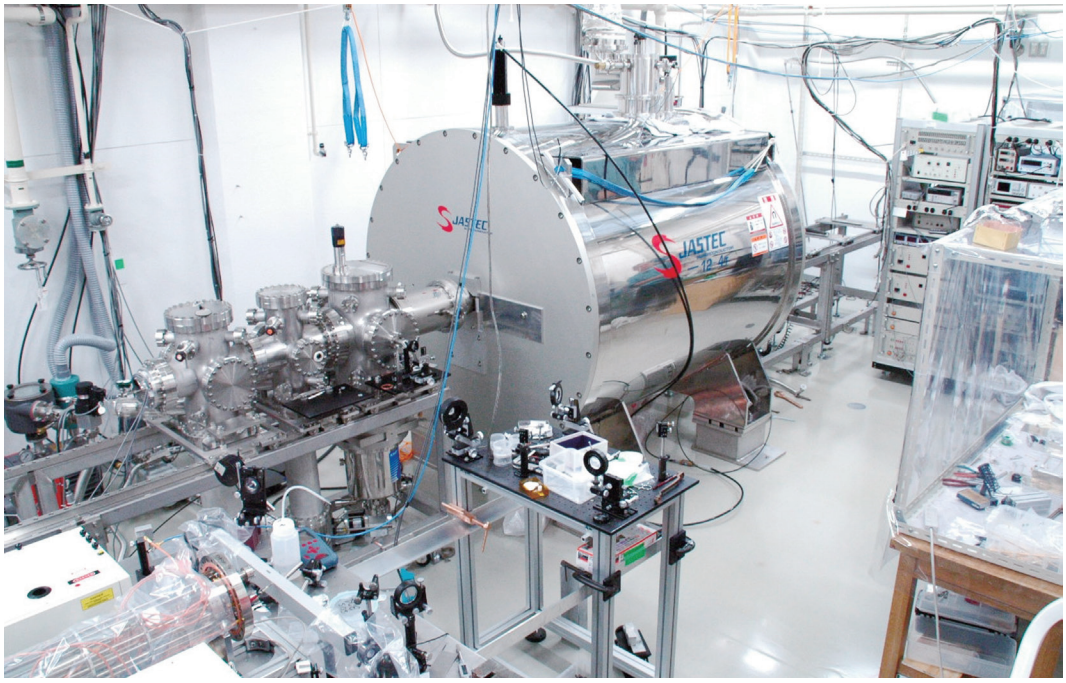
以上のようにして平成30年度はイオン源とNMRセルの浮遊電場の抑制を行うため装置の改良を進めた．またRFコイルと同調回路等の磁場発生部を改良すると共に，新たに周波数掃引と励起法を含めた磁場励起システムを確立した．また磁気共鳴加速法の原理検証の予備実験として極低温冷却したトリメチルアミンイオン（TMA^+）の磁場励起実験を行い，磁場励起システムの動作を検証すると共に磁気共鳴の検出を試みた．今後は標準サンプルとして高い測定感度が期待されるTMAやジメチルアミンに注目し，原理検証実験を集中的に進めていく．ここではイオンの減速条件を最適化しながらRF磁場励起実験を行い，核スピン分極の観測実験を行う．また核スピン分極に伴う速度増分の測定を定量化して周波数依存性を検討し，標準試料のNMRスペクトルを測定する．

謝　辞

気相イオンのNMR分光法の研究開発を継続させて頂いた分子科学研究所の大峯巖前所長，川合真紀所長に深く感謝致します．開発に当たって大島康祐教授（東京工業大学），横山利彦教授，解良聡教授，戸名正英博士（株式会社アヤボ）に大変お世話になりました．また装置製作に当たってお世話になりました分子科学研究所技術課と装置開発室に謝意を表します．なお研究経費の一部には科研費基盤研究補助金（課題番号24350009, 15K13630, 18K05190）を充てた．

文　　献

1) K. Fuke, M. Tona, A. Fujihara and H. Ishikawa, *Rev. Sci. Instrum.,* **83** (2012) 085106-1.
2) K. Fuke, Y. Ohshima and M. Tona, *Hyp. Interac.*, **236** (2015) 9.
3) J. H. Gardner and E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **76** (1949) 1262.
4) F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.,* **69** (1946) 127.
5) D. M. Ginsberg and M. J. Melchner, *Rev. Sci. Instrum.,* **41** (1970) 122.
6) W. Gerlach and O. Stern, *Z. Phy.*, **9** (1922) 349.
7) I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.,* **55** (1939) 526.
8) S. Guan and A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **146** (1995) 261.
9) K. Kominato, M. Takeda, I. Minami, R. Hirose, O. Ozaki, H. Ohta, H. Tou, H. Ishikawa, M. Sakurai and K. Fuke, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity,* **20** (2010) 736.
10) A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.,* **79** (1957) 5361.



（**参考図**）開発中の気相NMR装置全体の写真

グラフェンの電界放出顕微鏡法によるエッジ状態の研究

齋　藤　弥　八*



*齋藤弥八　フェロー

Study on Edge States of Graphene by Field Emission Microscopy

Yahachi SAITO*

Graphene edges exhibit peculiar electronic properties, e.g., localized states depending on the edge types (zigzag or armchair), and spin polarization (ferromagnetic order) at zigzag edge. In this review paper, structural and electronic properties revealed by field emission microscopy of graphene are presented. Field emission patterns from an open graphene edge show a striped pattern or "lip pattern" consisting of an array of streaked spots; the direction of striation is perpendicular to the graphene sheet, and each stripe is divided into two wings by a central dark band running parallel to the graphene sheet. The "lip pattern" is considered to reflect the symmetry of π orbitals at a graphene edge. Preliminary experimental results on spin polarization of electrons field-emitted from graphene edges are also presented.

1．は　じ　め　に

炭素原子が六角形の網目に並んだ単原子厚さのグラフェン（graphene）は，真に二次元の物質であり，面内を運動するπ電子のエネルギー分散（エネルギーE対波数kの関係）は線形という特異なバンド構造を持つため，大きなフェルミ速度（光速の約1/300）と高い易動度（200,000 cm^2/Vs at 5 K）が予測されている[1)]．また，炭素が強い共有結合で蜂の巣形ネットワークを組んでいるので，強靭な弾性的性質（ヤング率1.0 TPa，引張強度130 GPa)[2)]，高い熱伝導率（約5000 W/K·m)[3)]，高い光透過率（97.7%)[4)]を有する．これらの優れた性質から，グラフェンは電界放出エミッタ，太陽電池，透明電極，電界効果トランジスタのチャンネル，センサーデバイスなどへの応用が期待されている．

グラフェンのサイズがナノメートルスケールになると，端（エッジ）の効果が電子構造に大きな変化をもたらす．グラフェンの端の形状は，**Fig. 1**に示すように，大きく2つのタイプに分けられる．その幾何学的な形からそれぞれアームチェア（armchair）端，ジグザグ（zigzag）端と呼ばれる．細長い帯状のグラフェンはグラフェンナノリボンと呼ばれ，その電子構造はリボンの端がアームチェア形かジグザグ形かによって大きく異なる．リボンの両端がアームチェアの場合（アームチェアリボンと呼ばれる）には，リボンの幅に依存して金属か半導体になる．これは系の境界条件によるもので，カーボンナノチューブが丸め方（螺旋角と直径）に依存して

2019年2月20日　受理

*豊田理化学研究所フェロー
名古屋大学名誉教授，工学博士
専門分野：応用物性，結晶物理，ナノサイエンス

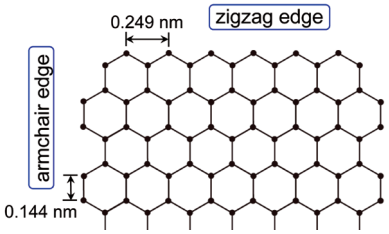


Fig. 1. Structure of a piece of graphene with zigzag and armchair edges.

金属か半導体になる性質とよく似ている．一方，リボンの両端がジグザグの場合（ジグザグリボンと呼ばれる）は，強束縛（tight binding）近似によるバンド計算では，フェルミ準位に平坦なバンドが現れ，リボン幅によらず，すべて金属となる[5)]．フェルミ準位付近に形成されるこの特異な平坦バンドの起源は，ジグザグ端に局在した電子状態（エッジ状態）である．このエッジ状態は，フェルミ準位近傍に状態密度の大きな極大をもつ．しかし，フェルミ準位での状態密度が高いと，フェルミ不安定性により，格子歪あるいは電子スピン分極により，平坦バンドが分裂してエネルギーギャップが開く．グラフェンの場合は，電子間相互作用によりスピン分極が起こり，**Fig. 2**に示すように，ジグザク端に沿って強磁性的にスピンが整列すると予測されている[6)]．実験的には，固体基板上のグラフェンナノリボンを試料とする走査トンネル顕微鏡による状態密度測定[7, 8)]，あるいはグラフェン片（フレーク）集合体の磁気特性[9)]から，スピンの規則配列が状況証拠的あるいは間接的に示されているだけで，端の原子列にスピンが揃っていることを直接的に示す実験例はない．

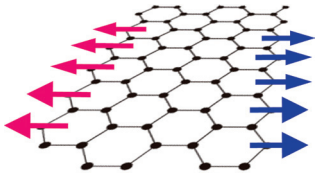


Fig. 2. Schematic of spin polarization at zigzag edges.

本報告では，超高真空環境でグラフェンを電子エミッタとする電界放出顕微鏡法（field emission microscopy, FEM）により，グラフェン端のπ電子軌道を観察する実験およびトンネル効果により真空中へ放出される電子のスピン分極測定の試みと現状を述べる．

2．FEMによるグラフェン端の観察

2.1　グラフェンエミッタの作製

グラフェンをFEM用のエミッタ試料として用いるために，グラフェン片をタングステン（W）針の先端に固定する．針先に試料を付ける理由は，針先への強い電界集中により，電子がトンネル効果で電界放出を観測するのに必要な強電界（10^9 V/mオーダー）を容易に得るためで，これにより汎用の高圧直流電源を用いて1 kV前後の電圧の印加で電子放出が可能となる．W針は，NaOH水溶液の中でWワイヤ（直径0.15 mm）を電解エッチングすることにより作製した．グラフェン片の金属針先への固定には，高配向熱分解グラファイト（HOPG）からの剥離，酸化グラフェン（GO）水溶液の誘電泳動，針先でのグラフェンの成長などが考えられる．本研究では，（1）HOPG表面からの多層グラフェンの引っ掻き，（2）水に懸濁した酸化グラフェン（graphene oxide）の電気泳動によりW針先へのグラフェン固定を行なった．なお，電界放出エミッタをFEM装置の真空中で加熱清浄を行なうために，グラフェンを付着させるW針はヘアピン形のWフィラメント（直径0.15 mm）にスポット溶接されている．

2.1.1.　HOPGからの剥離

HOPGからの引っ掻きによるグラフェンエミッタの作製は，走査電子顕微鏡（SEM）の中でのマニピュレーションにより行なう．ピエゾ駆動のマイクロマニピュレータに取り付けたW針の先端をSEMで観察しながら，マニピュレータを操作し，針先をHOPG表面にこすり付けることによりグラファイトの薄片を剥離し，針先端に付着させる[10]．**Fig. 3**に，その操作の模式図とW針HOPG表面を剥がしている場面のSEM写真を示す．W針とグラファイト薄片の接着を確実にするために，W針をHOPGに当てたときに，電流（10 ～ 50 mA）を流し，接触部分を加熱することもある．この方法で作製したグラフェンエミッタは，単層ではなく数層から20層くらいの層からなる多層グラフェンである．**Fig. 4**の透過電子顕微鏡（TEM）写真はその一例である．この例では，グラフェンの層数は5層である．

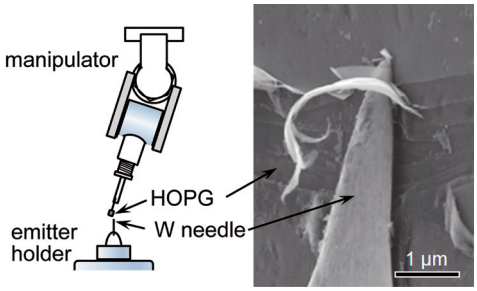


Fig. 3. (Left) Schematic showing HOPG on the manipulator tip and a W needle on the emitter holder in a sample chamber of SEM. (Right) SEM image showing the tip of the W needle tip scratching the HOPG surface.

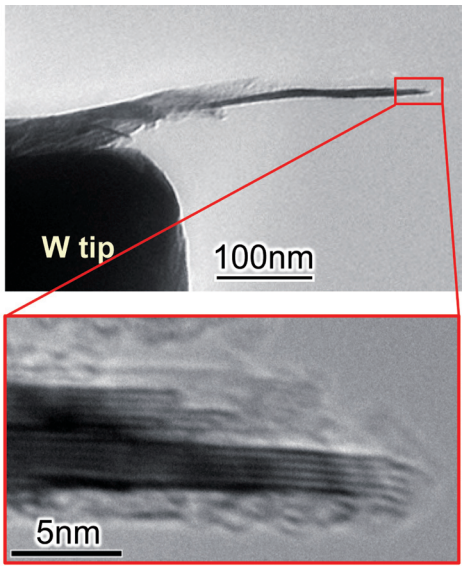


Fig. 4. TEM images of a multilayer graphene attached atop a W needle.

2.1.2.　酸化グラフェンの誘電泳動

濃度5.0×10^{-3} wt%の酸化グラフェン（GO）水溶液[11]から誘電泳動法により，GOを付着させることでグラフェンエミッタを作製した．試料作製に用いた泳動装置を**Fig. 5**(a)に示す．W針をGO水溶液に約1 mm程度まで浸し，W針を陽極，対向電極を陰極として1 ～ 5Vの

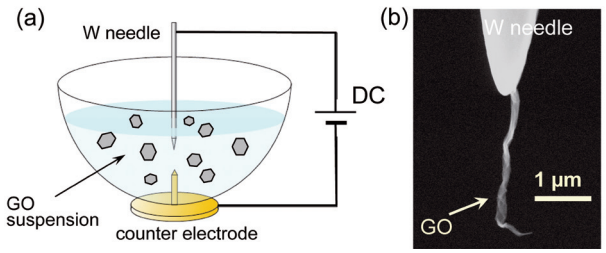


Fig. 5. (a) Schematic illustrating dielectrophoresis to stick graphene oxide (GO) onto a W tip.
(b) SEM image of a thin bundle of GO flakes extending from the W needle.

直流電圧を30～60秒間印加した．GOのもつ酸素官能基は水中において負に帯電していることからW針に引き寄せられ，付着する．得られたGOエミッタのSEM写真をFig. 5(b)に示す．

2.2　FEM装置と観察方法

FEM装置の一つを**Fig. 6**に示す．グラフェンエミッタは回転機構の先端に取付けられており，FEM観察を行なう場合はエミッタを蛍光板の方向に向ける．また，エミッタに金属などの真空蒸着を行なう場合は蒸着源の方向に向けることにより，真空チャンバーから出すことなく，蒸着とFEM観察を行うことができる．真空チャンバーの基本圧力は2.0×10^{-7} Paである．FE測定を行なう前に，エミッタに吸着している分子やごみを蒸発して表面を清浄化するために，Wフィラメントに電流を流してフラッシング加熱（約700℃から800℃で1分間程度）を行なう．その後，グラフェンエミッタにマイナスの高電圧を印加し，FEM像の観察，放出電流の測定等を行なう．エミッタと蛍光板との距離は通常30から40 mmである．蛍光板に映し出されたFEM像は，デジタルカメラで撮影する．

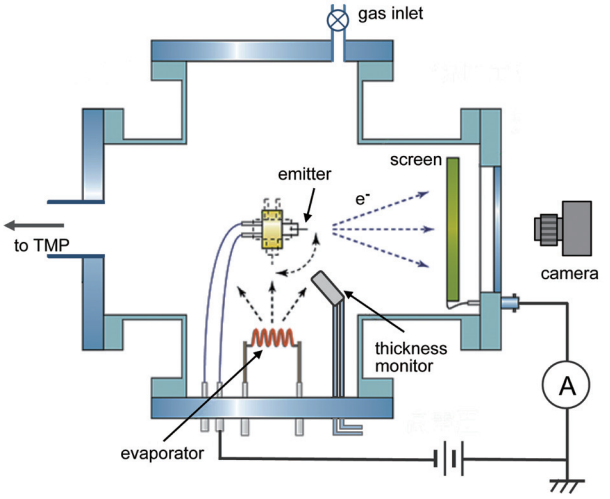


Fig. 6. Schematic of FEM apparatus.

エミッタに印加する高電圧の極性をプラスにして，結像ガスを導入すれば，電界イオン顕微鏡（FIM）としても，この装置を用いる事が出来るが，本報告では，FIMについては割愛し，FEMの結果のみを報告する．

3．グラフェンに特徴的なFEMパターン

3.1　グラフェンエミッタからのリップパターン

Fig. 7にHOPGからの剥離法により作製された多層グラフェンエミッタの典型的なFEM像と電流—電圧（*I-V*）特性を示す．このFEM像には次の特徴がある：(1) グラフェン面に垂直の方向に伸びた輝線の列からなる，(2) 像全体が中央の暗線に対して鏡面対称である．これらの特徴からこのようなFEM像をリップ（lip）パターン

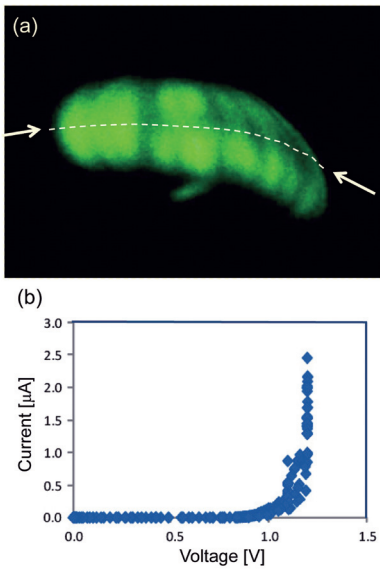


Fig. 7. (a) FEM pattern and (b) *I-V* characteristics of a multilayer graphene emitter.

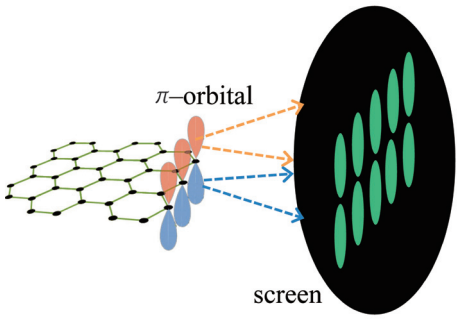


Fig. 8. Schematics of π-orbitals at a graphene edge and the corresponding FEM image.

と呼んでいる[12]．リップパターンの特徴はグラフェン端におけるπ電子軌道の対称性により全て説明できる（**Fig. 8**）．例えば，FEM像の中央にある暗線はグラフェン上面と下面に伸びる2つのπ電子軌道の位相が互いにπだけずれていることによる電子波の打消し合い干渉によるものである．また，輝線の列はグラフェン端の原子に局在し，グラフェン面に垂直方向に分布するπ電子軌道に対応している．FEM像において，このπ軌道が筋状に長く伸びて見えるのは，グラフェン面に垂直な方向では等電位面が強く曲がっている（電界が放射状に広がっている）ために，グラフェン面に垂直な方向では面に平行方向に比べて，FEMの倍率が高くなっているためである．

酸化グラフェン（GO）から作製したエミッタの場合には，FE測定の開始直後は，斑点状のパターンが明滅し，不安定であるが，1 μA程度の放出電流で1–2分程度のFEを継続していると，縞状あるいはリップパターンが得られることがある．**Fig. 9**は，リップパターンを示すGOエミッタのFEM像と電流—電圧特性の例である．

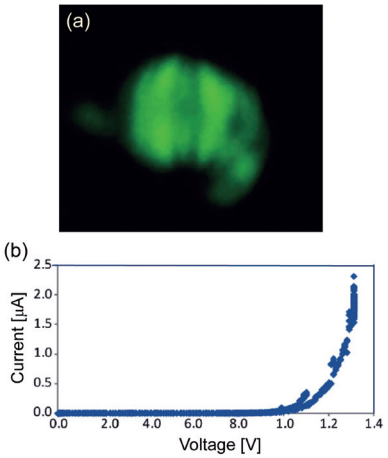


Fig. 9. (a) FEM pattern and (b) *I-V* characteristics of a graphene oxide emitter.

3.2 吸着分子による放出電流とFEMパターンの変化

グラフェンからの電子放出を担っているエッジの状態変化に対応して放出電流が階段状に変化する．この現象は電子放出サイトへの残留ガス分子の吸着脱離などによる表面（エッジ）状態の変化に起因する．これを，GOエミッタにおいて観察された放出電流とFEM像の時間変化（**Fig. 10**）を例にして説明する．放出電流が階段状に跳ね上がったときには，FEM像の一部の縞が突然明るくなる．逆に，放出電流が降下したときは，FEM像の縞が暗くなっている．これは，グラフェンエッジでの残留ガスあるいは官能基の吸脱着により電子放出サイトの状態が変化したことによる．同様の残留ガス分子の吸脱着による電子放出の階段状の増減はCNTエミッタでも観察されている[13, 14]．分子吸着により放出電流が増強される理由は，吸着によりエミッタ表面がより尖ることによる電界増強および吸着分子の電子軌道を介した共鳴トンネルが考えられる．この場合，分子種は同定されていないが，超高真空中で最も豊富な残留ガス種は水素はであることから，分子種はおもに水素分子と考えられる．吸着分子に由来する輝点の大きさは各縞状斑点の幅に類似しており，各縞状斑点の原点が分子の大きさに匹敵する大きさを有することが分かる．

3.3 グラフェン端に堆積したアルミニウム原子クラスター

前節において，リップパターンの縞間隔は吸着分子程度のサイズであることを述べたが，グラフェンエッジに堆積させたアルミニウム（Al）クラスターのFEM像からも縞間隔に関する情報を得ることができたので，その詳細を下に述べる．

Alの蒸着前の多層グラフェンエミッタのFEM像を**Fig. 11**(a)に示す．このエミッタにAlを平均膜厚で0.2 nmから5.9 nmまで逐次堆積した時のFEM像をFig. 11(b)から(d)に示す．Al蒸着前では，開端構造を有するグラフェンに特有の縞状パターンが観察された．Alの蒸着により，斑点模様が出現し，更に堆積量（平均膜厚）を増すとFigs. 11(c)と(d)に示すように，対称性の高い（4回対称と6回対称）パターンに変化した．これと類似のパターンが，Al堆積のCNTエミッタにおいても観察されている[15]．斑点模様のコントラストは，面心立方構造の金属微粒子の熱平衡形である立方八面体の特徴を示している．立方八面体の形状を持つAlクラスターの構造モデルをFig. 11(e)に示す．AlのFEM像の上部に観察される4つの輝点は，(100)面の4隅に対応する．(100)面の下には，(111)面に対応する六角形の形状が観察され，その角が明るい輝点になっている．電界は多面体の角および端部の局所的に突出した原子に集中し，これらの原子からの電子のトンネリング確率はまわりより高いために明るい輝点として現れる．これは，金属チップの電界イオン顕微鏡（FIM）において表面のステップ位置にある原子が観察される現象と同じである．CNTエミッタ上の突起または原子クラスターがFEMによって原子分解能で観察される可能性について，以前の論文で議論した[15]．グラフェンエミッタにおいても，FEMによる原子像は同様に可能であると考えられる．

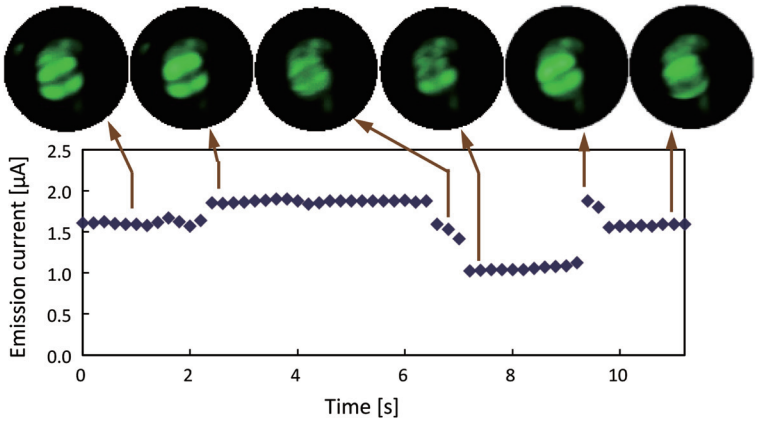


Fig. 10. Step-wise fluctuation of emission current corresponding with change in FEM images of the edge of graphene oxide.

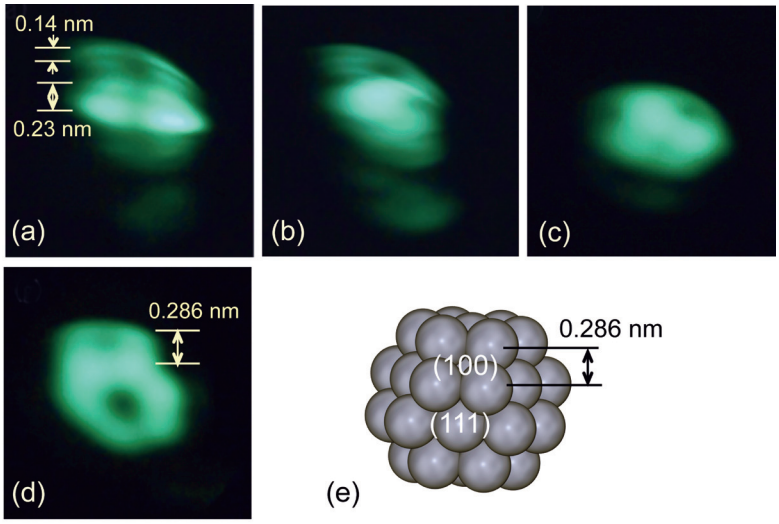


Fig. 11. FEM images of a ML graphene (a) before and (b)–(d) after Al deposition. Average thickness of deposited Al is (b) 0.2 nm, (c) 2.2 nm, and (d) 5.9 nm. (e) Structure model of an Al cluster.

Alクラスターにおける格子定数をバルクと同じとした場合，Alの(111)表面の端に沿った隣接原子間の距離は0.286 nmである．これらのFEM画像の倍率の尺度としてこの原子間距離を使用すると，縞状パターンの縞の間の間隔は，0.14から0.23 nmの範囲にあると推定され，前節で述べた吸着分子サイズから導き出される推論と一致する．隣接する縞の間隔0.14および0.23 nmは，Fig. 1に示すC–C結合長（0.144 nm）およびジグザグ端における炭素原子間の距離（0.249 nm）にそれぞれ非常に近い．グラフェンのFEM像のサイズ（拡大率）に関するこの結果は，リップパターンにおける縞が原子サイズの放出サイトに対応することを示唆し，グラフェンエッジに局在するπ電子軌道を反映するという推測を強く支持する．

4．FEMリップパターンと局所電子状態密度

電子の電界放出が起こる程度に強い電界（1 V/nm以上）が印加された状態にあるグラフェン端の局所電子状態密度（LDOS）が筑波大学の高と岡田により計算されている[16, 17]．**Fig. 12**(a), (b)はアームチェアおよびジグザグ端の外側に分布するフェルミ準位近傍の電子放出に関与するπ電子のLDOSの等高線図である．このLDOSマップは，エッジ最先端の炭素原子位置から真空側に0.1 nm離れた位置でのグラフェン面に垂直な面でのLDOSの切り口を表す．このLDOSマップをグラフェン面に垂直方向に伸ばせば（前節で述べたように，FEM実験ではグラフェン面に垂直な方向の倍率が面と平行の方向に比べて大きいという異方性がある），計算により得られたLDOSマップはFEMのリップパターンと極めてよく対応する事が分かる．

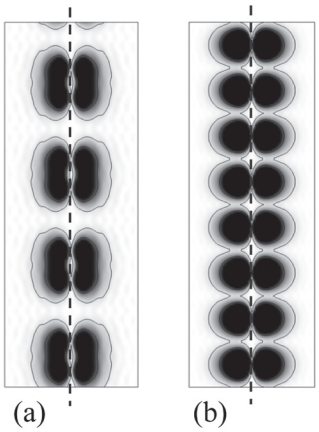


Fig. 12. Contour plots of LDOS (local density of states) of hydrogenated graphene edges with (a) armchair and (b) zigzag structures under an electric field for electron emission. The contour maps depict cross sectional view on the plane perpendicular to a sheet of graphene at 0.1 nm away from the outermost edge atomic site. Vertical broken lines represent the position of the graphene edge behind the cross sectional view. [Courtesy of Y. Gao and S. Okada]

5．スピン分極測定

前節までにグラフェンからのFEM像が，エッジに局在するπ電子の軌道を反映していることを述べた．これは電界放出法によりグラフェン端の電子状態をプローブすることが可能であることを示唆している．ジグザグ端においてはπ電子のスピンが揃っていると理論的に予想されている．このグラフェン端のスピン分極にいて，電界放出法による検証を試みた．従来のグラフェン端でのπ電子のスピン秩序配列の実験的検証は，固体基板上のグラフェンナノリボンの走査トンネル分光測定[7, 8]，あるいはグラフェン片（フレーク）集合体を試料とする磁気測定[9]による状況証拠的あるいは間接的なものでしかなく，エッジでスピンが規則配列していることを直接的

に示す実験はこれまで報告されていない．基板上に付着したグラフェン試料では，グラフェン端の原子と基板原子との相互作用や軌道混成のために，エッジの電子状態や磁性を正しく評価できない．これに対して，電界放出法では，超高真空中で支持されたグラフェンを試料として用いるので，グラフェンエッジの電子状態が基板原子からの擾乱を受けることが無く，炭素六角網面（ハニカム構造）エッジのスピン状態をそのまま維持した電子を真空中へのトンネル効果により取り出すことができるという他の実験手法にはない特長を持つ．

グラフェンからの放出電子のスピン分極の測定には，共同研究者の永井らにより開発された電界放出電子スピン偏極度測定装置（**Fig. 13**）[18]により行なった．スピンの分極度の測定にはMott検出器を用いた．この装置では，電子はこの検出器に入射する前に，スピンの向きをマニピュレートする電場・磁場重畳型スピン回転器が搭載されているので，スピン分極を全方位にわたって測定することができる．

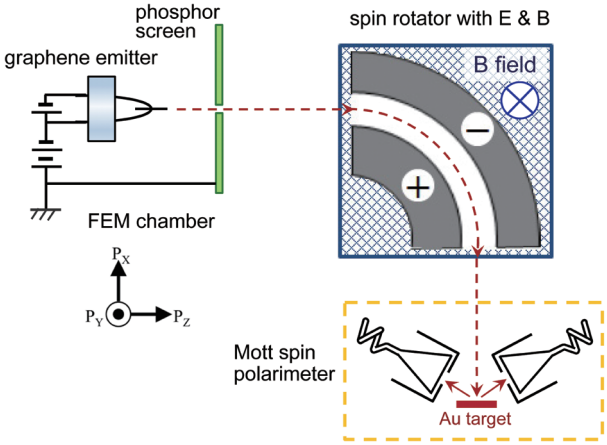


Fig. 13. Schematic of illustrating the experimental apparatus used for spin polarization measurement of field emitted electrons.

室温で測定した電界放出電子のスピン分極の大きさの時間変化を**Fig. 14**に示す[19]．スピン分極の大きさは，x, yおよびz成分のベクトル和として求めた．最初の60分の測定時間中，スピン分極率が20～25%の電子線を得ることができた．この間，スピン方向の主な成分はz成分であった．しかしながら，スピン分極の急激な減少が75分で観察された．その後，スピン分極はもとの高い状態に戻ったあと，再び低い状態に移った．電界放出電子のスピン分極には2つの状態があるように見える．

観察されたスピン偏極の急激な減少は，超高真空チャンバー内の主な残留ガスである水素の吸着により起こり得る．水素吸着によりエッジのダングリングボンドの磁気モーメントの減少は実験的にも理論的にも確認されている．水素によるグラフェンエッジの終端が分子状か原子状水素の吸着によるかは特定できていないが，原子状

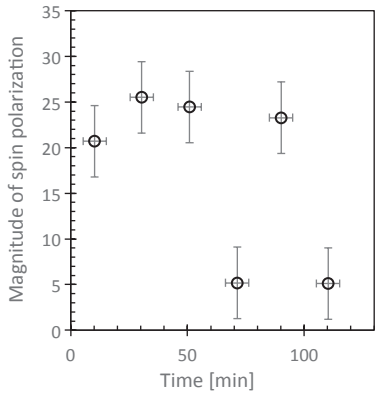


Fig. 14. Spin polarization of field-emitted electrons from the graphene edge at room temperature as a function of elapsed time.

水素の吸着は，ダングリングボンド当りの磁気モーメント1.3 μBを1 μBに減少させることが報告されている[20]．本研究における測定前後の電子放出特性も端部への水素吸着を示唆している．

一方で，前節で述べたように，残留ガス分子の吸着と脱離によって引き起こされる放出電流の変化がスピン分極の測定値の変動の原因となっている可能性もあるので，今後の検討が必要である．

6．まとめと展望

ナノカーボンの物性はエッジの影響を強く受ける．そのエッジの原子構造と電子状態をFEMによりプローブすることができる．その例として，FEM像がグラフェン端の電子軌道を原子分解能で示し，また電界放出電子のスピン分極測定により，グラフェン端の磁性に関する知見が得られることを報告した．

グラフェン端の磁性状態が実験的に解明され，制御されれば，グラフェン端のナノ磁性を利用するスピントロニクスの研究に新たな展開をもたらし，磁気スイッチ，スピン検知，磁気力顕微鏡探針，メモリデバイスなどへの応用研究を切り開くきっかけとなる．さらに，d電子を含まない，s-p電子が担う新型の強磁性物質の研究，炭素ベースの全く新しいタイプのスピン偏極電子源の開発への展開が期待される．

謝　辞

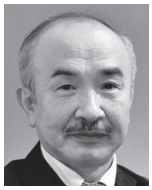
スピン分極測定は，科学研究費補助金「挑戦的研究（萌芽）課題番号17K19053」の助成を受けて，研究分担者の永井滋一助教（三重大学）により行なわれた．GO試料は仁科勇太教授（岡山大学）からご提供を受けた．FE測定では，名古屋大学の旧研究室の安坂幸師講師，中原仁助教および学生諸君の協力を得た．

参 考 文 献

1) A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6** (2007) 183.
2) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Science*, **321** (2008) 385.
3) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8** (2008) 902.
4) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, *Science*, **320** (2008) 1308.
5) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B,* **54** (1996) 17954.
6) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.,* **65** (1996) 1920.
7) Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki and K. Kusakabe, *Phys. Rev. B,* **73** (2006) 125415.
8) G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymasi, P. Vancso, Z. Osvath, P. N. Incze, C. Hwang, L. P. Biro and L. Tapaszto, *Nature,* **514** (2014) 608.
9) Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang and Y. Chen, *Nano Lett.*, **9** (2009) 220.
10) K. Nakakubo, K. Asaka, H. Nakahara and Y. Saito, *Appl. Phys. Exp.*, **5** (2012) 055101.
11) N. Morimoto, T. Kubo and Y. Nishina, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 21715.
12) N. Yokoyama, K. Nakakubo, K. Iwata, K. Asaka, H. Nakahara and Y. Saito, *Surf. Interface Anal.*, **48** (2016) 1217.
13) K. Hata, A. Takakura and Y. Saito, *Ultramicroscopy*, **95** (2003) 107.
14) S. Waki, K. Hata, H. Sato and Y. Saito, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **25** (2007) 517.
15) Y. Saito, *Coord. Chem. Rev.*, **253** (2009) 2912.
16) Y. Gao and S. Okada, *Appl. Phys. Express*, **10** (2017) 055104.
17) Y. Gao and S. Okada, *Appl. Phys. Lett.*, **112** (2018) 163105.
18) S. Nagai H. Sakakibara, K. Hata, M. Okada, H. Mimura, *Ultramicroscopy*, **111** (2011) 405.
19) S. Nagai, H. Ikemizu, K. Kunoh, K. Hata, Y. Watanabe, T. Hoshino, M. Irita, H. Nakahara and Y. Saito, *Proc. ALC'17* (Dec. 3–8, 2017, Kauai, USA), 5p-P-2.
20) K. Tada, J. Haruyama, H. X. Yang, M. Chshiev, T. Matsui and H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011) 217203.

バナジン酸ビスマス薄膜電極における正孔密度の印加電圧依存性

松　本　吉　泰*



*松本吉泰　フェロー

Applied Bias Voltage Dependence of Hole Density in a Thin Film Electrode of Bismuth Vanadate

Yoshiyasu MATSUMOTO*

Visible-light-driven heterogeneous photocatalysis for water splitting has attracted considerable attention because of its high potential for establishing artificial photosynthesis without any burdens to the environment. The heterogeneous photocatalytic water splitting is comprised of complex processes including photocarrier dynamics and redox reactions coupled with charge transfer at the interface between photocatalyst and electrolyte. Among many materials investigated so far, bismuth vanadate ($BiVO_4$) is known to be a promising photocatalyst for oxygen evolution from water under visible light irradiation. However, the microscopic mechanism of this photocatalytic reaction is still unclear. In this year, the effect of external bias voltage on the kinetics of photoholes in a thin film of $BiVO_4$ has been investigated. Photo-induced absorption of photoholes during a long excitation pulse with a duration of 150 ms was measured at various external bias voltages. It was found that surface photoholes are effectively accumulated under positive external biases. The analysis with a simple sequential kinetic model allows us to obtain the rate constants of electron-hole recombination in the bulk, hole transportation from the bulk to the surface, and the transfer to trapped states.

1．は　じ　め　に

1.1　光触媒反応の学術的，実用的意義

植物が光合成によって太陽光を物質に変換し，太古より営々として築きあげてきた資産を人類は消費してきた．この枯渇性資源に頼らず持続可能な人類社会を構築していくためには，地球環境に大きな負荷をかけることなく継続的にエネルギーを得る方法を開発しなければならない．このための最良解の一つは照りそそぐ太陽光と地球上に大量にある水からクリーンな燃料である水素を生成することである．これは人工光合成の一種であり，本研究では光触媒粒子を用いたヘテロな界面で進行する水の光分解に焦点を当てる．この反応は半導体である光触媒粒子内での電荷ダイナミックスと半導体／水界面での電気化学的反応が関与する物理と化学の境界領域にある現象であり，実用面のみならず学術的にもきわめてチャレンジングな課題である．

光触媒は半導体であり，これがバンドギャップを越えるエネルギーを持つ光を吸収することから水の分解が進行するが，以下のような過程が複雑に絡みあっている．すなわち，（1）光吸収によるエキシトン生成，（2）エキシトンの電荷分離，（3）粒子表面への電荷輸送，（4）表面での酸化還元反応，などの諸過程が関与する．これらの過程は，フェムト秒から数秒にわたるきわめて重層的な時間階層をもち，用いる光触媒に応じてナノからマイクロメーター領域の広い空間階層にわたる．したがって光触媒反応全体はきわめて複雑で複合的な現象である．

1.2　光触媒における水の酸化反応

水の電気分解は

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$$

という酸化・還元反応対を外部から電圧を印加することによりそれぞれカソードとアノードで誘起し進行させる．これに対して光触媒を用いた水の分解は，バンドギャップを越える光の吸収により生成される電子（正孔）を光触媒と水との界面で授受することによりこれらの酸化・還元反応を進行させる．すなわち，半導体である光触媒の光吸収の結果生じる電子的非平衡状態から電気化学的な反応の駆動力を得て水の分解を達成する．有効な光触媒の必要条件としては次のものが挙げられる．（1）光触媒の価電子帯の上端と伝導体の下端が前述した

2019年2月21日　受理
*豊田理化学研究所フェロー
京都大学名誉教授，工学博士
専門分野：物理化学，分子分光学，表面・界面科学

水分解の平衡酸化・還元電位を挟むようなエネルギー関係になくてはならない．（2）エネルギー問題の解消という観点からは太陽光利用が必然であるため可視光を吸収する程度の低いバンドギャップを有する．（3）水中での酸化・還元反応の進行中でも分解せず化学的に安定でなくてはならない．したがって，以上の条件を満足する適切な光触媒を選べば可視光照射のもとで原理的には外部からの電圧印加なしに水の分解が進行する．ただし，現実には光変換効率を上昇させるために光触媒を担持した電極に正の電圧を印加する，いわゆる光電気化学的な方法が現在多用されている．

光触媒による水分解における光変換効率を阻害する大きな要因としては，（1）迅速な電荷再結合，（2）深いトラップ状態に捕捉されることによる光誘起電荷の酸化還元能の喪失，（3）光触媒表面での酸化・還元反応における高い反応障壁，および（4）熱力学的には自発的に進行する逆反応，などが挙げられる．これらの効率を阻害する要因に対してさまざまな方策がとられている．例えば，電荷再結合の活性点となる表面サイトを他の物質により不活性化することにより再結合速度を低下させることができる．表面反応における高い反応障壁を下げるためには，助触媒を利用することが挙げられる．この場合は，母体である光触媒が光の捕集系として働き，そこで誘起された電荷を使って助触媒に真の触媒作用を発揮させるという役割分担である．また，逆反応を抑制するためには水の酸化・還元反応を起こす場所を空間的に分離するということも有効である．

1.3 $BiVO_4$に関する研究の現状

$BiVO_4$は地球上に豊富にある元素からなる*n*型半導体であり，1998年に工藤らにより初めて可視光により水を酸化する能力があることが報告された[1]．この物質は2.4 eVと比較的小さなバンドギャップを持つため可視光の一部を吸収することができ，また価電子帯の上端が標準水素電極基準でほぼ2.4 Vに位置するため，光吸収で生成された正孔は高い酸化能を有する．ただし，伝導帯の下端が水素発生の平衡電位を下回るため，外部電圧を印加しない状態では$BiVO_4$単体のみでは水の完全分解はできない．しかし，水を酸化する際の化学的安定性と光誘起正孔の強い酸化力により，この物質は可視光吸収による酸素発生型の有力な光触媒と位置づけられている[2–5]．また，可視光吸収で水素発生が可能な光触媒とを組合せた，いわゆるZ-schemeを構成することにより水の完全分解が達成できることが示されている[6–8]．

$BiVO_4$単結晶はいくつかの結晶形をとりうるが，その中でシーライト構造をもつ単斜晶系型（空間群*I*2/*b*あるいは*C*2/*c*）のものが最も光触媒能が高い．この構造においてはVイオンには4個の酸素が配位し，Biイオンは異なるVO_4ユニットに属する8個の酸素が配位している．正方晶構造に比べてVとBiイオンの回りの局所的構造が歪んでおり，VO_4ユニットにおける電荷分布の偏りがエキシトンの電荷分離に有利であるとされている．また，Biの6*s*が孤立電子対の性質を帯び，その結果O 2*p*バンドを押し上げることによりバンドギャップを減少させている[9]．また，吸収バンド端の遷移は主にO 2*p*からV 3*d*への遷移である．最小のバンドギャップでの遷移は間接遷移であるが，そのすぐ上に直接遷移の強い吸収が続いている．

シーライト構造の$BiVO_4$結晶は主に{010}，{110}，{011}などの面方位を持つ表面を持ち，水溶液中での金属イオンの光電着[10]やKelvinプローブ走査型顕微鏡による観測[11]により，{110}や{011}面を持つ表面に正孔が蓄積され，そこで水の酸化が進行すると考えられている．また，広い{010}面を持つ試料がよりよい光変換効率を持つことが実験的に示されている[12–14]．これは吸収バンド端では光学遷移モーメントが{010}面に平行な方向にあるため[9]，平均的にはより高い光吸収確率が得られることが一因であるが，面方位に応じて表面反応速度が異なることも考えられる．ただし，正孔蓄積においてこのような面方位依存性が出現する理由はよくわかっていない．

$BiVO_4$はこのような興味深い性質を持っているがその光変換効率は決っして高くない．これは酸素発生型の光触媒全般にあてはまることであるが，その原因は電子・正孔の再結合速度に比べて表面での水の酸化反応速度が桁違いに遅いことにある．したがって，光変換効率を向上させるためには，（1）できるだけ電子・正孔対を有効に分離した上でこの再結合を抑える，（2）電荷密度を高めて電荷の輸送速度を向上させる，（3）水の酸化反応を加速する，などの方策をとらねばならない．（1）については表面近くの空間電荷層における電場勾配を利用する，また，表面における再結合サイトを不活性化するなどのことが必要である．（2）については電子ドナーとしてMoやWなどをドープすることが考えられる．また，水の酸化反応は電荷とプロトン移動を伴なうまさに表面反応であるため（3）については，反応の各素過程における活性化障壁を下げることが必要である．これには真の意味での触媒作用のある物質（助触媒）を担持することが有効であろう．

このように光変換効率を向上させるためにはさまざまな方策があるが，前述したように光触媒反応は半導体における電荷ダイナミクス，助触媒と光触媒との界面，またこれらの物質と電解質との界面における電荷移動，そして触媒表面での多段階反応が複雑に絡みあっており，これらの総合的な反応機構解明が必要であるが，微視的な観点からの理解はまだまだ進んでいないのが現状である．

まず，光吸収により生成された電荷のダイナミックスについては多くの研究が成されてきた[15–20]．これらの多くの研究のほとんどはフェムトからナノ秒の励起パルスを用いた過渡吸収測定である．筆者らのグループはフェムト秒の電子励起により生じた正孔がトラップされる過程において電子・格子相互作用により格子系の振動をコヒーレントに励起する過程を観測した[15]．Cooperらも同様にコヒーレントフォノンを観測すると共に，励起光による加熱効果が過渡吸収信号にどのような影響を与えるかについて詳しい実験を行なっている[20]．これらの短パルスで生成された正孔の再結合過程に関する研究は迅速な再結合過程の速度を測定する上では有用であるが，実際に触媒表面で水の酸化反応が起きる遅い時間領域ではすでにほとんどの正孔が電子との再結合により消失しており，正孔の反応に関する情報を得るのは困難である．これに対して，Durrantのグループは実際に水の酸化反応が進行する秒オーダーの時間領域についても正孔の吸収分光を行ない反応速度論的解析を行なっている点が注目される[16, 21]．

さまざまな金属イオンの内，光変換効率を向上させるものとしては$W^{22–24}$と$Mo^{25–29}$のドーピングが挙げられる．特に，Moにおいては2%のドープ量が最適であると報告されている[30]．ドーピングはバンドギャップを減少させたり電子密度を増加させたりする反面，新たな再結合中心を形成する，電子散乱による電荷移動速度を低下させる，また空間電荷層の厚さを薄くするなど，変換効率を逆に低下させることもあり得る．したがって，ドーパントの真の効果の理解と共にその種類とドープ量の最適化が重要な課題である．

助触媒担持効果についても最近研究が成されてきた．例えば，Co-Pi（リン酸コバルト），NiOOHなど電気化学的酸素発生に有効な触媒を$BiVO_4$薄膜表面に担持した半導体電極を用いると，酸素発生の開始電位が低下したり，光電流（反応速度）が増加することが観測されている[23, 24, 31–35]．ただし，助触媒担持が実際にはどのようなメカニズムで働いているかについては現在大きく見解が分かれている．助触媒担持による効果としては，(1) $BiVO_4$で誘起された正孔が助触媒に移動し，助触媒がその表面上で酸化反応を加速する，いわゆる触媒効果，(2) 助触媒層の担持により$BiVO_4$との固々界面における誘起電場により電子・正孔対の分離を有効に進行させる，(3) 助触媒担持が$BiVO_4$表面における再結合中心を不活性化することにより再結合速度を低下させる，などが挙げられる．Durrant[36]やKrolら[37]のグループは（3）の要因が最も大きいとしているのに対して，Boetcherのグループは（1）の助触媒の触媒作用が最も効いていると主張している[38]．これらの研究における実験方法は大きく異なり，また同一の試料を用いていないためどちらの主張が正しいかは不明である．

1.4 本研究の目的

以上のように$BiVO_4$については活発な研究が成されてきているが，電荷ダイナミクスと酸素発生に至る多段階の水の酸化反応が複雑に絡みあう酸素発生過程における反応の素過程の種類とそれぞれの活性化障壁などの反応機構の詳細はまだ不明である．多くの研究は薄膜化した電極，あるいは光触媒粒子を水中に分散した試料を対象としており，単粒子に着目した研究は数少ない．本研究では単粒子顕微分光により単粒子の形状や凝集状態に応じて電荷ダイナミクスや光誘起電荷による酸化・還元反応がどのように変化するかを明らかにすることにより光触媒反応機構の解明を目指し，これから光変換効率の向上のためのキーコンセプトを抽出することを目指している．すでに，筆者らは$BiVO_4$については単粒子における過渡吸収顕微分光により，凝集度の大きな粒子ほど再結合反応速度が低下し，表面におけるFe^{3+}の還元反応速度が上昇することを明らかにしてきた[39]．ただし，水の酸化反応を対象とし，単粒子顕微分光研究を推進させるためにはいくつかの困難がある．とくに，水の酸化反応速度が前述のようにきわめて遅いため，短パルスによる励起では水の酸化反応が起きる時間領域ではすでにほとんどの正孔が再結合で消失しており，反応速度論的な検証が困難である．したがって，実際の動作環境である連続光照射にできるだけ近い状態での正孔密度の観測が必要である．すなわち，フェムト秒からナノ秒短パルス励起により生成された正孔のマイクロ秒領域の過渡吸収観測ではなく，ミリ秒から数秒に至る疑似連続光による励起と，励起中の正孔密度観測が必要である．このためには光オン時の長い光パルス，あるいは連続光を用いなければならない．さらに，水の酸化反応を有意に進行させるためには反応をできるだけ加速し，観測の時間ウィンドウ中で反応の効果が現われるようにする必要がある．光触媒表面上での酸化・還元反応は一種の電気化学反応であるため，光触媒に電位をかけることにより反応速度を加速するなどの制御が原理的には可能である．そこで，本年度は単粒子顕微観測に至る予備的な段階として，$BiVO_4$薄膜電極を測定対象とし，光誘起正孔濃度やその再結合速度などが印加電圧によりどのように影響を受けるかを明らかにすることを目的とした．

2．実　　験

$BiVO_4$を薄膜成長させた透明電極（ITO）基板をアノードとし，銀細線をカソードとした二極の電気化学セルを試作し倒立型顕微鏡にセットして用いた．電解質としては0.1 M Na_2SO_4水溶液を用いた．励起光は405 nmのLED光源で，これを矩形波（光オン時：150 ms，繰り返し周波数：2 Hz，デューティ比：30%）として強度変調し，対物レンズ（10×）を通してITO基板側から薄

膜試料の一部を照射（back-illumination）し，これにより誘起される正孔の吸収（PIA：Photo-Induced Absorption）をハロゲンランプ（連続光）の透過吸収量として測定した．光誘起正孔は$BiVO_4$の吸収が無い500から900 nmにかけて吸収バンドをもつことがすでに報告されている[16]．そこで，中心波長が550，600，650，700，750，800 nmの各種バンドパスフィルター（透過巾は50 nm）を用いてプローブ光の波長を選択した．$BiVO_4$電極をアースに接続し，カソードにそれぞれ0，–300，–600，–900，–1300 mVの電圧を印加した．PIA波形は2000回積算することによりノイズの軽減をはかった．

3．PIA波形の概要

3.1　プローブ波長依存性

550から800 nmの範囲でプローブ波長を変えながら印加電圧0.0 Vにおいて測定したPIA波形を図1に示す．プローブ波長によらず観測されたPIA波形はいずれも矩形波の励起パルスの立ち上がりと同時に急峻に立ち上がり，徐々に増加するが150 msの光照射中に飽和することはなかった．そして，励起パルスがオフになると急速に減衰した後，ゆっくりと減衰していく．光照射中のPIA波形は3つの指数関数で表わすことができ，それぞれの立ち上がりの時定数は~0.2，~5，~80 msである．今回はほとんどの測定を150 msの励起パルスで行なったが，連続光で励起するとさらにPIA信号強度は増加し，照射開始後約10秒でようやく信号強度が飽和することを確認した．したがって，矩形波の光オン時をより長くするとさらに遅い立ち上がり成分が観測されると予想される．PIA信号積分強度は長波長になるほど弱く，定性的にはDurrantのグループの結果[16]と一致している．彼らが報告している550 nmでの正孔の吸光係数（ε=420 M^{-1} cm^{-1}）を用いるとPIA信号の立ち下がり直前の吸収の最大値（約0.1 mOD）は1×10^{17} holes/cm^2の正孔密度が電極に蓄積されていると見積もられる．

3.2　PIAの印加電圧依存性

図2にプローブ波長600 nmにおけるPIA波形の印加電圧依存性を示す．カソードに対して正の電圧をアノードに印加するとPIA強度が顕著に増加していることがよくわかる．これは，電圧を印加することにより電子と正孔が空間的に分離され，その結果電荷再結合が抑制され電極に蓄積される正孔の密度がより高くなっていることを示している．なお，PIA強度が増加するほどt<0 msでのベースラインが右下りになっているのは，光オフの時間に吸収量が完全にゼロまで戻らず，新たな光パルスによるPIA信号が重畳する，いわゆる信号のパイルアップ効果のためである．すなわち，励起光がオフになっている350 msの時間内では減衰しきれない長寿命成分が存在することを意味している．したがって，実際にはPIA強度の真値は観測されたものよりは大きく，これを正しく観測するためには繰り返し速度をより遅くして励起光を照射しない時間を長くするか，励起光強度を低くする必要がある．いずれにしても積算により長い時間を要する．

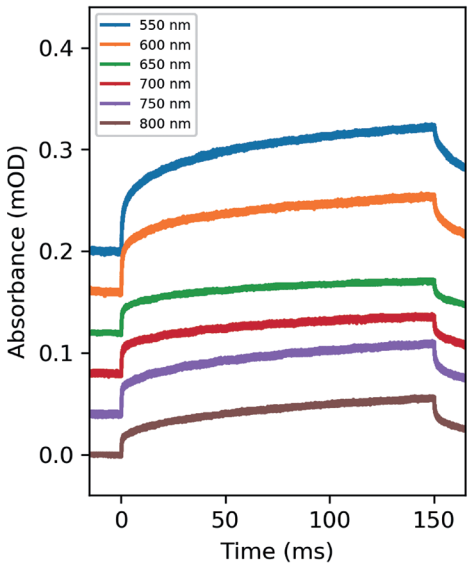


図1．$BiVO_4$薄膜電極における正孔の光誘起吸収波形のプローブ波長依存性．
印加電圧は0.0 V．励起光（λ=405 nm）パルスはt=0でオン，t=150 msでオフとなる．それぞれの波形はみやすいようにオフセットをかけてプロットしてある．

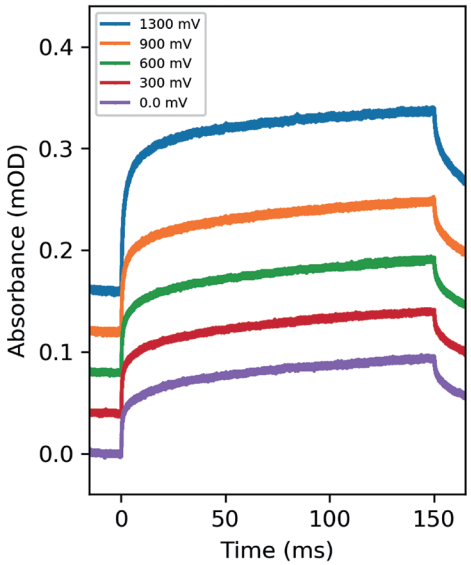


図2．$BiVO_4$薄膜電極における正孔の光誘起吸収波形の印加電圧依存性．
プローブ波長は550 nm．励起光（λ=405 nm）パルスはt=0でオン，t=150 msでオフとなる．それぞれの波形はみやすいようにオフセットをかけてプロットしてある．印加電圧に応じて正孔による吸収が増加していることがよくわかる．

4．速度論的解析

4.1　正孔緩和の速度論的モデル

観測されたPIA波形の物理的意味を考えるために簡単な速度論的モデルにより解析を行なった．モデルの概略を図3に示す．このモデルでは光吸収により生じたバルク内の正孔（n_0），これが表面に輸送された正孔（n_1），バンドギャップ内の表面準位にトラップされた正孔（n_2）の3種類を考えそれぞれの密度を［n_i］（$i=0, 1, 2$）とする．バルクから表面への輸送，トラップ状態への移動，さらに深いトラップ状態への移動過程はすべて一次反応速度定数k_1, k_2, k_4で表わし，また，n_0およびn_1の電子との再結合による消失過程も一次の反応速度定数k_0, k_3で表わす．このモデルによりPIA波形をフィットするためにはさらにそれぞれの正孔種の振動子強度を考慮しなくてはならない．このモデルではすべての過程が一次の速度式で書けるのですべての正孔種密度の時間変化を解析的に表わすことができる．しかし，このモデルに含まれる多くの変数をフィッティングにより一義的に定めるのは困難であった．そこで，ここでは$k_3=0$，すなわち表面に輸送された正孔は再結合による損失はなくトラップ状態に移動すると仮定してフィッティングを行なった．

フィッティング結果で得られた典型例として波長550 nm，印加電圧0.0 VでのPIA波形の解析結果を表1に示す．予想されたようにバルク内の正孔の再結合過程が最も速く，再結合をまぬがれて表面に移動する割合はほぼ5%程度であることがわかる．表面に輸送された正孔はほぼ同じ速度で表面トラップ状態へと移動する．表面トラップ状態の再結合，あるいはさらに深いトラップ準位への移行速度はバルクからの輸送速度に比べて一桁以上遅い．

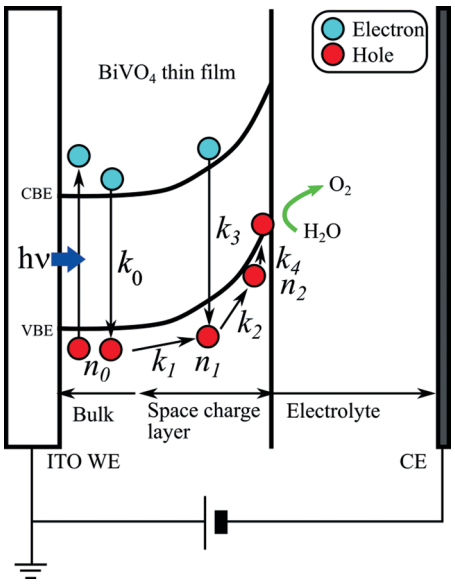


図3． $BiVO_4$薄膜電極における光誘起電荷の速度論的モデル．
正孔の種類としてはn_0（バルク内），n_1（表面），n_2（表面トラップ準位内）の3種類，速度定数としてはk_0（バルクにおける電子・正孔再結合），k_1（バルクから表面への輸送），k_2（表面におけるトラップ準位への移動），k_3（空間電荷層における再結合），k_4（表面トラップ準位にある空孔の消失）の5つの過程を考える．フィッティングにはこの他にそれぞれの正孔の種類に応じた振動子強度を含める．また，ITO WE（透明作用電極），CE（対極），VBE：価電子帯上端，CBE：伝導帯下端を表わす．

表1． 印加電圧0.0 V，プローブ波長550 nmにおけるフィッティングパラメータ

k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	fac_0	fac_1	fac_2
4300	173	152	0	12.0	0.157	0.123	0.0149

速度定数の単位はms^{-1}，正孔（n_i）の振動子強度（fac_i $i=0, 1, 2$）の単位はmOD.

4.2　照射時間内での正孔濃度変化

解析の結果求まった速度定数をもとにそれぞれの正孔種の占有数が照射パルス内でどのように変化するかが推定できる．最も再結合速度が速いn_0はほぼ励起パルスと同程度の速さで立上り定常値となるが，n_1はそれより遅く立上り約10 msで飽和し，n_2はるかに遅く照射パルス時間内（150 ms）では定常値に達っしない．このようにn_0は照射後すぐに定常値に達するのでバルクから表面への正孔輸送速度は$n_0 k_1$で見積られ，約1.4×10^{18} holes/cm^2/msである．

4.3　反応速度係数のプローブ波長依存性

このモデルによる解析の結果，速度定数はプローブ波長に依存することがわかった．わずかではあるが，長波長になるほどk_0は増加する．この速度論的モデルではバルクで生成された正孔をすべて同種で均一なものと見做しているが，k_0の波長依存性は，生成されたバルク正孔は均一な状態にあるのではなく，長波長の光を吸収する正孔は短波長側の光を吸収するものに比べて速く再結合により消失することを意味している．この点は相賀らが行なったピコ秒励起パルスによる過渡吸収[15]においても長波長ほど速い立上りを示す，すなわちより速い再結合による正孔の消失が起きている観測結果と矛盾しない．

4.4　反応速度係数の印加電圧依存性

速度定数の印加電圧依存性の典型的な例としてプローブ波長550 nmでの結果を図4に示す．印加電圧の増加に伴ない，k_0は顕著に減少する反面k_1, k_2, k_4はすべて印加電圧に応じて増加している．これは，電圧印加によりn_0の再結合による消失速度が抑制されると共に$n_0\rightarrow n_1\rightarrow n_2$への移動が促進されていることを意味する．すなわち，電圧を印加することにより，空間電荷層における電位勾配が増加し，電子と正孔の分離をうながすことによりn_0の再結合が抑制され，また，正孔の表面への輸送，および表面トラップ状態への移動が加速される．したがって，印加電圧が表面正孔密度を高めるのに顕著な役割を果していることがわかる．

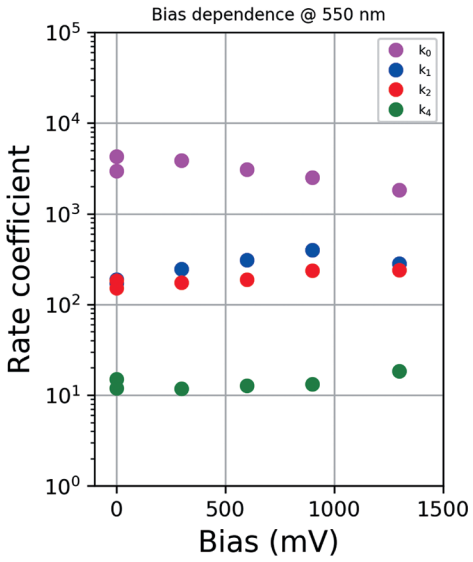


図4. 速度論的モデルを使ったフィッティングにより得られた速度定数の印加電圧依存性.
励起光波長は405 nm，プローブ波長は550 nm．各種速度定数の定義は図3を参照のこと．ただし，このフィッティングではk_3=0として固定している.

印加電圧に応じて水の酸化反応も加速されるはずであるが，この実験ではまだその点については明らかではない．その理由は，未担持，未ドープ，すなわち無垢の$BiVO_4$における水の酸化反応速度は0.5–0.8 s^{-1}と得られたk_4より一桁以上遅く[21]，また本実験ではあえて対極として用いた銀電極の表面積を小さくしてあるので，たとえ1.3 Vという大きな印加電圧のもとで反応が十分加速されうるとしてもむしろ対極での水素発生が反応律速になっている可能性がある.

5．まとめと今後の展望

今年度は，$BiVO_4$薄膜電極試料に電位をかけることにより反応速度を電気化学的に制御し，酸化・還元反応の速度を光電流としてはかるための電気化学セルを構築し，より本格的な単粒子顕微測定に向けた予備的な実験を行なった．この結果，予想通り印加電圧により表面正孔密度を増加させることができること，また正孔輸送を含めた速度論的取り扱いが可能であることを示すことができた．今後は，参照電極を含めた本格的な三極電気化学セルによる光電流同時測定，Moドープ，あるいは酸素発生用の触媒を担持した試料における測定を行ない，無垢の$BiVO_4$との比較を行なう．また，測定方法としては光強度変調分光を取り入れる予定である．これらの準備が整った上で単粒子を担持した透明電極を用い，本来の目的である単粒子の形状や凝集状態がどのように光触媒反応に影響するかを明らかにしていきたい.

謝　辞

本研究で用いた$BiVO_4$の薄膜試料は東京理科大学の工藤昭彦教授，岩瀬顕秀助教により作製，提供されたものであり，また実験結果についての議論を両氏と京都大学の渡邊一也准教授とおこなった．これらの方々にここに謝意を表する．なお研究費の一部は科学研究費基盤研究（A）「時間・空間分解単粒子オペランド分光による光触媒反応機構の解明」（課題番号16H02249）によって充当された.

文　献

1) A. Kudo, K. Ueda, H. Kato and I. Mikami, *Catal. Lett.*, **53** (1998) 229.
2) Y. Park, K. J. McDonald and K.-S. Choi, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 2321.
3) S. Tokunaga, H. Kato and A. Kudo, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 4624.
4) A. Iwase and A. Kudo, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 7536.
5) A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, *J. Sol. Energy Eng.*, **132** (2010) 021106.
6) H. Kato, M. Hori, R. Konta, Y. Shimodaira and A. Kudo, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 1348.
7) Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, *J. Catal.*, **259** (2008) 133.
8) Q. Jia, A. Iwase and A. Kudo, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 1513.
9) Z. Zhao, Z. Li and Z. Zou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 4746.
10) R. Li, F. Zhang, D. Wang, J. Yang, M. Li, J. Zhu, X. Zhou, H. Han and C. Li, *Nat Commun*, **4** (2013) 1432.
11) J. Zhu, F. Fan, R. Chen, H. An, Z. Feng and C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 9111.
12) H. L. Tan, X. Wen, R. Amal and Y. H. Ng, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016) 1400.
13) G. Xi and J. Ye, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 1893.
14) X. Wang, J. Q. Chen, A. R. Barman, S. Dhar, Q.-H. Xu, T. Venkatesan and Ariando, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 081916.
15) N. Aiga, Q. Jia, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 9881.
16) Y. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. Le Formal and J. R. Durrant, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 2964.
17) J. Ravensbergen, F. F. Abdi, J. H. van Santen, R. N. Frese, B. Dam, R. van de Krol and J. T. M. Kennis, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 27793.
18) B. Pattengale, J. Ludwig and J. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 1421.
19) Y. Suzuki, D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, A. Furube, Q. Wang, T. Hisatomi, K. Domen and K. Seki, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 19044.

20) J. K. Cooper, S. E. Reyes-Lillo, L. H. Hess, C.-M. Jiang, J. B. Neaton and I. D. Sharp, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 20642.
21) Y. Ma, C. A. Mesa, E. Pastor, A. Kafizas, L. Francàs, F. Le Formal, S. R. Pendlebury and J. R. Durrant, *ACS Energy Lett.*, **1** (2016) 618.
22) H. Ye, J. Lee, J. S. Jang and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 13322.
23) H. Ye, H. S. Park and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 12464.
24) D. K. Zhong, S. Choi and D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 18370.
25) W. Yao, H. Iwai and J. Ye, *Dalton Trans.*, (2008) 1426.
26) W. Luo, Z. Yang, Z. Li, J. Zhang, J. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, S. Yan, T. Yu and Z. Zou, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 4046.
27) W. J. Jo, J.-W. Jang, K.-J. Kong, H. J. Kang, J. Y. Kim, H. Jun, K. P. S. Parmar and J. S. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 3147.
28) S. K. Pilli, T. E. Furtak, L. D. Brown, T. G. Deutsch, J. A. Turner and A. M. Herring, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 5028.
29) K. Zhang, X.-J. Shi, J. K. Kim and J. H. Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 11119.
30) H. S. Park, K. E. Kweon, H. Ye, E. Paek, G. S. Hwang and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 17870.
31) F. F. Abdi, L. Han, A. H. M. Smets, M. Zeman, B. Dam and R. van de Krol, *Nat. Commun.*, **4** (2013).
32) M. S. Burke, M. G. Kast, L. Trotochaud, A. M. Smith and S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 3638.
33) L. J. Enman, M. S. Burke, A. S. Batchellor and S. W. Boettcher, *ACS Catal.*, **6** (2016) 2416.
34) M. B. Stevens, C. D. M. Trang, L. J. Enman, J. Deng and S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 11361.
35) M. S. Burke, S. Zou, L. J. Enman, J. E. Kellon, C. A. Gabor, E. Pledger and S. W. Boettcher, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (2015) 3737.
36) M. Yimeng, K. Andreas, R. Pendlebury Stephanie, L. F. Florian and R. Durrant James, *Adv. Funct. Mater.*, **26** (2016) 4951.
37) C. Zachaus, F. F. Abdi, L. M. Peter and R. van de Krol, *Chem. Sci.*, **8** (2017) 3712.
38) F. Laskowski, M. R. Nellist, J. Qiu and S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (2019) 1394.
39) M. Yabuta, A. Takeda, T. Sugimoto, K. Watanabe, A. Kudo and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 22060.

豊田理研客員フェロー

Ti基合金のシェフラー型状態図

石 田 清 仁*



*石田清仁 客員フェロー

Schaeffler-Type Phase Diagram of Ti-Based Alloys

Kiyohito ISHIDA*

The α(hcp)/β(bcc) phase equilibria of Ti-based multi-component alloys can be described by a Shaeffler-type diagram, where Al and Mo equivalents (Aleq and Moeq) are used. Aleq is thermodynamically defined by the ratio of partial molar free energy changes accompanied by transfer of one mole of each α forming element and Al from a dilute solution of α to β phases, while Moeq is also deduced by similar thermodynamic quantities of β forming element and Mo. Aleq and Moeq for 40 alloying elements are estimated from the thermodynamic parameters assessed by Kaufman and Murray. It is shown that three types of Ti alloys, i.e., α and near α, $\alpha+\beta$ and β alloys, can be exactly classified using Aleq and Moeq. The Ms and β transus temperatures can also be predicted by Aleq and Moeq. The proposed Aleq and Moeq are very useful for alloy design, heat-treatment and microstructural evolution of Ti-based alloys.

1．緒　　言

Tiは1155 K以下ではcph構造α相であり，1155 Kから融点1943 Kではbcc構造のβ相を呈し，このα/β転移は合金元素の添加によって大きく影響を受ける[1–5]．これに伴い実用Ti合金は，α型，near α型，$\alpha+\beta$型およびβ型合金に分類される．これは，ステンレス鋼におけるマルテンサイト系，オーステナイト系，フェライト／オーステナイト2相系の分類と類似している．実用ステンレス鋼の設計や分類にはShaeffler[6]が約70年前に提唱したシェフラー状態図が極めて有用であり，多くの研究者や技術者が利用している．この状態図を図1に示すが，フェライトを安定化する元素とオーステナイトを安定化する元素をそれぞれCr当量，Ni当量として表す事によって相構成を表示するものである．当初は溶接部の

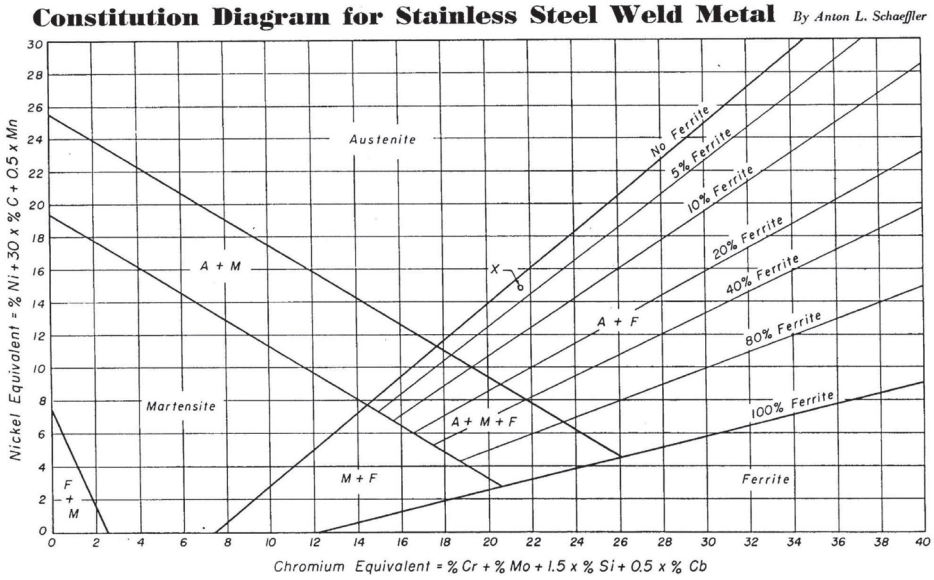


図1．ステンレス鋼のシェフラー状態図

2019年2月6日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー
東北大学名誉教授，工学博士
専門分野：材料工学，合金設計，組織制御

組織予測として提案されたが，合金設計を始め，組織制御にも利用されている．Ti合金に於いても，このCr，Ni当量と同じ概念を適用して，hcp α相を安定化する元素をAl当量，bcc β相を安定化する元素をMo当量として取り扱う事が提唱[1–5, 7]されているが，いずれも半経験的な数値にとどまっている．また，その他電子濃度との関連[8]，βトランザスの合金元素の多元回帰式[9]による表現，DV-X_αのクラスターによる設計[10]，ニューラルネットワークモデルの適用[11]などが提案されている．

本研究は，Ti基合金の相安定をAl当量とMo当量を用いて推定する事を目的とし，その熱力学的定義を提案し，それに基づいて40種の合金元素のAl及びMo当量を数値化すると共に，その応用についても報告する．

2．Al当量とMo当量の熱力学的定義

図2はTi-Al系及びTi-Mo系の2元状態図を示すが，それぞれα相及びβ相を安定化する代表的元素である．Ti-X系のα/β平衡を考える場合に，相対的安定性を示すパラメータとしては次のα/β変態に伴う合金元素の部分モル自由エネルギー変化が考えられる[12–16]．

$$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta} = \mathrm{RT}\,ln x_x^{\alpha}/x_x^{\beta} \qquad (1)$$

ここで$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta}$は合金Xが無限希釈溶液で$\alpha$相から$\beta$相へ変態する際の部分モル自由エネルギー変化，$x_x^{\alpha}, x_x^{\beta}$は温度Tにおける平衡組成，Rはガス定数である．Ti合金においてこのパラメータが周期律表である規則性を持って変化する事が報告されている[13]．この$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta}$の値は正則溶体近似を用いると次の様に表される．

$$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta} = \Delta G_x^{\alpha\to\beta} + \Delta L_x^{\alpha\to\beta} \qquad (2)$$

ここで，$\Delta G_x^{\alpha\to\beta}$はX元素の$\alpha$相と$\beta$相間のGibbsエネルギー差，$\Delta L_x^{\alpha\to\beta}$は$\alpha$相と$\beta$相間の相互作用パラメーターの差である．(2) 式中の$\Delta L_x^{\alpha\to\beta}$の値が不明の場合は，図3に示す様に$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta}$は状態図から$\alpha$相と$\beta$相間の (1) 式で表される分配係数や次式で表される様にα相とβ相のGibbsエネルギーが等しいTo線の組成X_x^oより求める事が出来る[15, 16]．

$$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta} \approx \frac{(X_x^o - 1)}{X_x^o} \cdot \Delta G_{Ti}^{\alpha\to\beta} \qquad (3)$$

ここで$\Delta G_{Ti}^{\alpha\to\beta}$は純*Ti*の$\alpha$相と$\beta$相間のGibbsエネルギー差であり[17, 18]，Kaufmanによれば次の様に与えられる．

$$\Delta G_{Ti}^{\alpha\to\beta} = 4351 - 3.766T\ (\mathrm{J/mol}) \qquad (4)$$

(1) から (3) 式の導出は，Hillert[16]の教科書に述べられている．

以上の様に合金元素の部分モル自由エネルギーがTi合金におけるα相とβ相の相対的安定性を示すパラメータになる．すなわち，α相安定化元素はAlの$\Delta\mu_{Al}^{\alpha\to\beta}$の値との比によって安定性を定量的に評価でき，$\beta$相安定化元素についてはMoの$\Delta\mu_{Mo}^{\alpha\to\beta}$と比較すれば良い事になる．従って，Al当量とMo当量は熱力学的に次の様に定義する事が出来る．

$$Aleq = [Al] + \Sigma\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta}/\Delta\mu_{Al}^{\alpha\to\beta}\,[X] \qquad (5)$$

$$Moeq = [Mo] + \Sigma\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta}/\Delta\mu_{Mo}^{\alpha\to\beta}\,[X] \qquad (6)$$

ここで$[Al]$，$[Mo]$および$[X]$はAl，Mo，X元素の原子%である．

$\Delta\mu_{Al}^{\alpha\to\beta}$と$\Delta\mu_{Mo}^{\alpha\to\beta}$の値は (2) 式で与えられるが，この中の$\Delta G_x^{\alpha\to\beta}$と$\Delta L_x^{\alpha\to\beta}$はKaufman[17, 19–21]とMurray[22]によって報告されている．また，これらの値が不明な場合には，Ti-Xの状態図のTo線を推定し，(3) 式より評価する事が出来る．この様にして求めた$\Delta\mu_{Al}^{\alpha\to\beta}$，$\Delta\mu_{Mo}^{\alpha\to\beta}$および各種合金元素の$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta}$の値を表1に示す．$\Delta\mu^{\alpha\to\beta}$の値は，組成や温度に依存するが，無限希薄合金を想定し，またTi

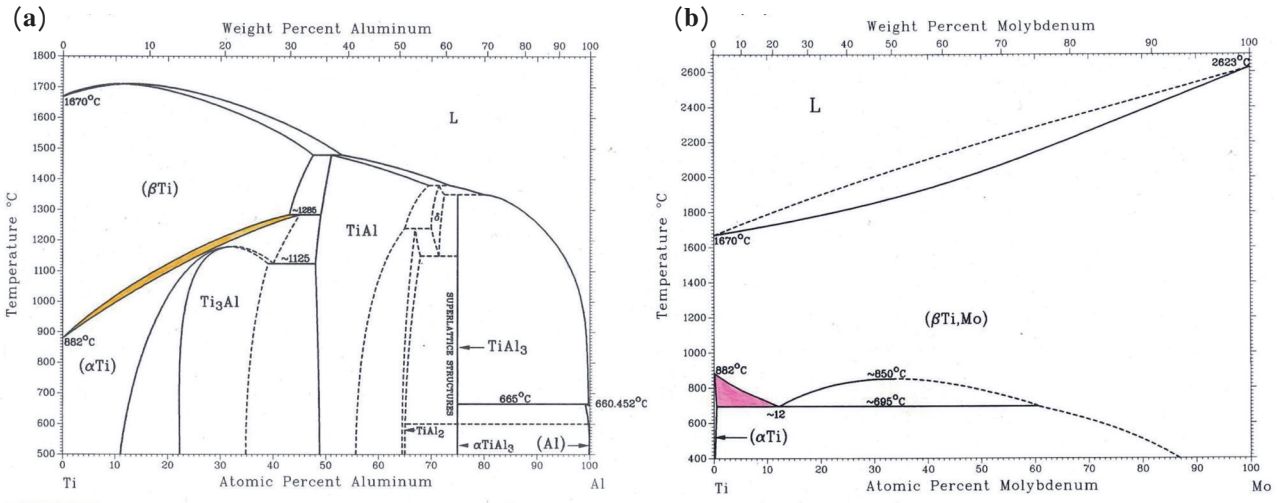


図2．(**a**) Ti-Al系状態図　(**b**) Ti-Mo系状態図

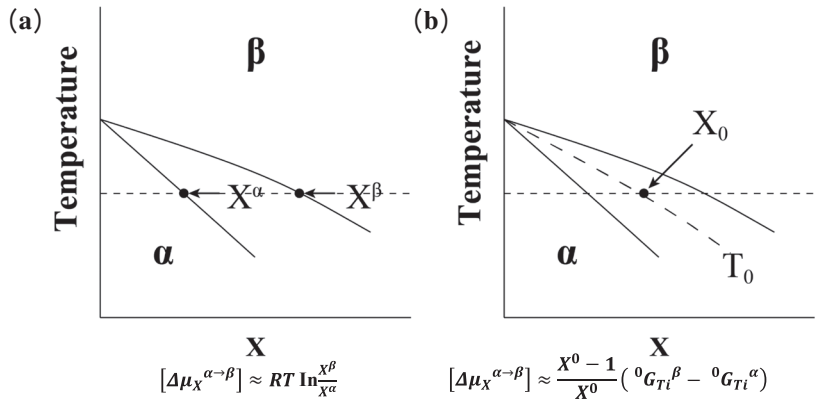


図 3. 部分モル自由エネルギー変化の推定
（**a**）平衡組成 （**b**）To線

表 1. 各種合金元素のα/β変態に伴う部分モル自由エネルギー変化（J/mol）

Element X	$\Delta\mu_X^{\alpha\to\beta}$ by Kaufman	$\Delta\mu_X^{\alpha\to\beta}$ by Murray	Present work
Ag	—	3302 – 1.883T + 50000*x*	—
Al	8786 – 3.013T	5466 – 3.013T + 3444*x*	—
Au	—	–24238 + 10.531T – 776*x*	—
Be	–37238 – 3.012T	–25394 – 3.012T – 24000*x*	—
C	—	—	12890
Ce	—	15815 – 3.4108T	—
Co	–39354 – 3.776T + (61504 – 12.54T)*x*	–39354 – 3.776T + (61504 – 12.54T)*x*	—
Cr	–11941 – 3.766T – 13106*x*	–17481 – 3.766T + 6390*x*	—
Cu	–9163 – 2.51T	–10942 – 2.51T	—
Er	—	18604 – 3.398T	—
Fe	–27292 – 1.224T – 0.7472*x* $10^{-2}T^2$ – 0.5124 × $10^{-5}T^3$ – 23012*x*	–34675 – 8.317T – 0.7472 × 10^{-2} T^2 –0.5124 × 10^{-5} T^3 – 40178*x*	—
Ga	5439 – 3.012T	—	—
Gd	—	4403 – 2.594T + 592*x*	—
Ge	—	34360 – 27.39T + 40158*x*	—
Hf	3220 – 3.804T	–1057 – 1.304T	—
La	—	13301 – 3.367T – 13530*x*	—
Mg	—	25899 – 25.178T – 18934*x*	—
Mn	–28451 + 2.54T	–48028 + 2.54T + 4244*x*	—
Mo	–18535	–24120 – 10476*x*	—
N	—	—	28710
Nb	–6276 – 3.35T	–11276 – 3.35T	—
Nd	—	13029 – 2.667T – 50000*x*	
Ni	–115062 + 27.192T + (86191 – 25.1*T*)*x*	–10049 – 14.698T – 70000*x*	—
O	—	—	10170
Os	–39916 + 1.255T	–33803 + 21.255T – 42000*x*	—
Pd	–16861 + 2.092T	9603 + 2.092T – 86000*x* (?)*	—
Pt	–16861 + 2.092T	–33397 + 2.092T	—
Pu	—	–12556 – 4.4741T	—
Re	–34727 + 1.696T	–82326 + 1.696T	—
Rh	–32342 + 3.765T	–78724 + 3.765T	—
Ru	–30610 + 3.347T	–38837 – 3.347T – 12000*x*	—
Sc	—	2898 – 2.51T – 2080*x* + 636x^2	—
Si	71127 – 70.29T	–13282 – 18.783T	—
Sn	418 – 0.418T	968 – 0.418T+49846*x* + 349696x^2 – 539176x^3	
Ta	–6276 – 3.406T	–6776 – 3.406T	—
U	—	–11236 – 7.5395T – 1664*x*	—
V	–6276 – 3.347T	–6692 – 3.347T	—
W	–10768	–36193 + 9.69T + (1894 – 10.74T)*x*	—
Y	—	–22206 – 2.851T + 19122T*x*	—
Zr	–1036 – 3.499T	113113 – 3.499T	—

*この値は本来負であるべきなので修正が必要である.

合金の熱処理温度にも近い1073 K（800℃）の値を用いてさらに原子％を質量％に変換して求めた各種合金元素のAleqとMoeqを表2に示す．これらのAleqとMoeqの推奨値は次の様に表せる．

$$\begin{aligned}\mathrm{Aleq} = {} & [\mathrm{Al}]+0.14[\mathrm{Ag}]+19.97[\mathrm{C}]+1.05[\mathrm{Ce}] \\ & +1.08[\mathrm{Er}]+0.12[\mathrm{Gd}]+0.15[\mathrm{Ga}] \\ & +0.83[\mathrm{Ge}]+0.84[\mathrm{La}]+24.76[\mathrm{N}] \\ & +0.89[\mathrm{Nd}]+7.68[\mathrm{O}]+0.05[\mathrm{Sc}] \\ & +0.00[\mathrm{Sn}]\end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned}\mathrm{Moeq} = {} & [\mathrm{Mo}]+0.26[\mathrm{Au}]+0.43[\mathrm{Bi}]+12.62[\mathrm{Be}] \\ & +2.93[\mathrm{Co}]+1.65[\mathrm{Cr}]+0.85[\mathrm{Cu}] \\ & +4.17[\mathrm{Fe}]+0.05[\mathrm{Hf}]+0.17[\mathrm{Mg}] \\ & +3.28[\mathrm{Mn}]+0.64[\mathrm{Nb}]+1.75[\mathrm{Ni}] \\ & +0.23[\mathrm{Os}]+0.71[\mathrm{Pd}]+0.64[\mathrm{Pt}] \\ & +0.29[\mathrm{Pu}]+1.72\ [\mathrm{Re}]+2.89[\mathrm{Rh}] \\ & +1.67[\mathrm{Ru}]+0.97[\mathrm{Si}]+0.23[\mathrm{Ta}] \\ & +0.32[\mathrm{U}]+0.80[\mathrm{V}]+0.56[\mathrm{W}] \\ & +1.13[\mathrm{Y}]+0.16[\mathrm{Zr}]\end{aligned} \quad (8)$$

代表的な合金元素のAleqとMoeqの値を図4(a)(b)に示す．厳密には表1に示す様に$\Delta\mu_x^{\alpha\to\beta}$の値は，温度に依存するので目的の温度での各元素の当量の値を用いれば良い．図5はMurrayによるMoeqの温度依存性を示す．

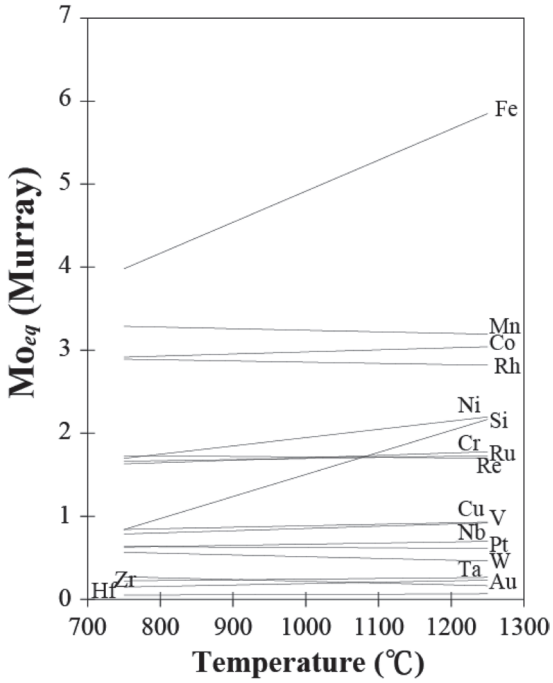


図5．Murrayによる Moeqの温度依存性

3．Ti基合金におけるAleqとMoeqの適用

3.1 α/β相平衡

本研究で得られたAleqとMoeqの値を用いてα，α+β，β各相の相安定性を評価した．表3には，3種類の実用Ti合金のAleqとMoeqさらにβトランザス温度の値を示している．これらのAl当量とMo当量を1073 K（800℃）におけるTi-Al-Mo 3元系状態図にプロットした結果を図6に示す．なお，図中のα/β平衡状態図は計算等温状態図であり，その際に用いたTi，Al，Mo各純金属の自由エネルギーおよびTi-Al，Ti-Mo，Al-Mo系の相互作用パラメータはそれぞれ文献18及び23の値を使用している．図6からわかるように，KaufmanとMurrayのいずれの値を用いても実用Ti合金を精度よく分類する事が出来る．

3.2 Ms温度

Ti-X 2元合金のMs温度はMurray[22]によって集録されているので，本研究で得られたAl当量とMo当量との関係を図7に示す．

これより，Ms温度は次の様に表せる．

$$\mathrm{Ms(K)} = 1155 + 35.0\ (\mathrm{Aleq\text{-}Moeq}) \quad (9)$$

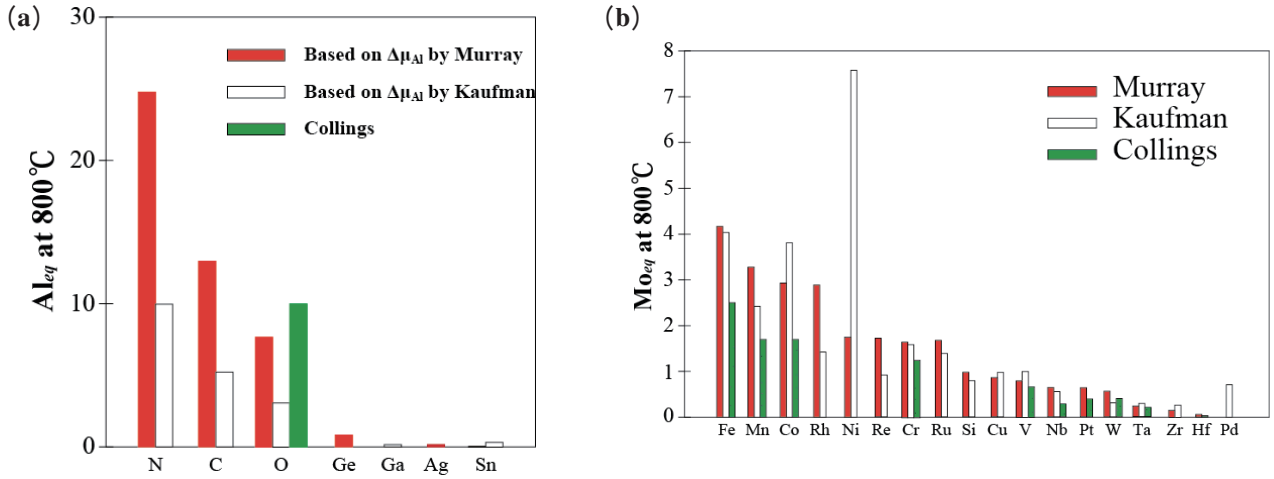


図4．各種合金元素の（a）Aleq（b）Moeq

表 2．各種合金元素の Aleq と Moeq

Element	Aleq							Moeq				
	Kaufman	Murray	Present work		Rosenberg[1]	Collings[5]	Guo *et al*[11]	Kaufman	Murray	Bania[7]	Collings[5]	Guo *et al*[11]
			$\Delta\mu_{Al}$ by Kaufman	$\Delta\mu_{Al}$ by Murray								
Ag	—	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	0.26	—	—	—
Be	—	—	—	—	—	—	—	23.24	12.62	—	—	—
C	—	—	5.22	19.97	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	—	1.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	3.81	2.93	—	1.70	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	1.59	1.65	1.60	1.25	1.3
Cu	—	—	—	—	—	—	—	0.97	0.85	—	—	—
Er	—	1.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	—	—	—	—	—	—	—	4.03	4.17	2.9	2.50	1.6
Ga	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gd	—	0.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ge	—	0.83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hf	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.05	—	—	—
La	—	0.84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	0.17	—	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	2.42	3.28	—	1.70	—
Mo	—	—	—	—	—	—	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
N	—	—	9.96	24.76	10	—	—	—	—	—	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	—	0.55	0.64	0.28	0.28	—
Nd	—	0.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	7.58	1.75	—	1.25	—
O	—	—	3.09	7.68	10	10	5.8	—	—	—	—	—
Os	—	—	—	—	—	—	—	1.05	0.23	—	—	—
Pd	—	—	—	—	—	—	—	0.71	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	0.39	0.64	—	—	—
Pu	—	—	—	—	—	—	—	—	0.29	—	—	—
Re	—	—	—	—	—	—	—	0.91	1.72	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—	—	1.42	2.89	—	—	—
Ru	—	—	—	—	—	—	—	1.39	1.67	—	—	—
Sc	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	—	—	1.1	0.79	0.97	—	—	—
Sn	—	0.05	—	—	0.33	0.33	0.2	0.002	—	—	—	—
Ta	—	—	—	—	—	—	—	0.29	0.23	0.22	0.20	—
U	—	—	—	—	—	—	—	—	0.32	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—	1.00	0.80	0.67	0.67	1.2
W	—	—	—	—	—	—	—	0.30	0.56	0.44	0.40	—
Y	—	—	—	—	—	—	—	—	1.13	—	—	—
Zr	—	—	—	—	0.17	0.17	—	0.27	0.16	—	—	0.7

表3．実用Ti合金のAleqとMoeq

Type	Composition (wt %)	Aleq		Moeq		β Transus (K)
		Kaufman	Murray	Kaufman	Murray	
α and Near α	8Al − 1Mo − 1V	8.00	8.00	2.00	1.80	1313
	6Al − 2Sn − 4Zr − 2Mo − 0.1Si	6.00	6.10	3.16	2.74	1263
	0.8Ni − 0.3Mo	0	0	6.36	1.70	—
	5Al − 2.5Sn	5.00	5.13	0.01	0.0	1313 − 1363
	6Al − 2Nb − 1Ta − 0.8Mo	6.00	6.00	2.19	2.31	1288 ± 15
	5Al − 5Sn − 2Zr − 2Mo	5.00	5.25	2.55	2.32	—
	3Al − 2.5V	3.00	3.00	2.50	2.00	1208 ± 15
	6Al − 2.75Sn − 4Zr − 0.4Mo − 0.45Si	6.00	6.14	1.80	1.48	1288
	2.5Cu	0	0	2.43	2.13	1168 ± 10
	2.25Al − 11Sn − 5Zr − 1Mo − 0.25Si	2.25	2.80	2.57	2.04	1223
	6Al − 5Zr − 0.5Mo − 0.25Si	6.00	6.00	2.05	1.54	1293
	5Al − 3.5Sn − 3.0Zr − 1Nb − 0.3Si	5.00	5.18	1.60	1.41	1288 ± 10
	5.8Al − 4Sn − 3.5Zr − 0.7Nb − 0.5Mo − 0.35Si	5.80	6.00	2.11	1.85	1318 ± 10
	5Al − 6Sn − 2Zr − 1Mo − 0.25Si	5.00	5.30	1.75	1.56	1283 ± 14
	5.5Al − 4.5Sn − 4Zr − 0.7Nb − 0.5Mo − 0.4Si − 0.06C	5.81	6.92	2.29	1.98	1283
$\alpha+\beta$	6Al − 4V	6.00	6.00	4.00	3.20	1248
	6Al − 4V − 2Sn	6.00	6.10	4.01	3.20	1218
	6Al − 2Sn − 2Zr − 2Mo − 2Cr	6.00	6.10	5.72	5.62	1253
	5Al − 2Sn − 2Zr − 4Cr − 4Mo	5.00	5.10	10.90	10.92	1158
	5Al − 5Sn − 2Zr − 2Mo − 0.25Si	5.00	5.25	2.75	2.56	1253 ± 15
	4.5Al − 5Mo − 1.5Cr	4.50	4.50	7.39	7.48	1198
	7Al − 4Mo	7.00	7.00	4.00	4.00	1278
	4Al − 4Mo − 2Sn	4.00	4.10	4.00	4.00	1263
	2Al − 11Sn − 4Zr − 1Mo − 0.25Si	2.00	2.55	2.30	1.88	1218
	6Al − 5Zr − 4Mo − 1Cu − 0.2Si	6.00	6.00	6.48	5.84	1288
	6Al − 2Sn − 4Zr − 6Mo	6.00	6.10	7.08	6.64	1208
	6Al − 1.7Fe − 0.1Si	6.00	6.00	6.93	7.19	1273 − 1298
	4.5Al − 3V − 2Mo − 2Fe	4.50	4.50	13.06	12.74	1173 ± 5
	6Al − 2Sn − 2Zr − 2Mo − 2Cr − 0.25Si	6.00	6.10	5.98	5.86	1233 ± 15
	5Al − 1.5Fe − 1.4Cr − 1.2Mo	5.00	5.00	9.47	9.77	1258 − 1280
	5Al − 2.5Fe	5.00	5.00	10.08	10.43	1173
β	3Al − 13V − 11Cr	3.00	3.00	30.49	28.55	973
	3Al − 8V − 4Mo − 6Cr − 4Zr	3.00	3.00	22.62	20.94	1003 ± 15
	11.5Mo − 6Zr − 4.5Sn	0	0.23	13.13	12.46	1033
	3Al − 15V − 3Cr − 3Sn	3.00	3.15	19.78	16.95	1023 − 1043
	3Al − 10V − 2Fe	3.00	3.00	18.06	16.34	1063 − 1078
	3Al − 8V − 8Mo − 2Fe	3.00	3.00	24.06	22.74	1048
	8Mn	0	0	19.36	26.24	1073 ± 15
	3Al − 15Mo − 2.7Nb − 0.25Si	3.00	3.00	16.68	16.97	1066 − 1083
	5Al − 2Sn − 4Zr − 4Nb − 2Cr − 1Fe	5.00	5.10	12.29	12.11	1163
	15Mo − 5Zr	0	0	16.35	15.80	1003
	2Al − 11.5V − 2Sn − 11Zr	2.00	2.10	14.47	10.96	993
	2.5Al − 12V − 2Sn − 6Zr	2.50	2.60	13.62	10.56	1023

上式中のAleqの係数の35の値は図8に示す様にTi-O系のデータがばらついているので，精度良いデータが得られた場合は訂正される．

3.3 βトランザス温度

βトランザス温度（βtr）はαあるいは$\alpha+\beta$相からβ相へ変態する温度を示しており，熱間加工や熱処理条件，組織や機械的性質に本質的に関与する重要な温度である．Yolton[9]らは次の回帰式を提唱している．

$$\begin{aligned}\beta\mathrm{tr(K)} = {} & 1145+23.4[\mathrm{Al}]+32.1[\mathrm{Si}] \\ & -7.7[\mathrm{Mo}]-12.4[\mathrm{V}]-14.3[\mathrm{Cr}] \\ & -8.4[\mathrm{Fe}]-4.3[\mathrm{Zr}]\end{aligned} \qquad (10)$$

表3に示した各種実用Ti合金のβトランザス温度と本研究で得られた（Aleq-Moeq）との関係を図9に示すが，良い直接関係を示している．これより，βtrは次の様に表せる．

$$\beta\mathrm{tr(K)} = 1240 + 11.65\,(\mathrm{Aleq\text{-}Moeq}) \qquad (11)$$

上記式は多元系Ti合金のβトランザス温度推定だけでなく，合金設計や組織制御をする上でも極めて有用な指針となる．

4．結　　言

本研究は，α型，nearα型，$\alpha+\beta$型及びβ型で分類される実用Ti合金の相安定性をAl当量とMo当量を用い

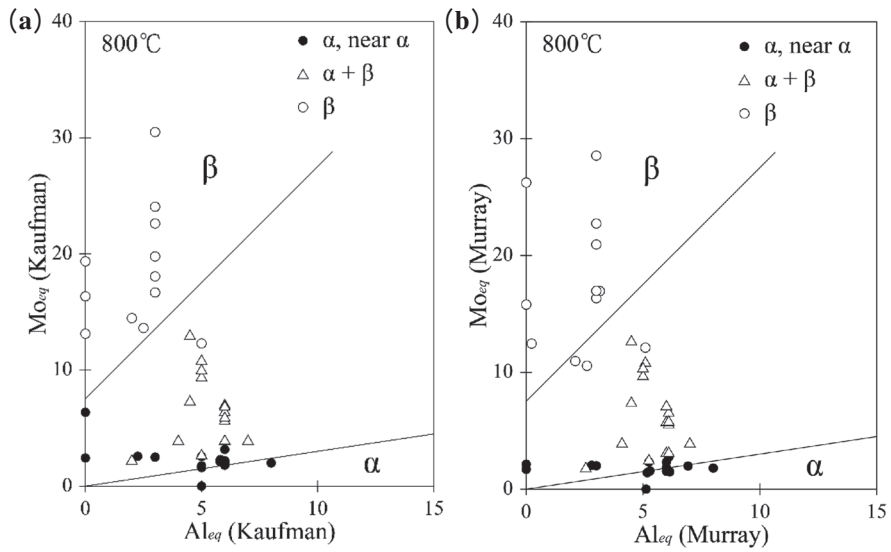


図 6．実用 Ti 合金の Aleq と Moeq と Ti-Al-Mo 系の 800℃における *α/β* 平衡との関係
（**a**）Kaufman による値 （**b**）Murray による値

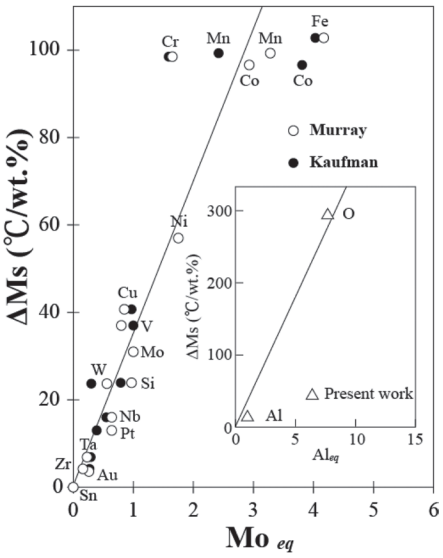


図 7． Aleq, Moeq と *ΔMs* との関係

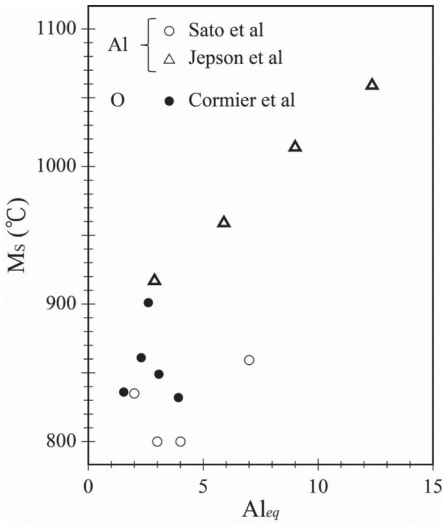


図 8． Ti-Al 及び Ti-O 2 元系における Ms 温度と Aleq との関係

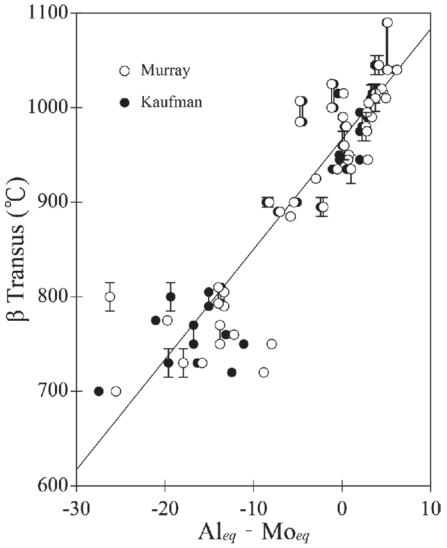


図 9． Aleq-Moeq と *β* トランザス温度との関係

て記述しようとするものであり，ステンレス鋼でCr当量とNi当量を用いて表しているシェフラー状態図と同様の簡便な方法によって相安定性を推測しようとするものである．Ti-X 2元系のα/β変態に伴う部分モル自由エネルギー変化を用いる事によってAl当量とMo当量を熱力学的に定義する事を提唱し，従来報告されている熱力学量より40種の合金元素のAleqとMoeqを推定した．これらの値を用いる事によって多元系実用Ti合金のα，near α，$\alpha+\beta$，βの分類を始め，マルテンサイト変態開始温度Ms点やβトランザス温度の推定に極めて有用である事を示した．これらのAl当量とMo当量を用いた合金設計や組織制御は極めて簡便であり，シェフラー状態図の様に色々な応用に利用できる事が期待できる．

謝　辞

本研究を遂行するにあたり，株式会社 材料設計技術研究所の橋本 清氏に多大の御協力を頂いた．厚く感謝申し上げる．

この論文は原著論文（K. Ishida: “Shaeffler-Type Phase Diagram of Ti Based Alloys”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. **48** (2017) 4990-4998）に加筆した．

引　用　文　献

1) H. W. Rosenberg, Titanium alloying in theory and practice, in the science, technology and application of titanium, *Proc. 1st Int. Conf. on titanium, London*, R. I. Jaffee and N. E. Promisel, eds., Pergamon Press, 1970, 851-859.
2) M. J. Jr. Donachie, *Titanium, A Technical Guide,* ASM International, 1988.
3) S. Lampman, *Metals Handbook,* ASM International, Materials Park, 1990, 592-633.
4) *Materials Properties Handbook, Titanium Alloys*, R. Boyer, E. W. Collings and G. Welsch, eds., ASM International, Materials Park, 1994.
5) E. W. Collings, *Materials Properties Handbook, Titanium Alloys,* ASM International, 1995, 5-11.
6) L. Schaeffler, *Metal Prog.,* **56** (1949) 680.
7) P. J. Bania, *JOM*, **46** (1994) 16-19.
8) D. N. Williams, *J Mater. Sci. Lett.,* **10** (1975) 1239-1241.
9) F. Yolton, F. H. Froes and R. F. Malone, *Metall Trans.*, **10A** (1979) 132-134.
10) M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi, *J. Iron Steel Inst. Jpn,* **72** (1986) 555-562.
11) Z. Guo, S. Malinov and W. Sha, *Comput. Mater. Sci.,* **32** (2005) 1-12.
12) W. Olesen and F. Wever, *Arch Eisenhuettenwes.*, **19** (1947/48) 97-104.
13) H. W. Worner, *Acta Metall,* **2** (1954) 310-312.
14) M. Hillert, T. Wada and H. Wada, *J. Iron Steel Inst.*, **205** (1967) 539-546.
15) K. Ishida and T. Nishizawa, *Trans Jpn. Inst. Met.,* **15** (1974) 217-224.
16) M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998, 134-146, 258-283.
17) L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York, 1970, 184.
18) http://www.crct.polymtl.ca/agte/.
19) L. Kaufman and H. Nesor, *Metall. Trans.,* **6A** (1975) 2123-2131.
20) L. Kaufman, *Calphad*, **2** (1978) 55-80, 117-146, 325-348.
21) L. Kaufman, *Calphad*, **3** (1979) 45-76.
22) J. L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys,* ASM International, Materials Park, 1987.
23) http://www.opencalphad.com/database.html.
24) T. Sato, S. Hukai and Y. C. Huang, *Aust. Inst. Metals,* **5** (1960) 149-153.
25) K. S. A. R. G. Jepson and A. R. G. Brown and J. A. Gray, *Sci. Technol. Appl. Titanium, Proc. Int. Conf.,* R. I. Jaffee, ed., 1970, 677-690.
26) M. Cormier and F. J. Glaisse, *J. Less-Common Met.*, **34** (1974) 181-189.

ナノグラフェンの電子・磁気構造：端の幾何学と化学の協奏

榎　　敏　明*



*榎　敏明　客員フェロー

Electronic and Magnetic Structures of Graphene Nanostructures: Interplay between Edge Geometry and Chemistry

Toshiaki ENOKI*

Nanographenes, which are created by cutting a graphene sheet into nano-dimension, have important edge geometry dependence in their electronic structures. In armchair edges, electron wave interference works to create a standing wave, which contributes to aromatic stability. Meanwhile zigzag edges possess spin-polarized non-bonding π-electron state, which causes electronic, magnetic and chemical activities. In addition, how the edge carbon atoms are terminated by various functional groups is also responsible for modifications of the electronic structures. We have demonstrated that even armchair edges can possess edge state if the armchair edges are unsymmetrically terminated by hydrogen atoms on the basis of low temperature STM experiments together with DFT calculations. This result is confirmed by Ryu-Hatsugaya criterion. High temperature annealing of nanodiamond particles with their surface hydrogenated gives nanographene islands on the surface at the expense of hydrogen. We have investigated the magnetic properties of nanographenes thus created on the nanodiamond surface. Annealing at temperatures higher than 800°C results in creation of magnetic edge states in the nanographenes. An unusually slow magnetization relaxation is observed.

1．は　じ　め　に

グラフェンは炭素のπ電子系からなるベンゼン環が無限に縮合した2次元電子系であり，固体物理の視点からは，独立な2副格子からなる2次元bipartite honeycomb lattice（図1）を走る質量の無い相対論的Fermi粒子の描像により，Weyl方程式（式(1)）を用いて記述できる[1–6]．

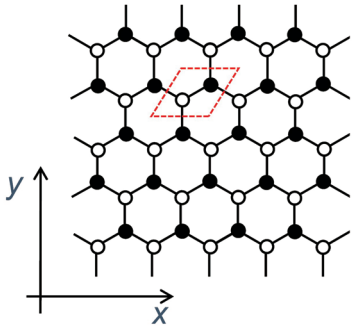


図1．グラフェンの2次元honeycomb lattice．単位格子を点線で示す．単位格子は2つの独立な副格子（○，●）からなる（bipartite lattice）．

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)=\begin{pmatrix}\hat{H}^{*} & 0\\ 0 & \hat{H}\end{pmatrix}\psi(\mathbf{r},t)$$
$$\hat{H}=v_{\mathrm{F}}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} \qquad (1)$$

ここで，v_{F}，σは，それぞれ，Fermi velocity，Pauli matrixである．一方，化学の観点からは，グラフェンの電子構造，化学的性質はClar's aromatic sextet ruleで記述でき，無限グラフェンでは，図2のように，Clar表現が3重に縮退しているため，sextetがhoneycomb lattice上で非局在化し，グラフェンに電気伝導性を与える．

グラフェンを切断して次第に小さくすると，半無限のグラフェン，グラフェンの欠片，ナノグラフェン，更に，多環系芳香族炭化水素分子を経て，最後はベンゼン

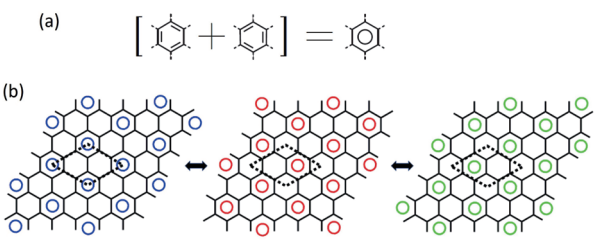


図2．(a) aromatic sextet．周りと1重結合で結合する共鳴状態にあるベンゼン．(b) 無限サイズのグラフェンの3重に縮重したClar状態．点線は$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$超格子．

2019年2月11日　受理
*豊田理化学研究所客員フェロー
東京工業大学名誉教授，理学博士
専門分野：物性化学，分子科学，固体物理

に至る．ここで，グラフェンの切断方向には，図3に示すように，ジグザグとアームチェアの2つの独立な方向があり，其々の方向でグラフェンを切断し，切断で生じた端炭素原子を水素やその他の官能基で終端すると，ジグザグ端，アームチェア端ができる．このように切断されたグラフェンの電子構造は，その端の幾何学構造に大きく依存し[2–7]，アームチェア端を持つナノグラフェンでは電子の定在波が発生することによって，芳香族的安定性を獲得し，エネルギーギャップを持つ半導体となる．これと対照的に，ジグザグ端を持つナノグラフェンでは，エネルギーギャップは存在せず，代わって，Fermi levelに，エネルギー分散を持たない非結合π電子状態（edge state（zero energy mode））が形成され，この状態はジグザグ端に局在し，ここに収容された局在スピンを有する不対電子は，電子的，磁気的，化学的活性の源となる．

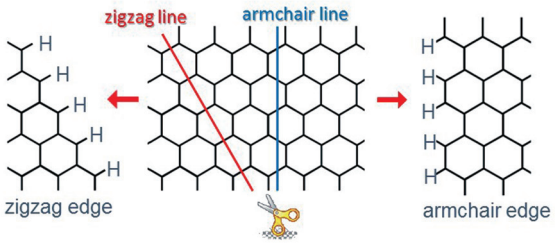


図3．グラフェンのジグザグ方向，アームチェア方向とジグザグ端，アームチェア端．

本稿では，このような幾何学構造に大きく依存したナノグラフェンの電子構造，磁気構造について，一つは，アームチェア端の電子状態が，端の化学的終端の仕方でどのようなバラエティを持つのか，幾何学的に特徴づけられた電子構造は変わりうるのかについて，トンネル顕微鏡（STM）による観察とDFT計算による結果に基づいて議論をする．もう一つは，ジグザグ端に存在する局在スピンがどのような振舞をするのかに焦点を当てて，ナノダイヤモンドの表面の熱脱水素化により生成するナノグラフェンを用いて議論をする．

2．非対称に化学修飾されたアームチェア端の電子構造の持つ多様性

2.1　Ryu-Hatsugai model

tight binding（TB）計算を基礎に置くRyu-Hatsugai（RH）model[8]によれば，edge stateの存在の有無は，parameterized Hamiltonian空間におけるループの挙動を用いて解析的に議論ができる．1次元bipartite latticeにおける以下の1粒子Hamiltonianを用いて議論を始める[9]．

$$\mathcal{H} = \Sigma_k c_k^\dagger h_k c_k, \tag{2}$$

$$h_k = -t \begin{pmatrix} 0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & 0 \end{pmatrix}, \tag{3}$$

ここで，$c_k^\dagger = (c_{k\mathrm{A}}^\dagger, c_{k\mathrm{B}}^\dagger)/c_k = (c_{k\mathrm{A}}, c_{k\mathrm{B}})$であり，A, Bは独立な2つの部分格子，また，$t \in \mathbb{R}$は最近接のtransfer integral，$\Delta_k^*, \Delta_k \in \mathbb{C}$である．Ryu-Hatsugaiは，Pauli matrix σを用いて，Hamiltonian（式（2））が式（4）のようにパラメータ化され，

$$\begin{aligned} h_k &= R(k)\cdot\sigma, \\ R(k) &= [X, Y, Z] \end{aligned} \tag{4}$$

1次元系では，$R(k)$がループを描き，edge stateの存在の有無は，$R(k)$ループが原点Oを包含するが否かで検証ができることを示した．bipartite latticeでは，式（4）は以下のように表現できる．

$$\boldsymbol{R}(k)\cdot\sigma = \begin{bmatrix} 0 & X - iY \\ X + iY & 0 \end{bmatrix} = X\sigma_X + Y\sigma_Y \tag{5}$$

このようなRyu-Hatsugai modelの解析的な予言は，Liebによるsublattice imbalanceの観点からも見ることができる[10]．即ち，ナノグラフェンを構成するA, B部分格子の格子点数N_A，N_Bの差ηがedge stateの数を与え，$N_\mathrm{A} = N_\mathrm{B}$ではエッジ状態は存在しない．

$$\eta = |N_\mathrm{A} - N_\mathrm{B}| \tag{6}$$

2.2　非対称に化学修飾されたアームチェア端のトンネル顕微鏡による観察

前述のようにアームチェア端では，電子波干渉による定在波が発生し，端は安定化され，ジグザグ端で観測されるedge stateは存在しない．しかしながら，このような端の幾何学構造に依存した電子構造の違いについての理論的予言に反するSTMによる実験結果を今回見出した[11]．edge stateに帰属される輝点がアームチェア端で観測された2つの場合について，STM原子像を図4に示す．試料は，HOPG（highly oriented pyrolytic graphite）を超高真空下，600℃でアニールし，タングステンフィラメント（2000℃）での水素分子クラッキングを用いてグラフェン端を水素化して得られた．STM観測は7×10^{-7} Pa，4.7 Kの条件下で行った．

図4(a)はedge stateの存在する1例である．アームチェア端近傍に広く広がって分布する輝点がedge stateに帰属され，グラフェンの単位格子がアームチェア端でも保存されていることから，格子歪は存在しない．観測結果から，このようなedge stateの存在する領域の長さは2–3 nmであり，全体の観測されたアームチェア領域の凡そ5%に達する．もう1つのedge stateの観測されたアームチェア端を図4(d)に示す．このアームチェア端では，edge stateは，端からグラフェン内部に向けて広

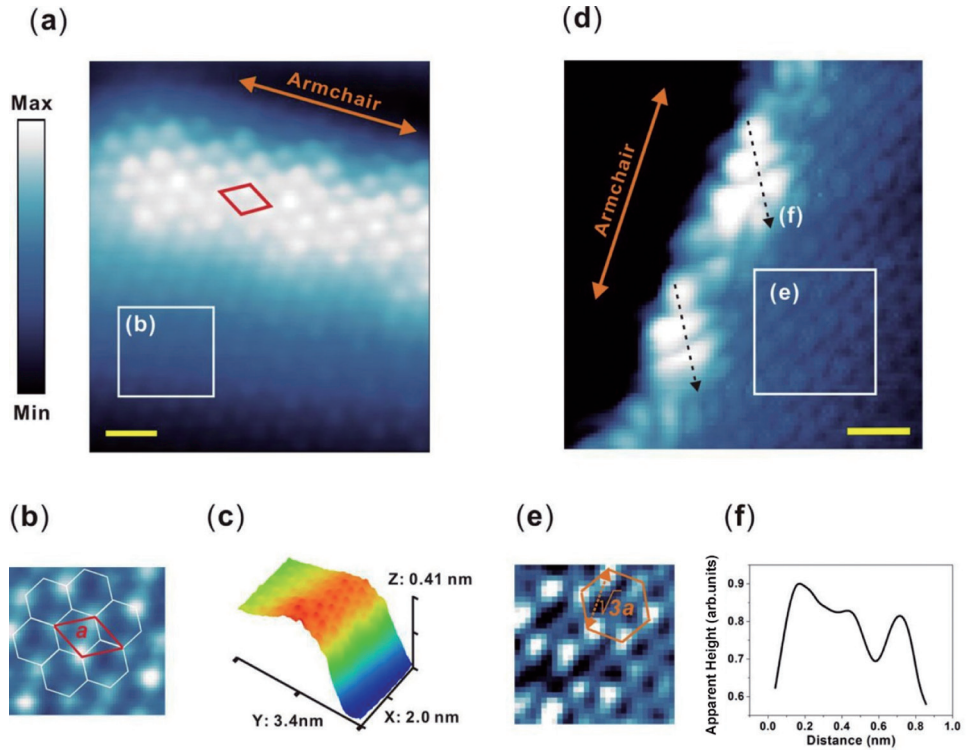


図4．水素エッチングされた2種類のアームチェア端の超高真空STM原子像（T=4.7 K, constant current mode）．（a）アームチェア端で観測される輝点．単位格子は試料内部（（b）に示す）と同じ対称性・周期をもつ．（a），（b）の菱形（赤）はグラフェンの単位格子（a=0.25 nm），scale bar=0.3 nm．（c）（a）におけるSTM cross-sectional topographic profileの3次元表現．（d）アームチェア端で観測される端からグラフェン内部まで広がった輝点（黒点線は広がり方向を示す）．STM cross sectional profileを（f）に示す．（d）のscale bar=0.5 nm．アームチェア端（d）から1.5 nm離れた位置での拡大図を（e）に示す．honeycomb（オレンジ）は$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$超格子．U_s=0.5 V and I=1 nA.

がった分布を示す．広がり方向は，アームチェア端と30，150°の方向となる．また，興味あることに，ここでは，アームチェア端から1.5 nm離れたグラフェン内部に$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$超格子が観測され，電子波の干渉による定在波が形成されていることが示唆される．このようなアームチェア端での幾何学構造から期待される電子構造と異なる特徴は，水素原子による端炭素原子終端の仕方に原因があるものと考えられる．

どのような水素化によって，このようなedge stateの存在するアームチェア端構造ができるのか，1水素化されたアームチェア端（$\mathbf{a}_{11}$端）と交互に1水素化，2水素化された端炭素原子によって構成されるアームチェア端（$\mathbf{a}_{21}$）を比較し，Ryu-Hatsugai modelによって議論を進めてみよう．

$\mathbf{a}_{11}$端のTB表現を図5（b）に示す．アームチェア端に沿って，Fourier変換すると，k_yによってパラメータ化された1次元Hamiltonianを得る．

$$\boldsymbol{h}_{k_y}(k_x) = -t\begin{pmatrix} 0 & 1+e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a+i\frac{3}{2}k_y a}+e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a+i\frac{3}{2}k_y a} \\ 1+e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a-i\frac{3}{2}k_y a}+e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a-i\frac{3}{2}k_y a} & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

R-H model（式（2）-(5)，(7)）から，ループは式（8）となり，図5（c）に図示される．

$$X = 1+\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a+\frac{3}{2}k_y a\right)+\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a-\frac{3}{2}k_y a\right),$$
$$Y = -\sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a+\frac{3}{2}k_y a\right)+\sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a-\frac{3}{2}k_y a\right). \quad (8)$$

従って，ループは原点を含まず，R-H criterionからedge stateが存在しないことが証明される．一方，$\mathbf{a}_{21}$端は図5（d），(e）で図示され，式（9），(10）で示される．

$$h_{k_y}(k_x) = -t\begin{pmatrix} 0 & 1+e^{i\sqrt{3}k_x a}+e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a+i\frac{3}{2}k_y a} \\ 1+e^{-i\sqrt{3}k_x a}+e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a-i\frac{3}{2}k_y a} & 0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$$X = 1+\cos\sqrt{3}k_x a+\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a+\frac{3}{2}k_y a\right),$$
$$Y = -\sin\sqrt{3}k_x a+\sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a+\frac{3}{2}k_y a\right). \quad (10)$$

式（10）で表現される図5（f）のループは，原点を含むことから，端炭素原子が交互に1水素化，2水素化された非対称アームチェア端ではedge stateが存在することが証明される．

このように非対称に化学修飾されたアームチェア端にedge stateが存在することは，Liebの定理を用いて，

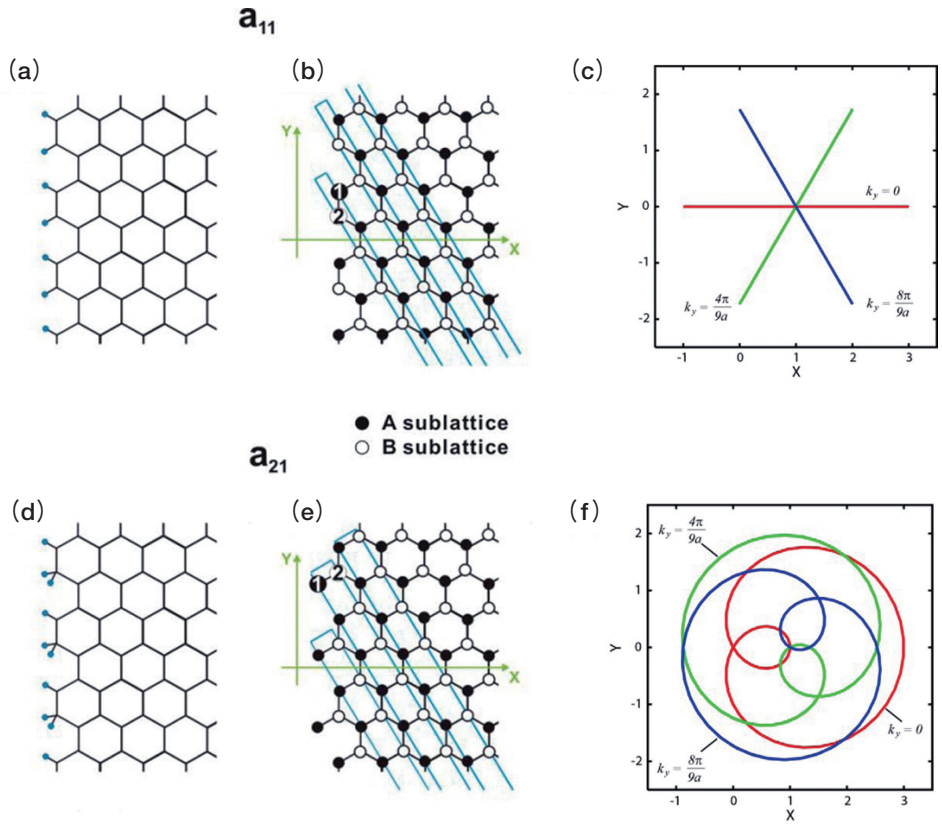


図5．(a) $\mathbf{a}_{11}$端（1水素化アームチェア端）．(b) $\mathbf{a}_{11}$端のπネットワークのトポロジー（TB表現）．青線は端方向に沿ったFourier変換での1D supercells．Supercellは異なる副格子のサイト1, 2を含む．(c) R-spaceのループ（式（8））．(d) $\mathbf{a}_{21}$端（交互に1水素化，2水素化された端炭素原子から構成される非対称アームチェア端）．(e) $\mathbf{a}_{21}$端のπネットワークのトポロジー（TB表現）．(f) R-spaceのループ（式（10））．

sublattice imbalanceの観点からも理解することができる．1水素化と2水素化が交互に配置された非対称アームチェア端$\mathbf{a}_{21}$では，図5(d) に示すように，一方の部分格子の格子点が1つ大きく，$\eta(\mathbf{a}_{21}) = |N_A - N_B| = 1$となり，アームチェア端にedge stateが1つ存在する．Ryu-Hatsugai modelの結果と合致する．

次に，1水素化，2水素化端炭素原子が交互に存在し，ナノリボンの2つの端が同じ順序で配列したアームチェア型ナノリボン$\mathbf{a}_{21}$–$\mathbf{a}_{21}$（図6(a)）を考察してみよう．sublattice imbalanceは，図6(b) に示すように，$\eta(\mathbf{a}_{21} - \mathbf{a}_{21}) = |N_A - N_B| = 2$となり，edge stateが2重に縮退して存在する．DFT計算による電子状態の計算結果についてバンド構造を図6(c) に示す．また，計算と実験で得られたSTM原子像を共に図7に示す．計算結果は実験結果を良く再現しており，また，図7(c), (d) に示す全て1水素化されたアームチェア端$\mathbf{a}_{11}$と大きく異なることから，STMで観測されたアームチェア端は1水素化，2水素化端炭素原子が交互に存在するアームチェア端$\mathbf{a}_{21}$と結論され，アームチェア端でも非対称に端が修飾されることによって，edge stateが出現することが明らかとなった．興味あることに，図6(c) に示すように，valence bandとconduction band間のFermi level付近にギャップが形成され，edge stateは分散のない非結合状態として存在する．比較のため，図6(d) に1水素化，2水素化端炭素原子が，両端で逆転したアームチェア型ナノリボン$\mathbf{a}_{12}$–$\mathbf{a}_{21}$について議論をする．それぞれのアームチェア端では，図6(e) に示すように，local sublattice imbalanceは，$\eta(\mathbf{a}_{12}) = N_A - N_B = -1$，$\eta(\mathbf{a}_{21}) = N_A - N_B = 1$となるが，global imbalanceは$\eta(\mathbf{a}_{21} - \mathbf{a}_{12}) = |N_A - N_B| = 0$となり，一見edge stateが存在しないようにみえる．このことは，$\mathbf{a}_{12}$–$\mathbf{a}_{21}$では，A, B間にchiral symmetryが保存されていることに起因している[12, 13]．その結果，図6(f) に示すように，edge stateがvalence bandとconduction bandに連続し，Γ点でedge stateは，bonding stateとantibonding stateに分裂し，X点で一体化する挙動をする．

最後に，図4(d) で観測されたSTM原子像の特異なedge stateのアームチェア端付近での分布状態について議論しよう．図8はSTM原子像（図4(d)）とDFT計算結果である．実験結果は，1水素化アームチェア端のarmrest 4つおきに，1水素化炭素原子を2水素化炭素原子に置き換えたアームチェア端をモデルとした計算結果により良く再現されており，このような特殊なアームチェア端の非対称水素化によって，特異なedge stateの端での空間分布が形成されることが示唆される．

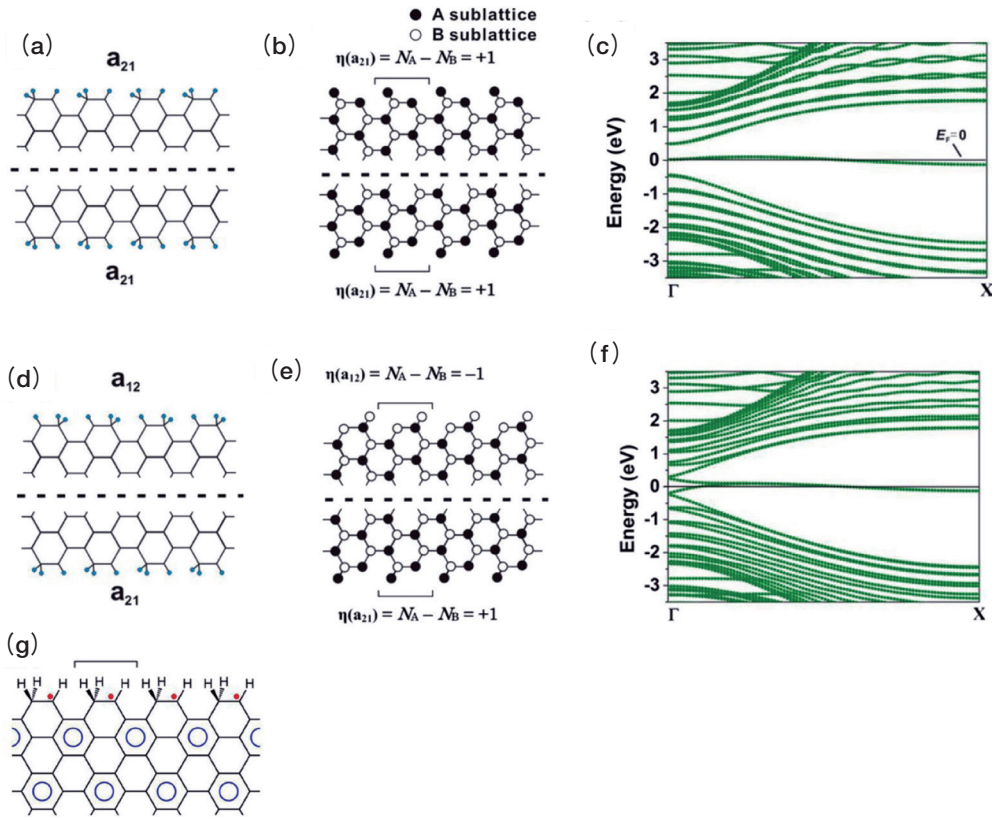


図6．(a) 両端の1, 2水素化した位置が同じ位置になるアームチェア端をもつナノリボン（$\mathbf{a}_{21}$–$\mathbf{a}_{21}$）．(b) $\mathbf{a}_{21}$–$\mathbf{a}_{21}$のAとB副格子．(c) $\mathbf{a}_{21}$–$\mathbf{a}_{21}$ナノリボンのバンド構造（DFT計算）（リボン幅n=15a）．Fermi level；E_F=0 eV．(d) 両端の1, 2水素化した位置が逆転したアームチェア端をもつナノリボン（$\mathbf{a}_{21}$–$\mathbf{a}_{21}$）．(e) $\mathbf{a}_{12}$–$\mathbf{a}_{21}$のAとB副格子．(f) $\mathbf{a}_{12}$–$\mathbf{a}_{21}$ナノリボンのバンド構造（DFT計算）（リボン幅n=15a）．Fermi level；E_F=0 eV．(g) $\mathbf{a}_{21}$端のClar表現．不対電子が2水素化炭素原子位置に存在する．

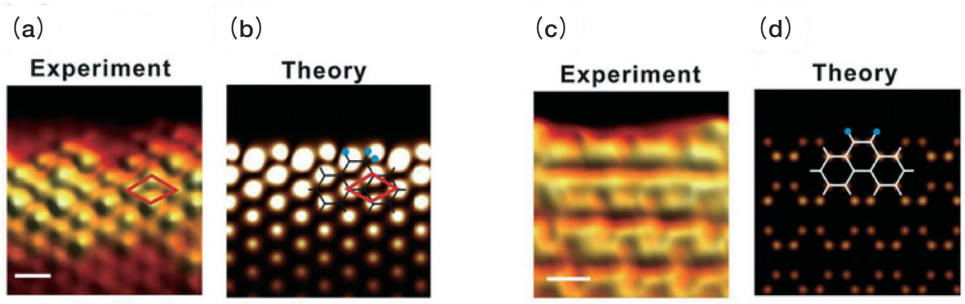


図7．(a) STM原子像（(図4(a))）（U_s=–0.5 V, I=1 nA）と (b) $\mathbf{a}_{21}$端をもつグラフェンナノリボン（リボン幅n = 15a）のDFT計算結果（U_s=–0.5 V）の比較．赤い菱形（(a), (b)）はグラフェンの単位格子，比較のため，(c), (d) に端炭素が全て1水素化されたアームチェア端$\mathbf{a}_{11}$の，それぞれ，STM原子像，DFT計算結果を示す．(b), (d) にはグラフェンのネットワーク（青い小ボールは水素原子）を示す．

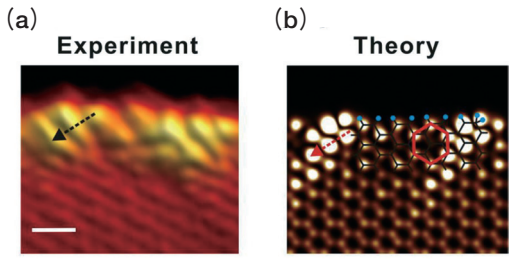


図8．(a) STM原子像（図4(d)，(U_s=+0.5 V, I=1 nA)）と (b) 水素化アームチェア端の4個armrestおきに，端炭素原子を2水素化したアームチェア端のDFT計算結果（U_s=+0.5 V）．(a) の矢印は輝点の延びる方向を示す．グラフェン骨格を (b) に示す．青い小ボール，赤い菱形はそれぞれ水素原子，単位格子．

3．水素化ナノダイヤモンドの表面グラフェン化と表面磁性発現

ダイヤモンドは真空中で高温アニールすると表面からグラファイト化し，表面にグラフェンが形成される．我々は，1600℃での高温アニールによりナノグラフェンが生成し，そのナノグラフェンの端にedge stateが形成され，edge stateが有する局在スピンが特異な挙動を取ることを明らかにしてきた[14]（図9）．最初に述べたように，このようにして形成されたナノグラフェンのジグザグ端には図10に示すようにedge stateの局在スピンによる磁性が発生する[15–17]．本節では，このようなナノダイ

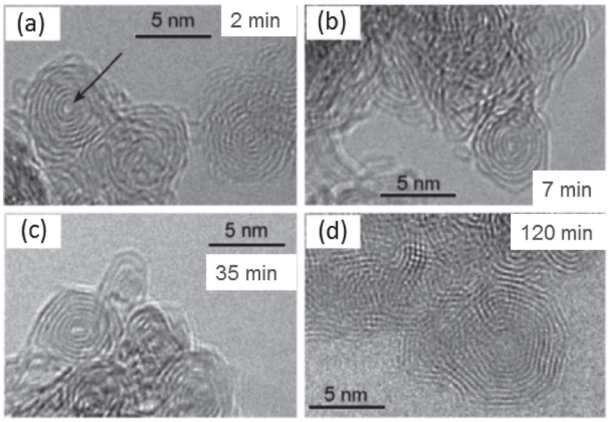


図9. ナノダイヤモンドの1600° Cでのアニールにより形成されるナノグラフェンのアニール時間依存性.

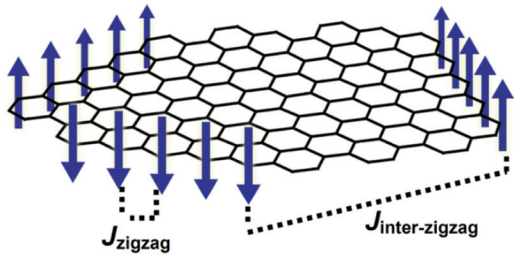


図10. ナノグラフェンのジグザグ端に形成されるedge stateの局在スピン．ジグザグ端内では，edge stateスピン間に強い強磁性相互作用J_{zigzag}（~1000 K）が働き，ジグザグ端間では，弱い強磁性／反強磁性相互作用$J_{inter\text{-}zigzag}$（~(1/10)J_{zigzag}）が働く.

ヤモンドの表面上のナノグラフェンのedge stateが示す磁性について，表面が水素化されたナノダイヤモンドの高温アニーリングにより形成されるナノグラフェンを用いて解明する[18].

ナノダイヤモンド試料はTomei Diamond Co. Ltd.の平均サイズ11 nmのものを用い，600℃水素雰囲気下で，表面の水素化を行った．元素分析の結果C:H:O=400:50:1から，若干の酸素を含む官能基が残存するものの，ナノダイヤモンド表面は水素化されていることが明らかとなった．FTIRスペクトル測定からC-H伸縮振動が2847，2928 cm^{-1}に観測され，水素化が確認された．直径rの1個のナノダイヤモンド粒子全体に含まれる炭素原子数N_bと，その表面に存在する炭素原子数N_sの比はダイヤモンドの格子定数a=0.3567 nmを用いて$N_s/N_b=\frac{3}{2}(a/r)$と表現される．$N_b=\frac{4}{3}\pi(r/2)^3/8a^3$であることから，ナノダイヤモンド（$r$=11 nm）では，表面に存在する炭素数は$N_s$=16.3となり，表面吸着水素原子は，表面炭素原子数の約3倍となる．したがって，ナノダイヤモンド表面は，1水素化炭素に加え，2水素化炭素が多く存在することが明らかとなった.

このような表面炭素原子に結合した水素は，高温でアニーリングをすると離脱して行く．図11に，near edge X-ray absorption fine structure（NEXAFS）スペクトルのアニーリング温度依存性を示す．高温アニーリング過程で，スペクトルの大域構造は大きな変化を示さないことから，バルクなダイヤモンド構造はアニーリング過程で保存されていることが確認される．伝導バンドの底は，バルクでのcore exciton（289.3 eV）[19–21]の下~0.60 eVに存在し，バンドギャップ領域に，3つの特徴的なピークが観測された（図11の挿入図）．未アニーリング試料ND020では287.3 eVにC(1s)-σ*(C-H)共鳴[20]に帰属されるピークが観測され，ナノダイヤモンド表面が水素終端されていることを裏付ける．このピークはアニーリング温度上昇とともに，その強度が減少する傾向を示し，1000℃でアニールした試料ND1000ではピークは観測されない．このことは，表面炭素原子に結合した水素はアニーリング温度の上昇に伴い，次第に減少し，1000℃では水素原子は完全に離脱することを示唆している[20, 22]．バンドギャップ領域にはさらに2つのピークが観測された．一つは，285 eVに存在するピークであり，アニーリング温度を上げて行くと，次第にその強度が増加して行く．このピークはC(1s)-π*に帰属され[20–22]，この強度の増加は，水素の離脱に伴い，ナノダイヤモンド表面で，π電子系が形成されて行くことを示唆している．さらに，800，1000℃では，282.8 eVに弱いピークが観測され，その強度はアニーリング温度上昇に伴い増加する．文献21によれば，このピークはダングリングボンドの不対電子に帰属されている．しかしながら，後で述べる我々の実験からは，一度大気中に取り出した試料においても不対電子に帰属されるESRシグナルが観測され，また，Curie的な磁性が磁化率測定から観測されることから，大気中で酸素と直ぐに反応して消滅してしまうσ結合的なダングリングボンドの不対電子とは考えにくく，π電子起源の不対電子，すなわち，edge stateの不対電子と考える方が妥当と思われる.

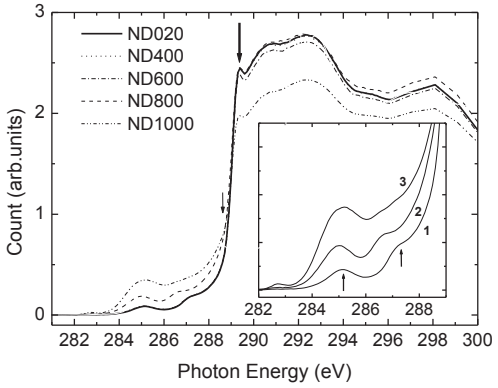


図11. NEXAFSスペクトルのアニーリング温度依存性．ND020，ND400，ND600，ND800，ND1000はそれぞれ，アニーリング前試料，400℃，600℃，800℃，1000℃でアニーリングされた試料を示す．伝導バンド底，バルクcore excitonの位置をそれぞれ細い矢印，太い矢印で示す．挿入図はバルクのバンドギャップ付近の詳細．ND020 (1)，ND800 (2)，ND1000 (3).

edge state不対電子スピンの磁性を，ESRシグナルと磁化率，磁化の挙動から調べてみよう．図12はESRシグナルのアニーリング温度依存性である．未アニーリング試料でも僅かな不対電子によるESRシグナルが観測され，g値は自由電子スピンの値（g_0=2.0023）とほぼ同じであり，バルクの内部に存在し，表面のアニーリング処理により生成する不対電子スピンとは異なる由来のものと思われる．アニーリング温度を上げると，600℃までは顕著な変化は観測されないが，800℃では，大きな線幅の増大とg値の上昇がみられ，表面からの水素離脱の結果生成されるπ電子系の不対電子であるedge stateスピンがこのような表面磁性に寄与していることが示唆される．また，線幅の増大はedge stateスピンが互いに磁気的相互作用をしていることを意味している．種々のアニーリング温度で処理された試料の磁化率χの温度依存性を図13に示す．全ての試料について，χTは線形な温度依存性を示し，Curie-Weiss的な局在スピンによる項と温度に依存しないvan Vleck項で記述できることを示している．Van Vleck項は，ダイヤモンドのバンドギャップ内に存在する多数の表面状態に起因するものと思われ[23, 24]，アニーリング温度を上げるとこの寄与が増加する．Curie-Weiss項は，その大きさがアニーリング温度上昇に伴い増加する．Curie-Weiss項に寄与する局在スピンの磁化を図14に示す．磁化の大きさ（スピン濃度）はアニーリング温度600℃以下，水素離脱が起こらない温度では，余り変化がなく，Curie-Weiss項がバルク内部に存在する不純物スピンによることを反映している．水素脱離が始まる800℃以上ではCurie-Weiss項は大きく増大し，水素離脱に伴い，ナノグラフェンのedge stateスピンが表面に形成されることが示唆される．

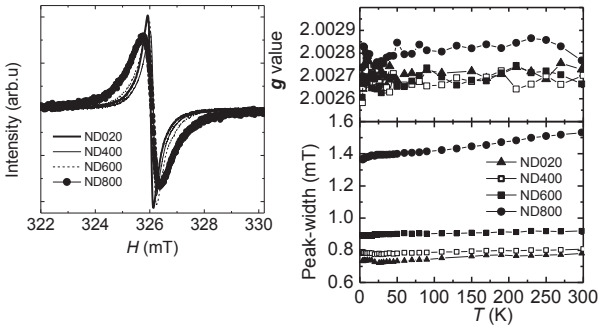


図12. ESRシグナルのアニーリング温度依存性．g値と線幅を右図に示す．

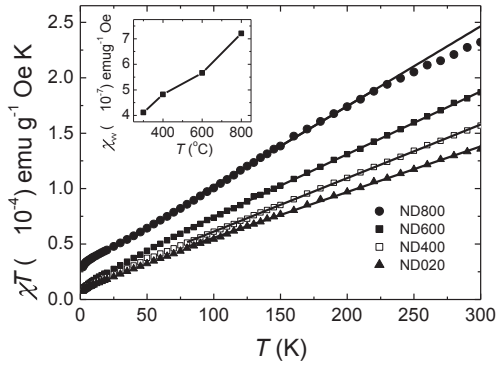


図13. 種々のアニール温度で処理した試料の磁化率の温度依存性．H=1 T. van Vleck常磁性項のアニール温度依存性を挿入図に示す．

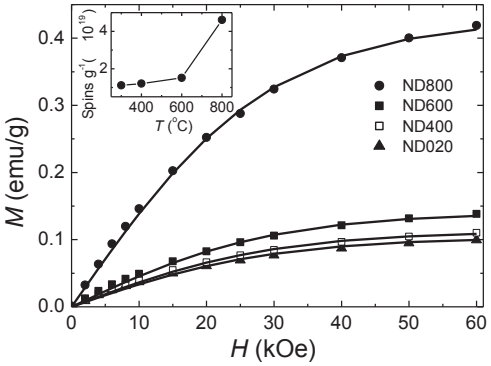


図14. 種々のアニーリング温度で処理した試料の磁化カーブ（2 K）のBrillouin関数（S=1/2）でのフィット．反磁性項はバルクダイヤモンドからの寄与として削除．挿入図はBrillouin関数フィットにより得られたスピン濃度のアニール温度依存性．

興味あることに，バルク内部の不純物スピンと異なり，図15, 16に示すように，このedge stateスピンの磁化が，低温で，異常に長い磁気緩和を示すことが見出された．このような磁化の長時間緩和は，一般に，超常磁性粒子やスピングラス等で見られる現象であり，ナノグラフェンのエッジ状態スピンが図10に示すような，ジグザグ端内での強い強磁性相互作用J_{zigzag}とジグザグ端間の弱い強磁性/反強磁性相互作用$J_{\mathrm{inter\text{-}zigzag}}$により形成される超常磁性的なクラスター[15, 16, 25, 26]であることを考えると，超常磁性のblocking温度近傍での長時間磁化緩和現象として理解することができる．一般に，このような磁化緩和（Neel緩和）時間T_1は熱活性化型であり，以下の式で記述できる[27, 28]．

$$1/T_1 = \tau_0 \exp(-KV/k_BT) \qquad (11)$$

ここで，Kは磁気異方性，Vは超常磁性粒子の体積である．しかしながら，我々の結果は，Neel緩和で期待される熱活性化型挙動と異なり，$1/T_1$が線形の温度依存性を示し，低温で線形からずれ，温度依存性が弱まる挙動を示すことが明らかとなった．このことは，磁化緩和の活性化エネルギーE=KVが必ずしもユニークな値をとるのでなく，分布を持つことによるものと思われる[29]．ナノダイヤモンド表面に形成されるナノグラフェンのサイズ（ここでは，面積SがVに相当する）は上限を~10 nmとして，広く分布している．このことは，活性化エネル

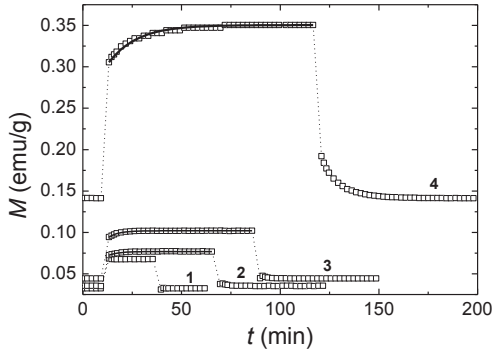


図15. 種々の温度でアニールした試料の，2 Kでの磁化の時間依存性．ND020 (1)，ND400 (2)，ND600 (3)，ND800 (4)．熱平衡状態（1 T）から，磁場を4 Tに変え，また，1 Tに戻したときの変化を示す．

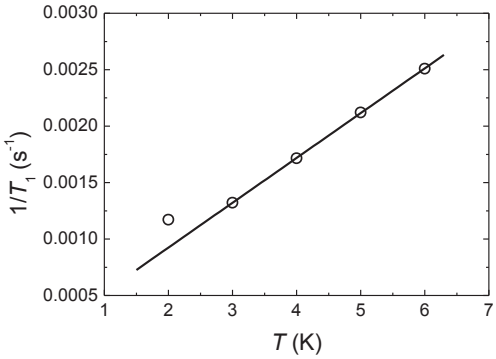


図16. 800℃でアニールした試料の磁気緩和時間の温度依存性．熱平衡状態（0.2 T）から4 Tへ磁場変化したときの緩和時間を示す．

ギー分布が，T_1の分布の重要な要因となる．また，磁気異方性Kの値も変化するものと思われる．炭素のスピン—軌道相互作用は~0.6 meVと小さく[30]，一般に磁気異方性は無視できる．しかしながら，ナノダイヤモンド粒子の表面上に形成されたナノグラフェンでは，ナノグラフェンとナノダイヤモンドの界面に静電場φの勾配が生じ，結果として，スピン—軌道相互作用$\xi(\propto -\langle\nabla\phi\rangle)$が増強され，磁気異方性が増大する．とりわけ，表面が水素化されたナノダイヤモンドでは，電気的陽性な水素とダイヤモンド表面との間に大きな電場勾配が生じていることが期待される．その結果，磁気異方性の大きさが増大するとともに，その大きさが大きな分布をもつものと思われる．

4．おわりに

ナノグラフェンの電子構造は端の幾何学構造に大きく依存し，アームチェア端では電子波の干渉により，電子状態が安定化する．一方，ジグザグ端ではスピン分極した非結合π電子状態（edge state）が発生し，電子的，磁気的，化学的活性点となる．しかしながら，このような端の幾何学依存性に加え，官能基による端炭素の修飾の仕方が，電子構造に大きく影響する．我々はアームチェア端においても，端炭素原子を非対称に水素で修飾するとedge stateが形成され，特異な電子構造をもつことが可能であることを明らかにした．また，ジグザグ端に存在するedge stateの局在スピンによるナノ磁性について，水素化表面を有するナノダイヤモンドの高温脱水素化することによって表面に形成されるナノグラフェンが特異な長時間磁化緩和現象を示すことを明らかにした．

謝　辞

本稿の研究成果は，以下の方々との共同研究により行われたものであります：M. Ziatdinov, H. Lim, S. Fujii, K. Kusakabe, M. Kiguchi, Y. Kim, V. L. J. Joly, K. Takai, N. Komatsu．共同研究者の方々に感謝致します．

引　用　文　献

1) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys*., **81** (2009) 109.
2) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn*., **65** (1996) 1920.
3) T. Enoki and T. Ando, *Physics and Chemistry of Graphene, Graphene to Nanographene*, Pan Stanford Publishing, 460p, 2013.
4) T. Enoki, *Phys. Scr.* **T146** (2012) 014008; *Proceedings of the Nobel Symposium on Graphene and Quantum Matter (2012)*.
5) S. Fujii and T. Enoki, *Acc. Chem. Res.*, **46** (2013) 2202.
6) T. Enoki and M. Kiguchi, *Phys. Scri*., **93** (2018) 053001; *Focused Review "21st Century Frontiers"*.
7) S. Fujii, M. Ziatdinov, M. Ohtsuka, K. Kusakabe, M. Kiguchi and T. Enoki, *Faraday Discus*., **173** (2014) 173.
8) S. Ryu and Y. Hatsugai, *Phys. Rev. Lett*., **89** (2002) 077002.
9) K. Sasaki and R. Saito, *Prog. Theor. Phys. Suppl*., **176** (2008) 253.
10) E. Lieb, *Phys. Rev. Lett*., **62** (1989) 1201.
11) M. Ziatdinov, H. Lim, S. Fujii, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Enoki and Y. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **19** (2017) 5145.
12) K. Shiozaki, M. Sato and K. Gomi, *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 155120.
13) C. Kang and L. Fu, *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 161105(R).
14) O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa and S. Bandow, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 16387.
15) T. Enoki and K. Takai, *Solid State Commun*., **149** (2009) 1144.
16) T. Enoki and M. Kiguchi, *Phys. Rev. Applied* **9** (2018) 037001; *Collections in Memory of Mildred S. Dresselhaus "Millie Dresselhaus: Her living scientific legacy"*.

17) J. Tuček, P. Błoński, A. K. Swain, J. Ugolotti, T. Enoki and R. Zbořil, *Chem. Soc. Rev.*, **47** (2018) 3899.
18) V. L. J. Joly, K. Takai, M. Kiguchi, T. Enoki and N. Komatsu, *to be submitted.*
19) J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hollinger, G. Hughes and J. L. Jordan, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 1960.
20) J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hollinger, J. L. Jordon, G. Hughes and F. R. McFeely, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 1346.
21) K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, P. Bergonzo and C. Mer, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 165421.
22) J. B. Cui, J. Ristein and L. Ley, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 5847.
23) S. Hudgens, M. Kastner and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **33** (1974) 1552.
24) J. Heremans, C. H. Olk and D. T. Morelli, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 15122.
25) Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki and M. Endo, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 1744.
26) V. L. J. Joly, K. Takahara, K. Takai, K. Sugihara, M. Koshino, H. Tanaka and T. Enoki, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 115408.
27) Y. D. Zhang, J. I. Budnick, and W. A. Hines, C. L. Chien and J. Q. Xiao, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2053.
28) Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, A. Millán, N. J. O. Silva and F. Palacio, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 202503.
29) B. Barbara and W. Wernsdorfer, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **2** (1997) 220.
30) K. Matsubara, T. Tsuzuku and K. Sugihara, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 11845.

アエロジェル中での固体ヘリウムの結晶成長と質量輸送

奥　田　雄　一*



*奥田雄一　客員フェロー

Crystal Growth of Solid ^{4}He in the Aerogel and Onset of Mass Flow through Solid

Yuichi OKUDA*

We have used a variable-volume experimental cell with optical access to visualize the crystallization of ^{4}He in silica aerogels with independent control of the pressure and temperature. The dynamical transition in the crystallization of ^{4}He in aerogel was found by this direct visualization. The crystal-superfluid interface in aerogel advances via creep at high temperatures and avalanches at low temperatures. The transition occurs around 0.6~0.7 K depending on the porosity of the aerogel. The crystallization rate measurement revealed that crystals grow via thermal activation in a high-temperature creep region and via macroscopic quantum tunneling in a low-temperature avalanche region. Crystals also began to grow in the aerogel on cooling at fixed pressure below an onset temperature. The onset of the crystallization implies the onset of the mass flow through the solid ^{4}He.

1．は　じ　め　に

固体ヘリウム4は，極低温において超流動ヘリウムに約25気圧の圧力をかけることにより生成される．1 K以下の温度では固液の融解圧曲線は温度軸にほとんど平行になっている．これは，液体状態が超流動であることおよび極低温のために固体としての自由度がほとんど無くなっているためで，固液のエントロピー差がゼロになっていることを意味する．すなわち潜熱がゼロである．そのため，結晶化（融解）が拡散的に進行するのではなく，力学的に進行する．さらに質量（原子）の供給（撤去）は超流動体によって担われることも大きい効果を与える．その結果，結晶成長を律速するもの（散逸プロセス）は，界面が超流動ヘリウム中の素励起（ロトンやフォノン）と衝突することによるものしか考えられない．これらの素励起は温度の低下とともに急激に減少するため，結晶成長係数は絶対零度に向けて発散的に増大する．たとえば0.1 Kにおいてさえ，古典的な結晶に比べて何桁も大きいものになっている．第1図にその結晶成長係数の温度依存性をスケッチした図を掲載している．これは，結晶面が原子レベルでラフになっている場合である[1)]．

さて，本論文では，このクリーンで驚く速さで結晶成長を示す極低温の固体ヘリウム4を，ランダムな空間的に制限された物質内にとじ込めた場合，どのような結晶成長を示すかという問題を取り上げる．

2019年2月18日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー
東京工業大学名誉教授，工学博士
専門分野：低温物理，量子液体・固体

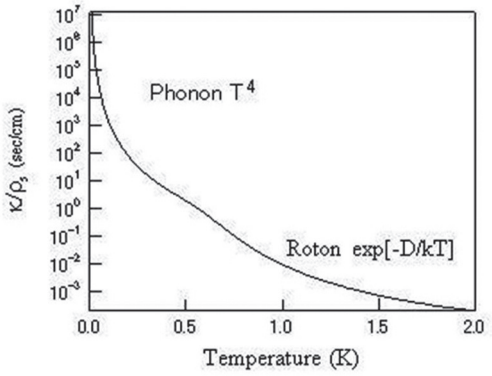


Fig. 1. 結晶成長係数κは，$V=\kappa\Delta\mu$として定義される．
図ではヘリウム4の密度で規格化している．高温域ではロトンの寄与が大きく，低温ではフォノンが支配的である．

ランダムな制限空間としてアエロジェルという物質を用いる．これは空孔率が95% ～ 99%とほとんどが空洞でほんのわずかの物質として糸状のSiO_2が絡み合っているものである．この奇妙な物質中での固体ヘリウム4の結晶成長について，興味深いダイナミカル転移が観測された．さらに結晶化の様子を観測することで，ある温度を境に固体ヘリウム中で原子が移動していることを示唆する実験結果が得られた．ここではこれらのことについて議論する．

2．アエロジェル

アエロジェルと呼ばれる物質はSiO_2の小さな塊が鎖（糸）状に縦横にからみあった，密度のとても小さい物質である．空孔率が95%から99%というほとんどが空

孔である物質である．密度を表すのに孔という漢字を使っているがこの物質には孔という概念はなく，糸のからまった綿のようなイメージである．第2図にコンピュータ・シミュレーション（DLCA）による模式図が与えられている[2]．このアエロジェルは軽くて透明な熱絶縁体として工業的にも生産されている．アエロジェルがヘリウムの研究に用いられたのは，超流動^{3}Heに対する不純物効果を調べるためであった[3]．

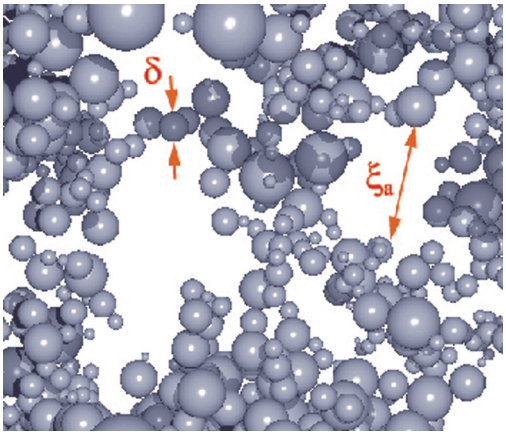


Fig. 2. コンピュータ・シミュレーションによるアエロジェルの模式図．大きい球がSi，小さい球がO（酸素）を表している．δはSiO_2鎖の径，ξ_aは局所的な空間の大きさの目安．

ここで注目したいアエロジェルの特質として2つ上げておく．一つはその透明性である．密度がとても小さいことでほとんど透き通っている．そのため内部で固体ヘリウム4が結晶化している様子が，外からの視覚的手法で観察することができるのである．

もう一つの特徴はそのフラクタル性である．図3はX線の小角度散乱の実験結果であり，約30 Åから1000 Åの範囲にわたって，このサンプルではフラクタル次元が1.8ぐらいの質量相関を持っていることを示している．[4] このようなフラクタル次元をもつ空間の実例は稀有である．このフラクタル性がどのように結晶化に関連しているかはまだ不明であるが，興味ある問題である．

3．実　験　装　置

実験は100 mK温度域までの極低温が必要なので，外部からの光学測定が可能な希釈冷凍機を用いた[5]．第4図に実験に用いた希釈冷凍機の概念図を示す．室温からの輻射熱を遮断し，測定に必要な可視光のみを透過させる工夫を凝らした窓が設けられている．

第5図にサンプルセルのスケッチ図を載せている．ヘリウム4を1 K以下で固化するためには25気圧以上の圧力を必要とする．その圧力を自由に可変するために図のような断面積の異なる2つのベローを準備して，その場で25気圧以上の圧力を25気圧以下の圧力のヘリウム液体（固化しない）で可変できる構造になっている．

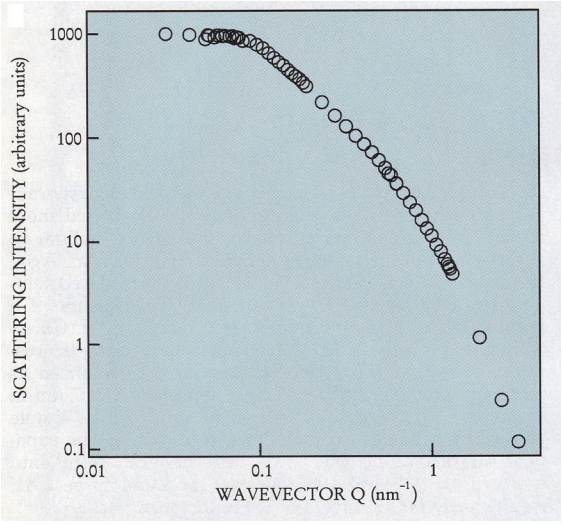


Fig. 3. アエロジェルによるX線小角度散乱の実験．波数に対してある一定の強度依存性が確認されている．このことから空間分布はいろいろなサイズに対して一様な分布があることを示唆されている[4]．

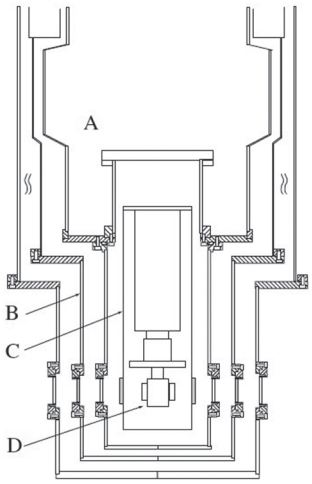


Fig. 4. 希釈冷凍機の断面図．
A：液体ヘリウム槽．B：液体窒素温度サーマルシールド．
C：真空チャンバー．D：サンプルセル．

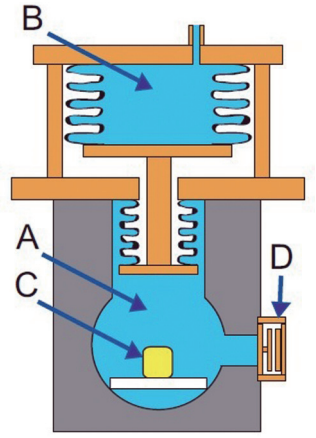


Fig. 5. 二重ベローによる体積可変サンプルセル．
A：試料となる液体ヘリウム4．B：試料を25気圧以上に加圧するための液体ヘリウム．C：アエロジェル．D：圧力計．

窓は180度方向に設置されており，一方から光源を入れ，セルを透過して他方の窓からCCDカメラで受光する．

アエロジェルはとてももろいので，ガラスのチューブの中に成長させる．実験で用いたガラスのチューブは矩形である．幅8 mm高さ10 mm内部の厚み1 mmで，一方の口（下方）はガラスプレートで封じられている．そのため，アエロジェル中の液体ヘリウムは上部の口からのみ外界のヘリウムと接している．厚みを1 mmとしているのは，できるだけ2次元に近づけて，深さ方向の曖昧さを小さくするためである．

4．結晶成長における相転移的変化（連続から雪崩へ）

4.1　実験手順

温度を1 K以下に設定しサンプルセルに液体ヘリウムを注入していき，圧力を融解圧の約25気圧まで上げる．さらに少し過加圧にすることにより，アエロジェルの周りのバルクのヘリウムが固化する．しかし，アエロジェル中の液体ヘリウムはまだ固化しない．ここからさらに圧力を2 ～ 2.5気圧上昇させたところで，アエロジェル中の液体ヘリウムの固化が始まる．温度を変化させてこの操作を繰り返し固化の様子を調べた．

4.2　結晶成長の相転移的変化

実験は約1 Kから0.3 Kくらいの温度範囲で行っている．96%アエロジェルでは約2.5気圧，98%アエロジェルでは約0.5気圧の過加圧により核生成が起こり，その核を種として結晶は成長する．0.7 K以上の高温域では，アエロジェル中の液体ヘリウムの結晶化は連続的に滑らかに進行する．第6図はその様子を画像で示している．色を濃くした部分が固体で残りは液体である．まずアエロジェル中のどこかで核生成（結晶の種）が発生し，それが加圧とともに滑らかに成長し，最終的にはアエロジェル全体の液体ヘリウムの固化が完了する．核生成は複数個所で起こることもある．下辺部で核生成する場合が多い．

温度を変化させてこの測定を繰り返したところ，ある温度を境にその様子が劇的に変化することが見出された．約0.7 K以下になると，滑らかな連続的成長から，間欠的な雪崩的結晶成長に突然変化する．雪崩的結晶成長では，いろいろなサイズの塊となって核生成したところから結晶塊が急激に発生し，すぐに終了する．しばらくしてまた別のサイズの結晶塊が発生し，すぐに終了する．これを繰り返すことでアエロジェル全体の液体が固化が完了する．第7図にその様子を示している[6]．核生成の起こるサイトは高温域の滑らかな成長の場合と同じ場所である．このような結晶成長の仕方がある温度を境に雪崩的結晶成長へ転移するような現象はこれまでに知られていない．

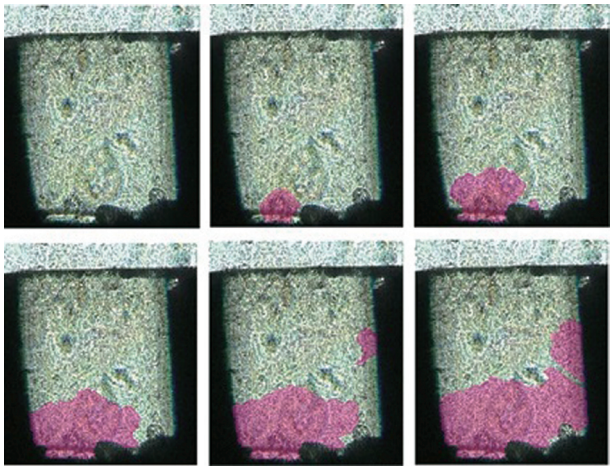


Fig. 6. スムースな結晶成長の様子．色を付けた部分が結晶．結晶成長は下から上へ進行する．用いたアエロジェルの空孔率は96%．

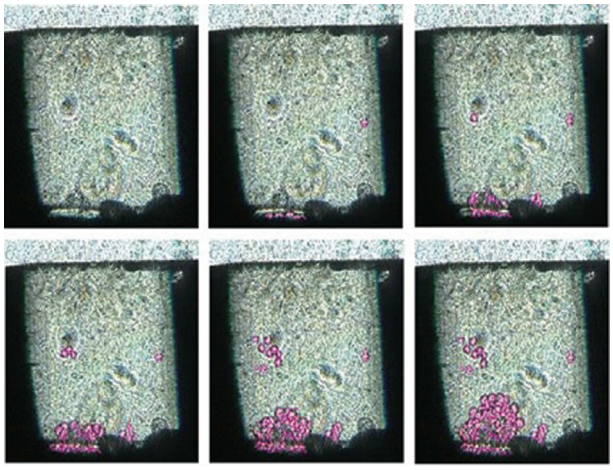


Fig. 7. 雪崩的結晶成長の様子，色を付けた部分が結晶．結晶成長は下から上へ進行する．用いたアエロジェルの空孔率は96%．

この変化はとてもロバストで転移する温度はアエロジェルごとに微妙に異なるが，この滑らかな連続結晶成長から雪崩的結晶成長への変化はどのアエロジェルにおいても必ず起こっている．

この相転移的な結晶成長の変化を起こす温度で，アエロジェル内での固化する圧力（融解圧）は，96%の場合，極大を示す．しかし98%のものでは特に異常は見られない．この点もバルクの融解圧の温度依存性とは顕著に違っている点である．

4.3　アエロジェル中の固体の結晶成長速度

固体が核生成してからアエロジェル全体に広がるまでの時間を測定することで，結晶成長速度を引き出すことができる．このようにして結晶成長速度を求めた結果が第8図にプロットされている．

バルクの場合は温度の低下とともに成長速度は急速に大きくなっていくが，アエロジェル中では温度の低下と

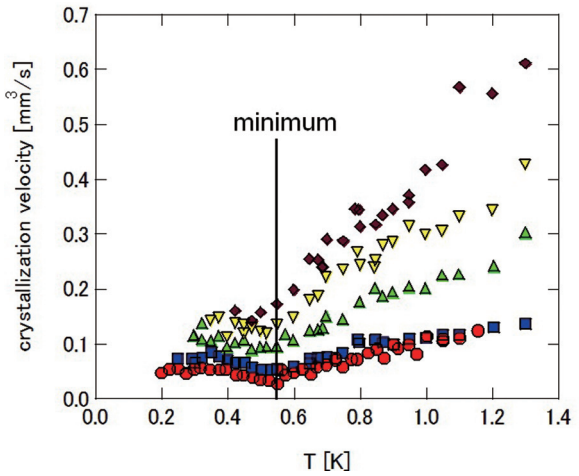


Fig. 8. 結晶成長速度の温度依存性.
図中のシンボルの違いは加圧速度の違いである．強く加圧するほど結晶成長速度は大きい．温度の低下とともに結晶成長速度は小さくなり，結晶化の転移が起こるところで最低となる．その後雪崩的成長域では温度の低下とともに少し速度は大きくなるが，低温極限では温度に依存しない一定値となっている．

ともに速度は逆に小さくなっている．さらに，結晶化の転移を境に温度変化が逆転し最後は温度変化をしなくなっていく．

速度をlogスケールにして温度の逆数でプロットすると，温度の低下とともに1/Tに比例して速度が落ちていることが分かる（第9図）．すなわち，熱活性型であることを示している．

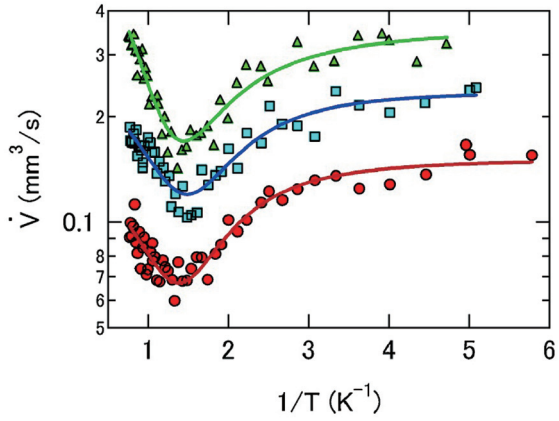


Fig. 9. 結晶成長速度を温度の逆数に対してプロットしている．アエロジェルの空孔率は96%．実線は（1）式によるフィット曲線である．

また，結晶化の転移後の低温側で少し成長速度をもどしたのち，低温極限で温度変化しない一定値に漸近している．低温の温度によらない成長速度は，量子トンネル効果によるものと考えている．低温側の転移点近傍の温度変化は，熱揺らぎによるトンネル効果の抑制であると推測される．超流動ヘリウムで，量子トンネル効果の熱的揺らぎによる抑制は，vortexやバブルの核生成，あるいは^{3}He/^{4}He混合液での過飽和からの緩和などで観測されている．それらの議論にしたがって（1）式で全温度域の速度をフィットすることにした[7]．

$$\dot{V}(t) = A\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + B\exp\left(-CT^n\right) \qquad (1)$$

ここで，第一項は熱活性型結晶成長を表している．第二項は低温域における熱揺らぎによる量子的トンネル効果の抑制を表している．フォノンによるトンネル効果の抑制ではn=3となっているが，ここではA，B，C，nをフィッティング・パラメータとしている．実線はフィッティング曲線で，実験結果をよく再現できている．フィッティングによるエネルギーバリアはE = 0.9 Kと得られている．また，n=2.4であった．

高温の滑らか成長の領域でArrhenius則に従っていることは，固液界面がミクロなアエロジェルによるピンニング・バリアを熱的活性によって乗り越えて行っていることを示している．一方，温度依存性のない低温領域では，系は量子トンネルによってピンニング・バリアをくぐり抜けていると考えられ，転移点近傍の温度依存性は温度効果による散逸であると推測している[8]．

4.4　固体ヘリウム4におけるストレス誘起の融解

アエロジェル中の圧力がどのように上昇するかを検討しよう．アエロジェルはガラスの容器（チューブ）に囲われているため，圧力をかけてもガラスチューブが全体として収縮することもなく，また上部開口部から固体が侵入してくることもない．そこで，どのようなメカニズムでアエロジェル中の液体ヘリウムの圧力が上昇するかが問題になる．下部近傍で核生成していることを考えると，液体状態（アエロジェルの体積が一定）で圧力が上昇しているのは間違いない．実はヘリウム4の固液界面では，古典的液体の固液界面とは異なることが起こっているのである．

今，液体・固体の熱平衡が成り立っているときに，固体にnon-hydrostaticなストレスがかかった場合を考えよう．固体側ではストレス（歪）に応じた弾性エネルギーが増大する．液体との熱平衡を実現するためには，両相のケミカルポテンシャルが等しくなるまで液体のケミカルポテンシャルが増大しなければならない．そこで，δhだけ固体が融解することで液体の圧力が上昇し熱平衡が実現する．このプロセスはヘリウムに限らない一般論であるが，古典的な固体では結晶成長（融解）が極めて遅いので，このような現象を観測することは不可能になっている．

今，ストレス誘起の融解による界面の減少量をδhとすると（固体の方が密度が大きいので重力下では固体が下部を占める）

$$\delta h = -\frac{\delta\sigma_{xx}^2(1-\sigma_P)}{2E\Delta\rho g} \qquad (2)$$

与えられることが知られている．ここでσ_{xx}はx方向のストレス，σ_Pはポアッソン比，Eはヤング率，$\Delta\rho$は固液の密度差，gは重力加速度である．バルクの固体ヘリウム4において実際この融解が観測されている[9]．ここで観測されたアエロジェル中の液体の圧力もこのメカニズムによって上昇したものと考えられる．

このように，アエロジェル中での固体ヘリウム4の結晶成長は，高温域で熱活性によりアエロジェル鎖のピンニング・ポテンシャルを乗り越えて起こっており，低温域で量子トンネルによるポテンシャル越えに移り変わっていくが，その途中で，滑らかな連続的な結晶成長から間歇的な雪崩型結晶成長へ転移を起こすことが分かった．しかしながら，何ゆえこの転移が起こるのか，それが熱活性型から量子トンネルへの移行と結びついているのかどうか，は現状では不明である．またこの現象がアエロジェルの異常に小さい密度あるいはフラクタルな性質と関連しているかどうかも，分からない．

5．固体中の質量輸送

これまでの結晶成長は温度を一定にして，圧力を加えることでアエロジェル中の結晶化を観測してきた．次に，温度変化による結晶化を調べることにした．T=0.7 Kにおいて圧力をあげて核生成をさせる．さらに圧力を少し増加させてその結晶化を観測する．結晶がアエロジェル全体に広がる前に圧力増加を停止する．すると結晶化も止まり，アエロジェルの中は固体と液体が共存している状態となる．圧力をこの値に固定して，ゆっくりと温度を下げて行き（10 mK/min）何が起こるが観察した．

0.7 Kから温度を下げてもすぐに結晶化がおこることはない．しかし，ある温度以下になると突然結晶化がおこり始めた．結晶化が起こり始める温度は，すでに雪崩的結晶成長がおこる低温領域に入っているので，この場合も結晶化は雪崩的に起きている．その結果を図10に表している．96%，98%のアエロジェルについて，緑の四角印は最初の核生成が起こった圧力，赤の十字印が冷却実験の初期状態，青の×印は再結晶化が起こった温度となっている．

この結晶化のオンセットをよりよく調べるために，圧力は一定に保ったまま温度上昇・降下を繰り返す実験を行った．第11図がその結果である[10]．図の中で×印の温度に達したところで結晶化が開始し，温度を十分低温（0.3 K）で固定しても結晶化はゆっくりと進行し続ける．次に温度を上昇させると，結晶化の速度は鈍化して

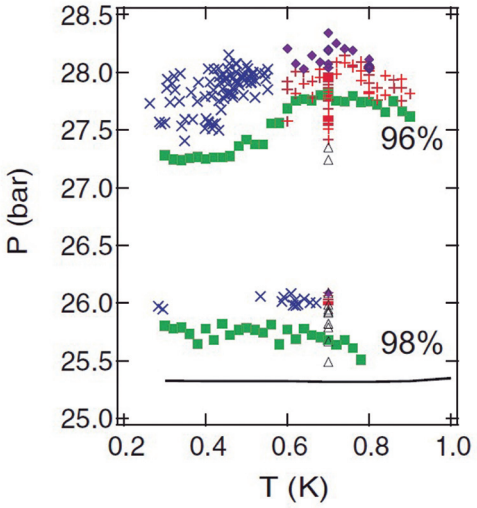


Fig. 10. 空孔率96%および98%アエロジェルでの結晶化の温度―圧力図．
緑色の塗りつぶし□印は，温度一定での核生成の臨界過加圧，青の×印は冷却過程で結晶化が開始した温度，赤の十字印は冷却を開始した点を示す．紫の菱形は，この圧力まで加圧すると圧力を止めても結晶化は止まらなくなった点である．黒の△は冷却しても結晶化がおこらなかった点．黒の実線はバルクの固体の融解圧．

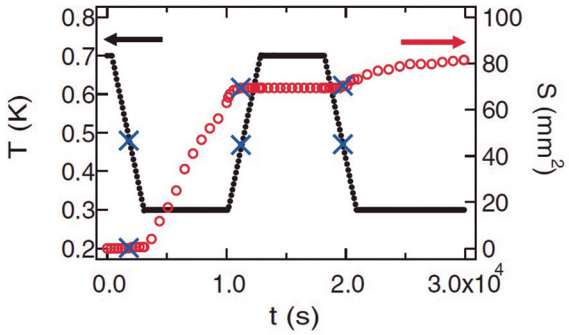


Fig. 11. 温度とアエロジェル中の固体の面積の時間発展．
温度は黒丸，赤の白抜きは結晶の面積．アエロジェルの空孔率は96%．×印は冷却時に結晶化が始まる，あるいは昇温時に結晶化が止まる温度を示す．

いき，結晶化が始まった温度に達したところで結晶化は止まることがわかった．それを何度も繰り返しても同じ現象が同じ温度で確認された．結晶化のオン・オフはある種の相転移的な振る舞いをすることがわかった．

ここで注目したいことは，アエロジェル全体はガラスチューブに収められており加圧過程で変形はほとんど見られないこと，さらにガラスチューブ内のアエロジェル自体も加圧での収縮は観測できていない．一方，固体と液体ヘリウム4の密度差は約10%あり，アエロジェル中の液体ヘリウムが固化するためには，その密度差を補てんするために原子（質量）が供給されなければならない．すなわち，結晶化のオン・オフは，質量供給のオン・オフに対応していることを意味している．アエロ

ジェルの周りはバルクの固体で囲まれており，この質量供給はこのバルクの固体を通して行われることになる．すなわち，固体ヘリウム中での質量移送がある温度を境に発現していることを示唆している．

他方，ここ10年以上にわたって，固体ヘリウム4の超固体性が大きな話題となり，多くの研究がなされてきた．契機はねじり振り子の実験で，容器のねじれ振動運動からデカップルする成分が固体中にこの温度域で発現することであった．この研究の流れの中で量子モンテカルロにより，固体ヘリウム4のエッジ転位線の中心まわりに超流動成分が出てくるという計算結果が出されている[11, 12]．第12図にそのスケッチが描写されている．その転移温度はおおむね0.5 Kあたりとなっている．

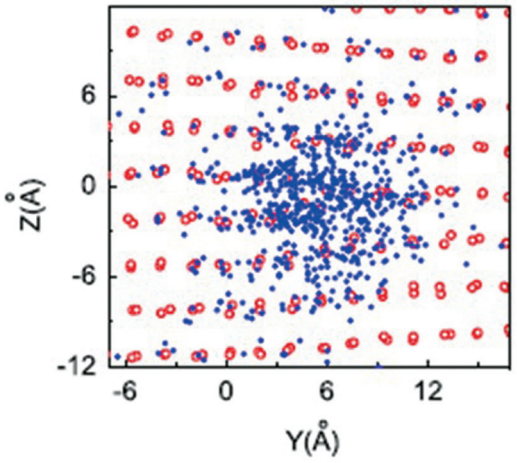


Fig. 12. 量子モンテカルロによるエッジ転位のコアに発生する超流動密度の分布．

超固体に関連した研究において，質量輸送の直接的な実験も行われている．Vycor glassなどの多孔質物質で固体を挟み込み，両側からVycor glass中で固化できない液体ヘリウムに圧力をかける実験では，固体を通しての質量輸送のオンセットが類似の温度域で観測されている[13–20]．

転位芯に超流動密度が存在して，そのオンセットによる質量輸送発現の立場に立ち，本実験結果についてその可能性を検討してみる．結晶化速度より質量移動速度を評価することが出来る．今，断面積Aの転位芯がN本存在すると仮定する．転位芯の超流動密度ρ_sが臨界速度v_cで流れるとする．すると，質量の時間変化は$\dot{m} = N\theta A\rho_s v_c$で与えられる．ここで$\theta$は超流動成分の割合である．$\dot{m}$~$2\times10^{-7}$ g/s，A~1 nm^2 v_c~10 cm/s $\theta=1$，とした場合，N~1×10^7が得られる．この値を固体ヘリウムの転位数密度に置き換えるとΛ~3×10^8 cm^{-2}となり，一般に知られている固体ヘリウムの転位数密度とは大きくは違っていない．しかしながら，転位の密度は結晶の質によって大きく何桁も変わるために，このことからすぐに結論を出せるには至っていない．

本研究のように系に液体が存在する場合，他グループでも質量輸送が確認されている．結晶粒界あるいは結晶と壁面との境界に液体相のチャンネルが多数縦横に走っており，その液体の超流動転移が質量輸送のオンセットを担っている可能性も残されている．現状では液体のチャンネルの超流動転移か転位の芯の超流動転移かについては，残念ながら決着がついていない．

謝　辞

本研究は，東工大において長きにわたり行われたものを基本としており，東工大の野村竜司氏，その他多くの大学院生との共同研究の延長であり，ここに謝辞を述べたと思います．

参 考 文 献

1) S. Balibar, H. Alles and A. Ya. Parshin, *Rev. Mod. Phys.*, **77** (2005) 317.
2) T. M. Haard, G. Gervais, R. Nomura and W. P. Halperin, *Physica B*, **284** (2000) 289.
3) W. P. Halperin, H. Choi, J. P. Davis and J. Pollanen, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 111002．アエロジェル
4) M. Chan, N. Mulders and J. Reppy, *Physics Today*, **49** (1996) 30.
5) Y. Okuda and R. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 111009.
6) R. Nomura, A. Osawa, T. Mimori, K. Ueno, H. Kato and Y. Okuda, *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 175703.
7) P. C. Hendry, N. S. Lawson, P. V. E. McClintock, C. D. H. Williams and R. M. Bowley, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **332** (1990) 387.
8) H. Matsuda, A. Ochi, R. Isozaki, R. Masumoto, R. Nomura and Y. Okuda, *Phys. Rev. E*, **87** (2013) 030401(R).
9) R. H. Torii and S. Balibar, *J. Low Temp. Phys.*, **89** (1992) 391.
10) H. Matsuda, A. Ochi, R. Isozaki, S. Minami, R. Nomura, J. Pollanen, W. P. Halperin and Y. Okuda, *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 024509.
11) L. Pollet, M. Boninsegni, A. B. Kuklov, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 135301.
12) S. G. Soeyler, A. B. Kuklov, L. Pollet, N. V. Prokof'ev and B.V. Svistunov, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 175301.
13) M. W. Ray and R. B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 235301.
14) M. W. Ray and R. B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 145301.
15) Ye. Vekhov and R. B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 045303.
16) Z. G. Cheng, J. Beamish, A. D. Fefferman, F. Souris, S. Balibar and V. Dauvois, *Phys. Rev. Lett.*, **114** (2015) 165301.

17) Z. G. Cheng and J. Beamish, *Phys. Rev. Lett*., **117** (2016) 025301.
18) J. Shin, D. Y. Kim, A. Haziot and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett*., **118** (2017) 235301.
19) H. Matsuda, A. Ochi, R. Isozaki, R. Nomura and Y. Okuda, *Fiz. Niz. Temp*., **39** (2013) 1006 [*Low Temp. Phys*. **39** (2013) 780].
20) J. Shin and M. H. W. Chan, *preprint*.

豊田理研特任フェロー

金属中の合金元素近傍の局所格子歪と合金物性

森　永　正　彦*



*森永正彦　特任フェロー

Local Lattice Strain around Alloying Elements in Metals and Its Influence on Alloy Properties

Masahiko MORINAGA*

It is well known that local strains are introduced into the crystal lattice around solute atom due to the size mismatch between solute and solvent atoms in any alloy. However, there are very few investigations of the local lattice strains in alloys. Such local lattice strains are calculated for the first time in various alloys (e.g., Mg alloys, Al alloys, Ti alloys, Fe alloys), by using the pseudopotential method. It is found that the magnitude of the strain energy stored in the local lattice around solute atom is nearly comparable to the thermal energy, k_BT, where k_B is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. Therefore, local lattice strains have a great influence on those alloy properties (e.g., mechanical strength, phase stability) which vary with temperature. For example, the martensitic transformation start temperature (Ms) changes with the local lattice strains in both binary Ti and Fe alloys. Also, the ferromagnetism of the bcc Fe martensitic phase appears to raise the Ms by lowering the local lattice strains in the course of the transformation. For comparison, local lattice strains around a vacancy are calculated in various pure metals. The local strain energy around a vacancy is much higher in bcc metals than in close-packed fcc and hcp metals. In particular, it is very high in both bcc Fe and bcc Ti, in which the martensitic transformation takes place.

1．は　じ　め　に

金属中に原子サイズの違う合金元素が入ると，合金元素近傍の母金属格子に局所歪が導入されることは昔からよく知られている．**Fig. 1**(a) に示すように，合金元素の大きさによって，その近くの母金属格子は局所的に膨張または収縮する．しかしながら，局所格子歪の大きさを系統的に調べた研究は，著者の最近の研究[1, 2]の外には，殆ど見当たらない．後述するように，この格子歪エネルギーは決して小さな値ではなく，熱エネルギー（k_BT）にほぼ匹敵する大きさである（k_B：ボルツマン定数，T：絶対温度）．従って，局所格子歪は，温度とともに変化する多くの合金の性質（例：強度，相安定性）に影響を及ぼす．例えば，チタン合金や鉄合金に現れるマルテンサイト変態は，金属材料学の中核をなす変態であるが，それは，Fig. 1(b) に示すように，シアーやシャッフリングのような原子変位によって起こる．この原子変位型の変態に，局所格子歪（合金元素近傍での母金属原子の変位）が影響を及ぼすことは十分考えられる．

しかしながら，この局所格子歪は，これまでの金属学の中では定量的な議論が殆どなされていない未開の問題である[3]．その意味でも，合金元素近傍の局所格子歪の大きさを求めて，合金の性質への影響を調べることはたいへん重要である．その重要性を喚起するために，本稿では，代表的な金属であるマグネシウム，アルミニウム，チタン，鉄の局所格子歪の問題を取り上げる．これまでの結果[1, 2]をレビューするとともに，最近の成果も入れて総合報告する．特に，局所格子歪と合金の機械的性質やマルテンサイト変態との関係について説明する．

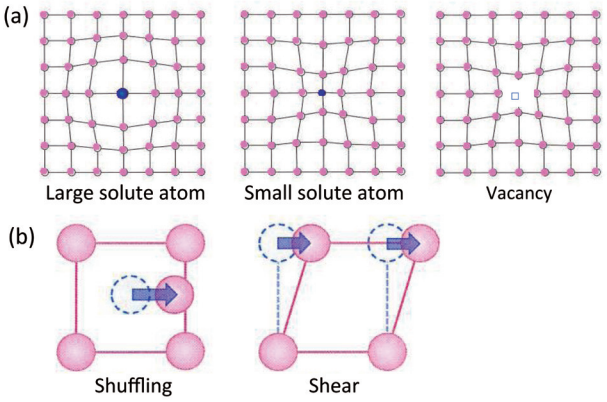


Fig. 1. **(a)** Local lattice strain introduced around solute atom (or vacancy) due to the size mismatch between solute (or vacancy) and solvent atoms and **(b)** atomic displacements in martensitic transformation (by courtesy of Prof. A. Kamegawa).

2019年2月21日　受理
*豊田理化学研究所特任フェロー
名古屋大学名誉教授，Ph.D.
専門分野：材料科学，量子材料設計，水素機能材料

また，強磁性bccマルテンサイト相の局所格子歪と磁性の関係を調べる．

金属中に現れる局所格子歪の特徴を広く理解し，かつ合金元素近傍の局所格子歪と比較するために，いろいろな金属中の原子空孔近傍の局所格子歪を最近計算している．まず，その結果について説明する．

2．金属中の原子空孔近傍の局所格子歪

2.1　計算方法

計算に用いたスーパーセルを，**Fig. 2**(a–c)に示す．これらスーパーセルは，金属の代表的な3種類の結晶構造である（a）hcp,（b）bcc,（c）fccの単位格子を，それぞれ，3×3×2個，3×3×3個，2×2×2個重ねて作られている．各図中のMサイトに原子空孔（vacancy）を置き，擬ポテンシャル法を用いて，原子空孔近傍の局所格子歪を求める．本計算では，平面波基底のcutoffエネルギーとして，380 eVを選んでいる．まず，純金属の格子定数を最適化する．その後，Mサイトに原子空孔を置き，格子定数を一定に保ったまま，周期境界条件のもとで，原子空孔の第一，または第二近接位置にある金属原子のみを格子緩和させ，各原子の局所格子歪量を決定する．格子歪は長範囲にわたって生じるかもしれないが，計算上の制約から格子歪を短範囲内に限定している．

2.2　局所歪エネルギー

各種の金属中の原子空孔近傍の局所歪エネルギーの計算結果を**Fig. 3**に示す．この歪エネルギーは，歪の導入前と導入後の全エネルギーの値の差から求める．図（a）に示すbcc金属の歪エネルギーの値は，最密充填構造の（b）fcc金属と（c）hcp金属に比べて，約一桁大きい．bcc金属の中でも，特にTiとFeが大きい．歪エネルギーが大きなこれら金属では，Fig. 1（b）に示した原子変位型のマルテンサイト変態が起こる．この外，bcc Ti合金やbcc Zr合金では，原子変位型のオメガ変態も起こる．

bcc Feにおいて，○印で示すスピン分極の計算では，●印で示すスピンを考慮していない計算に比べて，歪エネルギーが少し減少している．すなわち，bcc Feは強磁性状態では歪エネルギーが少し下がる．従って，高温のオーステナイト（fcc γ）相を焼き入れして，強磁性bccマルテンサイト（α'）相が生成するときには，歪エネルギーが下がり，局所格子歪量が減少する（第6節参照）．その結果，強磁性マルテンサイト（α'）相の生成を促し，その変態開始温度（*Ms*）を上げているかもしれない．

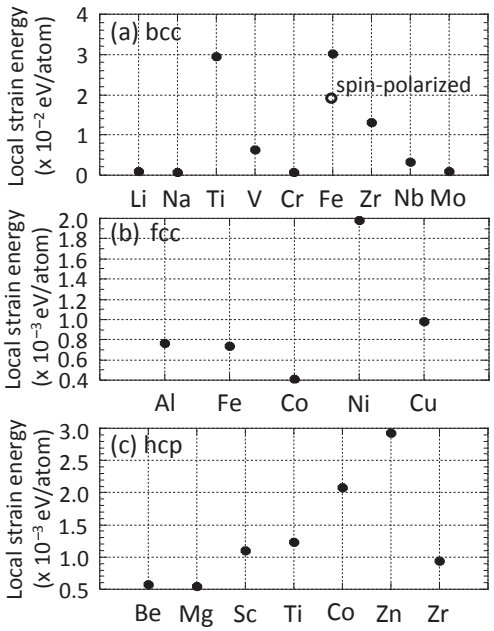


Fig. 3. Comparison in the local strain energy around a vacancy between **(a)** bcc, **(b)** fcc and **(c)** hcp metals.

2.3　bcc Tiの局所格子歪と格子定数の関係

bcc Tiを例にとり，その線膨張係数を考慮して，格子定数を変えたときの歪状態を**Fig. 4**に示す．温度上昇とともに格子定数が長くなると，局所歪エネルギー（図（a）参照）は単調に減少する．図（d）に，原子空孔の周りの原子の局所歪の様子を表している．□で示す中心の原子空孔の周りの8個の第一近接$Ti^{(1)}$原子は，<111>方向に変位し，原子空孔に近づく．軸方向の変位をΔa_3で表すと，変位量$\sqrt{3}\,\Delta a_3$は–0.0205 nmである．これを格子定数aで割った$\sqrt{3}\,\Delta a_3/a$（%）の値は–6.30%となる．一方，6個の第二近接$Ti^{(2)}$原子は，<100>方向に変位し，原子空孔から遠ざかっている．軸方向の変位をΔa_4で表すと，変位量Δa_4は+0.0332 nmであり，これを格子定数aで割った$\Delta a_4/a$（%）の値は+1.02%となる．この時，図（c）に示すように，$Ti^{(1)}$-$Ti^{(2)}$原子間距離は約0.28 nmであり，純Tiの第一原子間距離0.2821 nmに近い．このよ

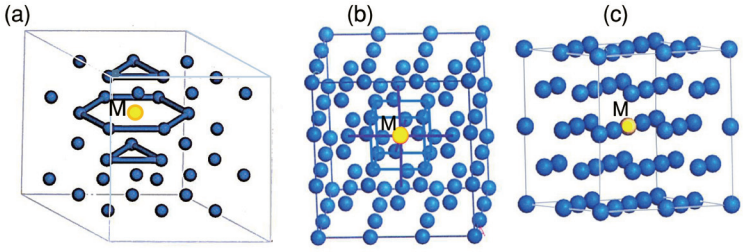


Fig. 2. Supercells used in the calculations for **(a)**hcp, **(b)** bcc and **(c)** fcc metals, where an alloying element, M, is substituted for a mother metal. In case of the vacancy calculation, a vacancy is located at the M site instead of an alloying element.

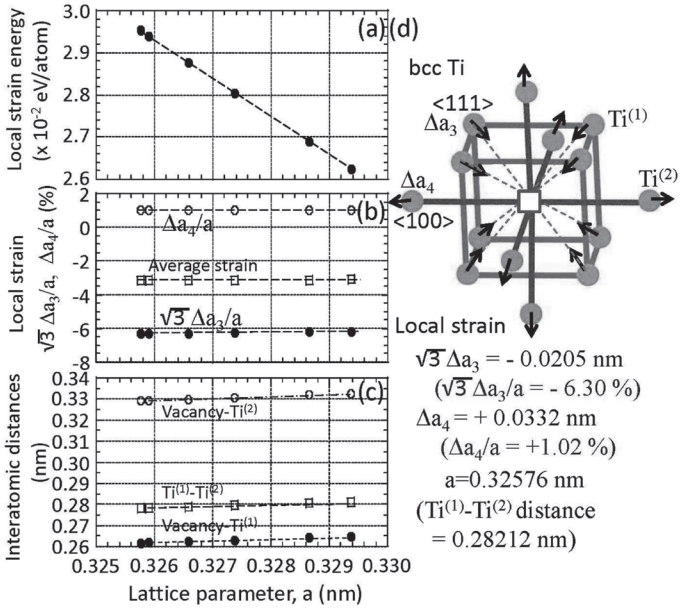


Fig. 4. Changes in **(a)** local strain energy, **(b)** local strain around a vacancy, **(c)** interatomic distances with lattice parameter, and **(d)** schematic drawing of local lattice strain around a vacancy in bcc Ti.

うに，原子空孔の周りのTi$^{(1)}$, Ti$^{(2)}$原子は，純TiのTi$^{(1)}$–Ti$^{(2)}$原子間距離をあまり変えないように変位している．

また，図(b)に示すように，格子定数を変えても，局所歪$\sqrt{3}\,\Delta a_3/a$，$\Delta a_3/a$（%）の値はほぼ一定である．図中の平均歪（Average strain）は，次式（1）で定義している．

$$\text{平均歪} = \left[(\sqrt{3}\,\Delta a_3/a) \times 8 + (\Delta a_4/a) \times 6\right]/14 \qquad (1)$$

この平均歪は，第一，第二近接原子の歪量にそれぞれの配位数を掛けて単純平均したものである．この平均歪の値も格子定数によってほとんど変化しない．参考までに，図(c)に，変位後の原子空孔–Ti$^{(1)}$距離，原子空孔–Ti$^{(2)}$距離およびTi$^{(1)}$–Ti$^{(2)}$原子間距離を示す．これら距離は格子定数とともにわずかに増加している．

2.4　fcc金属の局所格子歪

Fig. 5に，各種fcc金属の（a）局所歪量と（b）格子定数を示す．Fig. 5(c)のように，例えばfcc Niでは，□で示す原子空孔の周りの12個の第一近接Ni原子は<110>方向に変位し，原子空孔に近づいている．軸方向の変位をΔa_7で表すと，変位量$\sqrt{2}\,\Delta a_7$は–0.00344 nmであり，これを格子定数aで割った$\sqrt{2}\,\Delta a_7/a$（%）の値は–0.98%となる．他の金属の結果をFig. 5(a)にまとめている．これら金属の局所歪エネルギーは，Fig. 3(b)に示した通りであり，局所歪エネルギーが大きい金属（例：Ni）ほど，Fig. 5(a)に示す局所歪量は負で大きくなる．

2.5　hcp金属の局所格子歪

Fig. 6に，各種hcp金属の（a）局所歪量と（b）格子定数を示す．また，その局所歪エネルギーは，Fig. 3(c)に示した通りである．Fig. 6(c)に図示するように，hcp Mgでは，□で示す原子空孔が中心にある6角形上の6

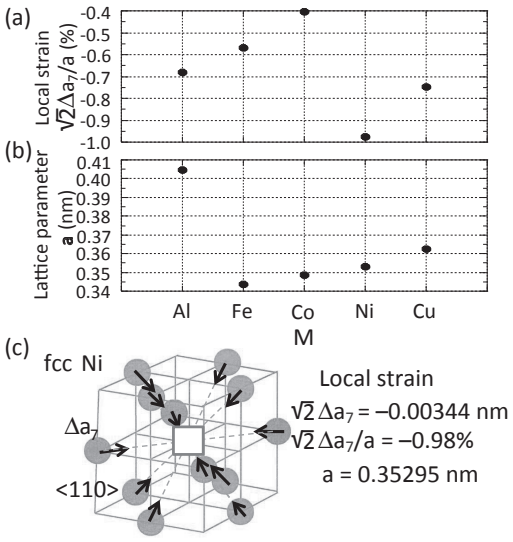


Fig. 5. **(a)** Local strain around a vacancy, **(b)** lattice parameter of pure fcc metals, M, and **(c)** schematic drawing of local lattice strain around a vacancy in fcc Ni.

個のMg原子は，hcp座標でa軸に沿って矢印の方向にΔa_1だけ変位するが，c軸に沿う変位Δc_1は対称性からゼロである．一方，6角形の上下にある2つの3角形上の3個のMg原子は，a軸に沿ってΔa_2変位し，c軸に沿って矢印の方向にΔc_2変位する．いずれの変位も中心の原子空孔に近づくので，歪量は負（収縮）である．ここで，格子定数で割った平均の歪量を，以下のように定義する．

$$\Delta a/a = (\Delta a_1/a + \Delta a_2/a)/2,\ \Delta c/c = 2(\Delta c_2/c) \qquad (2)$$

ただし，c軸に沿う歪の向きは，Fig. 6(c)に示すように，上下の3角形上の原子では逆である．従って，これ

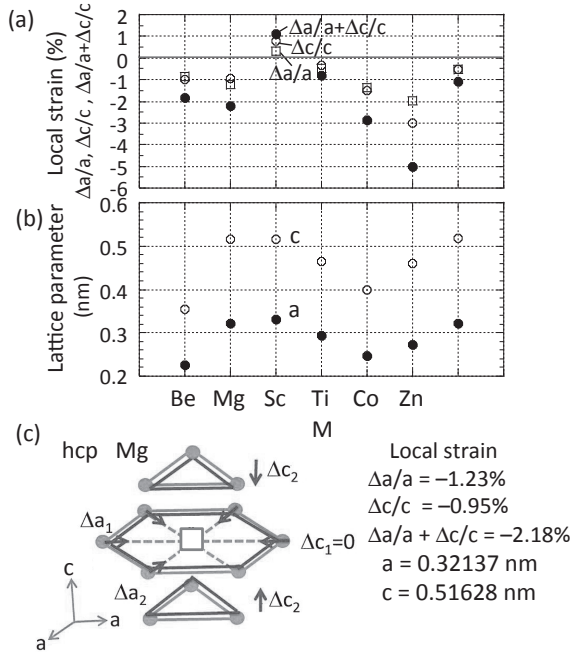


Fig. 6. **(a)** Local strain around a vacancy, **(b)** lattice parameter of pure hcp metals, M, and **(c)** schematic drawing of local lattice strain around a vacancy in hcp Mg.

は格子定数cの変化に2倍に作用するので，歪量を2倍にしている．hcp Mgでは，Δa/a=–1.23%，Δc/c=–0.95%，Δa/a+Δc/c=–2.18%となる（Fig. 6(c) 参照）．

他の金属の結果をFig. 6(a) にまとめている．周期表でTiの左横にあるScでは，Δa/a，Δc/cは共に正である．その和であるΔa/a+Δc/cは，小さいながら約+1%の正値である．すなわち，hcp Scにおいて原子空孔の周りの原子は，原子空孔から遠ざかる方向にわずかに変位している．Scが唯一の例外であり，他のすべての金属では，原子空孔の周りの歪量は負で，近傍の原子は原子空孔の方に近づく．Fig. 6(b) に示すように，Scの格子定数a, cがTiに比べ大きいことが関係していると思われるが，詳細は不明である．

以上のように，各種金属の原子空孔の周りの局所格子歪の知見が得られた．原子空孔は原子の拡散と関係があるので，これら知見は重要であるが，話を進めるために，次に合金元素近傍の局所格子歪について説明する．

3．マグネシウム

3.1 合金元素近傍の局所格子歪

マグネシウム中の合金元素近傍の局所格子歪の大きさを計算している[1]．すなわち，Fig. 2(a) に示したように，hcp Mg単位格子を3×3×2個重ねたスーパーセルの中の一つのMg原子を合金元素Mと置換する．そして，Fig. 6(c) に示したマグネシウム中の原子空孔の場合と同様に，合金元素Mの最近接サイトにある12個のMg原子の局所格子歪の大きさを，擬ポテンシャル法を用いて決定する．

Fig. 7 に示すように，局所格子歪の大きさを，hcp格子のa軸，c軸に沿って，それぞれΔa/a，Δc/c (%) で表している．ただし，a, cは，純Mgの格子定数である (Fig. 6(c) 参照)．Δa/a，Δc/cは合金元素Mとともに大きく変化する．Δa/a，Δc/cの値は，例えばCaでは共に正であり，Ca近傍の局所格子は膨張する．一方，Feでは共に負であり，Fe近傍の局所格子は収縮する．また，希土類金属近傍の局所格子は少し膨張する．

多くの遷移金属元素M（例：Fe）の近傍の局所格子歪Δa/a+Δc/cの値は，水平線で示した原子空孔近傍の値（–2.18%）に比べて，負で大きい．すなわち，原子空孔がある時に比べて，合金元素M（例：Fe）の周りのMg原子は一層，合金元素M側に近づいている．このことは，M-Mg（例：Fe-Mg）原子間の化学結合が強いことを示唆している．

3.2 原子化エネルギーによる局所格子歪の解析

局所格子歪の成り立ちは，原子化エネルギー[4, 5]を使って理解できる．すなわち，エネルギー密度解析法[6, 7]を

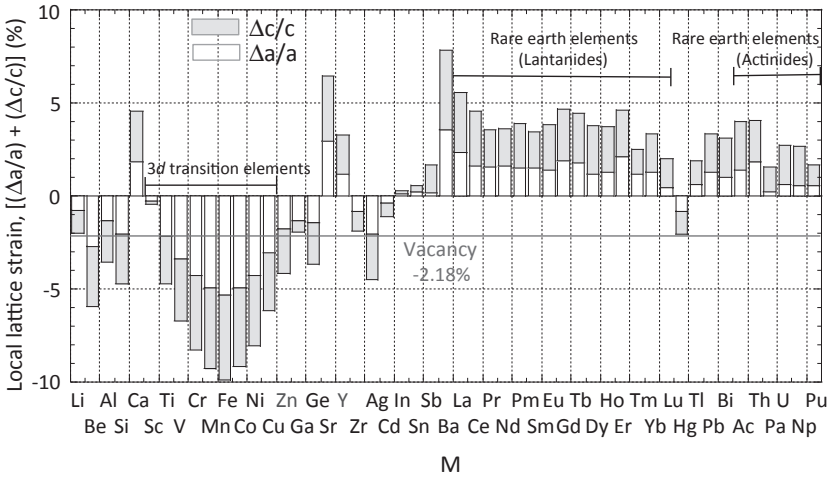


Fig. 7. Local lattice strain, (Δa/a)+(Δc/c), around a variety of alloying elements, M, in hcp Mg.

用いて，スーパーセルの全エネルギーを構成原子のM，Mgへ分配し，それぞれの原子化エネルギー ΔE_M，ΔE_{Mg} を決定する．それらは，次式で定義される．

$$\Delta E_M = E_M^{atom} - E_M^{MMg},\ \Delta E_{Mg} = E_{Mg}^{atom} - E_{Mg}^{MMg} \qquad (3)$$

ここで，ΔE_M，ΔE_{Mg} は，マグネシウム（MMg）の中のMおよびMgの原子化エネルギーである．式の中の E_M^{atom}，E_M^{MMg} は，それぞれ孤立中性M原子，マグネシウム（MMg）中のM原子のエネルギーである．E_{Mg}^{atom}，E_{Mg}^{MMg} も同様な意味で，Mg原子のエネルギーに対応している．

Fig. 8 に示すように，局所格子歪量Δa/a，Δc/cは，合金元素Mの原子化エネルギー ΔE_M と関係がある．原子化エネルギーの値は，その原子の原子核とその周囲にある電子との間に働くクーロン引力エネルギーの大小によって変わる．従って，原子化エネルギーの値から原子の周りの電子密度分布の情報を得ることができる．例えば，ΔE_M の正負はM近傍の電子密度の増減を表し，正のときは孤立原子に比べて電子密度が増え，負のときは減る．例えば，Fig. 8に示すように，サイズが小さなFe原子では ΔE_M は正であるので，周りのMg原子からFe原子へ電子が移行して，Fe原子近傍の電子密度が増える．逆に，サイズの大きなCa原子では ΔE_M は負であるので，Ca原子から周りのMg原子へ電子が移行して，Ca原子近傍の電子密度が減る．このように，マグネシウムの中ではM-Mg原子間で電荷が移行して，原子のサイズを巧みに調整している．

また，ΔE_{Mg} の解析によれば，合金元素Mによる電荷移行の方向の違いにも係わらず，Mに近接するMg原子の電子密度は，離れた位置にあるMg原子のそれに比べて常に高い[1]．すなわち，ほぼ自由電子的なマグネシウムの中では，不純物M近傍で電子遮蔽が起こりMの効果を弱めている．このように，原子化エネルギー[4, 5]を使って，局所歪の成り立ちを電子レベルから理解できる．

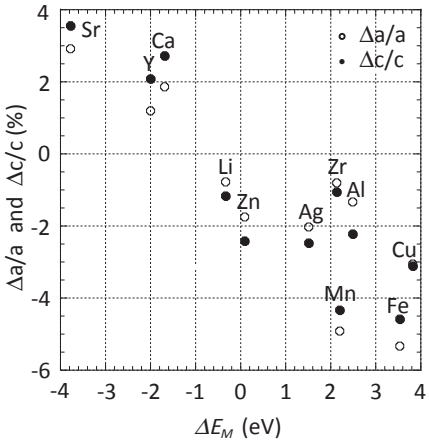


Fig. 8. Correlation of atomization energy of M, ΔE_M, with local lattice strains, Δa/a and Δc/c in hcp Mg.

3.3　歪エネルギー

Fig. 7に示したように，合金元素Mによって局所格子歪量は大きく変化する．それに伴い，歪エネルギーの大きさもMとともに大きく変わる．先に述べたように，歪エネルギーは，歪の導入前と導入後の全エネルギーの計算値の差から求められる．**Fig. 9** に示すように，歪エネルギーの値は，Fig. 7に示した正または負の局所格子歪が大きな合金元素で大きく，例えば，最も大きなM=Feの歪エネルギーは，約0.015 eV/atomである．熱エネルギー k_BT は，$k_BT = 8.62\times10^{-5}\,T$（eV/atom）と表されるので，この値を温度換算すれば約175 Kとなる．合金元素の添加量が増えると，歪エネルギーはさらに増加する．この歪エネルギーは決して小さな値ではなく，温度とともに変わる多くの合金物性（例：機械的性質）を左右する大きさである．例えば，固溶体合金の強度は温度上昇とともに低下する．その主な理由は，転位の運動を妨げる局所格子歪の大きさが温度とともに減少するからである．

合金元素は，その局所格子歪の場を通して，転位，空孔あるいは他の合金元素の歪場と相互作用する．転位と

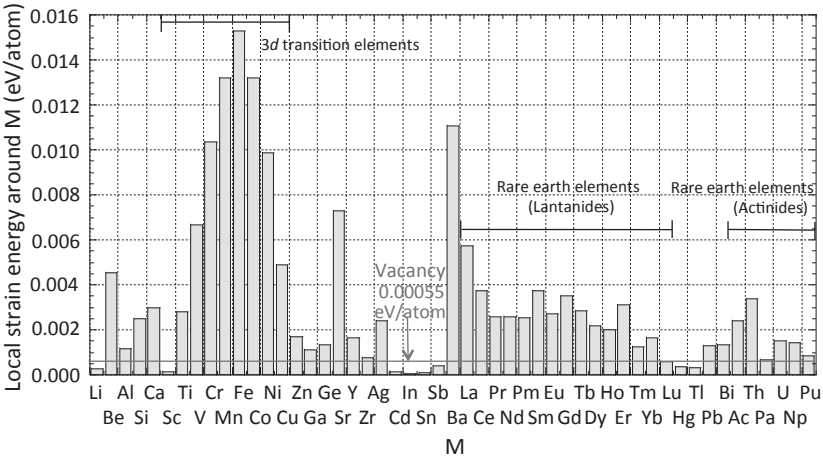


Fig. 9. Strain energy stored in the lattice around an alloying element, M, in hcp Mg.

の相互作用は，コットレル効果[8, 9]として知られ，固溶強化の原因となる．空孔との相互作用は，原子の拡散速度を変える．また，他の合金元素との相互作用は，短範囲規則やクラスター領域の形成を助長する．例えば，マグネシウム合金（$Mg_{97}Zn_1Y_2$）には，$L1_2$-Zn_6Y_8規則クラスターが現れる[10]．しかし，Zn-Y 2元合金には$L1_2$規則相は生成しない．それにもかかわらず，Mg合金中では負の格子歪をもつZn原子と正の格子歪をもつY原子（Fig. 7参照）が相互作用して，$L1_2$-Zn_6Y_8規則クラスターができるのである．このクラスターからなる長周期規則構造は，ミルフィーユ構造と呼ばれ，通常の転位に替わり，キンクによる強化機構が働いていると言われている．

4．アルミニウム

4.1　合金元素近傍の局所格子歪

Fig. 2（c）のfcc金属のスーパーセルを用いて，Al中の合金元素M近傍の局所格子歪を計算している[3]．このスーパーセルは，fcc単位格子を軸方向に2×2×2個重ねたものであり，その中の一つのAl原子を合金元素Mで置換し，Mの最近接位置にある12個のAl原子の位置を最適化している．その計算結果を**Fig. 10**に示す．（a）はM=Cu,（b）はM=Mgの結果である．M=Cuの場合，最近接Al原子は，<110>方向に変位しCu原子に近づいている．a軸方向の変位をΔa_7と表すと，<110>方向の変位量は$\sqrt{2}\,\Delta a_7$となり，格子定数aで割った$\sqrt{2}\,\Delta a_7/a$の値は–0.59%である．一方，M=Mgの場合，最近接Al原子は，<110>方向に変位しMg原子から遠ざかる．$\sqrt{2}\,\Delta a_7/a$の値は+0.98%である．図（c）に他の合金元素の結果をまとめている．比較のために，原子空孔の近傍の変位量（–0.68%）を図中に示す．Mが遷移金属（例：Fe）のとき，Fig. 7に示したMg金属のときと同様に，局所歪は負で大きい．しかし，Al合金の主要合金元素Mは，Li, Mg, Si, Cu, Znなどであり，それらの$\sqrt{2}\,\Delta a_7/a$の大きさは小さく，±1%以内に収まっている．

4.2　歪エネルギーと機械的性質

Fig. 11に歪エネルギーの計算結果を示す．歪エネルギーの値も上記の主要合金元素では小さく，0.002 eV/atom以下である．この歪エネルギーの値は，Al中に孤立した一つの合金元素Mに対する計算値であり，実際のAl合金では，合金元素を多く添加している．例えば，高強度の実用合金7475の組成は，Al-5.7%Zn-2.3%Mg-1.5%Cu-0.22%Cr（mass%）である[11]．Crのように歪エネルギーが比較的大きな元素も少量添加されている．

ところで，高強度アルミニウム合金は，微細な析出物によって強化されている．すなわち，高温の単相領域から焼き入れ後，ある温度で時効熱処理を行い，微細な析出物（例：η', η（$MgZn_2$））をマトリックス中に析出させる．この時効熱処理によって，微細な析出物の近傍に大きな格子歪が導入され，転位の運動が妨げられるため高強度が得られる[11]．時効熱処理によって，溶質原子の再配列が起こるが，同時に格子歪分布の変化も起こる．

そこで，格子歪によって，どの程度Mg合金が強化されるかを見積もってみよう．**Fig. 12**はそのために作成した図である．（a）は7475合金[11]の結果であり，この合金を時効処理して微細な析出物を形成させた後，横軸に示す各温度T（K）で10,000時間（約1.14年）保ち，その温度T（K）で平衡状態にあるミクロ組織を得る．その

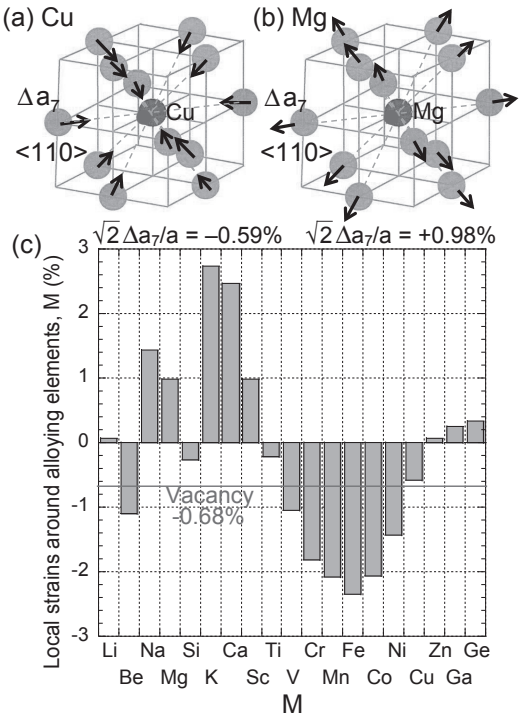


Fig. 10. Local lattice strains around alloying elements, M; **(a)** M=Cu, **(b)** M=Mg and **(c)** other M in fcc Al.

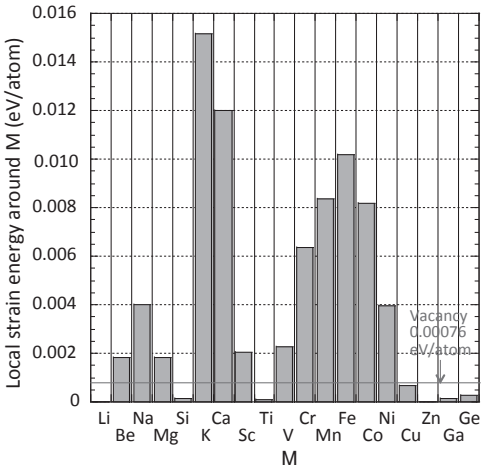


Fig. 11. Strain energy stored in the local lattice around an alloying element, M, in fcc Al.

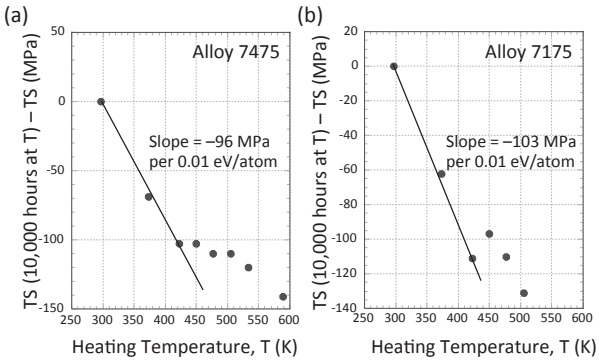


Fig. 12. Decrease in the tensile strength (TS) of **(a)** alloy 7475 and **(b)** alloy 7175 by heating in 10,000 hours at each temperature, T.

後，合金を室温まで冷却して，その引張強度（TS（10,000 hours, T））を室温で測定する．図の縦軸は，この引張強度TS（10,000 hours, T）と時効処理直後に室温で測定した引張強度（TS＝552 MPa）との差（TS（10,000 hours, T)–TS）を表している．合金を温度T（K）に10,000時間保つと，析出物は一部マトリックス中に溶解する．析出物の量は温度T（K）の上昇とともに減少し，併せて，微細析出物の粗大化も進行する．その結果，局所格子歪が減少するので，引張強度TS（10,000 hours, T）は低下する．

そのため，温度T（K）の上昇とともに縦軸の合金強度の差（TS（10,000 hours, T)–TS）は，負で大きくなり，その値は直線的に減少する．温度が425 Kを超える温度になると，析出物が減少し，格子歪量も減少するので，引張り強度は直線からずれる．図中に示すように，温度が425K以下の直線の傾きは，7475合金では，0.01 eV/atom当り–96 MPaである．ただし，この計算では，図の横軸の温度を熱エネルギーに換算してeV/atom単位で表している．また，図（b）に示すように，この値は7175合金（TS＝552 MPa）では，0.01 eV/atom当り–103 MPaである．このように，この2合金では，直線の傾きは，0.01 eV/atom当り約–100 MPaである．この変化を微細析出物の周りの歪エネルギーの減少によると仮定すると，逆に，0.01 eV/atomの歪エネルギーの増加によって，合金強度は約100 MPa上昇すると言える．他の各種の時効硬化性Al合金の強度を調べると，歪エネルギー0.01 eV/atom当り，約125 MPaの強度上昇が認められる[3]．この値は上記の約100 MPaに近い．

現在，最も強い7000シリーズのAl合金の引張強度は，約700 MPaであるので，この合金の歪エネルギーは，上記の結果を使えば，おおよそ約0.06 eV/atomと推定される[3]．この値を温度換算すると約696 Kになる．従って，温度が約696 Kを超えると，歪エネルギーは殆どゼロになるので，Al合金の引張強度は大変弱くなると予想される．実際，Al合金の強度を696 K以上で測定されたデータは殆ど無い．唯一，2124合金の報告[12]があり，その698 Kでの引張強度は30 MPaとたいへん小さく，この予想とほぼ合致している．このように，格子歪はAl合金の機械的性質と密接に関係している．

最近，ハイエントロピー合金が注目されているが，その機械的性質も局所歪（格子点からの原子変位）によって大きく変わることが知られている[12]．

5．チ　タ　ン

チタン合金では，マルテンサイト変態を利用してその物性（例：形状記憶，超弾性）を制御しているので，マルテンサイト変態と局所格子歪の関係を調べることは，物性制御の観点からも重要である．

5.1　hcp Ti中の合金元素近傍の局所格子歪

チタンは約1155 Kで同素変態し，低温ではhcp Ti（α-Ti），高温ではbcc Ti（β-Ti）が安定に存在する．そこで，Fig. 2（a）に示すスーパーセルを用いて，hcp Ti中の局所格子歪を計算している．**Fig. 13**は，局所格子歪の計算結果である[2]．先に述べたhcp Mgと同様に，局所格子歪の大きさを，hcp格子のa軸，c軸に沿って，それぞれΔa/a, Δc/c（%）で表す．ただし，a, cは純Tiの格子定数である．Δa/a, Δc/cは合金元素Mとともに大きく変化する．例えば，Δa/a, Δc/cの値は，Feでは共に負で大きく，Zrでは共に正で大きい．従って，局所格子はFe近傍では収縮し，Zr近傍では膨張している．

5.2　局所格子歪と合金元素の固溶限

合金元素と母金属原子の原子サイズ差が十数%以下なら，合金元素は母金属中に固溶しやすい．これはサイズ効果として，古くから知られている経験則である．その一つの理由として，局所格子歪による最近接M-Ti原子間距離の変化が関係していることを示そう．

Fig. 14の中の挿入図に示すように，d_1を中心のMと六角形上のTiとのM-Ti原子間距離，d_2をMと上下の三角形上のTiとのM-Ti原子間距離とする．図中には，d_1は黒丸●で，d_2は白丸○で表している．純Tiでは，$d_1 > d_2$であるが，合金元素Mを入れると格子歪が導入されるので，d_1, d_2の値も変化する．格子歪が正の合金元素Mの中で，hcp Ti固溶体中に2 mol%以上固溶する元素Mは，Sc, Zr, Nb, Ag, Sn, Hf, Ta, Auである．図中のこれら合金元素の元素記号の下に，アンダーラインを引いて他元素と区別している．これら元素の最近接M-Ti原子間距離であるd_2距離（白丸○）の位置は，すべて純Tiのd_1距離とd_2距離の間にあり，かつ図中の点線より下にある．点線のM-Ti原子間距離は，純Tiのd_2距離に比べて約2%長い．このように，これら元素Mを入れると最近接M-Ti原子間距離は少し伸びるが，伸び量がある範囲に収まっていれば，元の純Tiの化学結合の大きさをある程度保持できるので固溶すると理解できる．このように，局所格子歪は固溶問題にも関係している[2]．

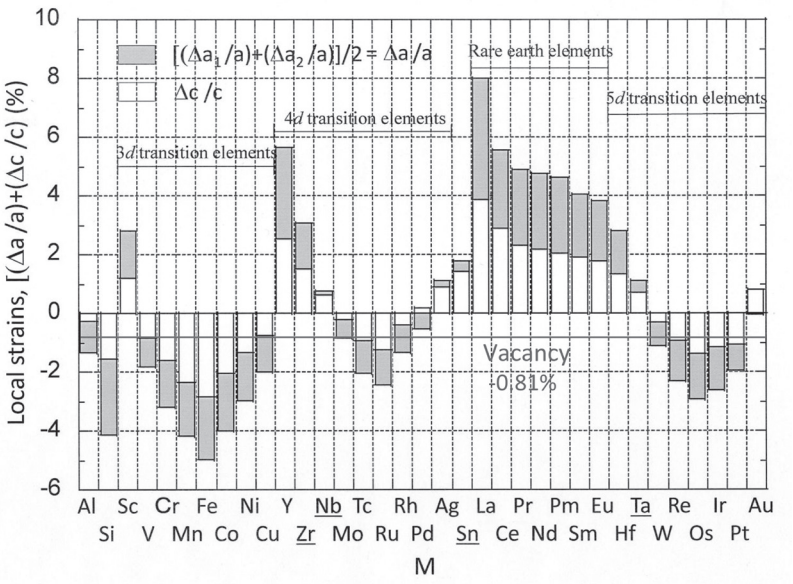


Fig. 13. Local lattice strains, (Δa/a+Δc/c), around alloying elements, M, in hcp Ti.

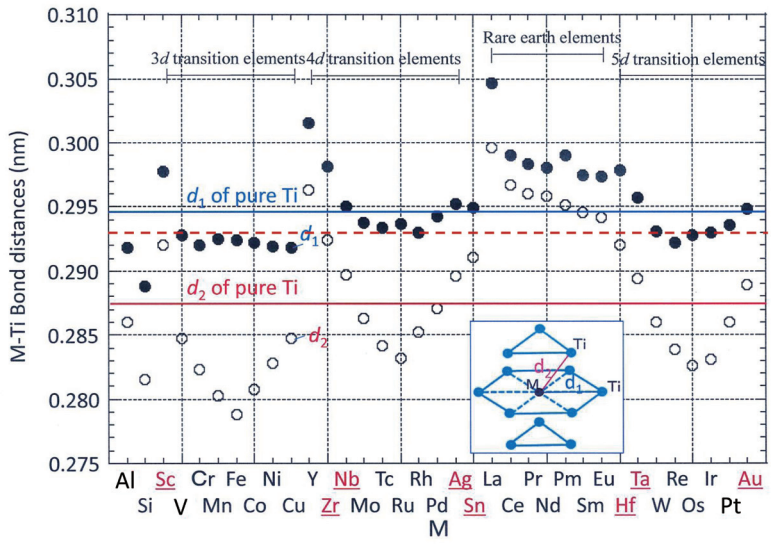


Fig. 14. Change in the M-Ti bond distances, d_1 and d_2, with alloying elements, M, in hcp Ti.

5.3 bcc Ti中の合金元素近傍の局所格子歪

次に，Fig. 2(b) に示したスーパーセルを用いて，bcc Ti中のM近傍の局所格子歪を計算している[2]．このスーパーセルは，bcc単位格子を軸方向に3×3×3個重ねたもので，その中の一つのTi原子を合金元素Mで置換している．**Fig. 15**に，その計算結果を示す．図(a)はM=Feの結果である．Feの第一近接位置にある8個のTi[(1)]原子は，<111>方向に変位し，Feに近づいている．bcc格子のa軸方向のTi原子の歪量をΔa_3とすると，その歪の大きさは，$\sqrt{3}\,\Delta a_3$で表される．それを格子定数aで割った$\sqrt{3}\,\Delta a_3/a$の値は，–6.56%である．また，第二近接位置にある6個のTi[(2)]原子は，<100>方向に変位し，Feから遠ざかっている．a軸方向の歪量をΔa_4とすると，それを格子定数aで割った$\Delta a_4/a$の値は+2.86%である．一方，図(b)のM=Zrの場合は，第一および第二近接位置のTi原子の歪の方向はFeとは全く逆であり，その$\sqrt{3}\,\Delta a_3/a$の値は+2.93%，$\Delta a_4/a$の値は–0.18%である．図(c)に，他の合金元素Mの結果をまとめている．また，参考までに原子空孔の値を図中に示している．原子空孔の近傍の局所格子歪量は，Feのそれとほぼ同じ大きさである．

代表的な合金元素の歪エネルギーの計算結果を，**Fig. 16**に示す．(a)はbcc Ti，(b)はhcp Tiの結果である．歪エネルギーは，bcc Tiの方がhcp Tiに比べて大きい．例えば，Feの歪エネルギーは，bcc Ti中では約0.019 eV/atom，hcp Ti中では約0.005 eV/atomである．bcc Tiの値を温度換算すれば，約220 Kになる．

先に述べたように，温度によって変わる合金の性質（例：相安定性）に局格子歪は影響を及ぼす．その一例として，マルテンサイト変態を次に取り上げる．

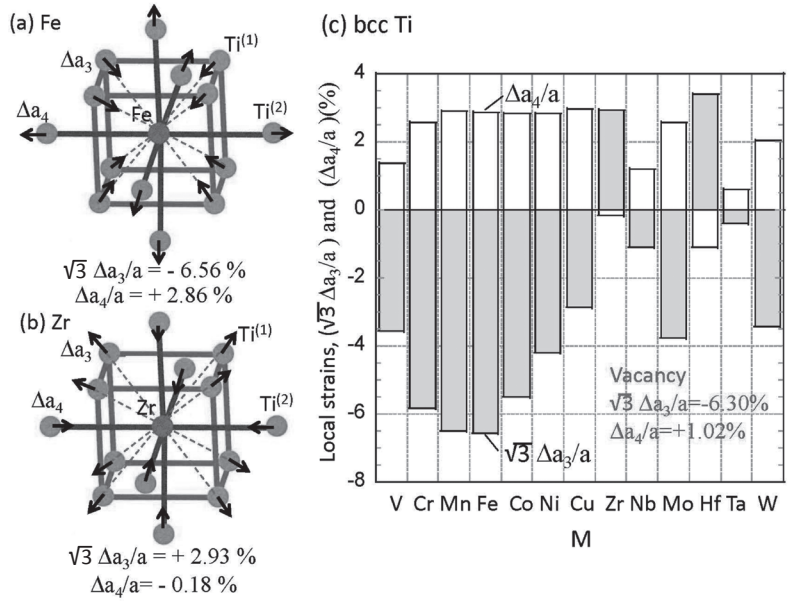


Fig. 15. Local lattice strains around **(a)**M=Fe, **(b)** M=Zr and **(c)** other M in bcc Ti.

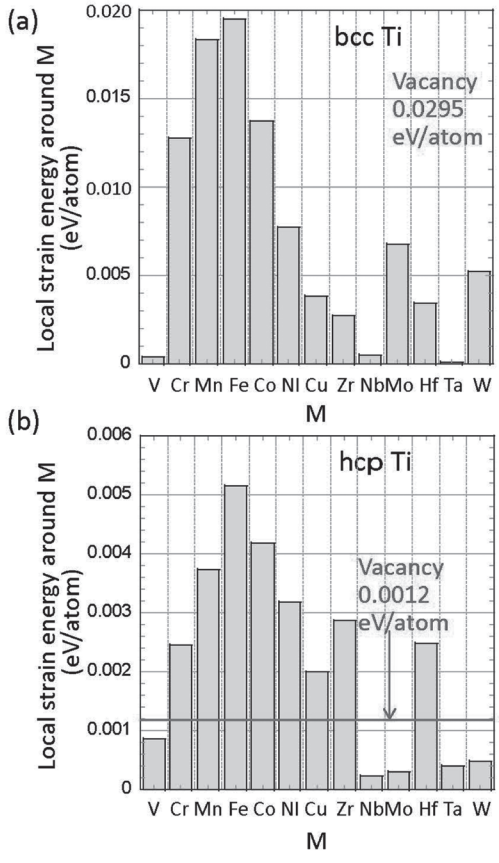


Fig. 16. Comparison in the strain energy around M between **(a)** bcc Ti and **(b)** hcp Ti.

5.4 局所格子歪とマルテンサイト変態

チタン合金ではマルテンサイト変態，β-Ti（bcc）→ α'（hcp）又はα"（orthorhombic）が起きる．M濃度が低いときにはα'マルテンサイトが現れ，高いときにはα"マルテンサイトが現れる[13]．佐藤ら[14]は，**Fig. 17**（a）に示すように2元系Ti-M合金のマルテンサイト変態開始温度（*Ms*）のMによる組成依存性を報告している．この実験データを基に，*Ms*温度が573 Kを示すM組成（mol%）と，hcp Ti中の格子歪量（Δa/a + Δc/c）（Fig. 13参照）との関係を調べた．その結果を**Fig. 18**（a）に示す．*Ms*が573Kを示すM組成（mol%）は，W, Moを除けば，格子歪とともに直線的に変化している．負の格子歪が大きい合金元素Mほど低いM濃度の合金で，マルテンサイト変態が573Kで起こっている．

一方，Fig. 18（b）に，*Ms*温度が573 Kを示すM組成（mol%）とbcc Ti中の合金元素近傍のTi原子の平均の局所変位の関係を表す．bcc Ti中の平均の局所変位は，先に述べた式（1），すなわち，$[(\sqrt{3}\,\Delta a_3/a)\times 8 + (\Delta a_4/a)\times 6]/14$（%）で定義している[2]．Fig. 18（b）では，Fig. 18（a）ほど明瞭な直線関係は見られないものの，やはり負の格子歪が大きいほど，低いM濃度でマルテンサイト変態が573 Kで起こる．

この結果の意味を，Fig. 17（b）を使って説明する．今，二つの合金元素M_1とM_2を考える．図のように，Ti-M_1合金のマルテンサイト開始温度（*Ms*）が，Ti-M_2合金のそれより低いとする．このとき，例えば組成X_1では，*Ms*温度が低いTi-M_1合金は，Ti-M_2合金に比べて，高温のbcc β相がより低温まで存在することになる．従って，Ti-M_1合金はTi-M_2合金より高温のbcc β相が安定化されているので，マルテンサイト変態が起こりにくいといえる．温度T_2=573 Kとすると，Fig. 17（a）から分かるように，例えば，M_1はFeであり，M_2はNbである．Feのように負の格子歪が大きい合金元素ほど，マルテンサイト変態が起こりにくいのである．その理由を変態機構に立ち戻って以下に考察する．

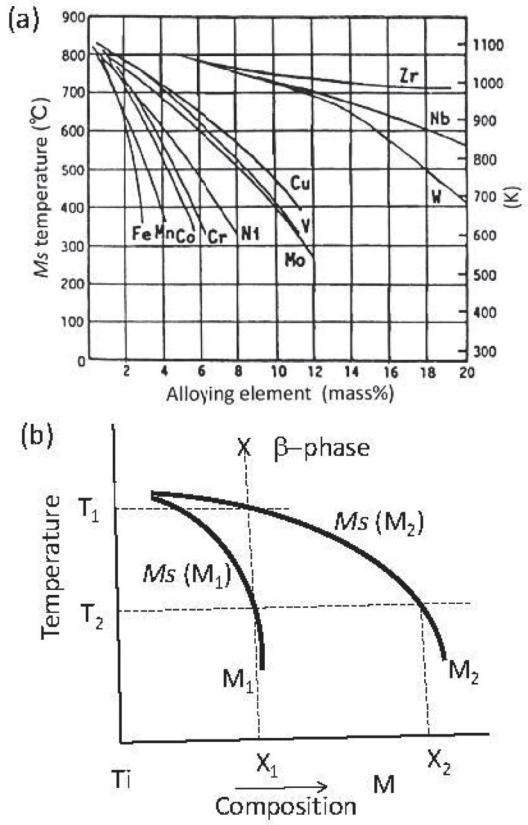


Fig. 17. **(a)** Compositional dependence of the *Ms* temperature of binary Ti-M alloys [14], and **(b)** correlation of the phase stability of bcc β phase with the *Ms* curves of Ti-M_1 and Ti-M_2 alloys.

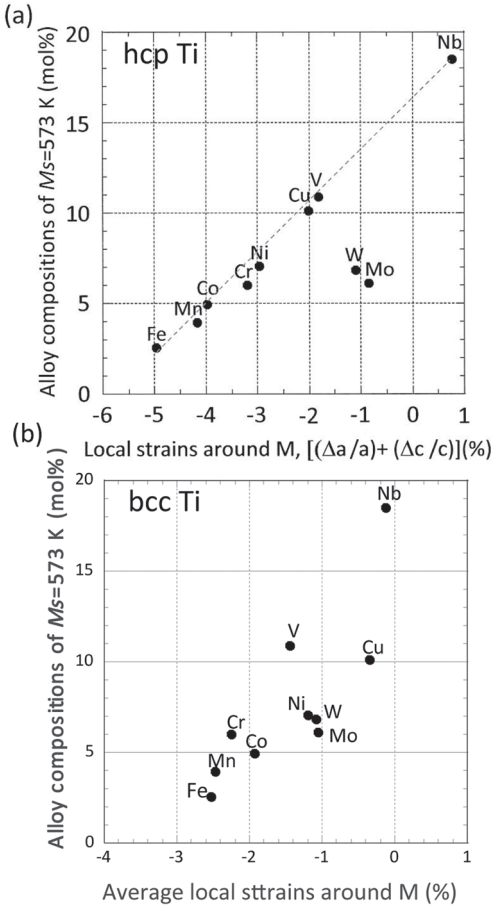


Fig. 18. Correlation of local lattice strains in **(a)** hcp Ti and **(b)** bcc Ti with the alloy compositions of *Ms* = 573 K in binary Ti-M alloys.

Fig. 19 は，Burgers によって提案された bcc Ti→α'（hcp）の変態機構である[13]．図の（a）から（b）の過程では，bcc 結晶がその$(1\bar{1}2)$面にそって$[\bar{1}11]$方向にシアー（shear，せん断変形）する．このとき図中の角度（以下，シアー角と呼ぶ）が，70.5°→60°へ変化する．次に，（b）から（c）の過程では，底面の(110)に沿って1原子面おきに逆ずれ（shuffling，シャッフリング）をして，hcp のα'マルテンサイトが得られる．

そこで，合金元素M近傍の原子の局所変位が，bcc Ti→α'（hcp）の変態のシアー角にどのように影響を及ぼすかについて調べる．ここでは，Fig. 19（a）の真中にある太線で囲まれた多面体の中心に合金元素Mがあるときのシアー角を計算する．**Fig. 20** が，（a）M=Fe，（b）M=Nb のときの計算結果である．ただし，図中に番号 1, 2 と付けた原子は，それぞれMから第一近接位置，第二近接位置にあるTi原子を表している．また，それらTi原子は，図中の矢印の向きに変位している．図中に示すように，（a）のFeではシアー角は64.6°で，（b）のNbではシアー角は69.2°であり，いずれも純Tiの70.5°に比べて小さい．

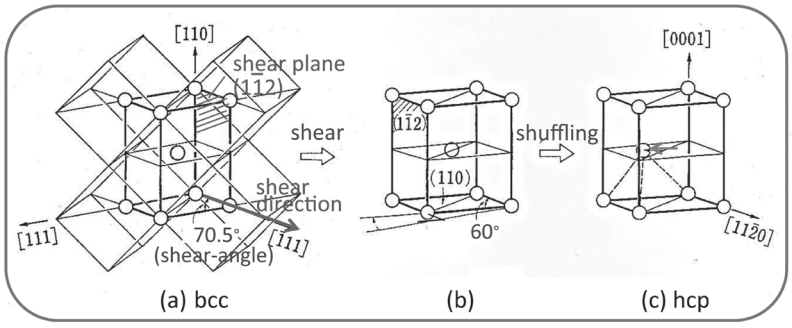


Fig. 19. Martensitic transformation from bcc to hcp following the Burgers relation [13].

Fig. 20(c) に，種々の合金元素Mのシアー角の計算結果を，横軸に局所格子歪量をとりプロットしている．Feのように局所格子歪が負で大きな合金元素Mほど，シアー角は小さく，60°に近い．このため，Fe近傍の領域では，ほとんどシアーしなくても良いので，マルテンサイト変態が助長されるように考えるかもしれない．しかしながら，結晶格子全体を見るとき，純Tiのシアー角70.5°の大きい領域と合金元素Feのシアー角の小さい領域が混在することになる．言い換えれば，結晶格子内にシアー角が広い範囲で分布していることになる．さらに，Fig. 20(a, b) 中に示すシアー方向[$\bar{1}$11]と，番号1, 2で示すTi原子の変位の方向（矢印の方向）とは全く異なっている．従って，このような局所格子歪の乱れが格子空間にあると，結晶全体とし均一な$(1\bar{1}2)$シアーを起こすことが難しい．

このように，合金元素M近傍の大きな負の局所格子歪の存在は，高温のbcc（β）相を安定化させ，マルテンサイト変態の進行を抑える効果がある[2]．

6．鉄

鉄鋼材料では，マルテンサイト変態を活用して，ミクロ組織を制御し優れた機械的性質を得ている．そこで，鉄の局所格子歪とマルテンサイト変態の関係を調べる．

6.1　bcc Feとfcc Fe中の局所格子歪

Fig. 2(b), (c) に示すスーパーセルを用いて，bcc Feとfcc Fe中の局所格子歪を計算している[2]．**Fig. 21**(a) はbcc Fe，(b) はfcc Feの局所格子歪の計算結果である．図(a) のbcc Feの結果では，Mが3*d*遷移金属（例：Cr）のとき，その格子歪の値は，第1近接原子では負，第2近接原子では正である．一方，図(b) のfcc Feの結果では，すべてのMに対して，その最近接原子の格子歪は常に正である．また，**Fig. 22**(a) はbcc Fe，(b) はfcc Feの歪エネルギーの計算結果である．歪エネルギーは，bcc Feの方がfcc Feに比べてかなり大きい．

上記のbcc Feの計算結果は，スピン分極を考慮しないときの結果である．スピン分極を考慮して計算した局所格子歪の計算結果を**Fig. 23**(a) に示す[3]．Fig. 21(a) と比較すると，局所格子歪には両者に違いがあり，スピン分

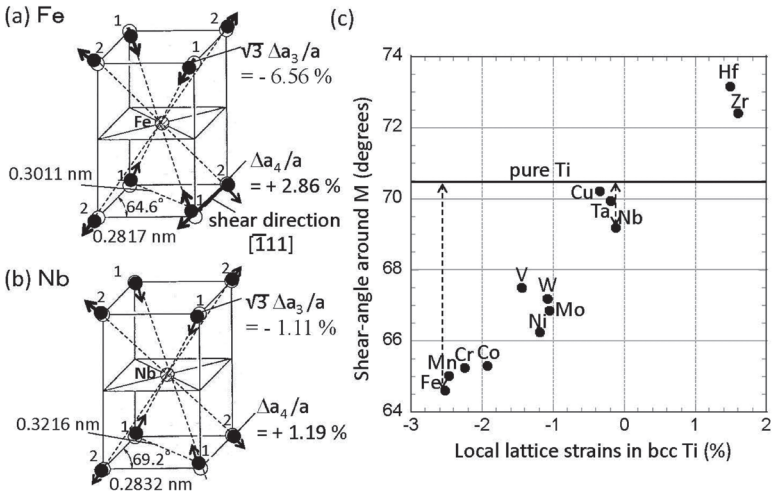


Fig. 20. Calculated shear-angles around alloying elements, M; **(a)** M=Fe, **(b)** M=Nb and **(c)** various M, where shear-angles are plotted against local lattice strains in bcc Ti.

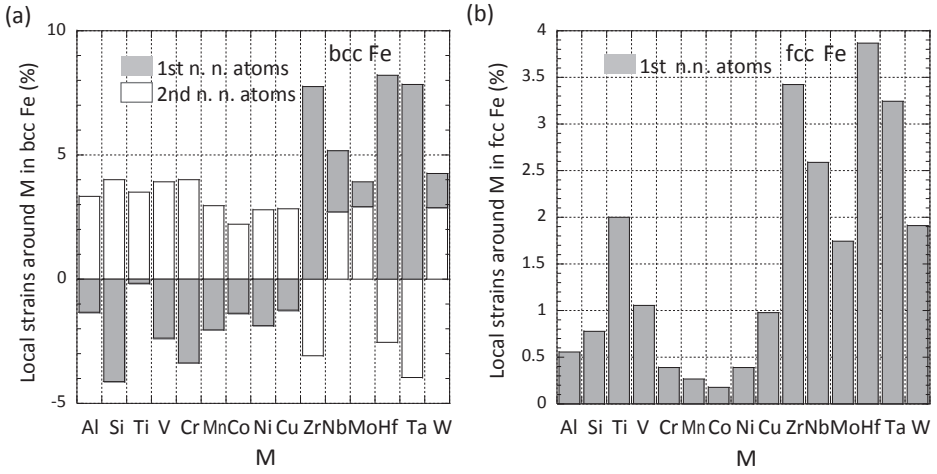


Fig. 21. Local lattice strains around alloying elements, M, in **(a)** bcc Fe and **(b)** fcc Fe.

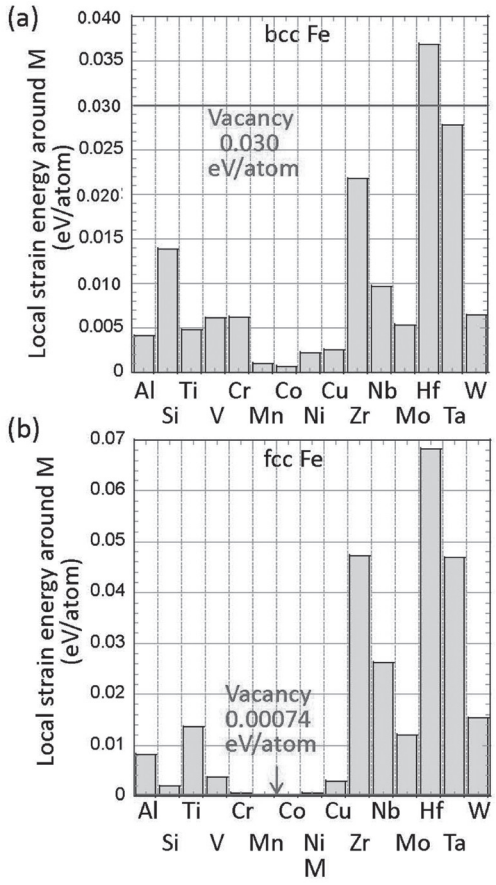


Fig. 22. Local strain energy stored in the lattice around an alloying element, M, in **(a)** bcc Fe and **(b)** fcc Fe.

極を考慮して計算した局所格子歪の値の方が少し小さい．しかし，式（1）を用いて平均の格子歪を計算すると，Fig. 23(b) に示すように，両者の平均の格子歪の間には，ほぼ直線的な相関が見られる．

6.2 局所格子歪とマルテンサイト変態

鉄合金のマルテンサイト変態について，泉山ら[15]はFe-M二元系合金の*Ms*温度の組成依存性の実験データを報告している．*Ms*温度が873 KのMの組成とM近傍のFe原子の平均の局所変位の関係を**Fig. 24**(a), (b) に示す．*Ms*温度が鉄の873 Kはチタンの573 Kに比べて高いが，低温のデータが少ないので，873 Kの結果を採用している．ここで示すC, Nの結果は，それらを侵入型八面体位置に置いて計算した結果である[2]．それらの局所歪量は大きい．

この図から明らかのように，bcc Fe，fcc Feにかかわらず，正の大きな局所変位を持つ鉄合金ほど，マルテンサイト変態開始温度*Ms*=873 Kの合金組成が低くなる傾向がある．このように，正の大きな局所変位があるほどマルテンサイト変態は抑えられる．チタンの場合と同様に，合金元素近傍の歪方向がシアーの方向とは全く異なり，結晶全体としての均一なシアーが難しいことが主な原因である[2]．

チタン合金の場合には，Fig. 18に示したように，負の大きな局所変位がマルテンサイト変態を抑えるので，鉄合金とは局所変位の正負が逆転している．この違いは，変態に伴う結晶格子の変化に由来している．すなわち，鉄では最密結晶格子であるfcc（γ相）からbccまたはbctのα'マルテンサイト相が現れるので，変態によって格子は膨張する．一方，チタンではbccのβ相から最密結晶格子であるhcp α'マルテンサイト相が現れるので，変態によって格子は収縮する．この違いによって，両合金の局所変位の正負が逆転するのである．しかし，大きな局所変位があるほど変位型のマルテンサイト変態が起こり難くなるのは同じ傾向である．

ところで，先に述べたように，鉄のbccマルテンサイト（α'）は強磁性である．正の局所格子歪が増えると，Fig. 24に示したように，*Ms*温度は低下する．しかし，Fig. 23(a, b) に示したように，スピンを考慮した強磁性の計算では，スピンを考慮しない計算に比べて，局所格子歪の大きさは減少している．言い換えれば強磁性のも

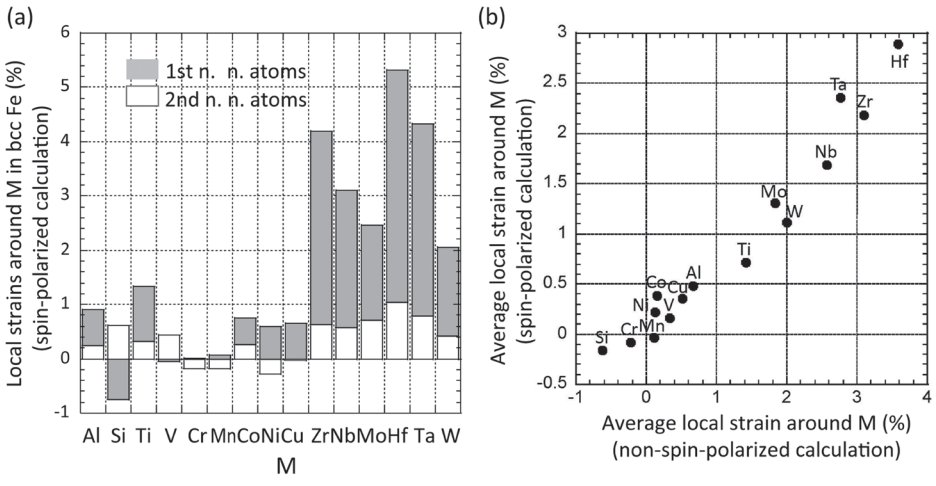


Fig. 23. **(a)** Local strains around M in bcc Fe, obtained by spin-polarized calculations and **(b)** comparison in average local strain around M between spin-polarized and non-spin polarized calculations.

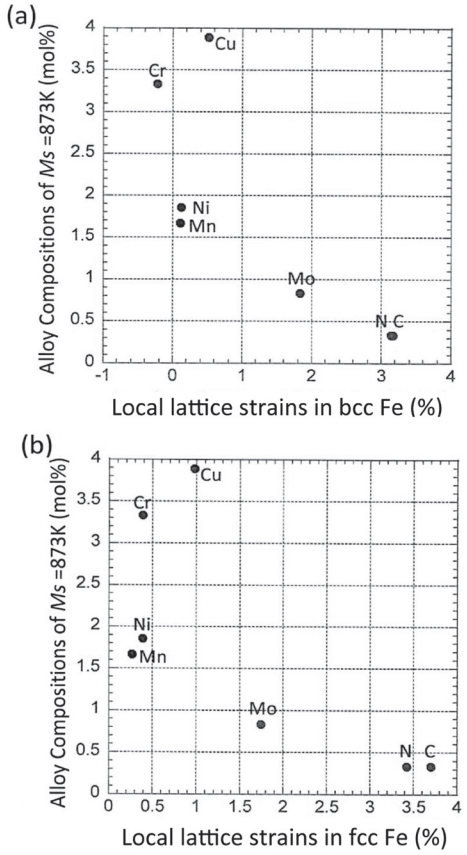


Fig. 24. Correlation of local lattice strains around M in **(a)** bcc Fe and **(b)** fcc Fe with the alloy compositions of *Ms* = 873 K in binary Fe-M alloys.

とでは*Ms*温度の低下は抑えられ，マルテンサイト変態が起こりやすくなる．このことは，外部から磁場を印可した時に，*Ms*温度が上昇する一般の傾向とも良く対応している[16]．

鉄合金において，高温の局所格子歪の小さなオーステナイト（fcc γ）相から低温の局所格子歪の大きなbccマルテンサイト相（α'）への変態は，歪エネルギーのみでは理解しにくい．鉄のマルテンサイト変態には，強磁性への磁気変態が強く関与しているように思える．純鉄の*Ms*温度は不純物（例：C）の影響を受けるので正確には不明であるが，泉らが報告している高純度鉄の*Ms*温度は約993 Kであり[15]，磁気変態温度（キュリー温度，1043 K）に近い．一方，鉄合金に比べて，磁気変態のないチタン合金では，高温の局所格子歪の大きなbcc（β-Ti）相から，低温の局所格子歪の小さなhcpマルテンサイト相（α'）へ変態するので，歪エネルギーの観点から理解しやすい．

7．お　わ　り　に

合金元素近傍に導入される母金属格子の局所歪は，合金物性を左右する重要な因子である．しかしながら，局所格子歪の研究は，これまでは殆ど定量的には取り扱われてこなかった．本稿で説明したマルテンサイト変態や機械的性質のみならず，合金元素の周りの歪場は，転位，空孔および他の合金元素の周りの歪場と相互作用して，多くの合金物性に影響を与える．今後，この分野の研究が活発になることを期待したい．

謝　　辞

本研究は，名古屋大学の湯川 宏先生，吉野正人先生，長岡技術科学大学の本間智之先生，鎌土重晴先生，早稲田大学の中井浩巳先生のご協力を得て行われました．厚くお礼を申し上げます．本研究はJSPS科研費の助成を受けて行われました．

文　　献

1) 森永正彦，*豊田研究報告*，**69** (2016) 25-33.
2) 森永正彦，*豊田研究報告*，**70** (2017) 35-44.
3) M. Morinaga, *A Quantum Approach to Alloy Design*, Elsevier (2018).
4) Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *Acta Materialia*, **55** (2007) 6673-6680.
5) Y. Shinzato, Y. Saito, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, *J. Phys. Chem. Solids*, **72** (2011) 853-861.
6) H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **363** (2002) 73-79.
7) H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda and T. Atsumi, *Chem. Phys. Lett.*, **438** (2007) 132-138.
8) J. Weertman and J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory*, Macmillan Company, New York (1964).
9) J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, McGraw Hill. Inc., New York (1968).
10) Y. Kawamura and M. Yamasaki, *Materials Transactions*, **48**(11) (2007) 2986-2992.
11) Metals Handbook vol.2, 10th edition, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, New York (1990).
12) D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Materialia*, **122** (2017) 448-511.
13) 西山善次，マルテンサイト変態　基本編，丸善 (1971).
14) 佐藤知雄，黄　燕清，鈴木脩二郎，*住友軽金属技報*，**3**(4) (1962) 314-335.
15) 泉山昌夫，土屋正行，今井勇之進，*日本金属学会誌*，**34** (1970) 291.
16) 清水謙一，*日本金属学会会報*，**25**(5) (1986) 392-403.

特別寄稿

化学反応における対称性の破れの理論（9）：光合成水分解$CaMn_4O_5$クラスターのXFEL光を用いたSFX法によるS_i（i=0–4）状態における中間体の新規構造と理論計算

山口　兆[*,**,******]　庄司光男[***]
磯部　寛[****]　川上貴資[*****]
宮川晃一[******]　中嶋隆人[**]



[*]山口 兆　元フェロー

Theoretical Studies of the S_i (i = 0–4) States of the Kok Cycle for Water Oxidation in the Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) Revealed by the New Serial Femotosecond Crystallography (SFX) with X-ray Free Electron Laser (XFEL)

Kizashi YAMAGUCHI[*,**,******], Mitsuo SHOJI[***], Hiroshi ISOBE[****], Takashi KAWAKAMI[*****], Koichi MIYAGAWA[******] and Takahito NAKAJIMA[**]

Very recently, Kern *et al*[1] determined damage-free structures of the whole intermediates in the Kok cycle for water oxidation in the oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII) by the serial femtosecond crystallography (SFX) using X-ray free electron laser (XFEL) at LCLS, USA. The new SFX-XFEL experiments by Kern *et al*. demonstrated the insertion of a new water molecule ($H_2O_{(6)}$) in the reaction center at the S_2 to S_3 transition in compatible with previous SFX results by Suga *et al*. However, the interatomic distances between the inserted $O_{(6)}$ and $O_{(5)}$ of the $CaMn_4O_6$ cluster in OEC of PSII are 2.09 and 1.45 (Å), respectively, by the SFX results of Kern *et al*. and Suga *et al*. These distances are compatible with no formation and formation of the $O_{(5)}$-$O_{(6)}$ bond for water oxidation in the S_3 state, respectively. The optimized geometrical structures of Mn-oxo intermediates with the (4444) and (3444) valence structures by large-scale QM/MM computations are compatible with the SFX structure for the S_3 state by Kern *et al*. On the other hand, the optimized geometrical structure of the Mn peroxide with the (3344) valence structure is found to be compatible with the SFX structure by Suga *et al*. The valence and spin structures of the optimized Mn-oxo and -peroxide intermediates are compared with the X-ray emission spectroscopy (XES) and electron paramagnetic resonance (EPR) results, elucidating that the Mn-oxo intermediate is a possible candidate for the S_3 state in OEC of PSII.

1．序　　論

本特別寄稿では太陽光を用いた天然光合成システムPSII（photosystem II）における水の分解反応機構（式（1））を説明するKokサイクル（図1参照）の各中間状態S_i（i=0–4）の構造決定に関する

$$2H_2O + 4h\nu \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (1)$$

最新の実験[1–3]および計算結果について紹介する．昨年（2018年）11月にBerkeleyのLBLグループがLCLS（Linac Coherent Light Source）のX線自由電子レーザー（X-ray free electron laser；XFEL）を使用し微小結晶を用いるSFX（serial femotosecond crystallography）法（分解能は約2.1 Å）を用いて図1に示したPSIIにおけるoxygen evolving complex（OEC）のS_0からS_3状態への遷移で誘起される構造変化を観測した結果をNature誌に発表した[1]．その内容は本シリーズ（7）[4]で紹介した同グループの2016年のSFX実験結果[2]と異なり，「KokサイクルのS_2→S_3遷移において新しく水が脱プロトン化を伴いながら反応サイトに移動する結果，OHアニオン

2019年3月28日 受理
[*]豊田理化学研究所元フェロー
[**]理化学研究所計算科学研究機構
[***]筑波大学計算センター
[****]岡山大学光合成センター
[*****]大阪大学理学研究科
[******]大阪大学産業科学研究所

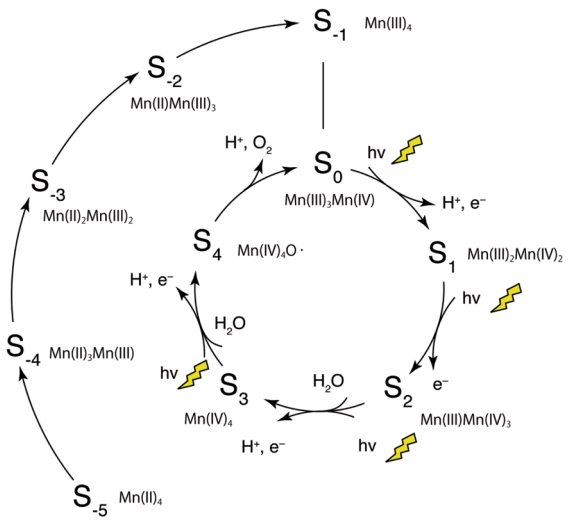


図1. 天然光合成系における Kok サイクルと称される5段階（S_i（i=0–4））水分解反応経路．ここで S_4 は酸素—酵素結合形成の遷移状態に相当する．$S_2 \rightarrow S_3$ および $S_3 \rightarrow S_4$ 状態遷移で水が反応サイトに挿入されると仮定し，B は塩基でありプロトンをトラップすると仮定している．

（OH^-）あるいはオキソジアニオン（O^{2-}）が挿入される」という従来からの幾つかの実験結果に基づく予測を支持するものであった．すでに，本シリーズ（7）で紹介したように岡山大学の菅，秋田，沈グループおよび岩田らの理研グループによる SACLA（SPring-8 angstrom compact free-electron laser）での XFEL を用いた SFX 実験結果（2017年2月）[3]では $S_2 \rightarrow S_3$ 遷移で水の挿入が確認されており，SFX 実験法による S_3 状態に関する重大な観測結果の相違は解消した．このように，$S_2 \rightarrow S_3$ 遷移において新しく水が挿入されることを最初に観測したのは岡山大学グループの SFX 実験[3]であった．さらに，同グループの SFX 実験[3]では「新しく導入された酸素原子 $O_{(6)}$（後述）と以前から反応部位と予想されていた $CaMn_4O_5$ クラスターの $O_{(5)}$ サイトの距離が 1.5 Å であり，その距離からすでに S_3 状態で O-O 結合が形成されている可能性[5]を示唆する」結果であった．しかし，今回の Berkeley グループの SFX 実験[1]では観測された $O_{(5)}$–$O_{(6)}$ 間距離は 2.1 Å であり，S_3 状態での O-O 結合形成を否定する結果であった．すでに，本シリーズ（7）で「岡山大学グループの SFX 実験の分解能は 2.3 Å 程度であるので，1.5 Å という $O_{(5)}$–$O_{(6)}$ 間距離の精度に関しては確定的とは言えないかもしれない」[4]と指摘したがその可能性が出てきたと言えよう．現在のところ，米日両グループの SFX 法による実験結果は PSII の OEC における S_3 状態での $O_{(5)}$–$O_{(6)}$ 間距離に関しては一致を見ていないと言って過言ではない状況である．本稿では，S_3 状態に関する両グループの実験結果を紹介し，理論および計算化学から予想される結果についても述べる．更に，関連する他の状態の SFX 実験の結果に関しても紹介する．また，SFX 実験および理論計算結果に基づき PSII の水素結合ネットワークなどの分子システム構造について考察する．

2．PSII の OEC における S_3 状態の新規 SFX 実験結果の紹介

2.1　S_3 状態における重原子間距離の実測結果の比較

最初に実験誤差（不確実性）の少ないと考えられる重原子間の距離に関する実験結果を比較検討しよう．更に，岡山大学グループの SFX 実験結果（5WS6（OEY））[3]と Berkeley（LBL）グループの SFX 実験結果（6DHO（OEY））[1]の分解能は 2.1–2.3 Å であるのでまずは PSII 二量体を構成する A 及び a(B) モノマーの平均値を考察しよう．図2に SFX 実験による S_3 状態の Mn-Mn，および Mn-Ca 原子間距離を示した．図2より，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$ 間距離は PDB（Protein Data Bank）に登録されている 5WS6（OEY）（SFX1と略す）[3]によれば 2.74 Å であり，6DHO（OEY）（SFX2と略す）[1]では 2.77 Å でありその差は 0.03 Å と大変小さい．更に，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$ 距離は SFX1 及び SFX2 によれば 5.03, 5.06（Å）でありその差も 0.03 Å と大変小さい．また，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$ 距離は SFX1（SFX2）より 2.79（2.86）Å でありその差は 0.06 Å であり，実験誤差（約 0.1 Å）の範囲内と言える．一方，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$ 距離は SFX1（SFX2）より 2.63（2.75）Å でありその差は 0.12 Å となり，実験誤差の範囲を少し

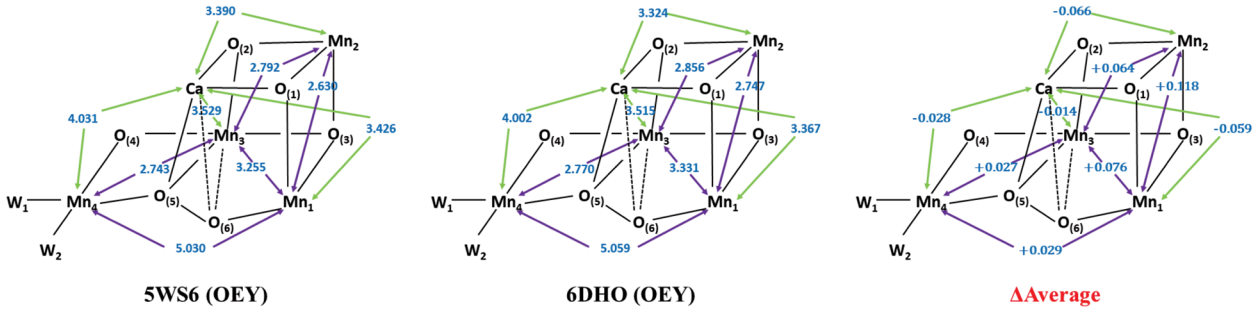


図2. 岡山グループの SFX 実験（5WS6（OEY））[3]と Berkeley グループの SFX 実験（6DHO（OEY））[1]により決定された S_3 状態での $CaMn_4O_6$ クラスターの Mn-Mn および Ca-Mn 間距離（Å）とその差異．

超えている．この原因はSFX1[3]によるa(B)モノマーの$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$距離が2.58 ÅでありSFX2構造と比較して短すぎる所にある．しかし，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$距離はSFX1（SFX2）より3.26（3.33）Åでありその差異は0.08 Åとなり，実験誤差の範囲内である．図2に示すように，Ca-Mn間距離に関しても両構造の差異は実験誤差範囲内である．以上より，図2から得られる重要な結論をまとめる．（i）S_3状態における$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$距離は2.74–2.77（Å）であり2.8 Åより短い．（ii）S_3状態における$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$距離は約5.03–5.06 Åであり，5.1 Åより短い．（iii）S_3状態における$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$距離は3.25–3.33（Å）であり，右側が開いた（right-opened；R）構造の特徴を示す．（iv）S_3状態におけるMn-MnおよびCa-Mn間距離で判断する限り，岡山大学グループのSFX実験結果5WS6（OEY）[3]とBerkeley（LBL）グループのSFX実験結果6DHO（OEY）[1]によるS_3状態の構造に大きな差異は認められない．

2.2　S_3状態におけるMn-O及びO-O間距離の実験結果の比較

上記の結果より，Mn-Mn, Ca-Mn間距離に関しては岡山大学グループとBerkeley（LBL）グループのSFX実験結果[1, 3]に重大な差異は認められないので，次にMn-O及びO-O間距離の実験結果の比較を行う．図3にSFX実験によるS_3状態のMn-OおよびO-O原子間距離を示した．図3より，$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$距離はSFX1によれば2.30 Åであり，SFX2では2.22 Åでありその差異は0.08 Åと小さい．更に，$Mn_{b(3)}$-$O_{(5)}$距離はSFX1及びSFX2では2.01, 2.00 Åとなりその差異は0.01 Åと大変小さい．一方，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$距離はSFX1（SFX2）では2.26（1.79）Åとなりその差異は0.47 Åと大変大きい．その結果，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離はSFX1（SFX2）では1.45（2.09）Åとなりその差異は0.64 Åと更に大きくなる．このように，岡山大学グループのSFX1実験結果[3]で$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離が1.45 Åと短くなった主要な原因は$Mn_{d(1)}$-$O_{(6)}$距離が2.26 Åと長くなっているからであり，Berkeleyグループの SFX2との差を用いて補正すると，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離は1.45 + 0.48 = 1.93（Å）となり，両実験結果の差異は0.2 Å以下となり実験誤差（不確実性）の範囲（Mn-O結合距離では約0.2 Å）に近くなることがわかる．このように，現在の分解能ではSFX法によるMn-O結合距離には実験誤差（約0.2 Å）[1, 3, 6]が含まれている可能性が残ると言えよう．従って，SFX実験による構造とあわせてX線発光分光法（X-ray emission spectroscopy；XES），電子スピン共鳴（electron paramagmetic resonance；EPR），理論計算などの結果を総合的に考慮して可能な中間体構造を特定する必要があると言えよう．

2.3　S_3状態におけるGlu189アミノ酸残基のコンフォメーションの比較

S_3状態で水がMn_1サイトに挿入[7–9]されるとすれば，Mn_1に配位しているGlu189アミノ酸残基との立体反発効果を軽減するように構造変化が起こることが予想される．そこで，Glu189残基のコンフォメーションも含めたSFX構造を図4に示した．図4より，Glu189残基のCOOグループのMn_1に配位している酸素（O_{Glu1}）とMn_1間の距離はSFX1[3]（SFX2）[1]実験より，1.73（1.82）Åであり，その差異は0.09 Åであることより実験誤差範囲である．一方，$O_{(6)}$酸素原子とO_{Glu1}酸素原子の距離はSFX1（SFX2）実験より，2.69（2.04）Åであり，その差異は0.65 Åとなり，両構造で大きく異なっている．興味あることに，この値は$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離の差異（0.64 Å）と殆ど同じであり，両SFX構造[1, 3]での$O_{(6)}$の位置の相違が$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離の相違の原因であることがわかる．実際，SFX1[3]による$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離はこの値を用いて補正すると1.45 + 0.64 = 2.09（Å）となり，SFX2[1]による値と一致する．更に，Glu189残基のCOOグループのCaに配位している酸素原子（O_{Glu2}）と$O_{(6)}$原子の距離はSFX1（SFX2）実験より3.21（2.46）Åであることよりその差異は0.75 Åとなり，$O_{(6)}$原子の位置が両構造で大きく異なることが理解される．一方，Ca原子とO_{Glu2}原子の距離はSFX1（SFX2）実験より2.97（3.02）Åでありその差異（0.05 Å）は誤差範囲である．以上の結果より，Glu189の配位構造の相違も岡山大学グループ[3]とBerkeleyグループ[1]のSFX実験結果の相違の原因であることが理解される．

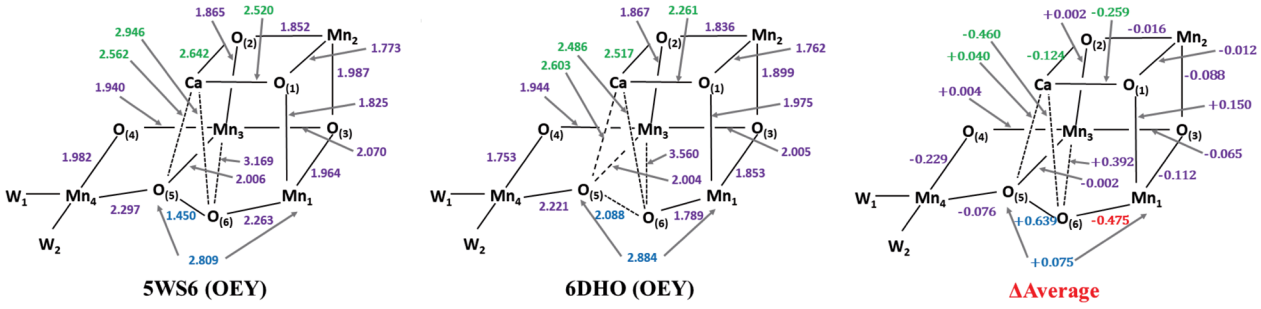


図3．岡山グループのSFX実験（5WS6（OEY））[3]とBerkeleyグループのSFX実験（6DHO（OEY））[1]により決定されたS_3状態での$CaMn_4O_6$クラスターのMn-Oおよび$O_{(5)}$-$O_{(6)}$原子間距離（Å）とその差異．

岡山グループとBerkeley（LBL）グループの使用したPSII結晶の空間群（$P2_12_12_1$）は同じであるが，PSII分子のpacking構造が微妙に異なっている．結晶化試薬やその他実験条件の相違で積層様式も異なるようである．現在のところ，筆者らはこれらの実験結果を統一的に説明できる理論モデルを構築出来ていない．しかし，理論計算の結果[10–13]から判断するとSFX1実験による$O_{(6)}$原子と$O_{(5)}$原子の距離1.45 Åは短すぎること，更にSFX2実験による$O_{(6)}$原子とO_{Glu1}原子の距離2.04 Åは立体反発を避ける距離としては短すぎるので，今後更に分解能の向上したSFX実験が望まれるといえよう．従って，以下では図5に示したQM/MM理論計算[10, 11]から得られた構造情報とSFX実験結果との比較検討を行い，S_3状態で可能な中間体の構造を検討する．

3．PSIIのOECにおけるS_3状態で可能な中間体構造の理論計算結果と実験結果との比較

3.1　S_3状態における重原子間距離の実測結果と計算結果の比較

すでに，我々は図6に示すようにS_3状態で可能な左右に開かれた（R-およびLeft (L)-opened）9種類の中間体のQM[12, 13]，QM/MM[10, 11]法による構造最適化計算をS_3状態でSFX実験[1–3]に先立ち実行してきた．**2.1**に示したようにSFX実験結果はR-openedな構造を示しているので，本総説では計算結果もR型の中間体構造[10–13]を考察する．SFX実験結果の現在の分解能では水素原子の位置は見えていないので，挿入された水の酸化状態，O^{2-}（=a），OH^-（=b）及びH_2O（=c）の区別は不可能である．そこで，理論計算では図6に示すように挿入された水（Wで表現）の状態がOH^-（=b）のである構造をMn-

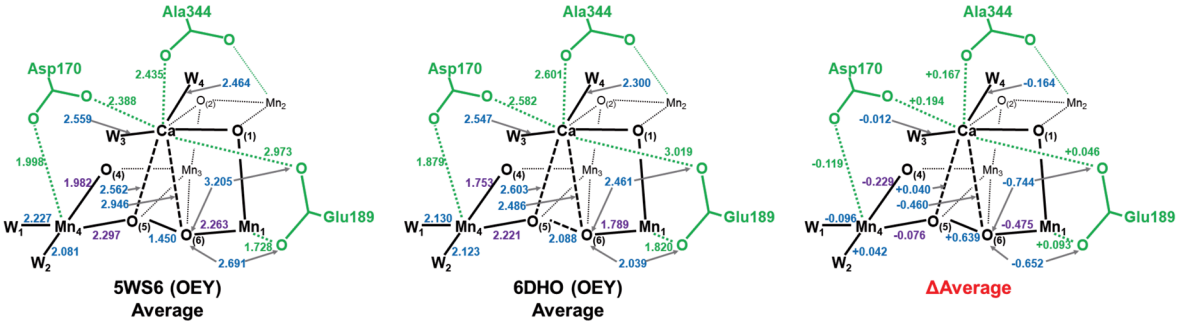


図4．岡山グループのSFX実験（5WS6 (OEY)）[3]とBerkeleyグループのSFX実験（6DHO (OEY)）[1]により決定されたS_3状態での$CaMn_4O_6$クラスターへの第一配位圏にあるアミノ酸残基（Glu189など）の立体構造とその差異．

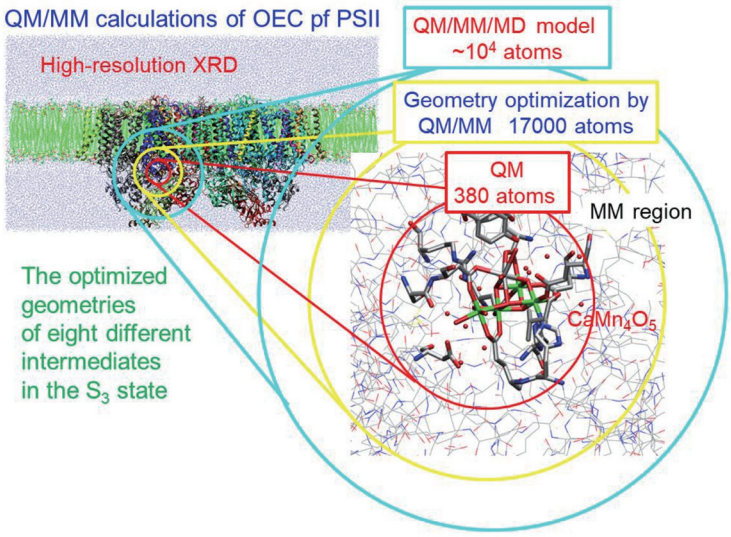


図5．天然光合成システムPSIIのlarge-scale quantum mechanics（QM）/molecular mechaniscs（MM）計算モデル．
Large-scale QM/MM計算による構造最適化計算は3層モデル（QM（380原子），MM-I（17000原子）およびMM-II（10^4原子））により実行された．QMおよびMM-Iの領域は構造最適化を行い，MM-IIの領域はSFX実験値に固定した．

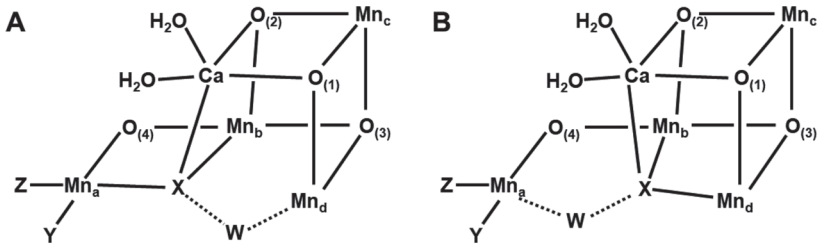


図6．（A）右側（R）が開いた$CaMn_4O_6$クラスターおよび（B）左側（L）が開いた$CaMn_4O_6$クラスターの立体構造．
S_i状態における$O_{(5)}$, W_2, W_1サイトをX, Y, Zと表現し，水の酸化状態（a=O^{2-}, b=OH^-, c=H_2O）を表現したので，本文ではS_{iXYZW}と各状態での中間体の構造が表現される．なお，Wは挿入された水の状態（n=null, a, b, c）を表現する．

hydroxide（**1**）と名付け，O^{2-}（=a）である構造をMn-oxo（**2**）と呼ぶことにする．更に，すでにS_3状態でも$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合が生成している構造をMn-peroxide（**3**）と呼ぶことにする．図7のA, Bに**1**の構造でOH^-基の水素原子が$O_{(5)}$と水素結合をしている構造（**1a**と呼ぶ），C, DにOH^-基の水素原子がGlu189のO_{Glu2}と水素結合をしている構造（**1b**と呼ぶ）のQM/MM最適化構造[11]を図示した．これらの構造ではMn原子の価電子状態は$Mn(\mathrm{IV})_{a(4)}Mn(\mathrm{IV})_{b(3)}Mn(\mathrm{IV})_{c(2)}Mn(\mathrm{IV})_{d(1)}$であるので（4444）と略記する．図8のA, Bに**2**の構造で価電子状態が（4444）であるoxo/oxo構造（**2a**と呼ぶ），C, Dに**2**の構造で価電子状態が（3444）であるoxo/oxyl構造（**2b**と呼ぶ）のQM/MM最適化構造[11]を図示した．さらに，図9のA, Bに**3**の構造では価電子状態が（3344）である構造**3**のQM/MM最適化構造を図示した．

図7–9に示したように$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間の最適化距離[11]は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**及び**3**の構造に対してそれぞれ，2.79, 2.77, 2.75, 2.81, 2.96（Å）である．実測の結果[1]は図2より2.74–2.78（Å）であるので**3**以外は実測値との差異が0.1 Åの範囲に収まっている．一方，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間の最適化距離は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**及び**3**の構造に対してそれぞれ，5.29, 5.33, 5.07, 5.13, 4.99（Å）である．実測の結果[1]は図2より5.03–5.06 Åであるので**1a**, **1b**以外は実測値との差異が0.1 Åの範囲に収まっている．

更に，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$間の最適化距離は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**及び**3**の構造に対してそれぞれ，2.81, 2.83, 2.77, 2.78, 2.78（Å）である．実測の結果は図2より2.79–2.86 Åであるので例外なく実測値との差異が0.1 Åの範囲に収まっている．同様に，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$間の最適化距離はそれぞれ，2.74, 2.73, 2.77, 2.75, 2.75（Å）であるが，実

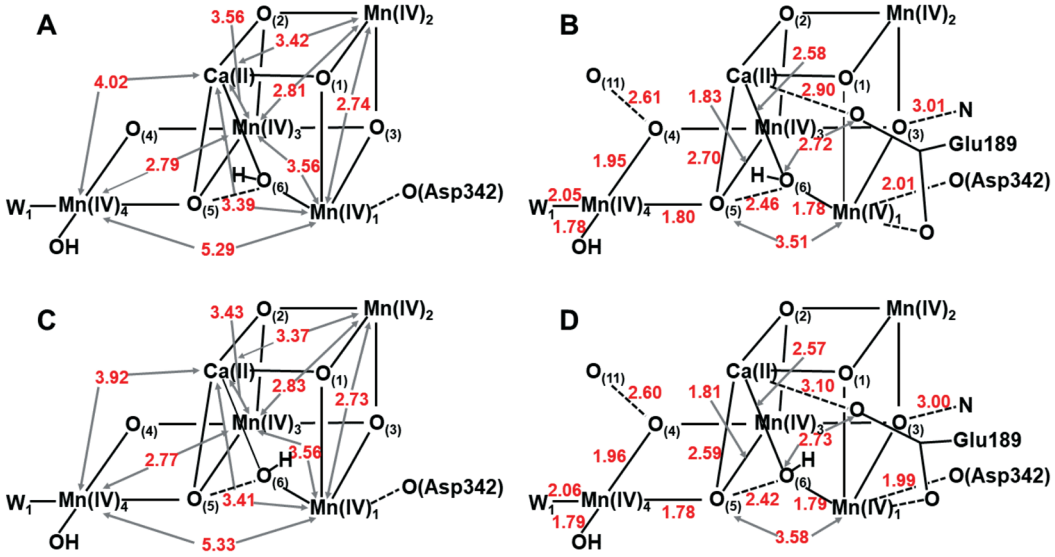


図7．（A）PSIIのOECに存在する$CaMn_4O_5$クラスターに挿入されたOH^-基が$O_{(5)}$サイトと水素結合しているMn-hydroxide（**1a**）構造のLarge-scale QM/MM構造最適化計算によるMn-Mn，Ca-Mn間距離，
（B）**1a**構造のLarge-scale QM/MM構造最適化計算によるMn-O，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離，
（C）$CaMn_4O_6$クラスターに挿入されたOH^-基がGlu189のO_{Glu2}サイトと水素結合しているMn-hydroxide（**1b**）構造のLarge-scale QM/MM構造最適化計算によるMn-Mn，Ca-Mn間距離，
（D）**1b**構造のLarge-scale QM/MM構造最適化計算によるMn-O，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離を図示した（Å）．

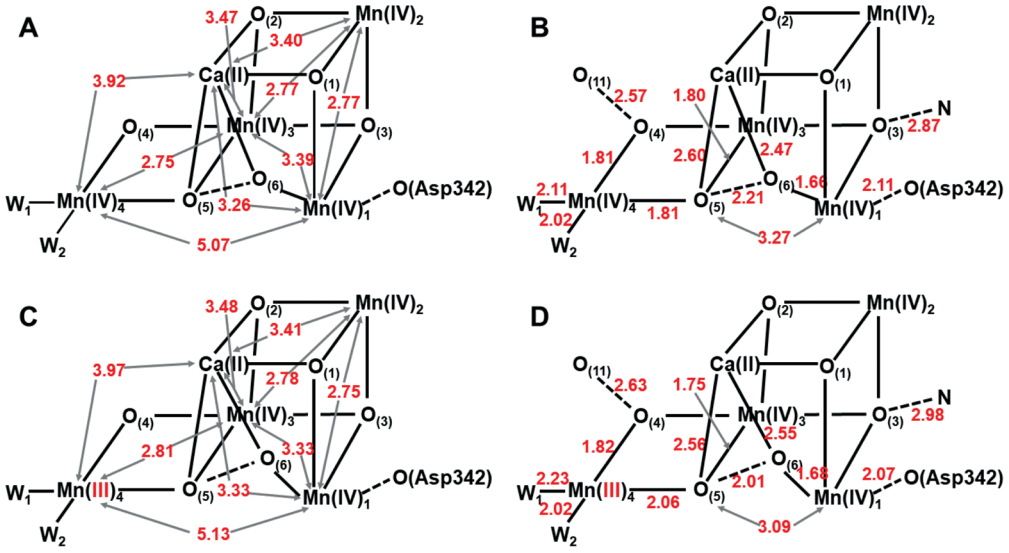


図8.（A）$CaMn_4O_6$ クラスターの Mn 原子の価電子構造が（4444）である Mn-oxo（**2a**）構造の Large-scale QM/MM 構造最適化計算による Mn-Mn, Ca-Mn 間距離,
（B）**2a** 構造の Large-scale QM/MM 構造最適化計算による Mn-O, $O_{(5)}$-$O_{(6)}$ 間距離,
（C）$CaMn_4O_6$ クラスターの Mn 原子の価電子構造が（3444）である Mn-oxo（**2b**）構造の Large-scale QM/MM 構造最適化計算による Mn-Mn, Ca-Mn 間距離,
（D）**2b** 構造の Large-scale QM/MM 構造最適化計算による Mn-O, $O_{(5)}$-$O_{(6)}$ 間距離を図示した（Å）.

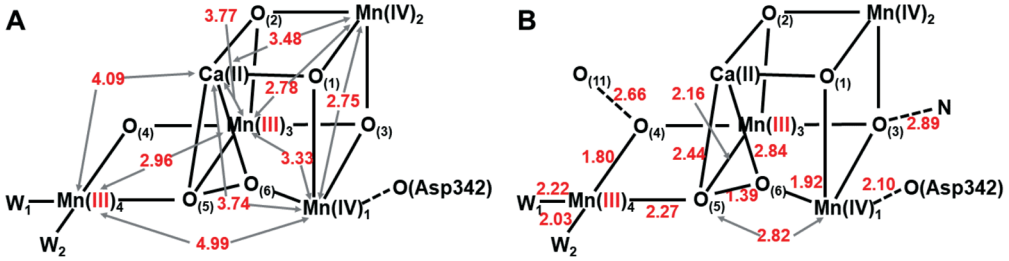


図9.（A）$CaMn_4O_6$ クラスターで酸素—酸素結合が生成した Mn-peroxide（**3**）構造の Large-scale QM/MM 構造最適化計算による Mn-Mn, Ca-Mn 間距離,
（B）**3** 構造の Large-scale QM/MM 構造最適化計算による Mn-O, $O_{(5)}$-$O_{(6)}$ 間距離を図示した（Å）.

測の結果は図2より SFX1[3] では2.63 Å であり，SFX2[1] では2.75 Å である．従って，SFX2では例外なく実測値との差異が0.1 Å の範囲に収まっている．一方，SFX1では実測値との差異が0.1 Å の範囲を超える場合が出てくるので実測値が少し短すぎる可能性がある．更に，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$ 間の最適化距離はそれぞれ，3.56, 3.56, 3.39, 3.33, 3.33（Å）であり，実測の結果は図2より3.26–3.33 Å であるので，**1a**, **1b** では0.2 Å 程度伸びている以外は実測値との差異が0.1 Å の範囲に収まっている．

以上の結果をまとめると，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$ 間距離から **3** の構造が，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$ 間距離と $Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$ 間距離より，**1a**, **1b** の構造が SFX による実測値との整合性が比較的よくないことが結論される．従って，Mn-Mn 距離の SFX 実験値と QM/MM 計算値の整合性から判断すると，Mn-oxo 構造 **2a**, **2b** が S_3 状態の構造の候補として残ることになる.[11] この結果は Kern らの SFX2 実験結果に基づく結論[1] と整合する.

3.2　S_3 状態における Mn-O 及び O-O 間距離の実測結果と計算結果の比較

本節では Mn-O 及び O-O 間距離の実験結果と測定結果の比較検討を行う．図7–9に示したように $Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$ 間の最適化距離[11] は **1a**, **1b**, **2a**, **2b** 及び **3** の構造に対してそれぞれ，1.80, 1.78, 1.81, 2.06, 2.27（Å）であるが，実測値は SFX1[3] が2.30 Å，SFX2[1] が2.22 Å である．**1a**, **1b**，**2a** の QM/MM 計算による最適化距離は通常の Mn4価—オキソ結合 $Mn(IV)_{a(4)}$-O^{2-} の実測距離（約1.8 Å）と良く整合している．しかし，SFX による **1a**, **1b**, **2a** での $Mn(IV)_{a(4)}$-O^{2-} 結合距離の実測値は2.2 Å を超えており，明らかに通常の Mn4価—オキソ結合の値より0.4–0.5 Å 程度，長くなっている．一方，**2b**, **3** の QM/MM による最適化距離は Mn3価—オキソ結合の Jahn-Teller（JT）効果[14] を反映して約2.1, 2.3（Å）であり，実測値との差異は実験誤差範囲に収まっている．$Mn_{b(3)}$-$O_{(5)}$ 間の最適化距離は **1a**, **1b**, **2a**, **2b** 及び **3** の構造に対してそれぞれ，

1.83, 1.81, 1.80, 1.75, 2.18（Å）であるが，実測値はSFX1及びSFX2では2.01, 2.00 Åとなっている．従って，**1a**, **1b**, **2a**, **2b**の最適化距離は通常のMn4価−オキソ結合$Mn(Ⅳ)_{b(3)}$-O^{2-}の実測距離（約1.8 Å）と良く整合しているがSFXによる実測値と比較すると，0.2 Å程度短くなっている．しかし，Mn-O結合に関するこの程度の差異は実験誤差と考えることも出来る．一方，**3**の構造ではMn3価−オキソ結合$Mn(Ⅲ)_{b(3)}$-O^{2-}のJT効果を反映して結合長は約2.2 Åとなっており，SFX1及びSFX2による実測値と比較して0.2 Å程度長くなっている．更に，$Mn_{d(1)}$-$O_{(6)}$間の最適化距離は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**及び**3**の構造に対してそれぞれ，1.78, 1.79, 1.86, 1.68, 1.92（Å）であるが，実測値はSFX1では2.26 Å，SFX2では1.79 Åとなっている．従って，**1a**, **1b**, **2a**, **2b**及び**3**の$Mn_{d(1)}$-$O_{(6)}$間の最適化距離はSFX2[1]の実測値とは整合しているがSFX1[3]による実測値と比較すると，0.4–0.5 Å程度短くなっている．SFX1による実測値は逆にSFX2に比較して0.4–0.5 Å程度長すぎる可能性を示唆しており，$O_{(6)}$原子の位置が両構造で異なることがわかる．

QM/MM法による$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間の最適化距離は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**及び**3**の構造に対してそれぞれ，2.46, 2.42, 2.21, 2.01, 1.39（Å）であるが，実測値はSFX1では1.45 Å，SFX2では2.09 Åとなっている．従って，岡山大学グループのSFX1構造[3]はMn-peroxide（**3**）構造と良く整合している．最近，Beal[15]，Pushker[16]らも密度汎関数（density functional theory；DFT）計算により同様の結論を得ている．しかし，**3**の構造であるとMnクラスターの価電子構造が（3344）となり，最近のX線発光分光（X-ray emission spectroscopy；XES）実験[9, 17, 18]によるS_3状態の（4444）価電子構造と整合しないことが指摘されている．一方，BerkeleyグループのSFX2構造[1]は$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離から判断するとMn-oxo構造**2a**, **2b**と整合する．更に，QM/MM計算では**2a**の価電子構造は（4444）であり，最近のXES実験結果（4444）[9, 17, 18]と整合している．一方，QM/MM計算では**2b**の価電子構造は（3444）であり，以前のBerkeleyグループの分光実験結果（3444）[19]と整合している．ドイツのMülheimグループのCox[20, 21]やスウエーデンのSiegbahn[22]らはS_3状態の中間体としてMn-hydroxide構造（**1**）を提案しているが$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離がSFX2による実測値より0.3 Å以上長いので整合性が良いとは言えない．しかし，KernらはSFX実験結果の分解能[1]から判断して，**1**をS_3状態の中間体の候補から除外することは出来ないと結論している．実際，SFX実験による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離が理論計算値に比較して0.2–0.3 Å長すぎる傾向にあるので，それを補正すれば$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離が2.1 + 0.2(0.3) = 2.3 (2.4) Åとなり，**1**の構造と矛盾しない．従って，後述するように（表6参照）S_3状態では**2**と**1**が室温では混在している可能性（平衡モデル）[8, 12, 13]がある．

3.3　S_3状態におけるGlu189アミノ酸残基のコンフォメーションの理論計算

Glu189残基のコンフォメーションも含めた**1a**, **1b**, **2a**, **2b**のQM/MM最適化構造[11]を図10に示した．図10より，Glu189残基の酸素（O_{Glu1}）とMn_1間距離は**1a**,

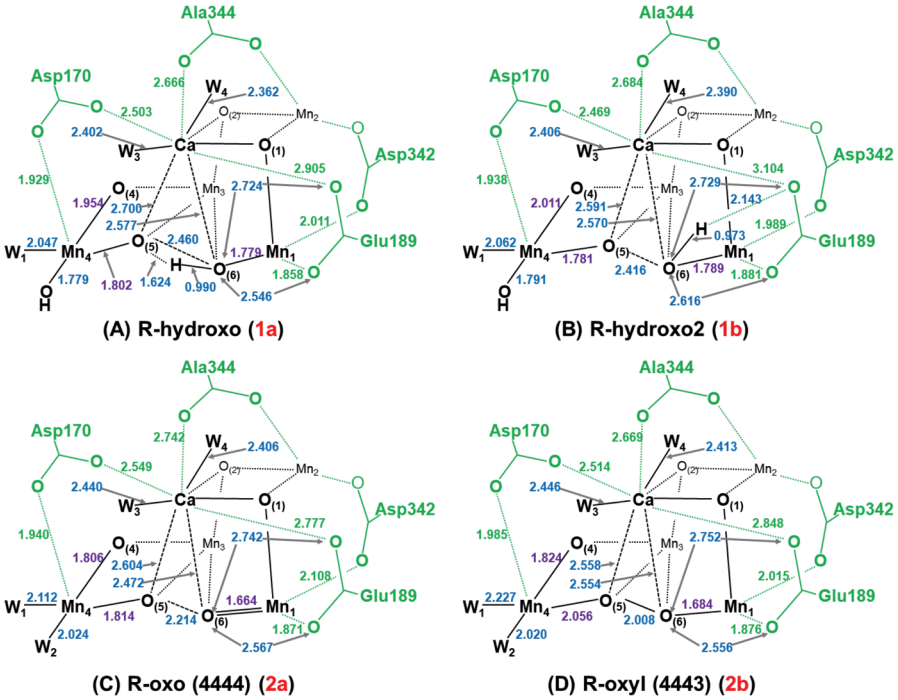


図10.　Large-scale QM/MM構造最適化計算により決定されたS_3状態での$CaMn_4O_6$クラスターへの第一配位圏にあるアミノ酸残基の立体構造．（A）Right-opened（R）Mn-hydoxide（**1a**），（B）（R）Mn-hydoxide 2（**1b**），（C）Mn-oxo（4444）（**2a**），（D）Mn-oxo（3444）（**2b**）．

1b, **2a**, **2b**最適化構造に対して1.86, 1.88, 1.87, 1.88（Å）であり，SFX1（SFX2）実験では1.73（1.82）Åであるので，両者の差異は実験誤差範囲である．一方，$O_{(6)}$酸素原子とO_{Glu1}酸素原子間距離は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**最適化構造に対して2.55, 2.62, 2.57, 2.56（Å）であり，SFX1実験[3]では2.69Å，SFX2実験[1]では2.04 Åである．このようにSFX1実験値は理論計算値と整合しているが，SFX2実験値は理論計算値より0.4–0.5 Å程度短くなっている．従って，SFX2構造[1]にも今後改良すべき点が残されているように思える．更に，Glu189残基の酸素（O_{Glu2}）と$O_{(6)}$原子間距離は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**最適化構造[11]に対して2.72, 2.73, 2.74, 2.75（Å）でありSFX1（SFX2）実験では3.21（2.46）Åであるので，計算値は実験値の平均値（2.84 Å）に近いと言えよう．従って，SFX1の実測値[3]は計算値より0.4 Å程度長く，SFX2の実測値[1]は計算値より0.4 Å程度短いと言える．一方，Ca原子とO_{Glu2}原子間距離は**1a**, **1b**, **2a**, **2b**最適化構造に対して2.91, 3.10, 2.78, 2.85（Å）でありSFX1（SFX2）実験より2.97（3.18）Å（A–モノマー使用）であるのでSFX1の構造とは実験誤差範囲である．しかし，SFX2構造では**1b**構造以外は実験誤差範囲を超えている．この結果は大変重要でGlu189はプロトン受容体になり，**1b**構造でOH^-基のプロトンが$O(Glu2)^-$に移動して異なるMn-oxo（**2c**）中間体に成っている可能性も排除できない．実際，6章で議論するように，SFX2実験構造[1]では$O_{(6)}$-$O(Glu2)^-$間距離は2.48 Åであり大変短くなっている．QM/MM計算では**1b**構造でOH^-基のプロトンがW_2サイトのOH^-基に移動した**2a**, **2b**構造の方が安定に計算されるが，**2c**生成のためのプロトン移動の障壁の再検討などの必要性を示唆していると言えよう．さらに，SFXの実験は室温で実行されているので，温度の効果も考慮した自由エネルギーレベルの解析が望まれる．

4．PSⅡのOECにおけるS_2状態で可能な中間体構造の理論計算結果と実験結果との比較

4.1　S_2状態における重原子間距離の実測結果と計算結果の比較

前章ではSFX実験と理論計算によるS_3状態での中間体構造について考察した．最近のBerkeleyグループのSFX2実験[1]では図1のS_3状態の前駆体であるS_2状態の構造を始めて高分解能で観測することに成功している．表1にSFX2実験[1]により得られたS_2状態の$CaMn_4O_5$クラスターの重原子間距離を纏めた．図6に示すように，S_2状態のQM/MM計算は左右の開いた（R-およびL-opened）二つの最適化構造を与える．QM/MM計算[10, 11, 14]ではR-およびL-型構造の価電子構造は（4443），（3444）であり，Mn(Ⅲ)のJT効果と良く対応している．さらに，S_2状態ではW_2サイトの水がH_2O（=c）である場合と，OH^-（=b）である場合が考えられる．表1にはこれらの4構造の最適化Mn-Mn，Ca-Mn間距離をまとめた．SFX2実験[1]によれば$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間距離は2.74, 2.84, 2.81, 3.26, 4.86（Å）である．さらに，QM/MM計算による右側の開いたS_{2ac}（S_{2ab}）構造の対応する最適化距離は2.73（2.75），2.76（2.78），2.75（2.73），3.34（3.37），4.95（4.92）（Å）であるので，実測値との差異は全ての距離に対して実験誤差範囲である．一方，QM/MM計算による左側の開いたS_{2ac}（S_{2ab}）構造の対応する最適化距離 は3.12（3.14），2.73（2.76），2.71（2.70），2.86（2.88），4.97（4.97）（Å）であるので，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$間距離で実測値との差異がそれぞれ0.39, 0.49（Å）となり大変大きい．従って，SFX2によるS_2構造は右側の開いた（R-）構造に対応していると結論される．更に，SFX2実験[1]ではR-型S_2構造からR-型S_3構造への遷移で$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間距離は0.2 Å程度伸びることがわかる．

Table 1. The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the S_2 structure of the $CaMn_4O_5$ cluster in the oxygen evolving complex of photosystem II revealed by SFX-XFEL and large-scale QM/MM methods[a)]

Distances	S_2(A)[b)]	S_2(a)[c)]	S_2(ave)[d)]	S_{2ac}(R)[e)]	S_{2ab}(R)[f)]	S_{2ac}(L)[g)]	S_{2ab}(L)[h)]
Mn_1-Mn_2	2.85	2.77	2.81	2.75	2.73	2.71	2.70
Mn_2-Mn_3	2.86	2.82	2.84	2.76	2.78	2.73	2.76
Mn_3-Mn_4	2.70	2.79	2.74	2.73	2.75	3.12	3.14
Mn_1-Mn_3	3.29	3.22	3.26	3.34	3.37	2.86	2.88
Mn_1-Mn_4	4.84	4.88	4.86	4.95	4.92	4.97	4.97
Ca-Mn_1	3.46	3.38	3.42	3.59	3.55	3.38	3.36
Ca-Mn_2	3.40	3.42	3.41	3.41	3.39	3.48	3.46
Ca-Mn_3	3.54	3.50	3.52	3.56	3.70	3.50	3.47
Ca-Mn_4	3.90	3.90	3.90	3.89	3.86	4.12	4.03
Mn_1-$O_{(5)}$			2.73	3.18	3.14	1.85	1.84
Mn_4-$O_{(5)}$			2.18	1.80	1.82	3.13	3.14

[a)]Geometrical parameters for A-monomer in the S_2 state by the 6DHF (OEX), [b)]Geometrical parameters for a-monomer in the S_2 state by the 6DHF (OEX), [c)]Average geometrical parameters for the S_2 state by the 6DHF (OEX), [e)]S_{2ac}(R), [f)]S_{2ab}(R), [g)]S_{2ac}(L) and [h)]S_{2ab}(L); optimized geometrical structures for the S_2 state by large scale QM/MM metnods where R and L denote the right- and left-opened structures.

Table 2. The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the S_1 structure of the $CaMn_4O_5$ cluster in the oxygen evolving complex of photosystem II revealed by SFX-XFEL and large-scale QM/MM methods[a)]

Distances	S_1(A)[b)]	S_1(a)[c)]	S_1(ave)[d)]	S_{1ac}(R)[e)]	S_{1ab}(R)[f)]	S_{1bb}(C_R)[g)]	S_{1bb}(L)[h)]
Mn_1-Mn_2	2.77	2.77	2.77	2.73	2.73	2.71	2.72
Mn_2-Mn_3	2.87	2.83	2.85	2.78	2.79	2.78	2.77
Mn_3-Mn_4	2.70	2.77	2.73	2.72	2.78	2.91	3.08
Mn_1-Mn_3	3.22	3.26	3.24	3.28	3.22	3.26	2.77
Mn_1-Mn_4	4.80	4.91	4.86	4.90	4.84	5.04	5.14
Ca-Mn_1	3.41	3.45	3.43	3.58	3.50	3.38	3.50
Ca-Mn_2	3.38	3.38	3.38	3.41	3.38	3.35	3.42
Ca-Mn_3	3.52	3.49	3.51	3.52	3.47	3.47	3.56
Ca-Mn_4	3.77	3.88	3.83	3.74	3.71	3.96	4.11
Mn_1-$O_{(5)}$			2.70	3.00	2.79	2.73	2.40
Mn_4-$O_{(5)}$			2.20	1.93	2.06	2.34	2.77

[a)]Geometrical parameters for A-monomer in the S_1 state by the 6DHE (OEX), [b)]Geometrical parameters for a-monomer in the S_1 state by the 6DHE (OEX), [c)]Average geometrical parameters for the S_1 state by the 6DHE (OEX), [e)]S_{1ac}(R), [f)]S_{1ab}(R), [g)]S_{1ac}(R) and [g)]S_{1bb}(L); optimized geometrical structures for the S_1 state by large scale QM/MM metnods where R and L denote the right- and left-opened structures.

表1よりSFX2実験[1)]によれば，S_2状態での$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$間距離はそれぞれ2.18, 2.73（Å）である．一方，QM/MM計算[10)]によればS_{2ac}（S_{2ab}）構造の対応する最適化距離は1.80（1.82），3.18（3.14）（Å）である．従って，QM/MM計算[10, 14)]による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離は通常のMn(Ⅳ)-O^{2-}結合距離と良く整合している．しかし，同結合距離の計算値と実測値との差異が0.38（0.36）（Å）となり大変大きい．この傾向は**3.2**節で考察したS_3状態での**1a**, **1b**, **2a**での$Mn(Ⅳ)_{a(4)}$-O^{2-}結合距離においても同様であった．QM[12, 13)]およびQM/MM[10, 11)]計算によればS_2状態ではR-およびL-型の構造はエネルギー的にはあまり差がないので，さらにSFX2実験[1)]が室温で実行されているのでL-型の構造も熱的に混合可能であるという作業仮説を採用してみよう．この作業仮説に基づいてSFX2実験による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離（2.18 Å）を再現するためにはS_{2ac}（S_{2ab}）構造でR-型を72.5（72.7）%，L-型を27.5（27.3）%の混合比にすれば良いことが解る．この場合，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$距離がそれぞれ2.84（2.86），4.97（4.93）（Å）となり，混合前に比較して0.1（Å）以上伸びる場合があるが，もし混合比を80%，20%にした場合には2.81（2.83），4.96（4.93）（Å）になり実測との差異は誤差範囲に収まることがわかる．しかし，このような作業仮説が妥当であるとすれば，SFX2実験[1)]でC_RおよびL-型のS_2構造での$O_{(5)}$の位置にそれぞれ中心を持つ瓢箪型の電子密度が観測されるはずであるが，そのような結果は報告されていない[1–3, 23)]．従って，S_2状態における$O_{(5)}$の正確な位置に関しては今後のSFX実験の分解能の向上を待つ必要がある．一方，理論計算では室温状態での自由エネルギーサーフェスの検討が望まれる．

4.2 S_1状態における重原子間距離の実測結果と計算結果の比較

最近のBerkeleyグループのSFX2実験[1)]では図1のS_1状態の構造に関しても高分解能の実測値を得ることに成功している．表2にSFX実験により得られたS_1状態の$CaMn_4O_5$クラスターの重原子間距離をまとめた．S_1状態のQM/MM計算は左右の開いた（R-，C_R（slightly R-opened central structure）およびL-opened）最適化構造を与える．QM/MM計算[10, 11)]ではR-およびL-型構造の共に価電子構造は（3443）であり，Mn(Ⅲ)のJT効果による分子変形[14)]と良く対応している．さらに，S_1状態ではW2サイトの水がH_2O（=c）である場合と，OH^-（=b）である場合が考えられる．後者の場合には$O_{(5)}$サイトもプロトン化されている．表2にはこれらのS_1構造の最適化Mn-Mn，Ca-Mn間距離をまとめた．SFX2実験[1)]によれば$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間距離は2.73, 2.85, 2.77, 3.24, 4.86（Å）である．さらに，QM/MM計算による右側の開いたS_{1ac}（S_{1ab}）（R）構造の対応する最適化距離は2.72（2.78），2.78（2.79），2.73（2.73），3.28（3.22），4.90（4.84）（Å）であるので，実測値との差異は全ての距離に対して実験誤差範囲である．一方，QM/MM計算[10, 11)]による右（R）および左（L）側の開いたS_{1bb}（S_{1bb}）構造の対応する最適化距離は2.91（3.08），2.78（2.77），2.71（2.72），3.26（2.77），5.04（5.14）（Å）であるので，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$間距離で実測値との差異がそれぞれ0.18（0.35），0.02（0.47）（Å）となる．従って，SFX2によるS_1構造は右側の開いたS_{1ac}（S_{1ab}）（R）構造に対応していると結論される．

2015年に発表された岡山大学グループのXFELを用い，大型結晶に対するSF-ROX（serial femtosecond rotational crystallography）法によるX線損傷のない回折実験（1.95 Å分解能）[6)]により判明したS_1状態の構造では，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間距離は2.87, 2.70, 2.68, 3.20, 4.93（Å）であり，前述のQM/MM計算[10)]による右側の開いたS_{1bb}（C_R）構造に対応するQM/MM最適化距離と比較すればその差異はすべての距離に関して実験誤差範囲に収まっ

ている．このように，S_1状態に関してはS_{1ac}（R）とS_{1bb}（C_R）構造に対応するXFEL構造が報告されている．そこで，S_1状態のスピン状態をQM-Heisenbergモデル[24]で解析するとS_{1ac}（R）構造では熱的3重項励起が観測されるが，S_{1bb}（C_R）構造では観測されないエネルギーレベルが得られた[24]．種々の実験条件下でのEPRの実験結果[25–27]との対応を考慮すると熱的3重項励起が観測される非極性条件下ではS_{1ac}（R）構造が，それが観測されない極性条件下ではS_{1bb}（C_R）構造が卓越していることが結論される．

表2よりSFX2実験[1]によればS_1（R）構造の$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$間距離は2.20, 2.70（Å）である．一方，QM/MM計算によればS_{1ac}（S_{1ab}）構造の対応する最適化距離は1.93（2.06），3.00（2.79）（Å）である．従って，QM/MM計算による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離は通常のMn（Ⅳ）-O^{2-}結合距離[14]と良く整合している．しかし，同結合距離の計算値と実測値との差異がS_{1ac}（R）では0.27，S_{1ab}（R）では0.14（Å）となる．S_{1ac}（R）での傾向は**4.1**節で考察したS_2状態での$Mn(Ⅳ)_{a(4)}$-O^{2-}結合距離においても同様であった．そこで，S_1状態でも室温で異なる構造が熱的に混合可能であるという作業仮説を採用してみよう．この作業仮説に基づいてSFX2実験による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離（2.20 Å）を再現するためにはS_{1ac}（R）構造とS_{1bb}（C_R）構造を34%，66%の混合比にすれば良いことがわかる．S_{1ac}（R）構造とS_{1bb}（C_R）構造はW_2と$O_{(5)}$間のプロトンシフトで相互に変換可能である．この混合比では$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離が2.84 Åとなり混合前と比較して0.1 Å程度伸びるが実験誤差範囲と見なせる．もし，$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離をもう少し短く2.10 Åと仮定すれば混合比は59%，41%になり$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離が2.80 Åとなる．このように，S_1状態でも相互変換可能な2中間体間の混合モデル[14]をSFX2の実験結果[1]を説明するために構築することは可能である．

前述のXFEL（2015）実験[6]によればS_1（C_R）構造の$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$間距離は2.33，2.70（Å）であり，QM/MM計算によりS_{1bb}構造の対応する最適化距離は2.33, 2.74（Å）と良く整合している．S_1状態で$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$距離が2.3 Åに伸びている原因を**表3**に示したS_0構造がS_1状態のXFEL実験においてもX線損傷により生成しているとの仮説[14]が提案されている．確かに，S_{0bb}構造では，QM/MM計算による$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$間距離はそれぞれ2.92, 2.16, 2.76（Å）でありS_{1bb}構造と区別するのは困難である．しかし，S_0状態はESR活性なS＝1/2スピン状態であり，ESR silentなS_{1bb}（C_R）構造とはスピン状態が異なり，全価電子状態も異なる．そこで，岡山大学グループのXFEL（2015）構造[6]をS_{1bb}（C_R）構造に，Berkeleyグループの EXAFS構造[1]をS_{1ac}（R）構造と帰属すれば，種々の実験によるS_1構造は実験条件により前述のように，W_2と$O_{(5)}$との間のプロトンシフトの割合が変動するという作業仮説を設定することにより説明可能となる．[14] しかし，この場合にはXRD実験による$O_{(5)}$の電子密度は球型ではなくラグビーボール型に変形することが予想されるがそのような実験結果はSFX実験[1]では報告されていない．しかし，EPRの実験ではS_1状態でも極性により異なる中間体の存在が確認されていること[25–27]より更なる実験の深化が期待される．現在，S_1状態でpHを変動させて得られた結晶構造のXRD解析（神谷私信）が進行しているので今後の実験の進歩により作業仮説の妥当性が判明するものと期待される．

4.3　S_0状態における重原子間距離の実測結果と計算結果の比較

最近のBerkeleyグループのSFX2実験[1]では図1のS_0状態の構造に関しても高分解能の実測値を得ることに始めて成功している．表3にSFX実験により得られたS_1状態の$CaMn_4O_5$クラスターの重原子間距離を纏めた．S_0

Table 3. The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the S_0 structure of the $CaMn_4O_5$ cluster in the oxygen evolving complex of photosystem II revealed by SFX-XFEL and large-scale QM/MM methods[a)]

Distances	S_0(A)[a)]	S_0(a)[b)]	S_0(ave)[c)]	S_{0ac}(R)[d)]	S_{0bc}(C_R)[e)]	S_{0bb}(L)[f)]
Mn_1-Mn_2	2.81	2.71	2.76	2.75	2.72	2.73
Mn_2-Mn_3	2.90	2.82	2.86	2.80	2.77	2.80
Mn_3-Mn_4	2.79	2.91	2.85	2.71	2.92	3.00
Mn_1-Mn_3	3.30	3.24	3.27	3.33	3.26	3.18
Mn_1-Mn_4	4.97	4.98	4.97	4.90	4.92	4.95
Ca-Mn_1	3.44	3.31	3.38	3.52	3.51	3.39
Ca-Mn_2	3.45	3.41	3.43	3.38	3.42	3.38
Ca-Mn_3	3.55	3.52	3.54	3.43	3.63	3.57
Ca-Mn_4	3.94	4.07	4.01	3.71	3.85	4.00
Mn_1-$O_{(5)}$			2.75	3.05	2.76	2.25
Mn_4-$O_{(5)}$			2.26	1.88	2.26	2.79

[a)]Geometrical parameters for A-monomer in the S_0 state by the 6DHP (OEX), [b)]Geometrical parameters for a-monomer in the S_0 state by the 6DHP (OEX), [c)]Average geometrical parameters for the S_0 state by the 6DHP (OEX), [d)]S_{0ac}(R)[e)], S_{0bc}(R)[f)] and S_{0bb}(L)[g)]; optimized geometrical structures for the S_0 state by large scale QM/MM metnods where R and L denote the right- and left-opened structures.

状態のQM/MM計算[10, 11]は左右の開いた（R-, C_R およびL-opened）最適化構造を与える．QM/MM計算ではR-およびL-型構造の共に価電子構造は(3343)であり，Mn(Ⅲ)のJT効果による分子変形と良く対応している．さらに，S_0状態でも幾つかの構造が可能である．表3にはこれらのS_0構造の最適化Mn-Mn，Ca-Mn距離をまとめた．SFX2実験によれば$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間距離は2.85, 2.86, 2.76, 3.27, 4.97（Å）である．さらに，QM/MM計算[10, 11]による右側の開いたS_{0ac}（S_{0bc}）構造の対応する最適化距離は2.71 (2.92)，2.80 (2.77)，2.75 (2.72)，3.33 (3.26)，4.90 (4.92)（Å）である．従って，S_{0ac} (R) 最適化構造では$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離が実測より0.14 Å短くなっておりSFX2構造[1]との整合性が良くない．一方，S_{0bc} (C_R) 最適化構造ではSFX2構造[1]との差異は全ての距離に対して実験誤差範囲である．従って，SFX2によるS_0構造は右側の開いたS_{0bc} (C_R) 構造に対応しており，$O_{(5)}$サイトはプロトン化されていると結論される．この結論はKernらにより提案[1]されているモデルと合致する．

表3よりSFX2実験[1]によれば$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$間距離は2.26, 2.75（Å）である．一方，QM/MM計算[10]によればS_{0bc}構造の対応する最適化距離は2.25, 2.79（Å）である．従って，QM/MM計算による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離は通常のJT変形したMn(Ⅲ)-OH^-結合距離とよく整合しており，2中間体モデルの導入は不要であることがわかる．この結果はQM/MM計算結果の信頼性を示すものとして大変重要である．

以上にように今回のBerkeleyグループのSFX2実験結果[1]はMn-Mn距離に関してはQM/MM計算結果と良く整合している．しかし，特定のMn-O(Mn_4-$O_{(5)}$)距離に関してはSFX実験の分解能の向上が必要な場合があることが判明した．現時点で，QM/MM計算[10, 11]とSFX[1, 3, 6]，EPR[25–27]，XES[9, 16, 17]実験結果を総合すると，S_0-S_2状態における$CaMn_4O_5$クラスターの構造は図11に示す結果となる．残る問題はS_3状態における平衡モデル[8, 12, 13]の検討と6章で考察するようにW_1，W_2サイトにおける水の酸化状態の相違による水分解反応機構の相違の解明である．

5．PSⅡのOECにおけるS_3状態に関するEPR実験結果の解析

5.1 S_3状態におけるRおよびL型二中間体モデルの検討

前章の結果をもとに，S_3状態での中間体の構造を再考してみよう．Boussacらは種々の条件下でS_3状態のEPR測定を実行し，S_3状態では少なくとも2種類の構造が存在することを確認し，ESR活性な構造（S=3）と共に不活性な構造が30 (40) %存在することを報告[26, 27]している．しかし，後者の構造の割合に関してはESR実験結果のみで確定的とは言えない状況のようである．すでにPantazisらはESR活性な構造として右側の開いたMn-hydroxide構造（**1**）S_{3abcb} (R) を主構造（main structure；Main）に採用し，不活性な構造として水の挿入が無い場合（n=null）に得られる左側の開いた構造S_{3abbn} (L)[28]を副構造（substructure；Sub）に採用した．しかし，この組み合わせでSFX2による実測の$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$距離2.21 Åを再現した場合には**表4**のCase Ⅰに示すように推算された$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離は大きく伸び，実験値との差異は許容誤差以上になることがわかる．さらに，OH^-基が挿入されたL-型S_{3abcb} (L) を副構造に採用した場合も事情は同じである．一方，ESR活性な主構造として右側の開いたMn-oxo構造S_{3acca} (R) (4444) を採用し，副構造のL-型としてS_{3abbn} (L) あるいはS_{3abcb} (L) を採用した場合には$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離は実測との差異が実験誤差以内に収まることがわかる．しかし，CaseⅣのS_{3abcb} (L) 副構造はESR活性（S=3）なのでBoussacらのESRの結果[26, 27]とは整合しない．一方，ESR不活性な右側の開いたMn-oxo構造S_{3acca} (R) (3444) を主構造に採用し，L-型としてS_{3abbn} (L) あるいはS_{3abcb} (L) を副構造に採用した場合にも推算距離は実験値と比較して問題はない．しかし，Case Ⅴでは両構造共にESR不活性なのでESR実験結果[26, 27]とは整合しない．また，CaseⅥではESR活性な成分は10%なので，この場合もESR実験結果と矛盾する．従って，表4にまとめた結果ではCaseⅢが，BoussacらのEPR実験結果[26, 27]と整合すると結論される．さらに，CaseⅢでのS_{3abbn} (L) 構造は近赤外光（NIR）照射でS_{2abbn} (L) Tyr-O・構造[10]に戻れる点でも実験と矛盾しない．

Table 4. The Mn_4-Mn_3 and Mn_4-Mn_1 distances estimated by the mixing between two different right (R) and left (L) S_3 structures

Case	Main	Sub	x(1-x)	R(Mn_4-Mn_3)	R(Mn_4-Mn_1)	$O_{(5)}$-$O_{(6)}$
Ⅰ	S_{3abcb}(R)	S_{3abbn}(L)	71(29)	2.89	5.21	2.5
Ⅱ	S_{3abcb}(R)	S_{3abcb}(L)	76(24)	2.91	5.13	2.5
Ⅲ[a)]	S_{3acca}(R)	S_{3abbn}(L)	71(29)	2.86	5.06	2.2
Ⅳ	S_{3acca}(R)	S_{3abcb}(L)	77(23)	2.87	5.13	2.2
Ⅴ[b)]	S_{3acca}(R)*	S_{3abbn}(L)	87(13)	2.85	5.12	2.0
Ⅵ	S_{3acca}(R)*	S_{3abcb}(L)	90(10)	2.86	5.15	2.0

[a)] S_{3acca}(R) = S_{3acca}(R) with the (4444) valence structure; [b)] S_{3acca}(R)* = S_{3acca}(R) with the (3444) valence structure.

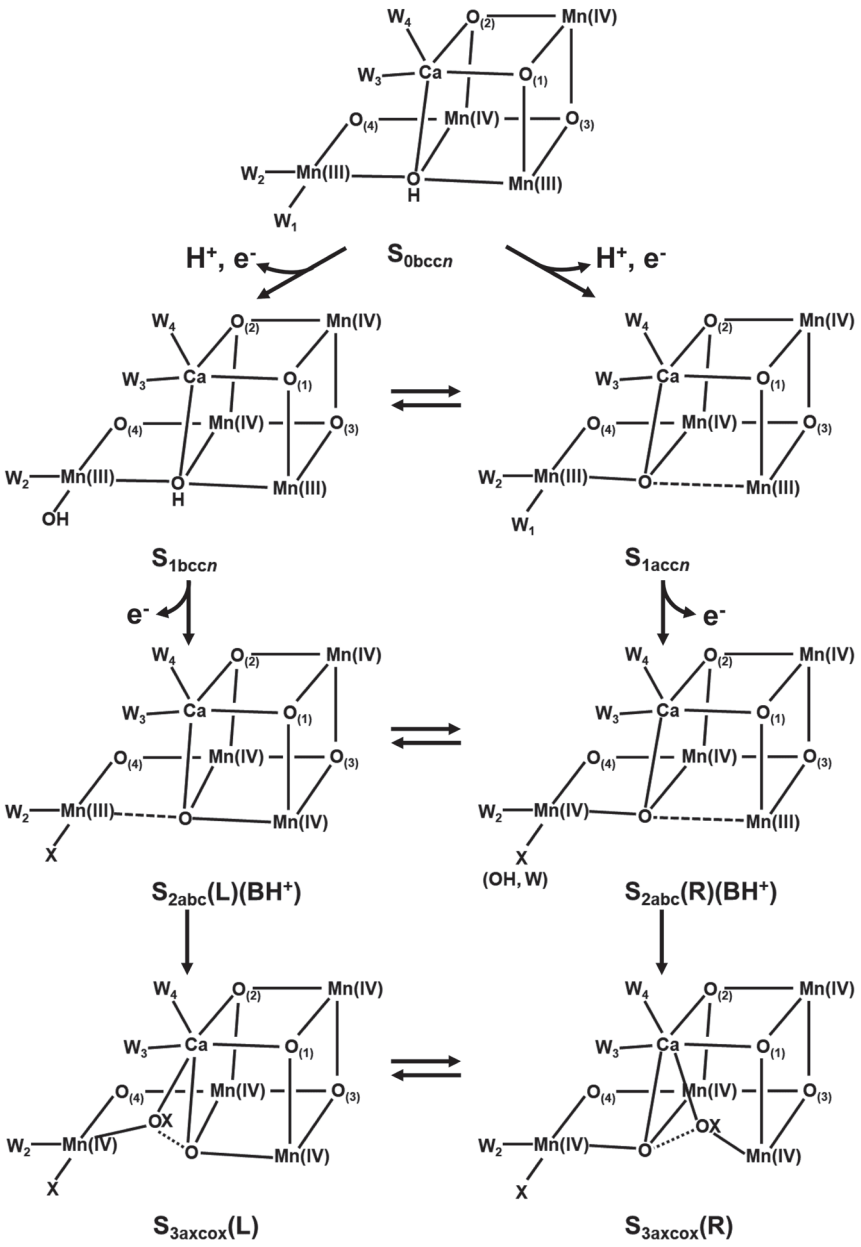


図11. Large-scale QM/MM構造最適化計算，XRDおよびSFX実験，EPR実験結果を総合して得られた水分解Kokサイクルの各中間状態における$CaMn_4O_X$クラスター（X=5, 6）の分子構造．SFX実験では右側が開いた構造が観測される．一方，S_i（i=1–3）状態の低温ESR実験では実験条件を工夫すれば左側が開いた構造も観測される．従って，室温におけるS_i（i=1–3）状態では少なくとも相互に変換可能な2個の異なる構造が存在しうる可能性がある．

5.2　S_3状態におけるR型二中間体モデルの検討

次に，表5にまとめたようにESR活性な構造として右側の開いたMn-oxo構造S_{3acca}(R)(4444)を主構造に採用し，同様にEPR活性なMn-hydroxide構造S_{3abcb}(R)(4444)が副構造として10–30%混合している場合（Case I–Ⅲ）を考察すると，推算された$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離は実験誤差範囲に収まるが$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$結合距離が短すぎる結果となる．さらに，ESR不活性な右側の開いたMn-oxo構造S_{3acca}(R)(3444)(S_{3acca}(R)*と略す）を主構造に採用し，EPR活性なMn-hydroxide構造S_{3abcb}(R)(4444)が副構造として10–30%混合している場合（Case Ⅳ–Ⅵ）を考察すると考察している全ての原子間距離がSFX2実験と整合している．しかし，この場合にはESR不活性なS_{3acca}(R)*構造が主構造になるのでBoussacらのESRの結果[26, 27]とは整合しない．一方，ESR活性な構造として右側の開いたMn-oxo構造S_{3acca}(R)(4444)を主構造に採用し，EPR不活性なS_{3acca}(R)*構造が10–30%混合している場合（Case Ⅶ–Ⅸ）を考察した場合も全ての原子間距離がSFX2実験と整合している．この場合にはESR活性なMn-oxo構造が

Table 5. The Mn_4-Mn_3 and Mn_4-Mn_1 distances estimated by the mixing between two different right-opened (R) S_3 structures

Case	Main	Sub	x(1-x)	R(Mn_4-Mn_3)	R(Mn_4-Mn_1)	R(Mn_4-$O_{(5)}$)	$O_{(5)}$-$O_{(6)}$
Ⅰ	S_{3acca}(R)	S_{3abcb}(R)	90(10)	2.75	5.06	1.81	2.24
Ⅱ	S_{3abcb}(R)	S_{3abcb}(R)	80(20)	2.76	5.08	1.81	2.26
Ⅲ	S_{3acca}(R)	S_{3abcb}(R)	70(30)	2.76	5.11	1.81	2.29
Ⅳ	S_{3acca}(R)*	S_{3abcb}(R)	90(10)	2.81	5.15	2.03	2.06
Ⅴ	S_{3acca}(R)*	S_{3abcb}(R)	80(20)	2.81	5.16	2.01	2.10
Ⅵ	S_{3acca}(R)*	S_{3abcb}(R)	70(30)	2.80	5.18	1.98	2.15
Ⅶ	S_{3acca}(R)	S_{3acca}(R)*	90(10)	2.76	5.08	2.04	2.20
Ⅷ	S_{3acca}(R)	S_{3acca}(R)*	80(20)	2.76	5.08	2.01	2.17
Ⅸ	S_{3acca}(R)	S_{3acca}(R)*	70(30)	2.77	5.09	1.99	2.15
Ⅹ	S_{3acca}(R)*	S_{3acca}(R)	90(10)	2.80	5.12	1.84	2.03
Ⅺ	S_{3acca}(R)*	S_{3acca}(R)	80(20)	2.80	5.12	1.86	2.05
Ⅻ	S_{3acca}(R)*	S_{3acca}(R)	70(30)	2.79	5.11	1.89	2.07

[a)] S_{3acca}(R) = S_{3acca}(R) with the (4444) valence structure; [b)] S_{3acca}(R)* = S_{3acca}(R) with the (3444) valence structure.

主要な構造になるのでBoussacらのESR実験結果と整合する．また，ESR不活性な構造として右側の開いた S_{3acca}(R)* 構造を主構造に採用しEPR活性な S_{3acca}(R)(4444)が副構造として10–30%混合している場合（Case Ⅹ–Ⅻ）を考察すると，推算された $Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$ 距離は実験誤差範囲に収まるが $Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$ 結合距離が短すぎる結果となる．しかも，この場合にはESR不活性な S_{3acca}(R)* 構造が主要構造になるのでBoussacらのESRの結果[26, 27]とは整合しない．以上のように，SFX, XESおよびESR実験結果の両方を説明出来るR-型モデルはESR活性なMn-oxo構造 S_{3acca}(R)(4444)を主構造とするCase Ⅶ–Ⅸの場合であることが理解される．表4に示したL-型モデルのCase Ⅲの場合と比較すると，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$ 距離がR-型モデルの方がよりSFX2実験結果と整合していると言えよう．しかし，この場合でも $Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$ 結合距離が0.2 Å程度SFX2実験値[1]より短くなることは S_2 構造の場合と同じであり，実験誤差が無視出来ない状況を示している．

上記のように理論計算では S_3 状態でS=3を持つ幾つかの中間体が得られたがEPR実験結果と整合する構造を探索する為に，Heisenbergスピンハミルトニアンを厳密対角化することによりスピン密度（ρ_i；スピン射影定数）を求め超微細定数（A_i=ρ_i a；a=–200）を計算した．S_3 状態のESRはすでにCox[29]らにより詳細に検討され A_i 値も**表 6** に示すように確定している．表6より実測の A_i 値の絶対値は Mn_1，Mn_2 サイトで大変大きいが，その傾向を示すS=3の構造はR-型のMn-hydroxide（**1a**）構造 S_{3abcb}(R)(4444)[30]であることがわかる．一方，L-型のMn-hydroxide構造 S_{3abcb}(L)(4444)[30]ではスピン密度が4個のMnサイトに非局在化しており明らかにCoxらのESR実験結果とは整合しない．さらに，ESR活性なR-型のMn-oxo構造（**2a**）S_{3acca}(R)(4444)[30]でもスピン密度が4個のMnサイトに非局在化しており明らかに異なるS=3状態であることが理解される．従って，CoxらのESRの結果[29]に従うと表5で可能な組み合わせはⅣ–ⅥとなりESR不活性なR-型のMn-oxo構造 S_{3acca}(R)(3444)* の割合が多くなりBoussacらの結果とは逆の結果である．興味あることにⅤの場合には $O_{(5)}$-$O_{(6)}$ 距離もBerleleyのSFX実験値[1]と良く整合している．

Table 6. Spin densities and hypefine constants of the Mn_4CaO_X clusters (X = 5, 6) revealed by EPR[29] and exact diagoralization[30] methods for S_3 state in OEC of PSⅡ[a, b, c]

Type	EPR	HO(O)	HO(C)	Ox(O)	Ox' (O)	Ox' (C)
State		$S_{3abcb(R)}$	$S_{3abcb(L)}$	$S_{3acca(R)}$	$S_{3acca(R)}$*	$S_{3acca(L)}$*
Valence		(4444)	(4444)	(4444)	(3444)	(4443)
Spin	S = 3	S = 3	S = 3	S = 3	S = 6	S =5
ρ_1(Mn_1)	(–99.0)	0.50(–100)	0.48(–96)	0.43(–86)	0.23(–46)	0.34(–0.78)
ρ_2(Mn_2)	(–95.6)	0.48(–96)	0.47(–94)	0.50(–100)	0.25(–50)	0.16(–32)
ρ_3(Mn_3)	–25.9	0.14(–28)	0.40(–80)	–0.32(64)	0.25(–50)	0.30(–60)
ρ_4(Mn_4)	0.5~5	–0.12(2.4)	–0.35(70)	0.40(80)	0.33(–66)	0.27(–54)
ρ_5(Mn_5)						
ρ_6(Mn_q)					–0.06(12)	–0.07(14)

a) O and C denote the open and close cubanes, respectively.
b) HO, OX, O_X', PO and SO denote hydroxide, oxo/oxo, oxyl/oxo, peroxide and superoxide intermediates, respectively.
c) Hyperfine constant A_i = ρ_i a where a is assumed to be –200 (Hz).

もしQM/MM計算結果[11]を信用して，SFX2実験による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$結合距離が0.2 Å程度短くなると仮定すると，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離は逆に0.2 Å程度長くなる（2.3 = 2.1 + 0.2（Å））ので図7に示したMn-hydroxide（**1a**, **1b**）をS_3状態の中間体から除外するのは危険である．実際，Rengerの動力学実験[8]では高温ではS_3状態が，低温ではS_4状態が律速段階になっている．そこで，S_3状態で最初のプロトン移動で**1a**, **1b**が形成され低温ではその状態が維持されるが，高温ではさらに導入された$O_{(6)}H$基から第二番目のプロトン移動がおこり，**2a**, **2b**, **2c**が生成されると考えることも出来る．図11にはS_3状態で可能な構造として，挿入された$O_{(6)}$をOXと表現し，O^{2-}（X=null），OH^-の状態の可能性を示した．今後，SFX実験の分解能が向上してくればS_3状態における動的過程に伴う構造変化[31]が見えてくる可能性があり今後が楽しみな状況であると言えよう．さらに，理論計算の方ではポスト「京」計算機を用いたPSII系のQM/MM/MDシミュレーションが視野に入って来たと言えよう．

6．PSIIのOECにおける水素結合ネットワークの検討

6.1　S_1, S_2およびS_3状態におけるAsp61アニオン関与水素結合ネットワークの検討

2011年の梅名らによる高分解能XRD実験結果[32]はPSIIのOECにおける水素結合ネットワークの構造を始めて明らかにした．最近のBerkeleyグループのSFX2実験[1]は図1に示したS_1状態のみならず，S_2およびS_3状態における$CaMn_4O_5$クラスター周辺に存在する水素結合ネットワークの構造を解明した．図12の（A），（B）および（C）にそれぞれの状態でのSFX2実験結果を図示した．図12AよりS_1状態ではW_3-W_5-W_2-W_1-Asp61アニオン（$Asp61^-$）-W_{11}-W_{16}（W_{704}）-W_{17}（W_{609}）-W_{18}（W_{560}）-W_{19}（W_{712}）-と水素結合ネットワークが連結していることがわかる．しかし，S_1状態からS_2状態間への遷移により誘起される大きな構造変化はS_1状態では結晶水として固定化して見えていたW_{16}（W_{704}）がS_2およびS_3状態ではSFX2実験では見えていないことである．この実験の解釈としては1）実際にW_{16}がS_2，S_3状態ではどこか別の場所に移動している，2）実際にはW_{16}は同じ場所に存在するが水素結合が弱まり運動が容易な状況が出現して，SFX2実験[1]では見えない程運動している，の2つの異なる考え方がある．Berkeleyグループの解釈[1, 23]はSFX実験結果に基づき後者の考え方を提案している．

図12よりS_1状態からS_2状態間への遷移により$O_{(4)}$-O（W_{11}）間距離が2.55 Åから2.35 Åへと極端に短くなり，O（W_{11}）-O（$Asp61^-$）およびO（$Asp61^-$）-O（W_1）間距離も短くなっている．この変化はS_1状態からS_2状態間の遷移でW_2（H_2O）あるいは$O_{(5)}H$からプロトンが脱離するが$O_{(4)}$-W_{11}-$Asp61^-$領域に留まることに対応している可能性を示している．W_{16}（W_{704}）の動的構造[1]もプロトンの動きに関係しているかも知れない．また，図12Cに示すようにW_{19}（W_{757}）の周りには水分子が4個存在しているので必要に応じて$(O_5H_{11})^+$クラスターが形成[14]されプロトンの格納が可能であることを示している．さらに，S_3状態からS_0状態の変化に伴い構造変化がおこり，プロトンの排出が可能となるかもしれない．今後，proton path III[10, 11, 14]での動的プロトン移動構造を解明するためのQM/MM/MD計算が期待される．

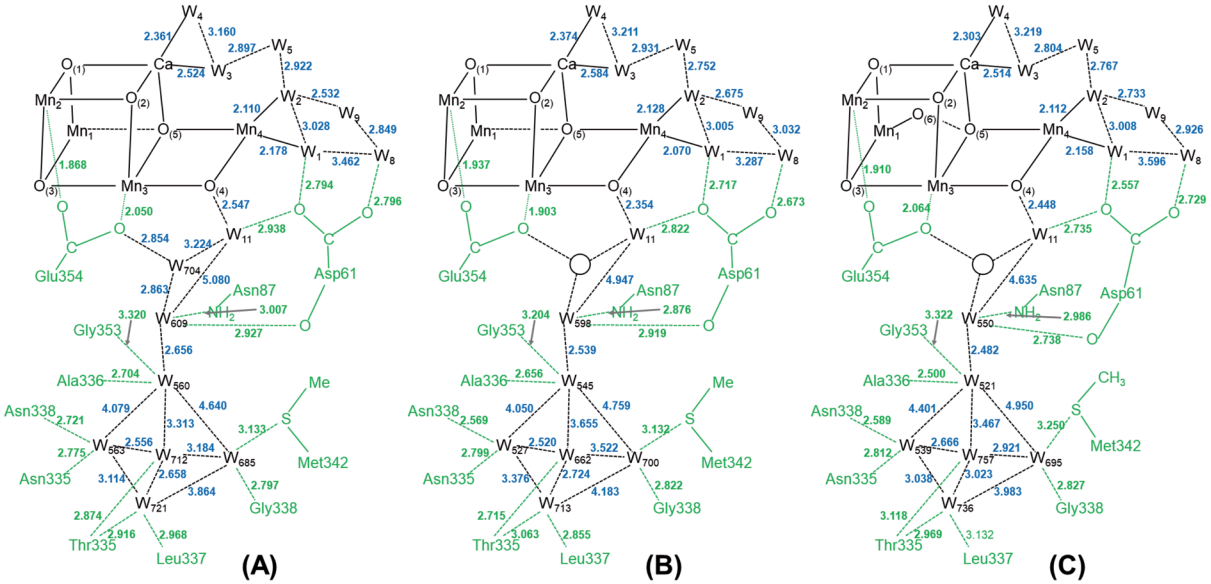


図12.　BerkeleyグループのSFX実験[1]により解明された，$CaMn_4O_X$クラスター（X=5, 6）のW_2, W_1, $O_{(4)}$サイトに関係する水素結合ネットワークの概念図：（A）S_1状態，（B）S_2状態，（C）S_3状態．
S_1状態では見えていたW_{16}（W_{704}）がS_2およびS_3状態では見えなくなり運動が激しくなったことを反映している．詳細は本文参照．

6.2　S_3状態におけるGlu189関与水素結合ネットワークの検討

PSIIにおける水分解反応（1）では水分子が2個酸化されて酸素分子が生成するので水分子の輸送経路が問題となる．2011年の高分解能のXRD実験[32]と2015年のXFEL実験[6]はS_1状態における水素結合ネットワークの構造を始めて解明した．すでに，本シリーズでもS_1状態での実験結果の紹介と理論計算結果[33, 34]との比較を紹介した．本稿ではBerkeleyグループのSFX2実験[1]により解明された図1に示したS_2からS_3状態への遷移で挿入される水分子の輸送経路となる水素結合ネットワークの構造変化を紹介する．図13（A），（B）および（C）にS_0-S_3

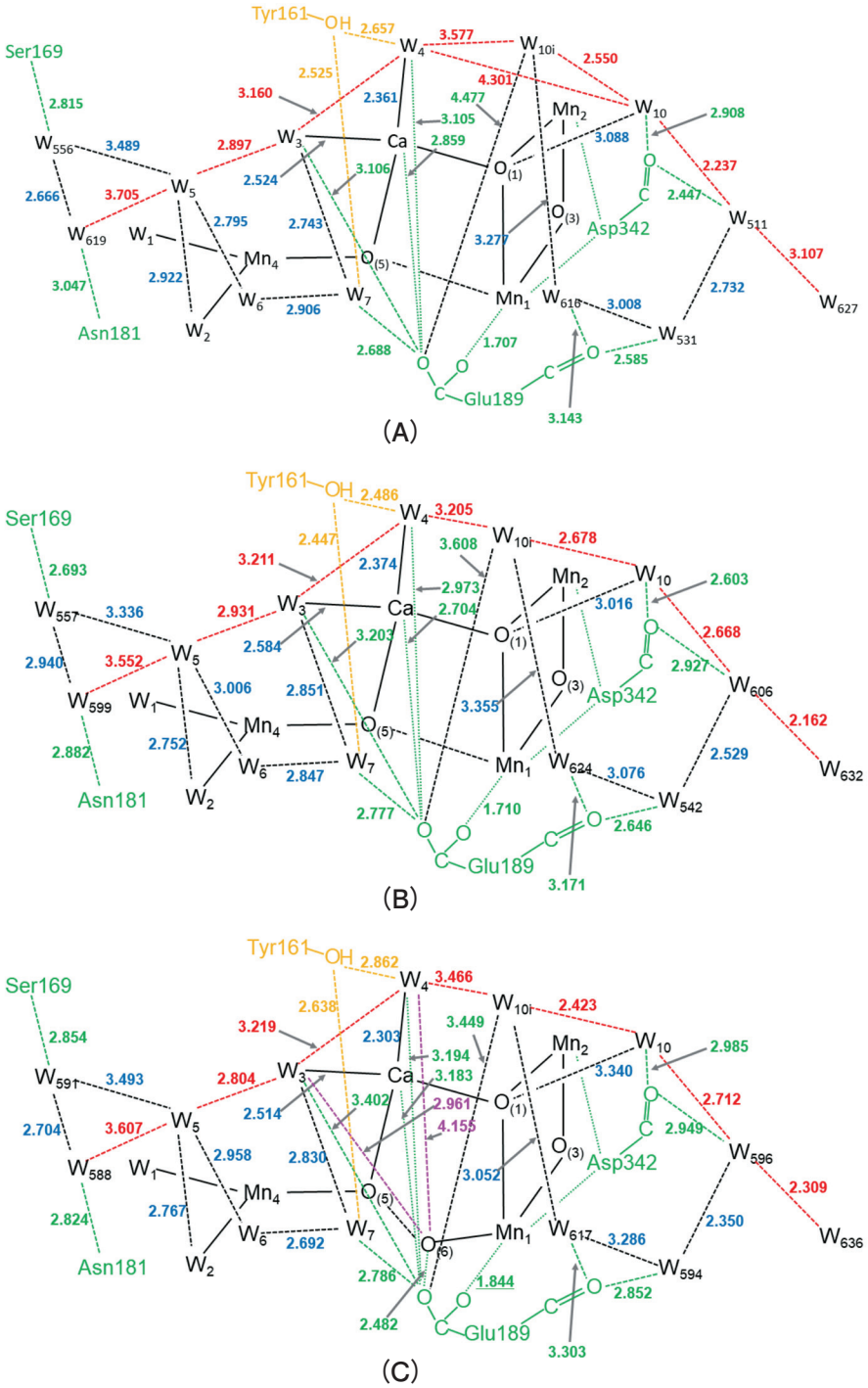


図13.　BerkeleyグループのSFX実験[1]により解明された，$CaMn_4O_X$クラスター（X=5, 6）のW_3, W_4, $O_{(1)}$サイトに関係する水素結合ネットワークの概念図：（A）S_1状態，（B）S_2状態，（C）S_3状態．
S_1状態では離れていたW_{10i}がS_2状態では水素結合ネットワークに挿入されることが確認された．一方，S_2状態では挿入されていなかった$O_{(6)}$酸素原子がS_3状態では観測されS_2状態からS_3状態への遷移で反応サイトに水が挿入されることが確認された．詳細は本文参照．

の状態でのSFX2実験結果を図示した．図13AよりS1状態ではW4とW10の距離が離れており，W20(W10i)がまだ挿入されていない状況であることがわかる．一方，図13BよりS2状態ではS1状態と比較するとW20(W10i)が挿入されて来て，W21(W606)-W10-W20(W10i)-W4-W3-W5-W599-と水素結合ネットワークが連結していることが解る．さらに，W4-Tyr161OH-W7-O(Glu2)及びW7-W6-W5-W2と水素結合ネットワークが連結している．図13CよりS3状態でもS2状態と同様の水素結合ネットワークが確認されるが，新しく水（H2O(6)）の挿入により新しい水素結合も形成されている．特に，挿入されたO(6)とGlu189のCaに配位していたO(Glu2)間の距離が2.48 Åとなり，大変強い水素結合が形成されている．一方，Ca-O(Glu2)間距離はS2状態の2.98 Åから3.18 Åへと長くなっている．さらに，W4-O(Glu2)間距離も2.70 Åから3.19 Åへと長くなりW4が変位している．その結果，W4-Tyr161OH，Tyr161OH-W7間距離も長くなっている．異常に短いO(6)-O(Glu2)間距離と逆に伸びたCa-O(Glu2)間距離を考慮すると，**3.3**節で触れたように，Mn-hydroxide構造（**1b**）でOH⁻基のプロトンがGlu189のO⁻基に移動したMn-oxo構造（**2c**）が生成している可能性を無視出来ない[31]と言えよう．**2c**の場合には水素結合により高原子価Mn-oxo(Mn1-O(6))結合が安定化されoxyl radical性が消失していることが予想される．従って，**2c**がS3あるいはS4状態で形成された場合には本シリーズ(8)[35]で紹介したようにO(5)-O(6)結合形成に関するradical-coupling（RC）ではなくconcerted bond switching（CBS）機構が優先することが支持される．この場合には，O(Glu2)からW7を経由してpath Iあるいはpath Ⅱからもプロトンが排出されることがわかる．

7．PSⅡのOECにおける水分解反応機構の検討

7.1　S4状態における酸素—酸素結合反応経路

2011年梅名[32]らによりPSⅡの光分解能XRD構造が発見され天然光合成水分解反応の触媒サイトである$CaMn_4O_5$クラスターの図1のS1構造が解明されたので早速その2電子酸化状態であるS3状態の電子・スピン構造を求め，得られたbroken-symmetry（BS）解の自然軌道解析（natural orbital（NO）analysis）を実行し，自然軌道（NO）の空間的広がりより図2のO(5)およびO(4)サイトが反応部位であることを予測[34]した．図14に理論的に可能な反応経路をまとめた．最近，川島ら[36]はDFT計算により，図14Aに示すようにW1サイトの水（OH⁻）がO(4)サイトを攻撃してMn-hydroperoxide（O(4)-

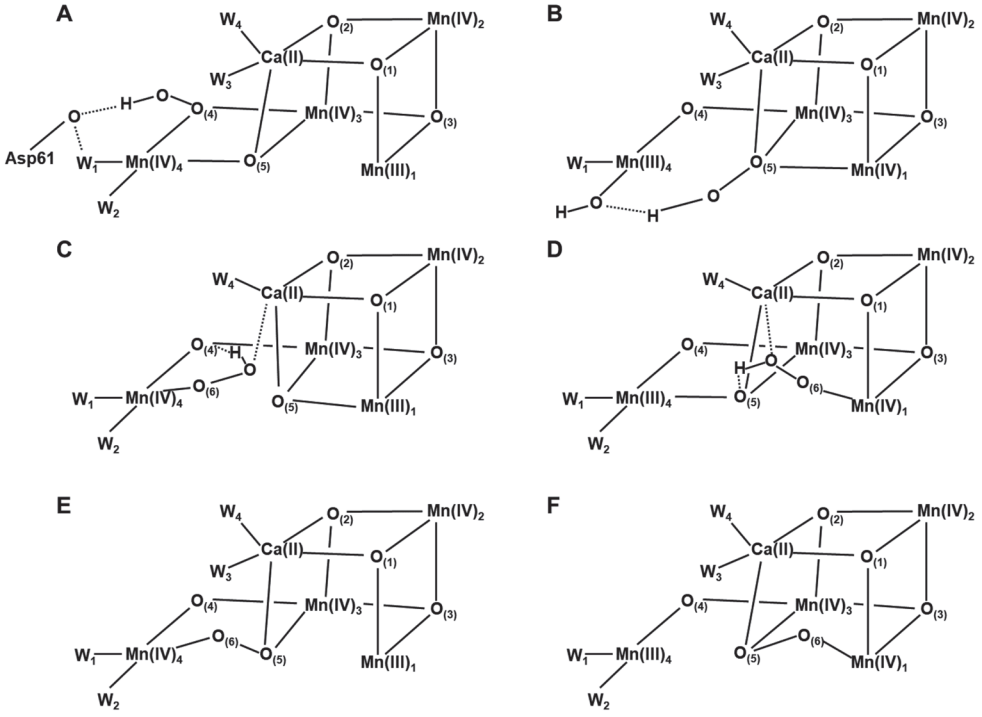


図14. 理論計算および実験結果に基づき提案された水分解反応における酸素—酸素結合形成モデル：
（A）W1のO(4)サイトへの攻撃によるO-OH結合形成経路，
（B）W2のO(5)サイトへの攻撃によるO-OH結合形成経路，
（C）W3のO(6)=Mn4サイトへの攻撃によるO-OH結合形成経路，
（D）W3のO(6)=Mn1サイトへの攻撃によるO-OH結合形成経路，
（E）O(6)=Mn4およびO(5)–Mn1間の結合交替によるO(5)-O(6)結合形成経路，
（F）O(6)=Mn1およびO(5)–Mn4間の結合交替によるO(5)-O(6)結合形成経路．

OH）が生成する場合の反応経路を解明している．一方，Messingerら[37]はEPRと質量分析実験の結果をより，図14Bに示すようにW2サイトのある水（OH^-）が$O_{(5)}$サイトを攻撃してMn-hydroperoxide（$O_{(5)}$-OH）が生成する反応経路を提案している．これらの機構はS_3状態で新しく水が挿入されない場合でも成立するO-O結合形成機構である．本稿で考察したように，S_2からS_3状態への遷移で水が新しく挿入され，図14C及び14Dに示すようにMn_4あるいはMn_1サイトにMn-oxo種（Mn-$O_{(6)}$）（M＝Mn_4 or Mn_1）が形成された場合にはW_3（OH^-）が$O_{(6)}$サイトを攻撃し，Mn-hydroperoxides（Mn_4-$O_{(5)}$-OH（**4a**）or Mn_1-$O_{(5)}$-OH（**4b**））が生成する反応経路が可能である．すでに，Barber[38]，Brudvig[39]，Yamaguchi[40]らは左側（Mn_4）にMn-oxo種が出来た場合の提案をしている．一方，KernらはSXF2実験結果[1]に基づき右側（Mn_1）にMn-oxo種が出来た場合を提案している．さらに，図14E及び14Fに示すようにMn_4あるいはMn_1サイトにMn-oxo種（Mn-$O_{(6)}$）（M＝Mn_4 or Mn_1）が形成された場合には$O_{(6)}$サイトと$O_{(5)}$サイト間にO-O結合がされ，Mn-peroxides（**3a**, **3b**）が生成する反応経路が可能である．

7.2 S_4状態における酸素―酸素結合反応経路

SFX実験[1, 3]によりS_2からS_3状態への遷移過程で水が新しく反応サイトに導入されることが確定したので，図15に可能な反応経路を図示した．図15ではS_0構造としては$O_{(5)}$がプロトン化されているS_{0bcc}（3343）構造を仮定する．S_0構造からS_1構造への変換過程では$O_{(5)}H^-$から脱プロトン化すればS_{1acc}（3443）構造が，W_2から脱プロトン化すればS_{1bcc}（3443）構造生成するが両構造は相互に変換されるので，図15ではS_{1acc}（3443）構造を図示してある．S_1構造からS_2構造への変換過程では$O_{(5)}H^-$あるいはW_2から脱プロトン化は起こるとしても，実験結果に基づきプロトンは反応サイトにトラップされて

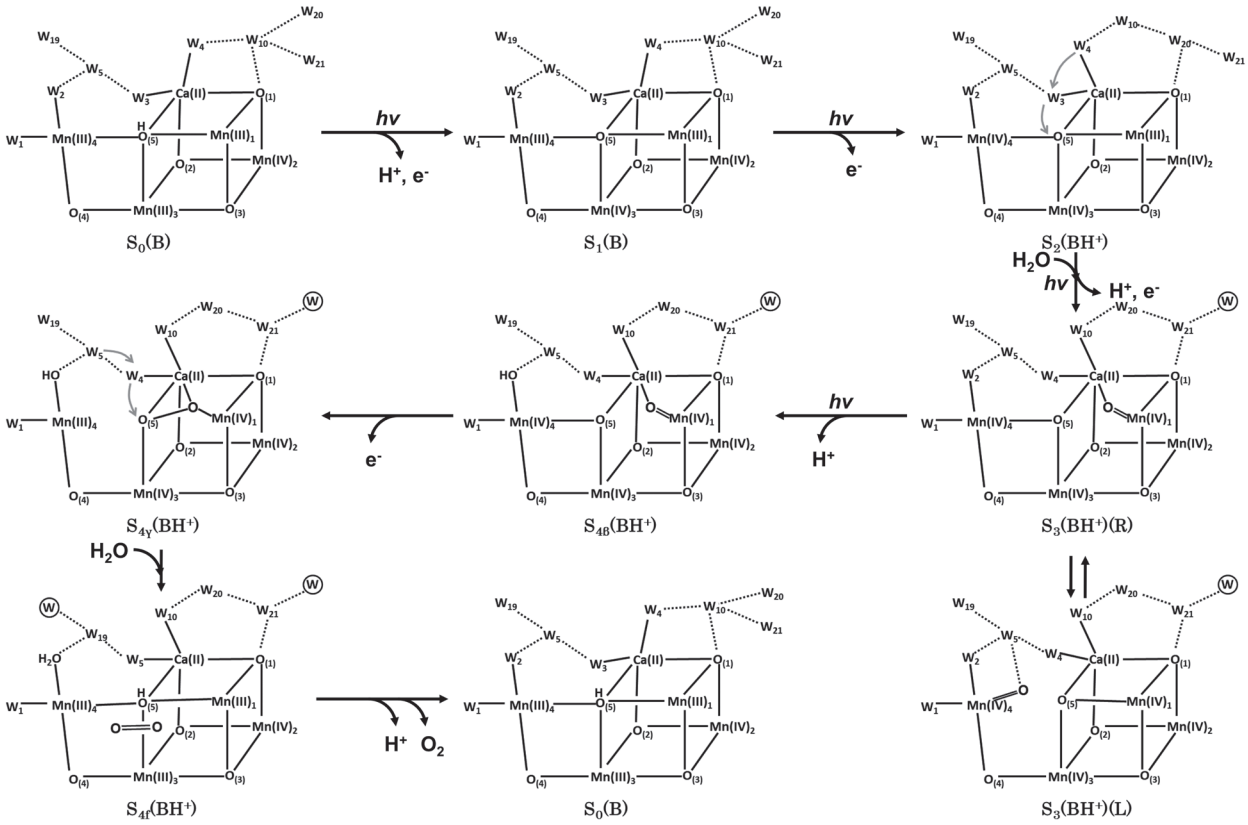


図15. 図11に示した水分解KokサイクルS_i（i=1–3）における中間体構造に基づく水分解機構の概念図．
S_0構造としては$O_{(5)}$がプロトン化されているS_{0bcc}（3343）構造を仮定する．S_0構造からS_1構造への変換過程では$O_{(5)}H^-$からの脱プロトン化によるS_{1acc}（3443）構造を図示している．S_1構造からS_2構造への変換過程では脱プロトンは反応サイトにトラップされていると仮定する（BH^+）．この場合，プロトンをトラップする塩基（B）として何を選択するかに関しては本文参照．S_2構造からS_3構造への変換過程では新しく水（$H_2O_{(6)}$）が挿入されるが，この過程で，プロトンが系外に排出されるので，まずは$O_{(6)}$H-基がMn_1サイトに挿入されたMn-hydroxide（**1**）構造，S_{3abcb}（4444）（R）が生成すると考えられる．さらに室温などの実験条件では$O_{(6)}$H-基からプロトンがW_2サイトのOH^-基あるいはGlu189のO_{Glu2}に移動してMn-oxo（**2**）構造，S_{3acca}（4444）（R）が形成されると仮定した．S_3構造からS_4構造への変換過程では，最初にプロトンが系外に排出されるので，まずはS_{3acca}（4444）（R）の構造ではW_2サイトの水が脱プロトン化してOH^-基を持つS_{4abca}（4444）（R）構造が形成される．次の段階ではTyr161-O・への一電子移動と$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合形成が起こり，Mn-peroxide（**3**），S_{4abca}（3444）が生成する．その後，W_3サイトにある水が脱プロトン化してプロトンをW_2サイトのOH^-基に与え，生成したOH^-基は酸素分子（O_2）と置換反応をする．

いると仮定する（BH^+）．この場合，プロトンをトラップする塩基（B）として何を選択するかに関しても本稿の図12に示したように，Asp61$^-$，あるいは水クラスター（$(O_5H_{11})^+$などの可能性がある．その結果，S_2構造としてはS_{2abc}構造が生成するが，価電子構造が(4443)が場合はMn(Ⅲ)原子のJahn-Teller（JT）効果によりR-型の構造が，(3444)の場合には同効果によりL-型の構造が可能となる．理論計算ではR-型とL-型の構造のエネルギー差は小さく計算されるが，SFX2実験ではS_{2abc}(4443)(R)構造が卓越している．S_2構造からS_3構造への変換過程では新しく水（$H_2O_{(6)}$）が挿入されるが，この過程で，プロトンが系外に排出されるので，まずは$O_{(6)}$H-基がMn_1サイトに挿入されたMn-hydroxide（**1**）構造，S_{3abcb}(4444)(R)が生成すると考えられる．さらに室温などの実験条件では$O_{(6)}$H-基からプロトンがW_2サイトのOH-基あるいはGlu189のO_{Glu2}に移動してMn-oxo（**2**）構造，S_{3acca}(4444)(R)が形成される可能性がある．SFX実験結果はこの可能性を支持しているように見える．図15にはこの可能性を示した．S_3構造からS_4構造への変換過程では，最初にプロトンが系外に排出されるので，まずはS_{3acca}(4444)(R)の構造ではW_2サイトの水が脱プロトン化してOH^-基を持つS_{4abca}(4444)(R)構造が形成される．次の段階ではTyr161-O・への一電子移動と$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合形成が起こり，Mn-peroxide（**3**），S_{4abca}(3444)が生成する．その後，W_3サイトにある水が脱プロトン化してプロトンをW_2サイトのOH^-基に与え，生成したOH^-基は酸素分子（O_2）と置換反応をする．さらに，図15に示すようにBH^+に格納されていたプロトンはO_2分子の反応系外への追い出しと連動して系外に排出されると考えられる．さらに，図15のプロセスではS_3状態でのMn-oxo中間体の生成が律速段階になると考えられる．

図15とは異なる機構として，図16ではS_3状態ではMn-hydroxide（**1**）に留まると仮定する．この場合にはS_3構造からS_4構造への変換過程では，まず$O_{(6)}$H-基からプロトンがW_2サイトのOH-基あるいはGlu189のO_{Glu2}に移動してMn-oxo（**2**）構造，S_{4acca}(4444)(R)が形成される可能性がある．

S_4構造への変換過程では，電子移動より前にプロトンが系外に排出されるので，S_{4acca}(4444)(R)の構造のW_2

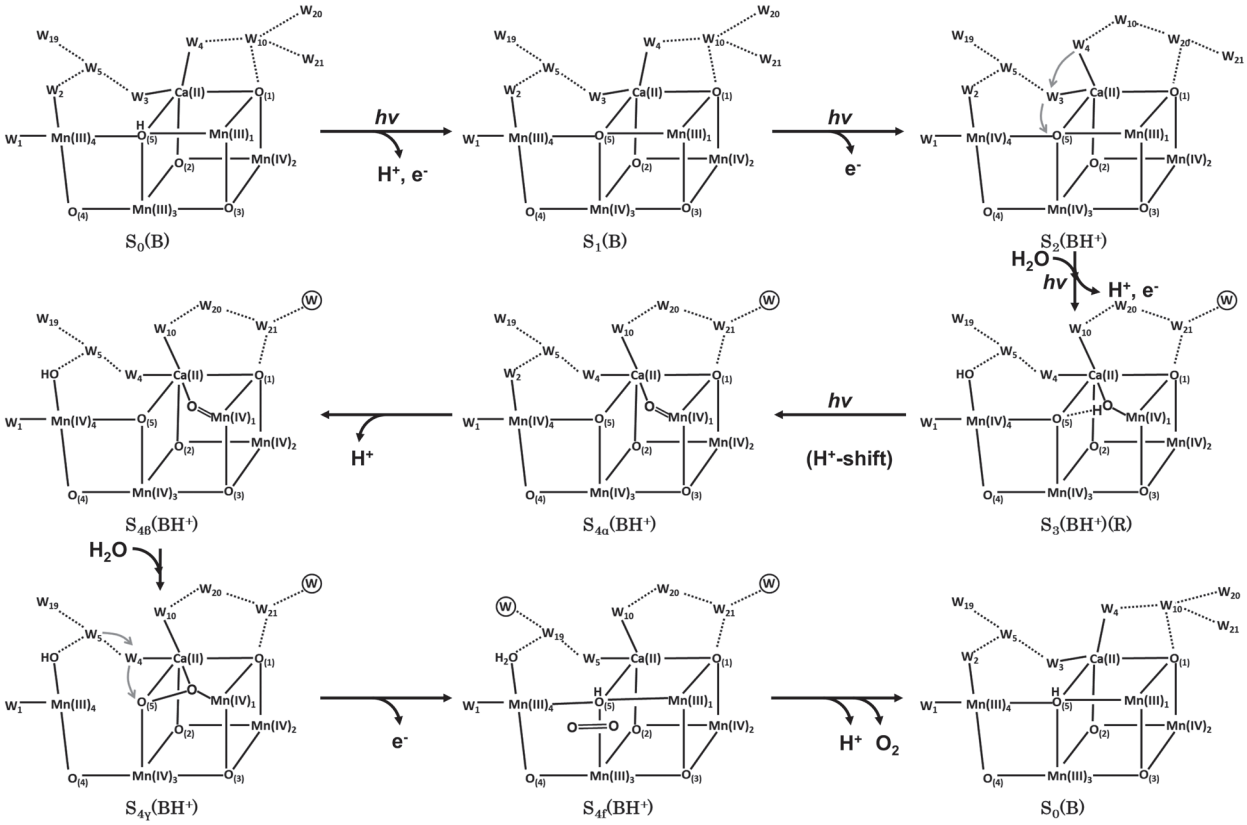


図16. 図15と異なり，図16ではS_3状態ではまだMn-hydroxide（**1**）に留まると仮定する．この場合にはS_3構造からS_4構造への変換過程では，まず$O_{(6)}$H-基からプロトンがW_2サイトのOH-基あるいはGlu189のO_{Glu2}に移動してMn-oxo（**2**）構造，S_{4acca}(4444)(R)が形成される可能性がある．S_3構造からS_4構造への変換過程では，電子移動より前にプロトンが系外に排出されるので，S_{4acca}(4444)(R)の構造のW_2サイトの水が脱プロトン化してOH^-基を持つS_{4abca}(4444)(R)構造が形成される．このように図16の仮定ではTyr161-O・の寿命が2段階のプロトン移動反応中にも生き残っている必要がある．図16でS_{4abca}(4444)(R)構造が生成した後は図15の場合と同じである．図15および16ではS_3からS_0への遷移で2個のプロトンが放出されることになる．

サイトの水が脱プロトン化してOH^-基を持つS_{4abca}（4444）（R）構造が形成される．このように図16の仮定では Tyr161-O・の寿命が2段階のプロトン移動反応中にも生き残っている必要がある．図16でS_{4abca}（4444）（R）構造が生成した後は図15の場合と同じである．図15及び16ではS_3からS_0への遷移で2個のプロトンが放出されることになる．

さらに，図16とは異なる機構として，S_2状態ではW_2サイトが水（H_2O）のままだと仮定すると，S_3状態で生成したMn-hydroxide（**1**），S_{3accb}（4444）（R）でもW_2サイトはH_2Oである．従って，この場合にはS_3構造からS_4構造への変換過程では，まずW_2からプロトンが脱離して，S_{4abcb}（4444）（R）が生成する．その後，$O_{(6)}$H-基からプロトンがW2サイトのOH^-基あるいはGlu189のO_{Glu2}に移動してMn-oxo（**2**）構造，S_{4acca}（4444）（R）が形成される可能性がある．従って，S_{4acca}（4444）（R）のW_2から再度プロトンが脱離して，S_{4abca}（4444）（R）構造が形成される．この仮定ではTyr161-O・の寿命が3段階のプロトン移動反応中にも生き残っている必要がある．その後は図15の場合と同じである．

図15及び16ではS_4構造からS_0構造への変換過程で$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合が生成する機構を考察した．この機構では$O_{(5)}$が水分解反応の基質であることを意味するが，$O_{(5)}$サイトは塩基としてプロトン受容体になる機構も理論的には可能である．この場合には図17に示すようにS_{4abca}（4444）（R）の構造の生成までは図15及び16の場合と同じであるが，その後W_3サイトの水分子がW_2サイトのOH^-基にプロトン授与を行い，生成したOH^-基がMn_1-oxo結合の$O_{(6)}$サイトを攻撃し，Mn-hydroperoxide（**4a**），S_{4accb}（3444）（R）を生成する．この場合にMn_1-oxo結合からTyr161-O・への一電子移動も連動している可能性が高い．その場合には当該機構は種々の酵素反応機構の説明に導入されているproton-coupled electron transfer（PCET）[41]の一例と言えよう．PCET機構ではdiscreteな高原子価$O_{(6)}$=$Mn(V)_1$の生成が必要ではなくなる．また，S_{4accb}（3444）（R）構造ではMn_1-OOH基のプロトンは$O_{(5)}$と水素結合により安定化されている．その後，$O_{(5)}$サイトがMn_1-OOH基のプロトンを引き抜き$O_{(5)}$Hが生成し，Mn_1-OO^-が生成するが$Mn(IV)_{b(3)}$への電子移動が起こり，$Mn(III)_{b(3)}$に還元と同時にMn-superoxide

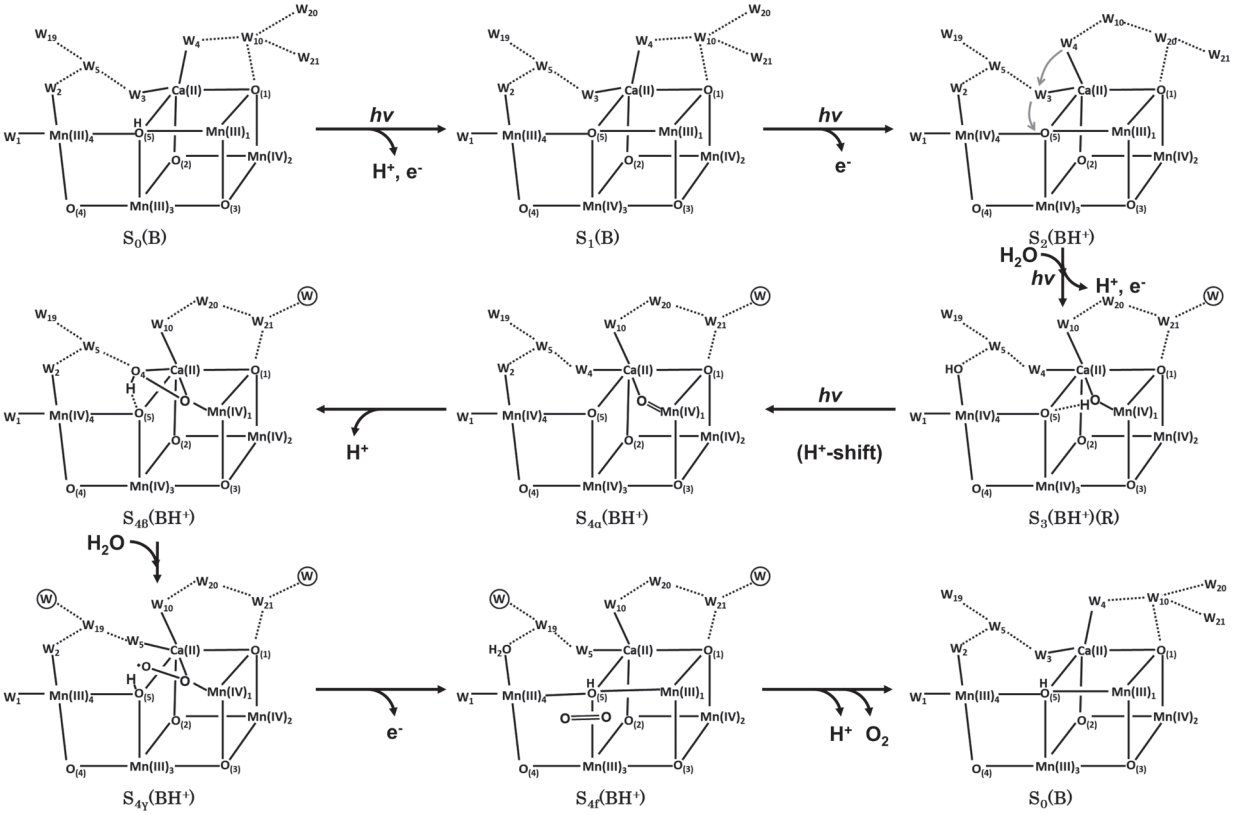


図17. S_{4abca}（4444）（R）の構造の生成までは図15および16の場合と同じであるが，その後W_3サイトの水分子がW_2サイトのOH^-基にプロトン授与を行い，生成したOH^-基がMn_1-oxo結合の$O_{(6)}$サイトを攻撃し，Mn-hydroperoxide（**4a**），S_{4accb}（3444）（R）を生成する．ここで，Mn_1-oxo結合からTyr161-O・への1電子移動も連動している場合にはproton-coupled electron transfer（PCET）の一例となる．PCET機構ではdiscreteな高原子価$O_{(6)}$=$Mn(V)_1$の生成が必要では無くなる．その後，$O_{(5)}$サイトがMn_1-OOH基のプロトンを引き抜き$O_{(5)}$Hが生成し，Mn_1-OO^-が生成するが$Mn(IV)_{b(3)}$への電子移動が起こり，$Mn(III)_{b(3)}$に還元と同時にMn-superoxide（**5a**），Mn_1-OO・が生成する．この反応もPCETの一例である．その結果，$O_{(5)}$Hが$Mn(IV)_{d(1)}$の方に移動し，O_2分子を脱離させると，W_3の位置にはW_{19}が移動してくる．従って，$O_{(5)}$はproton shuttleの役割をするだけで，OO結合形成の基質では無くなる．

（**5a**），Mn_1-OO・が生成する．この反応もPCETの一例である．その結果，$O_{(5)}$HがMn(Ⅳ)$_{d(1)}$の方に移動し，O_2分子を脱離させると，W_3の位置にはW_{19}が移動して来る．このように，酸素発生過程は幾つかの素反応過程が連続して起こる協奏反応と言える．さらに，図17に示すようにBH^+に格納されていたプロトンはO_2分子の反応系外への追い出しと連動して系外に排出されると考えられる．図17の機構では$O_{(5)}$はproton shuttleの役割をするだけで，OO結合形成の基質ではなくなる．さらに，この場合にはO-OH結合が生成する段階が律速になるので，図15（16）の場合とは反応機構も異なるといえよう．

8．終　わ　り　に

今回紹介したBerkeleyグループのSFX2実験により新しくS_2及びS_0状態の構造が確定したので，図1に示した天然光合成系Ⅱ（PSⅡ）における水分解反応ステップを記述するKokサイクルのS_0, S_1, S_2, S_3状態での中間体に関する高分解能XRD[32]，SFX-XFEL[1, 3, 6]実験構造が出揃ったことになる．各状態において可能な幾つかの中間体のQM/MM理論計算による最適化構造と比較検討すると図11に示すように実験結果と整合する$CaMn_4O_X$（X=5, 6）クラスター構造が特定出来る．SFX実験では各状態において右側の開いた構造のみが観測されているが，実験条件に依存してEPR実験では左側が開いた中間体の構造も観測される場合があることがわかる．しかし，EPR測定の場合には幾つかの実験条件を調節する必要があるが本稿ではその詳細な説明は省略した．BerkeleyグループのSFX2実験結果に従い，S_3状態においては未だ$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合が生じていないと仮定すれば，S_3状態においては右側の開いたMn-oxo（**2**）あるいはMn-hydroxide（**1**）の可能性が高まるので，その場合に可能な$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合形成機構を考察した．この場合に，$CaMn_4O_X$（X=5, 6）クラスターの$O_{(5)}$サイトが水分解反応の基質であると仮定すれば$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合形成は人工光合成系で提案されているradical coupling（RC）ではなく，Ca-assisted concerted-bond switching（CBS）機構[42]で進行すると結論される．一方，$O_{(5)}$サイトが基質ではなくプロトン受容サイトであると仮定すると，O-OH結合の形成はCa-assisted proton-coupled electron transfer（PCET）機構で進行し，$O_{(5)}$サイトは，proton shuttleの役割をすることが結論された．今後，SFX実験によりS_3からS_0状態への遷移過程で$O_{(5)}$サイトの動的構造変化が解明されてくると自然はいずれの機構を選択しているのかが判明すると思われる．一方，理論計算ではQM/MM/MD法による自由エネルギー計算や反応動力学の計算が望まれる．

謝　　辞

本総説を書くにあたり種々の議論をしていただいた数多くの先生方に心よりお礼申しあげます．しかし，XFEL法によるSFX構造解析はまさに現在進行中の技術であり今回のS_3状態のSFX構造に関する小生らの理論的解析結果に関しては勉強不足のために今後大きな間違いが指摘される可能性がありうる．本稿の内容に関して全ての責任は筆者（山口）にある事を明記しておきたい．

文　　献

1) J. Kern *et al*., *Nature*, **563** (2018) 421-425.
2) I. D. Young *et al., Nature,* **540** (2016) 453-457.
3) M. Suga *et al., Nature,* **543** (2017) 131-135.
4) 山口　兆，庄司光男，磯部　寛，山中秀介，川上貴資，中嶋隆人，*豊田研究報告書*，**70** (2017) 85-106.
5) 神谷信夫，沈　建仁，*日本結晶学会誌*，**59** (2017) 64-71.
6) M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago and J.-R. Shen*, Nature,* **517** (2015) 99-103.
7) T. Noguchi, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **363** (2008) 1189-1195.
8) G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta*, **1817** (2012) 1164-1176.
9) J. Yano and V. Yachandra, *Chem. Rev.,* **114** (2014) 4175-4205.
10) M. Shoji, H. Isobe, T. Nakajima, Y. Shigeta, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Faraday Discuss*., **198** (2017) 83-106.
11) M. Shoji, H. Isobe, K. Miyagawa and K. Yamaguchi, *Chem. Phys*., **518** (2019) 81-90.
12) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *JCS Dalton Trans.,* **41** (2012) 13727-13740.
13) H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem*., **55** (2016) 502-511.
14) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem*., **78** (2019) 307-451.
15) N. J. Beal, T. A. Corry and P. J. O'Malley, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 1394-1407.
16) Y. Pushkar, K. M. Davis and M. C. Palenik, *J. Phys. Chem. Lett.,* **9** (2018) 3525-3531.
17) Y. Pushkar, X. Long, P. Glatzel, G. W. Brudvig, G. C. Dismukes, T. J. Collins, V. K. Yachandra, J. Yano and U. Bergmann, *Angew. Chem. Int. Ed*., **49** (2010) 800-803.
18) K. M. Davis, M. C. Palenik, L. Yan, P. F. Smith, G. T. Seidler, G. C. Dismukes and Y. N. Pushkar, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 3326-3333.
19) V. K. Yachandra, K. Sauer and M. P. Klein, *Chem. Rev.,* **96** (1996) 2927-2950.
20) N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac and W. Lubitz*, Science,* **345** (2014) 804-808.

21) V. Krewald, M. Retagan, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, S. DeBeer, F. Neese and D. A. Pantazis, *Chem. Sci.,* **6** (2015) 1676-1695.
22) P. E. M. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **104** (2011) 94-99.
23) R. Chatterjee *et al*., *Physiologia Plant*., 2019, DOI. 10.1111/ppl.12947.
24) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, H. Mino, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 11911-11923.
25) T. Yamauchi, H. Mino, T. Matsukawa, A. Kawamori and T. Ono*, Biochemistry,* **36** (1997) 7520-7526.
26) A. Boussac, A. W. Rutherford and M. Sugiura, *Biochim. Biophys. Acta*, **1847** (2015) 576-586.
27) A. Boussac, I. Ugur, A. Marion, M. Sugiura, V. R. I. Kaila and A. W. Rutherford, *Biochim. Biophys. Acta*, **1859** (2018) 342-356.
28) D. A. Pantazis, *ACS Catal.,* **8** (2018) 9477-9507.
29) N. Cox *et al., Science*, **345** (2014) 804-808.
30) H. Isobe, M. Shoji, T. Suzuki, J.-R. Shen and K. Yamaguchi*, J. Chem. Theory Comput.,* **15** (2019) 2375-2391.
31) K. Yamaguchi *et al*., *Physiologia Plant*., 2019, DOI. 10.1111/ppl.12960,
32) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya*, Nature,* **473** (2011) 55-60.
33) K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett*., **506** (2011) 98-103.
34) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.,* **511** (2011) 138-145.
35) 山口　兆，庄司光男，磯部　寛，山田　悟，宮川晃一，*豊田研究報告書*，**71** (2018) 129-142.
36) K. Kawashima, T. Takaoka, H. Kimura, K. Saito and H. Ishikita, *Nature Commun*., **9** (2018) 1247.
37) N. Cox and J. Messinger, *Biochim. Biophys. Acta,* **1827** (2013) 1020-1030.
38) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Baber and S. Iwata*, Science,* **303** (2004) 1831-1838.
39) E. M. Sproviero, J. A. Gascón, J. P. EcEvoy, G. W. Brudvig and V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc*., **130** (2008) 3428-3442.
40) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron,* **26** (2007) 2216-2224.
41) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh and H. Thorp, *Angew. Chem. Int. Ed*., **46** (2007) 5284-5304.
42) M. Shoji, H. Isobe and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.,* **714** (2019) 218-226.

高分子内包カーボンナノチューブの超高速電荷移動と緩和ダイナミクス

中　村　新　男*



*中村新男　元フェロー

Ultrafast Charge Transfer and Relaxation Dynamics in Polymer-Encapsulating Single-Walled Carbon Nanotubes

Arao NAKAMURA*

Making use of the hollow space within single-walled carbon nanotubes (SWNTs) as a reaction chamber, we can synthesize polymers inside SWNTs. In SWNT-polymer nanohybrids, various interactions between polymers and SW NTs occur at a sub-nanometer scale distance. In this study, we report photophysical properties of polythiophene and coronene-polymer encapsulating SWNTs. In a polythiophene (PT)-encapsulating SWNT film, one or two PT layers are encapsulated within SWNTs, depending on the tube diameter. For single encapsulated PT layers, electron transfer from the PT to the small-diameter SWNT (< 1.2 nm) occurs in 0.53 ps, and electrons then recombine with holes remaining in the PT in 11 ps. The electron transfer rate is found to be 1.9　10^{12} s^{-1}. In a coronene polymer-encapsulating SWNT film, weak absorption bands at 1.7 and 3.4 eV are observed in addition to the SWNT spectrum. Band calculations allow these to be assigned to optical transitions between the electronic states originating from the coronene polymer, hybridized with those of the SWNT. The femtosecond pump-probe spectroscopy reveals fast electron relaxation (0.38 ps) from the conduction band of the coronene polymer to the lowest conduction band originating from the SWNT, and subsequent recombination (1.5 ps) of these electrons with holes in the top valence band originating from the coronene polymer.

1．は　じ　め　に

カーボンナノチューブをナノスケールの反応容器として利用して，分子からオリゴマーを合成する研究がいくつかのグループで行われてきた[1–5]．最近になって，名古屋大学の篠原グループは，カーボンナノチューブ内において，チオフェン分子からポリチオフェンの合成およびコロネン分子からコロネンポリマー（グラフェンナノリボン）の合成に成功している[6, 7]．電子状態の一次元性により，カーボンナノチューブは高いキャリヤ移動度と強い光学応答を示すので，太陽電池や光センサーなどの応用の観点からも注目されている物質である．また，カーボンナノチューブに内包された高分子は，複合系としての機能を発現するとともに紫外線や酸素などの周囲環境から保護されている利点を有する．このような複合系は，ナノチューブ内における高分子の配置や両者の距離がエネルギーの安定性から決まっているので，サブナノメートルスケールで近接した一次元的な光励起状態間の相互作用やそれに伴って起こる励起エネルギー移動，電荷移動を調べる格好の舞台になる．

2019年3月21日 受理
* 豊田理化学研究所元フェロー
豊田理化学研究所理事

上述の観点から，筆者はポリチオフェンおよびコロネンポリマー内包カーボンナノチューブを対象にして，励起状態の緩和過程と電荷移動に関する研究を進め，その結果を豊田研究報告No.69に報告した[8]．図1aに示されるようなポリチオフェン内包ナノチューブでは，内包されたポリチオフェンによる吸収に対応した光子エネルギーにおいて光伝導スペクトルに大きな信号が観測され，ポリチオフェンからナノチューブへの超高速電荷移動が強く示唆された．しかし，ナノチューブ内でポリチオフェンは1層または2層配列で内包されていることから，その構造と吸収・光伝導スペクトルの関係や移動す

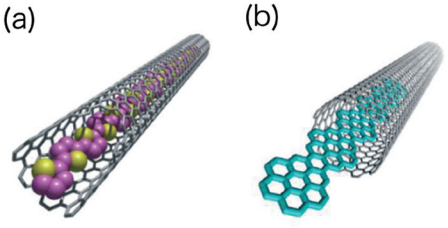


図1．ポリチオフェン（a），コロネンポリマー（b）内包カーボンナノチューブの模式図[9]．

る電荷の符号（電子または正孔）は明らかになっていなかった．一方，コロネンポリマー内包ナノチューブ（図1b）では，観測された光伝導スペクトルの信号とコロネンポリマーに関係する光吸収との関係を議論した．しかし，この複合系における励起状態間の相互作用を明らかにするためには，緩和過程やエネルギーバンド構造の知見を得ることが課題として残った．本稿では，その後に行ったフェムト秒ポンプ・プローブ実験とその解析および理論グループの協力によって行われたバンド計算により，新たに明らかになったことについて報告する[9]．

2．ポリチオフェン内包カーボンナノチューブの電荷移動

2.1　ポリチオフェン内包カーボンナノチューブの構造

セキシチオフェンを内包したカーボンナノチューブを熱処理することによって合成したポリチオフェン内包ナノチューブの高分解能透過電子顕微鏡像（HRTEM像）を図2に示す[7]．上の2つのHRTEM像は，ポリチオフェンを内包していないカーボンナノチューブである．直径1.0 nmのナノチューブのHRTEM像には，内部に黒い像が観測され，1本のポリチオフェン鎖が形成されている．HRTEM像の右に示した模式図では，桃色は炭素，黄色は硫黄原子を表している．直径が1.5 nmの場合，2本の黒い像が観測されることから，ポリチオフェン鎖が2層に積層していることがわかる．直径が1.7 nmになると，3層のポリチオフェンが形成される．多数のHRTEM像の解析から求めた，2層のポリチオフェンが内包されるナノチューブの直径閾値は1.2 nmである．直径が2.2 nmのナノチューブ内では，ポリエチレン鎖は紐状で絡み合った状態で内包されている．本実験に用いたカーボンナノチューブの平均直径は1.4 nmである

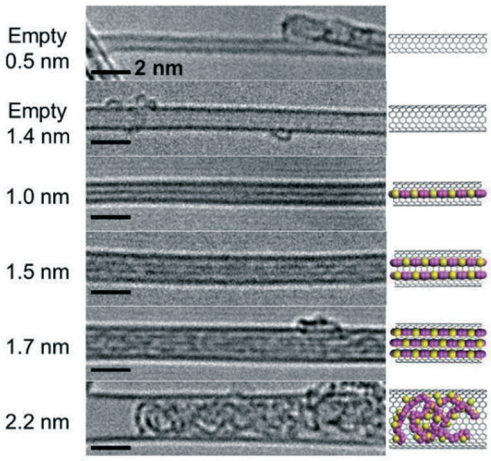


図2．ポリチオフェン内包ナノチューブの透過電子顕微鏡像とモデル構造．K. Miyaura *et al.*, *Sci. Rep.* **8** (2018) 8098 より転載．

ので，直径分布を考慮すると，1層と2層のポリチオフェンを内包しているカーボンナノチューブが本実験試料の大部分を占めている．

2.2　吸収と光伝導スペクトル

図3aは，ポリチオフェン内包ナノチューブ薄膜と参照用カーボンナノチューブ薄膜の吸収スペクトルである．参照用薄膜試料のスペクトル（黒色）には，0.67, 1.21, 1.78 eVに幅の広い吸収帯と2.5 eV付近に小さいピーク構造が観測される．1.78 eVの吸収帯は金属ナノチューブのM_{11}励起子吸収，その他の吸収帯とピークは半導体ナノチューブのE_{11}, E_{22}, E_{33} (E_{44}) 励起子吸収に同定される．ポリチオフェン内包ナノチューブ薄膜の吸収スペクトル（赤色）には，E_{11}, E_{22}, M_{11}励起子吸収帯に加えて，2 eV付近に非常に幅の広い吸収帯が観測される．この吸収帯の起源を調べるために，参照ナノチューブの吸収スペクトルを0.02 eVだけ低エネルギー側にシフトさせて求めた差分吸収スペクトルを図3bに示す．2.5 eVにピークをもつ非対称なスペクトルは，ドープされていないポリチオフェンの吸収スペクトルと一致することから，この吸収帯は内包されているポリチオフェンに起因している．3成分のガウス関数を仮定してフィッティング解析した結果を図3bに黒色破線で示す．3つのガウス関数のピークエネルギー（半値全幅）は，それぞれ2.39 eV（0.49 eV），2.77 eV（0.72 eV），3.45 eV（0.69 eV）である．ポリチオフェンと類似の吸収スペクトルが観測されるP3HT（poly(3-hexylthiophene)）

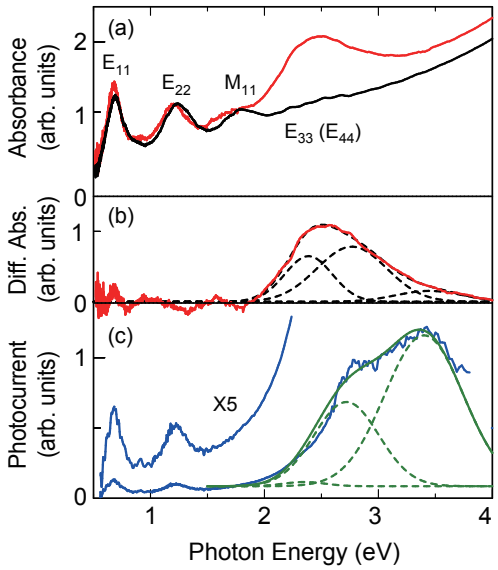


図3．(a) ポリチオフェン内包カーボンナノチューブ（赤色），参照カーボンナノチューブ（黒色）の吸収スペクトル，(b) 差分吸収スペクトル[9]．破線は3成分のガウス関数のフィッティング結果を示す．(c) ポリチオフェン内包ナノチューブの光伝導スペクトル[9]．緑色実線と破線は3成分のガウス関数のフィッティング結果を示す．

の場合，0-0遷移と振電構造を考慮したスペクトル解析が行われている[10, 11]．それらを考慮するならば，それぞれのガウス関数が0-0遷移と振電構造に分解できることになるが，ここではその詳細には入らないことにする．

ポリチオフェン内包ナノチューブ薄膜には，1層のポリチオフェンを内包したナノチューブと2層のそれを内包したナノチューブが混在していることを考慮して，上で述べた3成分スペクトルの起源を考察する．Clarkらは，レジオレギュラーP3HT膜の吸収と発光スペクトルを次のようなモデルで解析した[11–13]．膜中のP3HTが弱い相互作用によってH会合体類似の状態を形成していることを考慮したフランク・コンドンモデルによるスペクトル解析を行い，吸収スペクトルの低エネルギー部分はH会合体状態を形成しているP3HT，高エネルギー部分は会合体を形成していないP3HT（不規則構造の高分子鎖）に起因することを，彼らは明らかにした．つまり，平行に配列した高分子鎖の励起子遷移エネルギーは，不規則配列の高分子鎖のそれよりも低くなり，試料中にそれらの高分子鎖が混在する場合には，吸収スペクトルは2つの成分の和になるために，スペクトル形状が広くなる．内包2層ポリチオフェンはH会合体状態と考えられるので，その励起子遷移エネルギーは1層ポリチオフェンのそれよりも低くなる．このような解釈に従うと，図3bに観測された2.39 eVの成分はナノチューブに内包された2層ポリチオフェン，2.77 eVの成分は1層ポリチオフェンの励起子遷移に同定することができる．3.45 eVに観測される吸収成分は，励起子連続状態遷移（バンド間遷移）に起因する[14–15]．この成分の立ち上がりエネルギー（~2.7 eV）は，P3HTの光電子スペクトルと逆光電子スペクトルから決められたギャップエネルギー（2.6 eV）および光電流スペクトルの立ち上がりエネルギー（2.58 eV）に一致する[16]．これは上に述べた同定を支持する．高分子鎖間相互作用を考慮した場合，バンド間遷移エネルギー（ギャップエネルギー）は減少するため，2層ポリチオフェンのバンド間遷移エネルギーは1層ポリチオフェンに比べて低くなり，2.77 eV成分に重なっている可能性がある．

光照射下におけるキャリヤ生成を調べるために測定した光伝導度スペクトルを図3cに示す．E_{11}，E_{22}励起子遷移エネルギーにおいて光伝導信号の増大が観測されるとともに，2.2～3.8 eVの領域で大きな信号が観測される．3.5 eVにおける信号はE_{11}遷移エネルギーでの値のおよそ10倍であり，高い効率のキャリヤ生成を示している．この光伝導スペクトルを，吸収スペクトルの場合と同様に3成分ガウス関数でフィッティング解析した結果を図3cに緑色破線で示す．それぞれのガウス関数のピークエネルギー（半値全幅）は，2.35 eV（0.43 eV），2.72 eV（0.67 eV），3.40 eV（0.81 eV）である．これらのピークエネルギーは，吸収スペクトルのそれらにほぼ一致する．2.35 eVの成分の重み因子は0.02なので，高エネルギー側の2成分でほぼフィッティングができている．2.72 eVの成分は，1層のポリチオフェンに起因する吸収スペクトルの2.77 eV成分によく対応している．この結果は，内層されている1層ポリチオフェンからカーボンナノチューブへの電荷移動が起きていることを示している．1層ポリチオフェンを内包しているナノチューブの直径は1.2 nm以下である．一方，2層のポリチオフェンを内包しているカーボンナノチューブに対応している2.35 eVにおいて，光伝導信号はほとんど観測されないことから，このナノチューブでは電荷移動は起きていないことが示唆される．また，図3cに示されるように，ポリチオフェンのバンド間遷移に対応する3.40 eVにおける光伝導信号が大きいことから，バンド端に励起された電子—正孔対が励起子状態に緩和する途中あるいは緩和後に電荷分離をして，カーボンナノチューブへ電荷が移動していると考えられる．

2.3　電荷移動のダイナミクス

次に，フェムト秒ポンプ・プローブ分光を用いて電荷移動のダイナミクスを調べた．図4は，ポリチオフェン内包カーボンナノチューブの吸収スペクトル（図4a）と差分吸収スペクトル（図4b）を示す．差分吸収スペクトルは，ポンプ光照射前と照射後の吸収スペクトルの差分ΔAである．ΔAスペクトルでは，~1.7 eVのM_{11}励起

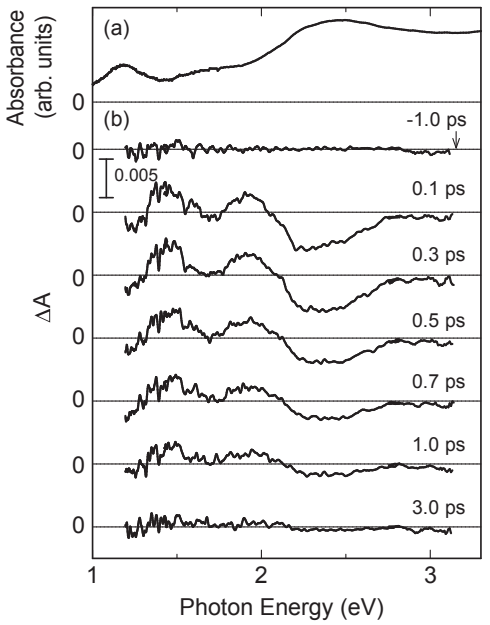


図4．(a) ポリチオフェン内包カーボンナノチューブの吸収スペクトル，
(b) ポンプ・プローブ差分吸収（ΔA）スペクトル[9]．
ポンプ光とプローブ光の遅延時間およびポンプ光のエネルギー（3.14 eV）を図中に示す．ポンプ光のパルスエネルギーは40 μJ/cm^{2}である．

子吸収帯（金属ナノチューブ）と~2.4 eVの内包ポリチオフェン吸収帯おいて，ポンプ光による吸収減少を示すくぼみ構造が観測される．2.4 eV周辺では，幅の広いくぼみに重なって小さいくぼみ構造が観測され，それらはE_{33}（E_{44}）励起子遷移に起因する．ΔAスペクトルのこれらの構造は，遅延時間の増加とともに減少するが，3 psおいても信号は観測される．図5は，参照用カーボンナノチューブの吸収スペクトル（図5a）とΔAスペクトル（図5b）である．ΔAスペクトルに見られる~1.8 eVの大きなくぼみは，M_{11}励起子吸収帯のブリーチングとブロードニングに起因し，2.1~2.8 eVにおけるくぼみ構造は，カイラリティの異なる半導体ナノチューブのE_{33}（E_{44}）励起子吸収帯のブリーチングによると解釈される．

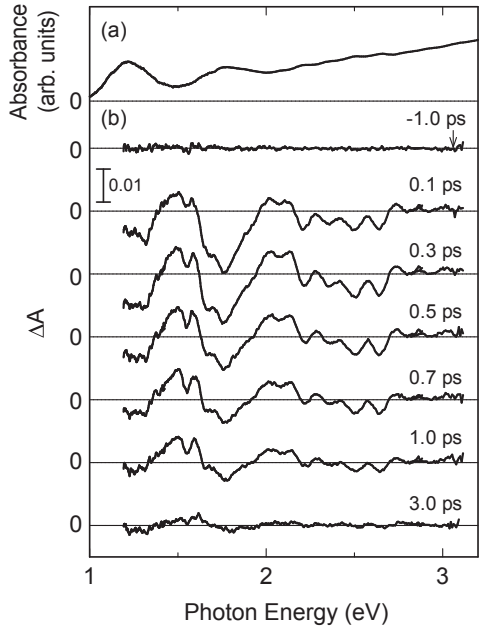


図5.（a）参照カーボンナノチューブの吸収スペクトル，
（b）ポンプ・プローブ差分吸収（ΔA）スペクトル[9]．
ポンプ光とプローブ光の遅延時間およびポンプ光のエネルギー（3.14 eV）を図中に示す．ポンプ光のパルスエネルギーは40 μJ/cm^{2}である．

図6cは，遅延時間0.1 psにおけるポリチオフェン内包ナノチューブのΔAスペクトル（赤色）および参照ナノチューブのΔAスペクトル（黒色）である．これらのスペクトルと比較するために，ポリチオフェン内包ナノチューブ（赤色）と参照ナノチューブ（黒色）の吸収スペクトルおよびそれらの差分スペクトルを図6aと6bに示す．ポンプ光照射によって内包ポリチオフェンとカーボンナノチューブの両者にスペクトル変化が生じることを，図6cは示している．

図7は，2.38 eVで測定されたブリーチング信号ΔAの時間変化である．ポリチオフェン内包ナノチューブの減

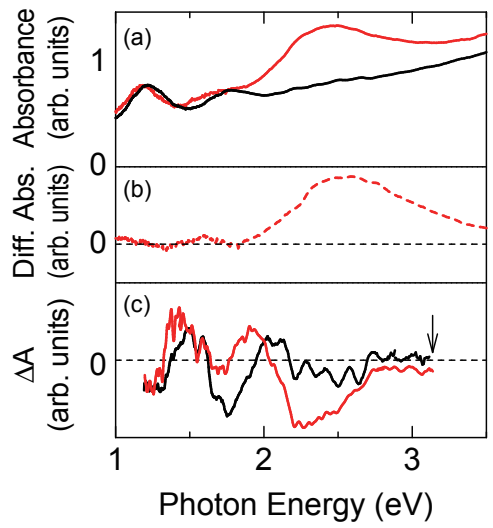


図6.（a）ポリチオフェン内包カーボンナノチューブ（赤色）と参照ナノチューブ（黒色）の吸収スペクトル，
（b）差分吸収スペクトル，
（c）遅延時間0.1 psにおけるポリチオフェン内包ナノチューブ（赤色）と参照ナノチューブ（黒色）のポンプ・プローブ差分吸収（ΔA）スペクトル[9]．

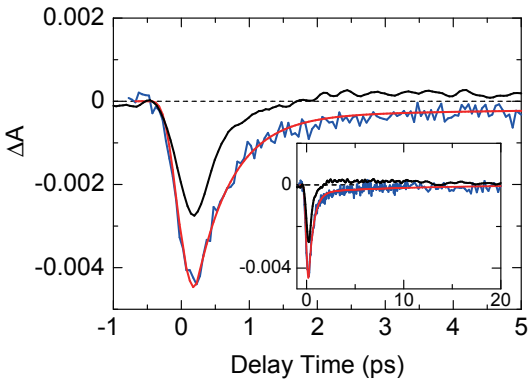


図7. 2.38 eVにおけるポンプ・プローブ差分吸収（ΔA）の時間変化[9]．青線；ポリチオフェン内包ナノチューブ，黒線；参照ナノチューブ，赤線；2成分の指数関数フィッティング解析の結果．内挿図は–1から20 psの時間域における差分吸収ΔAの時間変化である．

衰曲線（青色）は~2 ps以内で速い減衰を示すが，~20 psまで遅い減衰が続く（$\Delta A<0$）．一方，参照ナノチューブ（黒色）の場合，負のΔA信号は速やかに減衰し，~1.5 psで符号を変えて20 psまで緩やかに減衰する．この振る舞いは次のように理解できる．図5bに示されるように，1.3~2.9 eVのエネルギー領域では，$\Delta A<0$のくぼみ構造が$\Delta A>0$のバックグラウンドに重なり，遅延時間の増加とともに$\Delta A<0$の信号が減少する．その結果，2.38 eVではΔAが負から正に変わることになる．2つの指数関数と装置関数を用いたコンボリューションによって，ポリチオフェン内包ナノチューブの減衰曲線を解析した結果を赤色曲線で示す．速い成分と遅い成分の時定数はそれ

ぞれ0.53 psと11 psであり，それぞれの重み因子は0.94と0.06である．この減衰挙動は，内包ポリチオフェンに生成された励起子が，ナノチューブへの電荷移動を伴って分解，消滅する過程を示している．

図8の模式図に基づいて，ポリチオフェン内包ナノチューブに励起された励起子の緩和ダイナミクスを考察する．ポリチオフェン内包カーボンナノチューブのバンド計算によれば，複合系としてのバンド構造は，それぞれのバンド構造を8～150 meVだけ低エネルギー側にシフトさせて重ね合わせたバンドであり，電子状態の混成化は起きていないとされている[17]．このバンド計算では，ポリチオフェン由来の価電子帯端のエネルギーVはナノチューブ由来の第一価電子帯端エネルギーV_1より低いので，バンドアライメントはタイプⅠのエネルギー関係である．しかし，他の近似・計算手法によるバンド計算[15, 18]を参考にすると，ポリチオフェンの価電子帯端エネルギーVがカーボンナノチューブの第一価電子帯端エネルギーV_1より高くなる場合もある．これは，これらの物質の価電子帯エネルギーが近い値であるため，用いる近似法や計算手法によってエネルギー関係が入れ替わると考えられる．本実験ではポリチオフェンからカーボンナノチューブへの電荷移動が観測されているので，図8に示されるようなタイプⅡのエネルギー準位関係があると言える．

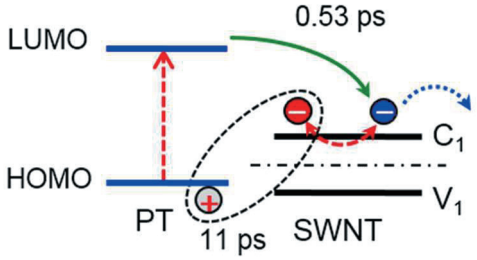


図8．ポリチオフェン内包カーボンナノチューブにおける電荷移動ダイナミクスの模式図[9]．

内包ポリチオフェンに生成された励起子は，0.53 psの時間で電子と正孔に分解し，そのうちの電子がナノチューブに移動する．薄膜試料内でナノチューブはネットワーク構造を形成しているので，電子はナノチューブ間を次々に移動して動き回ることができる．一方，ポリチオフェンに取り残された正孔は，それを内包しているナノチューブ上に存在する電子と再結合して消滅する．ナノチューブ上のこのような電子は，ナノチューブ間を動き回った後に戻ってきた電子であってもよい．この電子—正孔再結合時間が遅い減衰成分の時定数11pに対応し，この値は報告されているカーボンナノチューブの励起子発光寿命（10～200 ps）におよそ一致している．内包ポリチオフェンとナノチューブ壁間の距離（~0.4 nm）はカーボンナノチューブの励起子半径と同程度であるので，11 psは電子と正孔の再結合時間として妥当な値である．電子移動時定数から見積もった移動レートの値は$1.9\times10^{12}\,s^{-1}$であり，P3HTでラップされたカーボンナノチューブにおけるP3HTとナノチューブ間の電子移動レート（$2.3\times10^{12}\,s^{-1}$）によく一致している[19]．この場合のP3HTとナノチューブ壁間の距離を，炭素原子のファンデルワールス半径（0.17 nm）の2倍，すなわち0.34 nmとすると，この値はポリチオフェン内包ナノチューブにおける距離と同程度である．従って，ラッピングと内包の違いはあるが，両者の電荷移動は同じ機構によることがわかった．

ここで，2層のポリチオフェンを内包しているカーボンナノチューブでは電荷移動が観測されないのは，バンドアライメントを考慮すると次のように理解できる．2層ポリチオフェン内包ナノチューブの直径は1.2 nm以上である．バンドギャップは直径の逆数におよそ比例するので，直径が大きくなるとバンドギャップが減少し，第一価電子帯端エネルギーV_1は高くなる．その結果，ポリチオフェンの価電子帯端エネルギーVが相対的に低くなるため，タイプⅠのバンドアライメントになり励起エネルギー移動に移り替わると考えられる．2層ポリチオフェンを内包するナノチューブの直径に閾値があるために，このようなバンドアライメントの入れ替わりが明らかになったと言える．

3．コロネンポリマー内包カーボンナノチューブの超高速緩和過程

3.1　エネルギーバンド構造

吸収スペクトルや内包コロネンポリマーとカーボンナノチューブの相互作用を理解するために，コロネンポリマー内包ナノチューブのバンド構造を計算した[9]．バンド計算に用いた手法は，密度汎関数理論（DFT）の枠組みにおける局所密度近似（LDA）である．コロネン分子間の結合には，四員環結合と六員環結合があるが，図1bに示されるように六員環を介した結合がエネルギー的に安定である[20]．図9aは，六員環結合のコロネンポリマーのバンド構造を示す[9]．エネルギーは真空準位を基準にした値である．最高価電子帯（HO）と最低伝導帯（LU）間のバンドギャップエネルギーは0.97 eV，2番目の価電子帯と伝導帯間のギャップエネルギーは3.22 eVである．図9bは，カイラル指数が（19,0）の半導体カーボンナノチューブのバンド構造である．第一価電子帯V_1と第一伝導帯C_1間のE_{11}ギャップエネルギーは0.59 eV，第二価電子帯V_2と第二伝導帯C_2間のE_{22}ギャップエネルギーは0.92 eVである．

コロネンポリマーを内包した（19,0）ナノチューブのバンド構造を図9cに示す．最も高いエネルギーの価電子帯は，コロネンポリマーのHO状態に起因し，これを

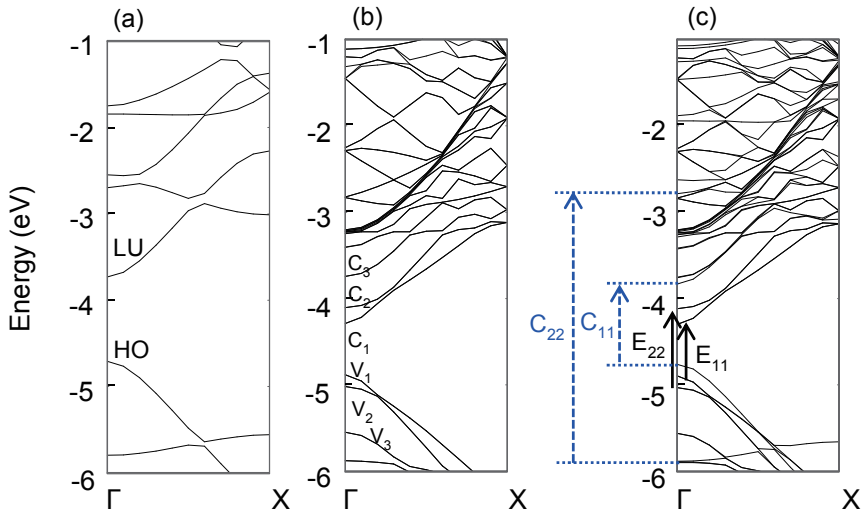


図9. エネルギーバンド構造[9].
(a) 六員環結合のコロネンポリマー．HOとLUは，それぞれ最高価電子帯と最低伝導帯を示す．
(b) カイラル指数（19,0）の半導体カーボンナノチューブ．
V_1, V_2, V_3はそれぞれ第一，第二，第三価電子帯を示し，C_1, C_2, C_3はそれぞれ第一，第二，第三伝導帯を示す．
(c) コロネンポリマー内包（19,0）カーボンナノチューブ．
C_{11}とC_{22}はコロネンポリマー由来のバンド間の光学遷移，E_{11}とE_{22}はカーボンナノチューブ由来のバンド間の光学遷移を示す．

HO類似バンドと呼ぶことにする．最も低い伝導帯は（19,0）ナノチューブの第一伝導帯C_1に起因し，これをC_1類似バンドとする．このように起源の異なるバンド状態が最高価電子帯と最低伝導帯を構成する理由は，V_1価電子帯状態がコロネンポリマーのHO状態にまで拡がり，電子状態が強く混成していることによる．同様に，Γ点のLUバンドとナノチューブの第三伝導帯C_3も強く混成化し，LU類似バンドになる．このような電子状態の混成化は，コロネンポリマーがリボン状の構造をしていることに基づく．図9aと9bに示されるように，コロネンポリマーの各バンドと密接に対応しているバンドを，カーボンナノチューブのバンド構造中に見つけることができる．これは，コロネンポリマーが炭素六員環のみで構成され，エッジラフネスのあるグラフェンナノリボンに相当するためである．一方，ポリチオフェン内包ナノチューブの場合，電子状態の混成化はほとんどなく，バンド構造は両者の単純な重ね合わせであった．これは，ポリチオフェンは炭素五員環と硫黄原子から成るジグザグ鎖の構造をしていることによると考えられる．

3.2　吸収スペクトル

カーボンナノチューブとコロネン粉末をガラス管に封入して熱処理をすると，コロネンがナノチューブに導入されてダイマーやオリゴマーが形成される．さらに高温の熱処理によってそれらは重合し，図1bに示されるようなコロネンポリマーになる[6]．図10aは，参照カーボンナノチューブ（黒色）とコロネンポリマー内包カーボンナノチューブ（青色）の吸収スペクトルである．参照ナノチューブのスペクトルと比較すると，1.5～2.5 eVと3～4 eVのエネルギー領域におけるコロネンポリマー内包ナノチューブの吸収が増加している．これらのスペクトルの差分を求めた差分スペクトルを図10bに示す．~1.7 eVと~3.4 eVにピークをもつ吸収が観測される．~0.7 eVと~1.2 eVのピーク構造は，2つの吸収スペクトルの差分を求めたときの残差である．このスペクトルを図9cのバンド構造と比較すると，~1.7 eVの吸収はC_{11}遷移，~3.4 eVのそれはC_{22}遷移に対応しているのがわかる．これらの光学遷移は，Γ点近傍でナノチューブの

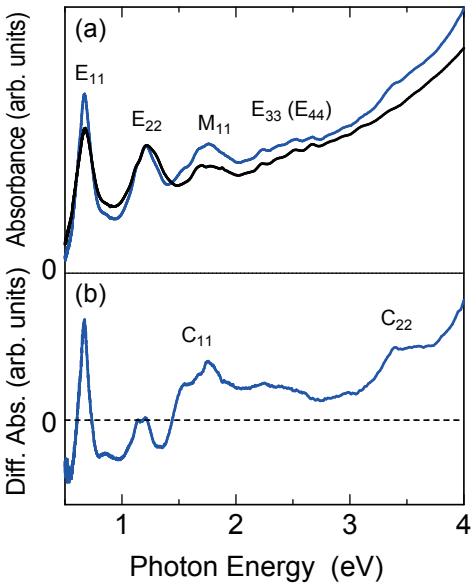


図10. (a) コロネンポリマー内包カーボンナノチューブ（青色），参照カーボンナノチューブ（黒色）の吸収スペクトル，
(b) 差分吸収スペクトル[9].

バンドと強く混成したコロネンポリマー由来の電子状態に起因している．実験的に観測される吸収は励起子遷移と考えられるので，吸収スペクトルのエネルギー値とバンド計算を定量的に比較することはできない．

C_{11}, C_{22}遷移吸収は，カーボンナノチューブ由来のE_{11}, E_{22}吸収に比べてはるかに弱い．これは，これらの遷移に関係するバンドの状態密度と遷移の振動子強度が低いことによる．図11は，(19,0) ナノチューブ（黒色）とコロネンポリマー内包 (19,0) ナノチューブ（青色）に対して計算した状態密度である[9]．エネルギーの原点を (19,0) ナノチューブの価電子帯端のエネルギーに取った．コロネンポリマー内包 (19,0) ナノチューブの最高価電子帯（HO類似バンド）は，~0.12 eVだけ高いエネルギーに位置する．C_{11}遷移はこのバンドからLU類似バンドへの遷移に相当し，関係するバンドに対応するエネルギーにおける状態密度は，カーボンナノチューブのバンドの状態密度に比べて僅かに大きいだけである．つまり，状態密度に対するコロネンポリマー由来のバンドの寄与は小さいことがわかる．そのために，カーボンナノチューブに由来する吸収がはるかに強く観測され，コロネンポリマー由来の混成バンドが関係する遷移の吸収は弱いと考えられる．振動子強度も同様に小さいことが推察される．

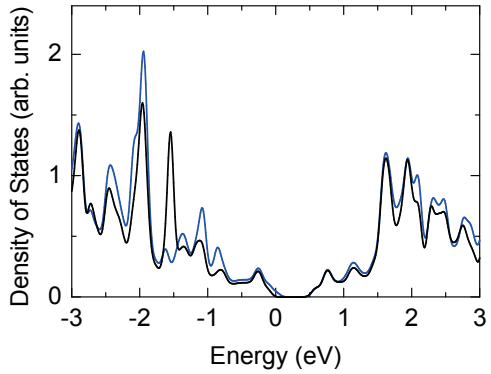


図11.（19,0）カーボンナノチューブ（黒色）とコロネンポリマー内包（19,0）カーボンナノチューブ（青色）の状態密度[9]．

3.3　緩和ダイナミクス

図12aと12bは，1.0 ~ 3.5 eVのエネルギー領域におけるコロネンポリマー内包カーボンナノチューブの吸収スペクトルと差分スペクトルである．図12cは，1.59 eVのポンプ光照射下におけるΔAスペクトルである．ポンプ光の光子エネルギーはC_{11}遷移エネルギーに対応している．図4b, 5bと同様に，吸収減少を示す負のくぼみ構造が観測され，吸収変化ΔAはおよそ2 psで減衰する．これらのスペクトルの振る舞いを参照ナノチューブのそれと比較するために，遅延時間0.1 psにおいて測定されたΔAスペクトルを図13cに示す．赤色と黒色で示した

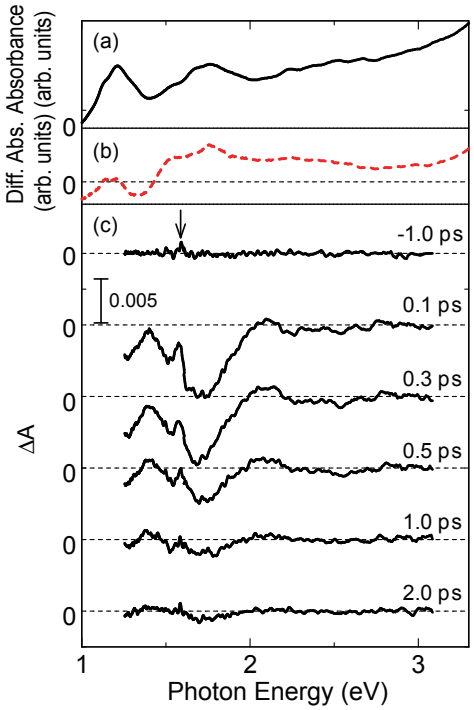


図12.（a）コロネンポリマー内包カーボンナノチューブの吸収スペクトル，
（b）差分吸収スペクトル，
（c）ポンプ・プローブ差分吸収（ΔA）スペクトル[9]．
ポンプ光とプローブ光の遅延時間およびポンプ光のエネルギー（1.59 eV）を図中に示す．ポンプ光のパルスエネルギーは430 μJ/cm^{2}である．

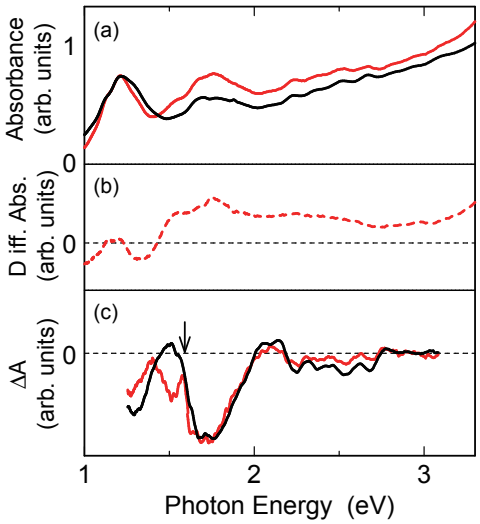


図13.（a）コロネンポリマー内包カーボンナノチューブ（赤色）と参照ナノチューブ（黒色）の吸収スペクトル，
（b）差分吸収スペクトル，
（c）遅延時間0.1 psにおけるコロネンポリマー内包ナノチューブ（赤色）と参照ナノチューブ（黒色）のポンプ・プローブ差分吸収（ΔA）スペクトル[9]．

ΔAスペクトルは，それぞれコロネンポリマー内包カーボンナノチューブと参照ナノチューブのスペクトルである．両者のΔAスペクトルに観測される~1.7 eVの大きなくぼみは，金属ナノチューブのM_{11}励起子バンドのブリーチングに起因する．2つのスペクトルの大きな違いは，コロネンポリマー内包カーボンナノチューブのΔAスペクトルには，~1.5 eVにくぼみ構造が観測されることである．図13bの差分吸収スペクトルと比較すると，このくぼみはC_{11}遷移吸収帯の肩に対応しているので，このΔAの時間変化からLU類似バンドに伴った励起状態の緩和ダイナミクスを知ることができる．

図14は1.51 eVで観測されたΔAの減衰曲線である．コロネンポリマー内包カーボンナノチューブの場合（図14a），負の値のΔAは速い減衰に続いて，~2 psでΔAは正になり，遅い減衰を示す．カーボンナノチューブに起因する吸収変化の符号は正なので，この遅い減衰の起源はカーボンナノチューブと考えてよい．図14bに示されるように，参照ナノチューブの減衰曲線は，正のΔAが2成分的に減衰する挙動を示している．フィッティング解析から，2成分指数関数の速い成分と遅い成分の時定数（重み因子）は，それぞれ1.7 ps（0.91），30 ps（0.09）である．そこで，コロネンポリマー内包カーボンナノチューブで観測された減衰曲線は，コロネンポリマー内包カーボンナノチューブと参照ナノチューブに基づく成分の和であると仮定して，次式によって図14aの減衰曲線を解析した．

$$\Delta A = a_f \exp(-t/\tau_f) + a_s \exp(-t/\tau_s) + b\{0.91 \exp(-t/1.7) + 0.09 \exp(-t/30)\} \quad (1)$$

C_{11}遷移によるΔA減衰成分は，時定数τ_fと重み因子a_fの速い成分と時定数τ_sと重み因子a_sの遅い成分で解析できるとし，bをカーボンナノチューブによる寄与を表す重み因子とする．図14aの赤い曲線で示されるように，速い成分の時定数（重み因子）を0.38 ps（–0.0046），遅い成分の時定数（重み因子）を1.5 ps（–0.0038），bの値を0.0029とするとき，減衰曲線と（1）式の最もよい一致が得られた．

次に，コロネンポリマー内包カーボンナノチューブのバンド計算を考慮して，C_{11}遷移に伴う励起状態の緩和ダイナミクスを考察する．ポンプ・プローブ分光では，1.59 eVのポンプ光によってLU類似伝導帯とHO類似価電子帯に電子—正孔対が生成され，それらのバンドの底と頂上付近の状態は電子と正孔で占められる．その結果，1.51 eVのプローブ光による光学遷移は，パウリの排他律に基づく位相空間充填効果によってブロックされるため，$\Delta A<0$吸収変化（ブリーチング）が起こる．LU類似伝導帯の電子は，フォノンを放出しながらC_2およびC_1類似伝導帯に緩和するので，ΔAは時定数0.38 psで部分的に減衰する．C_1類似伝導帯とHO類似価電子帯に緩和した電子と正孔は，再結合して消滅するので，遅い時定数1.5 psでΔAは減衰して吸収変化は観測されなくなる．これを励起子描像で解釈するならば，LU類似伝導帯の電子とHO類似価電子帯の正孔から成る励起子が，C_1類似伝導帯とHO類似価電子帯の電子と正孔から成る励起子状態へ0.38 psの時定数で緩和し，その後，無輻射緩和過程を伴って1.5 psの時定数で励起子は消滅することになる．

LU—HO類似バンドの励起子状態からC_1—HO類似バンドの励起子状態への緩和時間（0.38 ps）は，カーボンナノチューブのE_{22}励起子からE_{11}励起子への緩和時間（40 fs）に比べて一桁も遅い[21, 22]．E_{22}—E_{11}励起子緩和時間は，変形ポテンシャル相互作用に基づく電子—フォノン結合を考慮した理論によって説明されている[23, 24]．フォノンが関与したバンド間緩和は，電子—フォノン結合の強さおよび電子とフォノンの分散曲線に依存する．LU類似伝導帯からC_1類似伝導帯へ電子が緩和する場

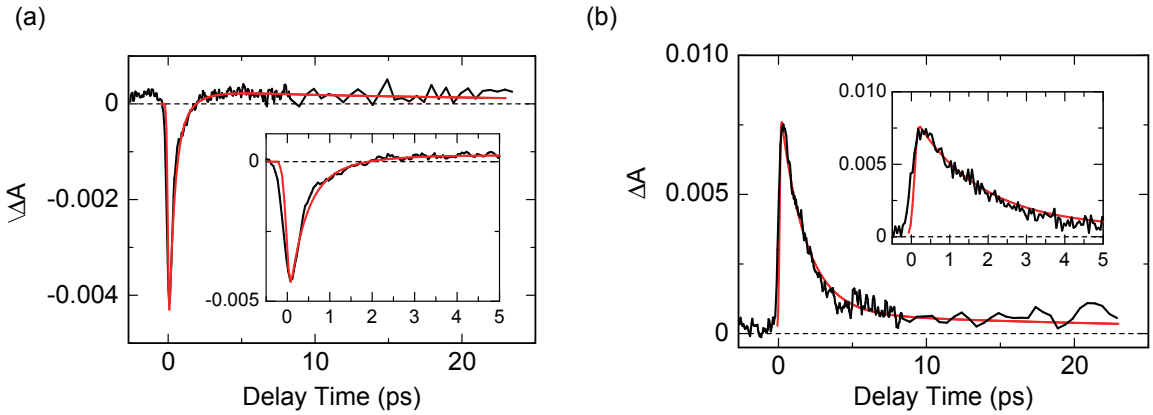


図14.（a）コロネンポリマー内包カーボンナノチューブの1.51 eVにおけるポンプ・プローブ差分吸収（ΔA）の時間変化（黒線）．
（b）カーボンナノチューブの1.51 eVにおけるΔAの時間変化（黒線）．
赤線は2成分の指数関数フィッティング解析の結果，内挿図は–1から20 psの時間域における差分吸収ΔAの時間変化[9]である．

合，電子—フォノン相互作用の初期状態と終状態のバンド状態の性格は異なり，さらに電子と相互作用するフォノンはカーボンナノチューブのフォノンである．従って，コロネンポリマー内包カーボンナノチューブのような複合系では，それぞれのサブユニットに由来するバンド間の緩和は遅くなると考えられる．

ところで，コロネンポリマー内包カーボンナノチューブの光伝導スペクトルは，3.5 eV以上のエネルギー領域を除いて吸収スペクトルにほぼ対応するスペクトル挙動を示すことを先に報告した[8]．バンド構造と緩和ダイナミクスの結果に基づいてこの起源を考察するならば，吸収に類似のスペクトル挙動をもたらす光伝導信号の起源は光励起されたキャリヤではないことが示唆される．この実験では，光照射による抵抗変化を電流変化として測定したので，光吸収に伴った熱による抵抗変化によっても信号が現れることになる．従って，吸収スペクトルに対応した「光電流」信号は，このようなボロメトリック効果に起因すると解釈するのが妥当である．この場合の光伝導スペクトルは，光電流スペクトルと呼ぶのが適切である．

4．ま　と　め

高分子を内包したカーボンナノチューブは，複合系を構成するそれらのサブユニット間の相互作用により，光に対して様々な応答を示すことが期待されている．本研究では，2種類の異なる高分子を対象にし，吸収分光，光伝導スペクトル測定，フェムト秒ポンプ・プローブ分光により複合系の光励起に伴った電荷移動と超高速のバンド間緩和について調べた．

ポリチオフェン内包カーボンナノチューブでは，直径が1.2 nm以下のナノチューブには1層，それ以上の直径のナノチューブには2層のポリチオフェンが内包され，それぞれに対応して遷移エネルギーの異なる吸収帯が吸収スペクトルに観測される．光伝導スペクトルには，1層ポリチオフェンに対応する遷移エネルギーにおいて大きな光伝導信号が観測されるのに対し，直径が太いナノチューブが内包している2層ポリチオフェンよる信号は現れない．この結果から，直径が1.2 nm以下ではポリチオフェンからナノチューブへの電荷移動が起こるが，それ以上では励起エネルギー移動になることがわかった．つまり，直径が大きくなることによりバンドギャップが減少し，ポリチオフェンとカーボンナノチューブのバンドアライメントがタイプⅡからタイプⅠに入れ替わることをこの結果は示している．さらに，内包ポリチオフェンの励起状態の緩和ダイナミクスから，ポリチオフェンからナノチューブへの電子の移動時定数は0.53 ps，移動した電子とポリチオフェン上に留まっている正孔との再結合時定数は11 psであることがわかった．移動時定数から見積もられた電子移動レートは1.9×10^{12} s^{-1}である．

コロネンポリマーを内包したカーボンナノチューブは，ポリチオフェンと全く異なる電子状態と緩和過程を示す．DFT-LDAバンド計算から，コロネンポリマー内包カーボンナノチューブのバンド構造は，それぞれの電子状態が混成化したバンド状態から構成されることがわかった．差分吸収スペクトルに観測される~1.7 eVと3.4 eVにピークをもつ吸収帯は，コロネンポリマーに由来する価電子帯と伝導帯間の光学遷移に起因する．これらの吸収帯の吸光度が小さいのは，混成化したバンドの状態密度が小さいことを反映している．コロネンポリマー由来のバンド間励起に伴った励起状態の緩和ダイナミクスは，異なる性格をもった伝導帯間の電子緩和の特徴を示している．コロネンポリマー由来の伝導帯に励起された電子は，フォノンを放出してカーボンナノチューブ由来の伝導帯へ0.38 psで緩和した後，この電子はコロネンポリマー由来の価電子帯の正孔と1.5 psの時定数で再結合消滅する．この電子緩和時間は，カーボンナノチューブにおける伝導帯間の電子緩和時間（~40 fs）に比べて，およそ一桁も遅い．

このように，高分子を内包したカーボンナノチューブに光励起された電子—正孔対の緩和過程は，高分子の種類によって異なる振る舞いを示すことがわかった．これは，バンドアライメントおよび高分子鎖の構造によって，基底状態や励起状態におけるサブユニット間相互作用が異なるためであると考えられる．適当な物質を選ぶことによって，高分子とカーボンナノチューブから成るロバストな光エレクトロニクスデバイスを開発することが可能であることが，本研究から示唆される．内包されている高分子・分子の種類や構造，および複合系内部における配置や距離に依存して，様々な構成ユニット間の相互作用が現れる内包複合系の研究がさらに進展することを期待したい．

謝　辞

本研究は，名古屋大学大学院理学研究科の篠原久典氏，宮浦健志氏，Hong En Lim氏，Boanerges Thendie氏，首都大学東京大学院理工学研究科の宮田耕充氏，京都大学エネルギー理工学研究所の松田一成氏，（株）豊田中央研究所の山中健一氏および筑波大学理工学研究科の岡田晋氏，古地健人氏との共同研究により行われた．共同研究者各位に深く感謝いたします．フェロー退職後においても実験の便宜を図っていただいた斎藤卓常務理事，藤川武敏事務局長および事務スタッフの方々に深く感謝いたします．本研究はJSPS科研費25400332の助成を受けている．

文　　献

1) L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J-L. Bantignies, B. Jousselme, S. Palacin, P. Hermet and J.-L. Saouvajol, *J. Phys. Chem. C,* **115** (2011) 11898.
2) M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko and C. Ambrosch-Draxl, *Adv. Mater.*, **22** (2009) 1635.
3) M. Kalbac, L. Kavan, S. Gorantla, T. Gemming and L. Dunsch, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 11753.
4) E. Gaufre, N. Y.-W. Tan, A. Favron, C. Allard, F. La pointe, V. Jourdain, S. Tahir, C.-N. Brosseau, R. Leonelli and R. Martel, *ACS Nano*, **10** (2016) 10220.
5) M. Fujihara, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, C. Camacho, S. Irie, Y. Izumi, T. Okazaki and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 15141.
6) H.-E. Lim, Y. Miyata, M. Fujihara, S. Okada, Z. Liu, Arifin, K. Sato, H. Omachi, R. Kitaura, S. Irie, K. Suenaga and H. Shinohara, *ACS Nano*, **9** (2015) 5034.
7) K. Miyaura, Y. Miyata, B. Thendie, K. Yanagi, R. Kitaura, Y. Yamamoto, S. Arai, H. Kataura and H. Shinohara, *Sci. Rep.*, **8** (2018) 8098.
8) 中村新男，*豊田研究報告*，**69** (2016) 1.
9) A. Nakamura, K. Yamanaka, K. Miyaura, H.-E. Lim, K. Matsuda, B. Thendie, Y. Miyata, T. Kochi, S. Okada and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 16940.
10) P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus and R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 064203.
11) J. Clark, C. Silva, R. H. Friend and F. C. Spano, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 206406.
12) F. C. Spano, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 234701.
13) J. Clark, J.-F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend and C. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 163306.
14) J.-W. van der Horst, P. A. Robbert and M. A. Michels, *Phys. Rev. B*, **66** (200) 035206.
15) G. Samsonidze, F. J. Ribeiro, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, **90** (2014) 035123.
16) C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schöll, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 085202.
17) M. Milko, P. Pusching and C. Draxl, *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 155416.
18) A. K. Agrawal and S. A. Jenkhe, *Chem. Matter.*, **8** (1996) 579.
19) T. Schuettfort, A. Nish and R. J. Nicholas, *Nano Lett.*, **9** (2009) 3871.
20) K. Narita and S. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (2016) 06GF02.
21) T. Koyama, S. Shimizu, T. Saito, Y. Miyata, H. Shinohara and A. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 045428.
22) C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani and G. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 207401.
23) J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **392** (2004) 383.
24) Y. Oyama, R. Saito, J. Jiang, G. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **44** (2006) 873.

豊田理研スカラー

環状ポリエチレングリコールを利用した新奇医薬材料開発

山　本　拓　矢*

Development of Novel Pharmaceutical Materials Based on Cyclic Poly(Ethylene Glycol)

Takuya YAMAMOTO*

Cyclic poly(ethylene glycol) (***c*-PEG**) with high purity was successfully synthesized from linear PEG (HO-PEG-OH) with a molecular weight of 2, 3, and 10 kDa using the Williamson etherification. The dispersion stabilization ability of HO-PEG-OH, MeO-PEG-OMe and ***c*-PEG** was compared using gold nanoparticles (AuNPs) in a PBS physiological buffer solution with pH 7.4 and NaCl at 150 mM. In the results, AuNPs with no PEG, HO-PEG-OH and MeO-PEG-OMe precipitated in a short time. On the other hand, AuNPs with ***c*-PEG** remained dispersed after 1000 min. Moreover, the dispersion stability of AuNPs with a diameter of 10, 15, 20, 30, 40, and 50 nm using ***c*-PEG** with a molecular weight of 3 kDa was measured. No precipitation was observed for the AuNPs with a diameter of 30 nm and smaller. However, the absorption spectra significantly declined for AuNPs with a diameter of 40 and 50 nm. Therefore, ***c*-PEG** endows size-dependent stabilization for AuNPs.

1．緒言

近年、ナノ粒子系製剤を用いた遺伝子治療や核酸医薬品の研究が目覚ましく発展している[1–3]。遺伝子導入において、アンチセンスDNA、RNAiやプラスミドなどはそのままでは導入が困難であり、キャリアが必要となる。とりわけ、生体物質由来のリポソームはすでに製剤としての認可を受けており、核酸のキャリアとしても期待されている。しかし、電荷を持つ物質をキャリアとすると、そのサイズや構造が保てなくなり、副作用が現れたり導入効率が低減することが報告されている。

本研究は、環状高分子の特性を利用した薬物担体となる分散安定剤を開発するものである。そのために環状ポリエチレングリコール（PEG）の合成およびDrug Delivery System（DDS）に向けた高分子材料としての検討を行った。ここで、数多くのナノ粒子系医薬品の研究が進展しているが、薬物担体をはじめ多くは粒子表面が生体適合性のPEGで修飾されているものである[4]。これらのナノ粒子は凝集しやすいため、実用化において分散安定化が鍵となる。この問題に対し、効率的な環状PEGの合成法を確立し[5]、環状PEGで修飾した金ナノ粒子（AuNPs）が高い分散安定性を示すことを見出した。

2．実験・結果

様々な分子量の直鎖状PEGおよび同分子量の環状PEGで修飾したAuNPsの分散安定性に関するテストを種々の塩濃度条件において試行したところ、直鎖状PEG修飾のAuNPsは、僅か45 mMのNaCl水溶液中で3時間内に塩析により水和水を失い凝集・沈殿した。これに対し、環状PEGを使用した場合、180 mMのNaCl水溶液中で1000分以上においても沈殿は観測されなかった。本データは、生理条件（150 mM NaCl）においても利用可能であることを示唆するものである（図1）。

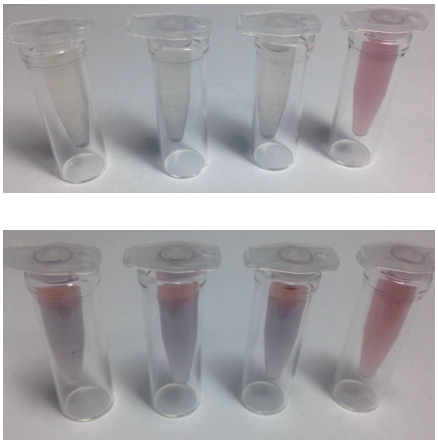


図　1．上：実験開始直後（生理条件：PBS，pH 7.4, 150 mM NaCl）、下：1000分後のAuNPs水溶液（5 nm, 0.05 mg/mL）の写真。左から無修飾、末端OHのPEG修飾、末端OMeのPEG修飾、環状PEG修飾のAuNPs水溶液。環状PEG修飾AuNPsのみが沈殿せず、表面プラズモンの赤色が確認できる。

2019年3月8日 受理

* 豊田理研スカラー
北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

また、UV–Vis測定では、直鎖状PEG修飾AuNPsの表面プラズモン吸収はNaClを加えると消失したのに対し、環状PEG修飾AuNPsのスペクトルはNaCl存在下でも変化しなかった（図2）。加えて、銀ナノ粒子に対しても環状化したPEGは高い安定性を与えることを見出した。これらの結果は、直鎖状PEGと比べると環状PEGは高い分散安定性をナノ粒子に与えることを明示するものである。さらに、分散安定性向上にはサイズ選択性があり、分子量3000の環状PEG（直径約7.5 nm）を用いた場合、30 nm以下のAuNPsは分散安定化されたが、40 nm以上の場合安定化は見られなかった（図3）。また、動的光散乱測定によって、直鎖状PEG修飾AuNPsは、無修飾のAuNPsと比較して、およそ1 nmの粒径増加が見られたのに対し、環状PEG修飾AuNPsの場合は、およそ5 nmの増加が確認された。一方、ゼータ電位測定では、環状PEG修飾AuNPsは直鎖状PEG修飾AuNPsと比較して、13 ～ 18 mVの負電位の軽減が見られた。これは、クエン酸イオンを表面に持つAuNPsを、環状PEGが密に覆うことで負電位を緩和したものである。以上の結果は、金属イオンに対するクラウンエーテルのように、環状PEGがAuNPsをサイズ依存的に包摂することを示唆している。加えて、環状PEGの環サイズを変化させたときの分散安定性も評価を行った（図4）。

3．結論・展望

本研究によって環状PEGがAuNPsに対して非常に優れた分散安定性を付与することを見出した。

本結果についての材料科学の視点からの最大の特徴は、PEGの鎖長の変化や構造を修飾することなく、PEG 1本にあたりわずか1か所の反応で大きく変化する特徴を利用し、新しい高分子材料を作製するという点であり、この手法は材料科学分野のブレイクスルーとなり得ると考える。また、環と直鎖を切り替えによる特徴を改善するという本手法は、高分子の繰り返し単位に対する化学修飾ではないため、既存の高分子材料の高機能化にも広く適用可能である。さらに、医薬材料設計への高分子トポロジーの導入は、高分子科学、材料科学、医学、薬学および理論・計算・測定を融合した新分野の確立に向けて大きな意義を持つと考えられる。

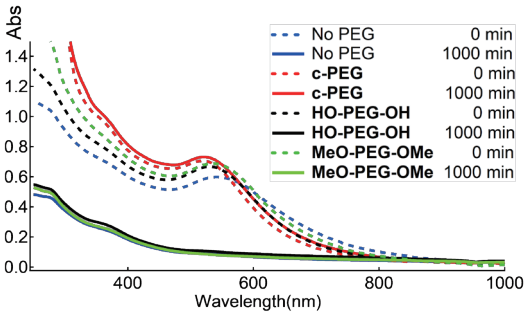


図 2．点線：実験開始直後（生理条件：PBS, pH 7.4, 150 mM NaCl）、実線：1000分後のAuNPs水溶液（5 nm, 0.05 mg/mL）の吸収スペクトル。環状PEG修飾AuNPsのみが沈殿せず、吸収スペクトルが変化していない。

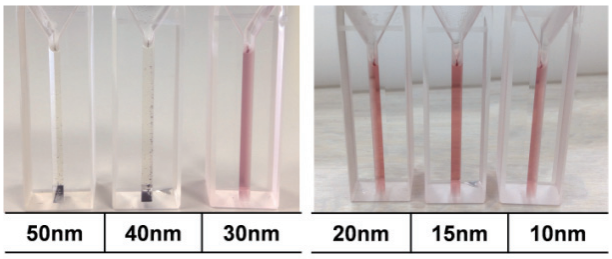


図 3．左から分子量3000の環状PEG（0.25 wt%）を含む50, 40, 30, 20, 15, 10 nmのAuNPs水溶液の1000分後の写真。30 nm以下のAuNPsのみが沈殿せず、表面プラズモンの赤色が確認できる。40 nm以上のAuNPsは沈殿している。

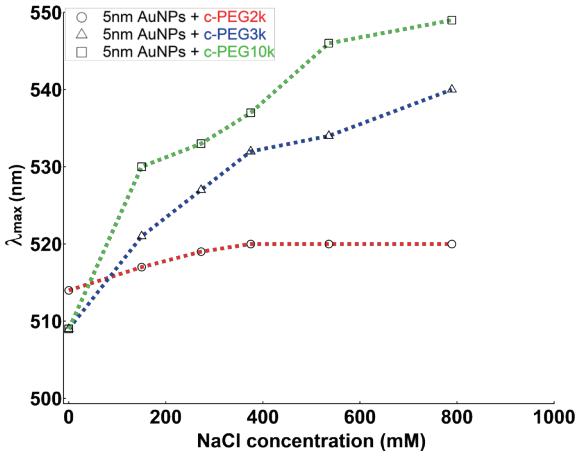


図 4．赤：分子量2000の環状PEG修飾5 nm AuNPs、青：分子量3000の環状PEG修飾5 nm AuNPs、緑：分子量10000の環状PEG修飾5 nm AuNPsの吸収スペクトルのλ_{max}のNaCl濃度依存性。分子量2000の環状PEGを用いた場合、ほとんど凝集が進行しなかった。

REFERENCES

（1）Stark, W. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1242–1258.

（2）Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 8–10.

（3）Kumar, A.; Vemula, P. K.; Ajayan, P. M.; John, G. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 236–241.

（4）Hutter, E.; Boridy, S.; Labrecque, S.; Lalancette-Hébert, M.; Kriz, J.; Winnik, F. M.; Maysinger, D. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2595–2606.

（5）Cooke, J.; Viras, K.; Yu, G.; Sun, T.; Yonemitsu, T.; Ryan, A. J.; Price, C.; Booth, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3030–3039.

ナフタレンを溶媒に用いた置換基のない長鎖ポリアセンの合成と再結晶及びそのトランジスタ特性評価

柳　瀬　　隆*

Synthesis and Recrystallization of Long Polyacene Molecules without a Substituent Using Naphthalene as a Solvent and Their Characterization as a Transistor

Takashi YANASE*

Naphthalene flux method was established to obtain single crystal π-conjugated molecules (polyacene) that cannot be recrystallized from an ordinary organic solvent. The crystal structure of BBQPP was determined by single crystal X-ray diffraction and the band structure was calculated by density functional theory. Unfortunately, the crystal structure of BBQPP is one dimensional column structure and electrical intercolumn interaction is less than 0.1 eV. However, the “Naphthalene Flux Method” can be widely used to search molecules that has higher mobility than rubrene.

１．背景

軽量でプリンタブル・ウェアラブルな電子デバイスへの応用を目指して，これまでに数多くの有機半導体分子が合成されてきた．半導体材料として重要な物性の１つが移動度で，有機半導体の移動度は単結晶ルブレンが記録した 40cm^2/Vs が最高であり，より高移動度な有機半導体の開発が望まれている．

テトラセンやペンタセンなど（ポリアセン）の単純なπ共役系分子を長くしていくと分子間のπ－π相互作用が大きくなり，移動度が増大すると期待されているがヘキサセン以上は大気中で不安定なため使えない．そこでポリアセンを安定化させるためにピレン構造や窒素原子の導入が行われている．（本研究ではピレン構造や窒素原子を含む分子もポリアセンと呼ぶ．）ここでの問題は芳香環が増えるにつれて溶解度が急激に減少し，合成や精製が出来ない点である．そのため，現在は t-ブチル基や長鎖アルキル基を導入して溶解度を向上させている。しかし、置換基の導入は分子間π－π相互作用を減少させるため，移動度の点では不利になる。実際，長鎖アルキル基を導入した分子の移動度は 10^{-4}～10^{-5}cm^2/Vs と高くない（Chem. Mater. 29, 4172 (2017)）．本研究ではナフタレンを溶媒として利用することにより置換基のない長鎖ポリアセン分子の合成と再結晶を行う新しい手法の開発を目指した．

２．目的

本研究の目的はナフタレンを溶媒として用いることにより従来は再結晶不可能であった長鎖ポリアセンの単結晶を育成し，その物性評価を行うことである．

ナフタレンがペンタセンやフラーレンを良く溶かすことは知られていたが，室温で固体のため取り扱いが難しく単結晶育成用の溶媒として利用されてこなかった．本研究では密封Ｈ型ガラス管を利用することによりナフタレンを用いた新しいフラックス単結晶育成法の開発を目指した．その概念図を図１に示す．Ｈ型ガラス管の一方に原料とナフタレンを入れておき、ガラス管全体を 200-300℃に加熱する。原料が完全に溶解したところで徐冷し，再結晶を行う．この時ナフタレンの融点である 80℃程度で再結晶を止める．その後、ナフタレン捕集側（図の右側）の温度のみを室温に戻せばナフタレンは右側に捕集され結晶とナフタレンを分離できるというものである．この手法の利点は密閉容器であるためナフタレンの沸点（220℃）以上に温度を上げることができるため溶解性をより向上させられることにある．この技術を利用すれば様々なπ共役系分子の単結晶を作製することができるようになる．結晶構造が分かれば量子化学計によりバンド構造を決定することが可能で移動度を推定することもでき，物質探索を幅広く行うことができるようになると考えられる．

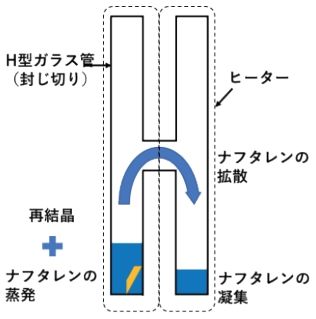


図１　単結晶育成装置

2019年３月８日 受理
* 豊田理研スカラー
北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

３．研究成果

本研究期間中に合成したポリアセン系分子を図 2 に示す. これらの分子を本助成により開発したナフタレンフラックス法を用いて単結晶の育成を行った. TQPP と DDQP については真空蒸着法により得られた単結晶から結晶構造が知られていたが, 溶液からの再結晶でも同様の結晶構造をとることが明らかとなった. BBQPP・BDQP については単結晶が作製された例はこれまでになくナフタレンフラックス法により初めて単結晶の育成が可能となった. BBQPP の針状結晶を図3に示してある. BPPについては生成物中に不純物が多く良質な結晶を得るには至っていないが合成条件を最適化し、純度の高い生成物を得ることによって単結晶を得ることができると考えており, 今後の課題である. BBQPP については単結晶 X 線構造解析により, その結晶構造をβヘリングボーン構造（１軸カラム構造）であると決定することができた（図 4 参照）. BDBP については助成期間内に構造を決定するまでには至らなかったが単結晶はすでに作製済みであるので今後解析・評価する予定である. 得られた BBQPP 分子の結晶構造を元にバンド構造を計算したところ, カラム内の相互作用は大きい（約 0.4eV）がカラム間の相互作用は小さい（0.1eV 以下）ことが明らかになった. つまり電気伝導は１軸的なものであると予想され、残念ながら BBQPP をそのまま高移動度半導体としての利用することは難しいと考えられ当初の予定であったトランジスタ特性評価まで進むことができなかった. すでに知られている TQPP や DDQP などの分子と異なる空間群に属することは大きな違いであるが、ルブレンの移動度を超えるためには分子内にフェニル基などの共役系の官能基を組み込み結晶構造を制御することでカラム間での相互作用が大きい通常のヘリングボーン構造を有するπ共役系分子の単結晶を作製する必要があると考えられる. 本助成期間中に論文を１報出版し, 学会発表を２件行った.

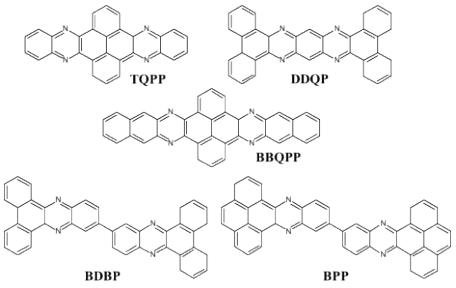


図 2 合成したポリアセン系分子



図 3　BBQPP の単結晶

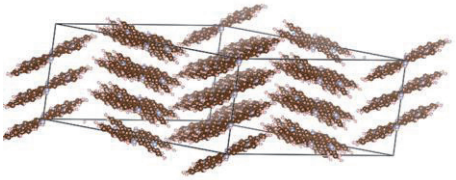


図 4　BBQPP の結晶構造

４．まとめ

本助成によりナフタレンフラックス法による有機単結晶育成法を開発した. 従来の溶媒では再結晶不可能であった BBQPP や BDBP といったポリアセン系分子の単結晶を作製することに成功した. BBQPP については結晶構造を決定し, それを元にバンド構造計算を行った. 結晶構造は移動度に大きく影響を与えていると考えられており, 分子間の相互作用が強くなるヘリングボーン構造を有する分子の開発が重要となる. 今回合成した BBQPP はβ-ヘリングボーン構造であり、通常のヘリングボーンとは異なるため半導体材料としての利用価値は低い結果となってしまったが, 柳瀬が開発したナフタレンフラックス法は様々なπ共役系分子に適用できるため, 物質探索の幅が大きく広がったという意味で価値のあるものである. 今後はルブレンに見られるようにフェニル基などのπ共役の官能基を導入することによりヘリングボーン構造を有するポリアセン系分子の合成・単結晶育成が課題である.

REFERENCES

投稿論文

（1）Nobuhiko Sakai, Takahiro Tamura, Takashi Yanase, Taro Nagahama, and Toshihiro Shimada, “Single crystal growth, structural analysis and electronic band structure of a nitrogen containing polyacene Benzo[i]benzo[6’,7’]quinoxalino[2’3’:9,10]phenanthrol[4,5-abc]phenazine”, Japanese Journal of Applied Physics **58**, SBBG08 (2019).

学会発表

（1）酒井宣彦（発表者）・柳瀬隆・長浜太郎・島田敏宏,”窒素含有アセンの合成とフラックス蒸発法による単結晶成長, 日本化学会北海道支部夏季研究会（北見工業大学）2018 年 8 月 21 日

（2）酒井宣彦（発表者）・柳瀬隆・長浜太郎・島田敏宏,”窒素含有アセンの合成とフラックス蒸発法による単結晶成長, 応用物理学会第 79 回秋季学術講演会（名古屋国際会議場）2018 年 9 月 19 日

脂肪滴形成・融合・分解の制御機構解明を目指した新規蛍光プローブの開発

鎌　田　瑠　泉*

Development of Novel Fluorescent Probe for Analyzing Cell Differentiation and Lipid Droplet Formation

Rui KAMADA*

Obesity is associated with various severe diseases including diabetes, hypertension, and cancer. Lipid droplet is a cellular organelle that plays an important role in storage of energy. Formation of lipid droplets is strictly regulated in adipocytes. There is a strong requirement to develop an efficient inhibitor for reducing lipid droplets with a divergent target/pathway. Ser/Thr protein phosphatase PPM1D is involved in cellular metabolic processes and is a promising target for anti-obesity treatment. We have previously developed a potent and specific PPM1D inhibitor, SL-176. In this study, we demonstrated that significant reduction of adipocyte differentiation and lipid droplet formation by SL-176. We revealed that SL-176 significantly suppressed lipid droplet formation both in amount and in size by repressing PPARγ and C/EBPα expression at nontoxic conditions. SL-176 has a completely different and unique molecular structure as an anti-obesity compound. This provides insights into SL-176 as a lead compound for novel anti-obesity drugs.

1．緒言

肥満は白色脂肪細胞における脂肪滴形成が過剰に行われ、脂肪細胞の肥大と増殖によって引き起こされる。脂肪細胞はトリアシルグリセロールの合成・貯蔵を行い、その細胞質はトリアシルグリセロールをコアとする脂肪滴で満たされている。この脂肪滴が脂肪細胞肥大の原因となっており、脂肪滴形成の分子機構を明らかにすることは肥満抑制にとって極めて重要である。近年、脂肪細胞および脂肪滴が癌の発生および悪性化に関与していることが報告されている。このため、脂肪細胞における脂肪滴形成の詳細な分子制御機構を解明することは新規癌治療法の開発に極めて重要である。癌抑制タンパク質 p53 誘導性 Ser/Thr ホスファターゼ PPM1D は、乳癌を含む様々な癌においてその過剰発現が報告されている癌原遺伝子産物であり、抗癌剤の標的として注目されている（図 1）。近年、PPM1D がインスリン感受性を制御し、グルコース恒常性維持に関与していることが報告されている。このため、PPM1D が代謝においても重要な役割を果たしていると考えられている。本研究は、脂肪滴形成および脂肪滴を介した脂肪細胞の機能制御機構を明らかにすることを目指し、『脂肪滴形成・融合・分解を生きた細胞でモニター可能な新規プローブの開発』および『PPM1D の脂肪細胞分化における機能解明』を目的としている。

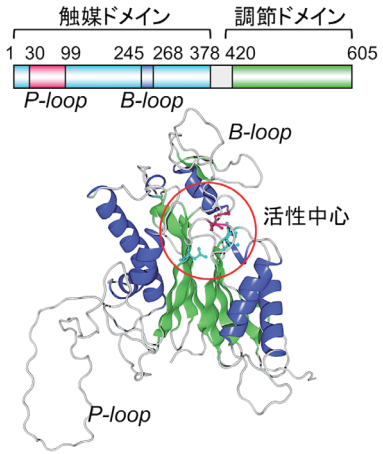


図　1．PPM1D のドメイン構造と触媒ドメイン

2．脂肪細胞における PPM1D の機能解明

我々はこれまでに、PPM1D に対する強力な特異的阻害剤 SL-176 を開発している（図 2）。SL-176 は、細胞内において PPM1D のホスファターゼ活性を特異的に阻害し、タンパク質の活性を制御した免疫細胞分化・成熟・細胞老化の制御機構解析が可能である。また、我々は新規蛍光プローブ TAP-4PH を用いた細胞分化過程の迅速な可視化手法の開発に成功している[1]。近年は、これらの手法を用いて PPM1D の自然免疫における機能解明に関する研究を進めており、PPM1D が好中球分化を制御していることを報告している[2,3]。

2019年3月8日 受理
* 豊田理研スカラー
北海道大学大学院理学研究院化学部門

本研究では、脂肪細胞分化モデルとして 3T3-L1 脂肪前駆細胞を用いて、脂肪細胞分化および脂肪滴形成における PPM1D の機能を解析した。3T3-L1 の脂肪細胞への分化誘導に伴い、PPM1D の mRNA およびタンパク質発現量が増加することを見出した。さらに、3T3-L1 脂肪前駆細胞を脂肪細胞へと分化誘導する際、PPM1D 阻害剤 SL-176 が脂肪細胞の分化に及ぼす効果を解析した結果、PPM1D 阻害により脂肪細胞分化が著しく抑制され、脂肪滴のサイズおよび量が大きく減少することが明らかとなった（図 3A）。

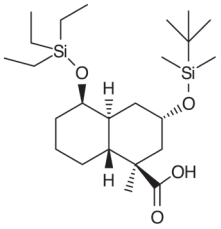


図 2．PPM1D 阻害剤 SL-176

脂肪細胞分化は Peroxisome proliferator-activated receptor γ (PPARγ)、CCAAT/enhancer binding protein α（C/EBP α）などの脂肪細胞制御因子により誘導される。PPM1D 阻害剤 SL-176 は、脂肪細胞分化にともなう PPARγ, C/EBP αの発現を著しく抑制することが明らかとなった（図 3B）。一方、SL-176 は PPARγ, C/EBP α の上流の転写因子である C/EBPβの発現量は抑制しなかった。これらの結果から、PPM1D 阻害剤 SL-176 は脂肪細胞分化にかかわる転写因子 PPARγ, C/EBP αの発現抑制を介して脂肪細胞分化・脂肪滴形成を制御していることが示唆された。以上より、PPM1D が脂肪細胞分化および脂肪滴形成を正に制御することが示された [4]。

次に、より詳細な解析を行うために PPM1D 阻害剤 SL-176 を分化の初期、中期、後期の 3 段階に分けて投与した。その結果、分化初期段階での SL-176 投与時には分化マーカー発現量の減少により脂肪滴サイズが減少した。その一方で驚くべきことに、分化中期段階での SL-176 投与時には分化マーカーの発現量に変化がないにも関わらず、脂肪滴サイズが減少することが示された。このことから、PPM1D が脂肪細胞分化の制御と、分化とは非依存的な脂肪滴形成の制御という多重機構をもつことが示唆された。

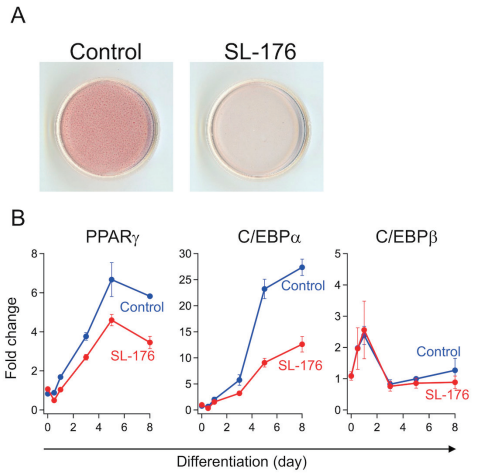


図 3．SL-176 存在下、非存在下で脂肪細胞へと分化させ、脂肪滴を Oilred O により染色（A）および mRNA 発現量（B）を定量した。

3．細胞分化・脂肪滴を可視化する蛍光プローブの開発

脂肪滴は、小さな脂肪滴同士が融合し、大きな脂肪滴を形成すると考えられているが、その分子機構は明らかになっていない。このため、細胞を生きた状態のまま脂肪滴を観察できる蛍光プローブの開発が望まれている。我々は、置換基の導入により幅広い波長選択性と高い蛍光量子収率を示す 1,3a,6a-Triazapentalene（TAP）誘導体の one-pot 合成法を開発している。今回、脂肪滴において特異的に蛍光を示し、脂肪細胞の脂肪滴を可視化する TAP 誘導体 TAP-2CY4E1 を見出した（図 4）。

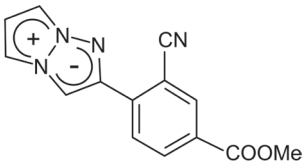


図 4．TAP-2CY4E1

4．今後の展望

生体の基本単位である細胞は、未分化細胞から刺激を受けて脂肪細胞や血球細胞などの様々な細胞へと分化し、生命活動を担っている。特異的な蛍光染色による細胞の分化状態を解析する手法は、様々な生命現象の理解や創薬において極めて重要である。現在、開発した脂肪滴染色プローブ TAP-2CY4E1 や TAP-4PH などの TAP 誘導体による多重染色により、細胞の分化や刺激応答を迅速に識別する新規手法の開発を進めている。最後に、本研究は公益財団法人豊田理化学研究所・豊田理研スカラー助成により遂行されたものであり、心より感謝いたします。

REFERENCES

（1）Kamada, R., Tano, F., Kudoh, F., Kimura, N., Chuman, Y., Osawa, A., Namba, K., Tanino, K., and Sakaguchi, K. “Effective Cellular Morphology Analysis for Differentiation Processes by a Fluorescent 1,3a,6a-Triazapentalene Derivative Probe in Live Cells” PLOS ONE, 11, e0160625 (2016)

（2）Kamada, R., Kudoh, F., Yoshimura, F., Tanino, K., and Sakaguchi, K. “Inhibition of Ser/Thr Phosphatase PPM1D Induces Neutrophil Differentiation in HL-60 Cells. J. Biochem. 162, 303-308 (2017)

（3）Ogasawara, S., Chuman, Y., Michiba, T., Kamada, R., Imagawa, T., and Sakaguchi, K. “Inhibition of Protein Phosphatase PPM1D Enhanced Retinoic Acid-induced Differentiation in Human Embryonic Carcinoma Cell Line” J. Biochem. (2018) doi: 10.1093/jb/mvy119.

（4）Kamada, R., Kimura, N., Yoshimura, F., Tanino, K., and Sakaguchi, K. “Inhibition of Lipid Droplet Formation by Ser/Thr Protein Phosphatase PPM1D Inhibitor, SL-176” PLOS ONE, 14, e0212682 (2019)

常磁性ランタノイドプローブを用いたタンパク質の動的構造解析法の確立

齋　尾　智　英*

Paramagnetic Lanthanide Probe Methods to Investigate Protein Structure and Dynamics

Tomohide SAIO*

Conformational changes of proteins, especially those of multi-domain proteins are often challenging to study. The conformation of the protein may be hindered in the crystal, or dynamic property of the protein can hamper crystallization. Standard solution NMR highly depends on short-range distance restraints from NOEs, and thus scarcity of long-range restraints makes it difficult to define overall arrangement of the domains. In this study, we aimed to establish a strategy to visualize dynamic conformational changes of proteins, especially multi-domain proteins. We exploited NMR and EPR equipped with paramagnetic lanthanide probe to study conformational changes of a 50 kDa multi-domain protein MurD. A paramagnetic lanthanide ion fixed in the protein by the use of a lanthanide-binding tag induced several paramagnetic effects to the NMR signals, including pseudocontact shifts (PCSs). Long-range distance and angular information from PCSs were utilized to monitor ligand-driven conformational changes of MurD. We further exploited pulsed-EPR to obtain distance distribution of the two lanthanide ions fixed at two different domains of MurD. The distance distribution between the two lanthanide ions provided insight into the conformational states and changes of MurD.

1．はじめに

生体内における分子機械としてタンパク質は他の分子と複合体を形成し，柔軟にその立体構造を変化させながら多様な機能を果たしている．中でも複数の構造ドメインから構成されるマルチドメインタンパク質はリガンドの結合やリン酸化などの翻訳後修飾によってその立体構造を大きく変化させ，他の分子との結合・解離や酵素活性などを制御している(図 1)．このようなタンパク質の動きや変化の詳細を明らかにすることは生命現象の分子レベルでの理解に不可欠であるにもかかわらず，有効な手法の欠如によってこれまで研究が進んでいなかった．X 線結晶解析法などによって静的なスナップショットを得るのみでは，タンパク質の機能やメカニズムを深く理解することは難しい．一方で，溶液核磁気共鳴(NMR) 法は水溶液中のタンパク質を原子分解能にて観測可能な優れた手法であるが，一般的な NMR 法では，核オーバーハウザー効果 (NOE) から得られる< 5 Å 程度の短距離の原子核間の距離情報に依存しているため，マルチドメインタンパク質などにおいて起こる，ドメイン配向の変化を伴った大きな立体構造変化を解析することは必ずしも容易ではない．溶液状態にある動的で柔軟なタンパク質をバイアスなく観測し，タンパク質分子が機能する姿を可視化する動的構造解析法の確立が求められている．

そこで本研究では，申請者がこれまでに開発・応用を進めてきた常磁性ランタノイドプローブ法を用いた NMR 法を主体とし，マルチドメインタンパク質の立体構造とその変化を解析する手法の開発に取り組んだ．本研究では 3 つのドメインから構成される 50 kDa タンパク質 MurD をモデルとして用いた (図 1)．

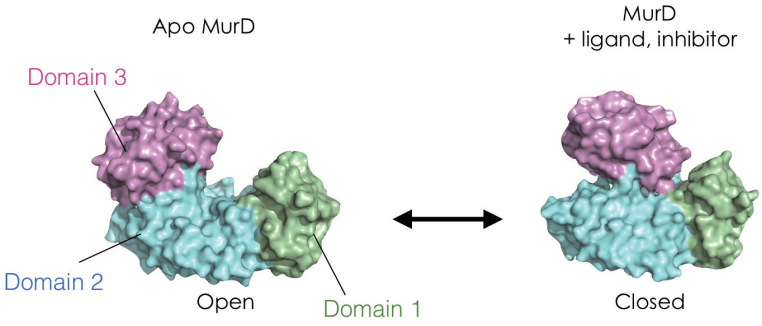


図 1. マルチドメインタンパク質 MurD の立体構造変化

2019年3月8日 受理
* 豊田理研スカラー
北海道大学大学院理学研究院化学部門

MurD については，先行研究による結晶構造解析から，リガンドが結合しない apo 状態では open 状態，基質や阻害剤が結合した状態では closed 状態をそれぞれとることが示されている．この 2 状態間では，MurD domain 2 に対する domain 3 の配向が大きく変化しており，本研究では NMR や ESR を用いて，domain 2 と domain 3 の相対配置の変化を検出することを試みた．

2．常磁性ランタノイドイオンの固定化

タンパク質の特定の部位にランタノイドイオンを固定するために，ランタノイド結合タグ Caged Lanthanide NMR Probe-5 (CLaNP-5) [1]を用いた．タンパク質表面に露出した 2 つのアミノ酸残基をシステインに変異させることにより，2 本のジスルフィド結合によって CLaNP-5 を固定した (図 2a, b)．タグの付加反応は高効率であり，システイン変異を持つタンパク質とタグを 1:1.1 の量比で混合することで，90%以上の修飾率が達成された．修飾効率は NMR ならびに質量分析によって決定した．本研究では，NMR 測定のために，domain 2 の一箇所にランタノイドイオンを固定したタンパク質試料を調製し，ESR 測定のために，domain 2 と domain 3 のそれぞれ一箇所ずつにランタノイドイオンを固定したタンパク質試料を調製した．さらに，ランタノイドイオンを固定したそれぞれのドメインに由来する NMR 信号から常磁性効果を観測し，磁化率テンソル解析を行うことによって各ドメインに対するランタノイドイオンの位置を決定した (図 2 c)．

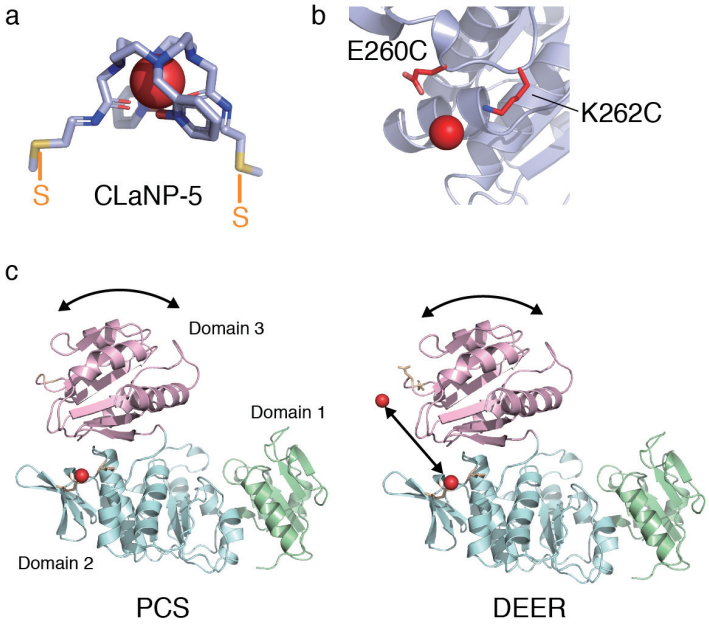


図 2. MurD に対する常磁性ランタノイドイオンの固定

3．常磁性ランタノイドイオンを用いたマルチドメインタンパク質の構造解析

NMR を用いた著者らのこれまでの研究によって，domain 2 に固定したランタノイドイオンから誘起される常磁性効果を domain 3 から観測することによって，MurD のコンフォメーション状態と，リガンド結合に伴うコンフォメーション変化を解析することに成功している [2]．次の段階として，ESR への展開を試みた．ここでは，double electron-electron resonance (DEER) 測定によって，2 つのランタノイドイオン間の距離とその存在比 (距離分布) を取得した．まず，常磁性ランタノイドイオンを用いた DEER 測定が可能であるかを検証するために，MurD domain 2 の二箇所にランタノイドイオンを固定し，距離測定を行った．その結果，距離分布においてシャープなピークが観測され，その極大値は結晶構造から予測される距離と一致した．次に，MurD のコンフォメーション状態を観測するために， domain 2 と domain 3 のそれぞれ一箇所ずつに常磁性ランタノイドイオンを固定した試料に対して DEER 測定を行った．その結果，domain 2 内の 2 点間の測定よりも分布幅の広い結果が得られ，MurD がランタノイドイオン間の距離が異なる (すなわち domain 3 のコンフォメーションが異なる) 様々な状態として存在していることが示された[3]．さらに，阻害剤の結合に伴う構造変化を距離分布の変化として検出することに成功した．

4．まとめ

本研究では，常磁性ランタノイドイオンをタンパク質の特定の部位に固定することによって，NMR ならびに ESR 測定から長距離間の立体構造情報を取得することに成功した．それによって，MurD のコンフォメーション状態とリガンド結合に伴うコンフォメーション変化を観測することに成功した．

REFERENCES

（1）Keizers, P. H. J.; Saragliadis, A.; Hiruma, Y.; Overhand, M.; Ubbink, M. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130 (44), 14802.
（2）Saio, T.; Ogura, K.; Kumeta, H.; Kobashigawa, Y.; Shimizu, K.; Yokochi, M.; Kodama, K.; Yamaguchi, H.; Tsujishita, H.; Inagaki, F. Sci. Rep. 2015, 5, 16685.
（3）斉尾 智英; 瀧下 俊平; 平松 蒼野; 浅田 瑞枝; 中村 敏和; 石森 浩一郎. 第 57 回 NMR 討論会

顕微テラヘルツ波発生法の開発による電荷秩序ドメインの空間ダイナミクス解明

伊　藤　弘　毅*

Charge-Ordering Domain Structures and their Spatial Dynamics Investigated by the Terahertz-Wave Emission Microscope

Hirotake ITOH*

Charge-ordering domains and their boundaries in strongly-correlated systems are keys in exploring ultrafast and gigantic photoresponse of condensed matter. To this end, the terahertz-wave emission microscope using femtosecond laser pulses was developed to investigate domain dynamics upon photoexcitation, or photoinduced phase transition. In electronic ferroelectrics (tetramethyl-tetrathiafulvalene)$_2$X, domains with ~100 μm characteristic sizes were successfully visualized. Change in their structures was observed upon photoirradiation, which is attributable to cooperative domain reversal.

1．背景

雪の結晶が小さな切っ掛けから様々な形をとるように、相転移近傍における系のゆらぎは弱い刺激で巨大な応答を生む。固体中の電子も例外ではない；強相関電子系物質で見られる電子の結晶化(電荷秩序、図1(a))は、大きな電荷ゆらぎを伴っており、急冷や磁場印加などで制御できることが近年明らかになってきた[1]。

本研究は、電荷ゆらぎを利用した物性制御を目指し、電荷秩序のドメイン空間構造に着目する。ドメインは一般に相転移によって成長するため、その境界はまさに相転移近傍を表す構造である。光照射でドメイン境界を駆動することは光誘起相転移を引き起こすことに直結し、その機構解明により、強相関電子系の多彩な電子相(強誘電、強磁性、超伝導など)を光で操る道が拓かれる。

2．対象物質

擬一次元有機伝導体(TMTTF)$_2$X (TMTTF: tetramethyl-tetrathiafulvalene 分子、X: AsF_6などのアニオン分子、図1(b))[2]について実験を行った。この物質における電荷秩序(転移温度~100 K)は強誘電分極を伴い、電子間クーロン斥力による新しい強誘電性「電子強誘電性」が生じることが知られている[3]。

3．顕微テラヘルツ波発生の実験系構築

図2に本研究で構築した顕微テラヘルツ(THz)波発生実験系を示す。フェムト秒パルスを電荷秩序(強誘電)ドメインに照射すると非線形光学効果でTHz波が発生し[4]、電荷秩序の極性(強誘電分極Pの符号)が反転すればTHz波も反転する。このTHz波形を顕微空間マッピングすることで、正負のドメイン(境界)が可視化できる。

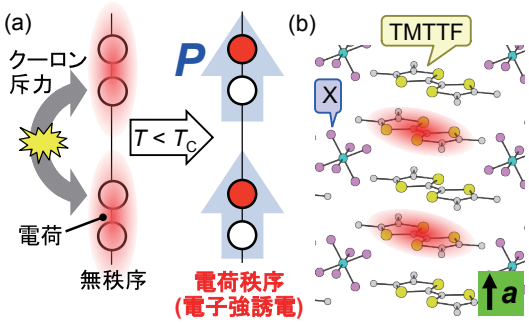


図1. (a)強相関電子系における電荷秩序 (b) (TMTTF)$_2$X結晶および、TMTTF分子上に生じた電荷秩序の模式図

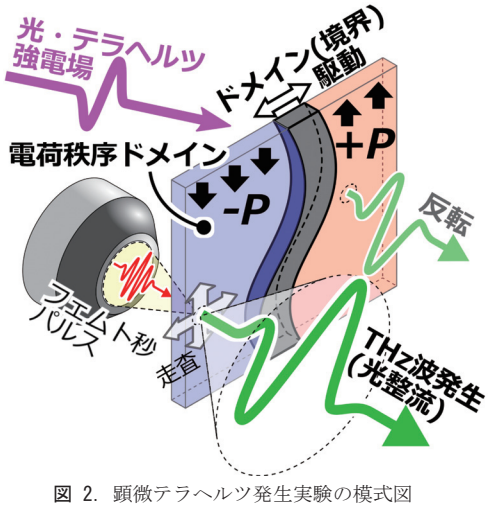


図 2. 顕微テラヘルツ発生実験の模式図

THz波発生による強誘電ドメインイメージング実験は既に報告例がある[5]。本研究の特色は、この手法に光・THz強電場印加を組み合わせることで、ドメインの光照射ダイナミクスおよび超高速(~ピコ秒)な光誘起相転移を探る点にある。

2019年3月5日 受理
* 豊田理研スカラー
東北大学大学院理学研究科物理学専攻

4．電荷秩序ドメイン構造とその光照射変化

図 3(a)に、$(TMTTF)_2AsF_6$ で発生させた THz 電場波形を示す。i と ii はパルス照射位置(後述)を変えた測定結果である；波形が反転していることから、位置 i と ii は符号の異なる電荷秩序(強誘電)ドメインに属すると考えられる。

符号を表す代表値として、遅延時間 0 ps における THz 電場の値を試料の各位置でマッピングしたイメージを図 3(b)に示す(空間分解能:5 μm)。位置 i を含んだ $E>0$ のドメイン(赤)、および ii を含んだ $E<0$ のドメイン(青)は各々100 μm 程度の特徴的な空間構造を持っており、これらが正負の強誘電ドメインに対応すると考えられる。ドメイン境界(白、$E\sim0$)は概ね試料の a 軸方向を向いていた。a 軸は電荷秩序が生じる一次元鎖方向であり(図 1(b))、従って強誘電分極の方向でもあると考えられる；ドメイン境界は静電的に安定となるように(荷電ドメイン境界とならないように)、強誘電分極に平行に形成されたと理解できる。

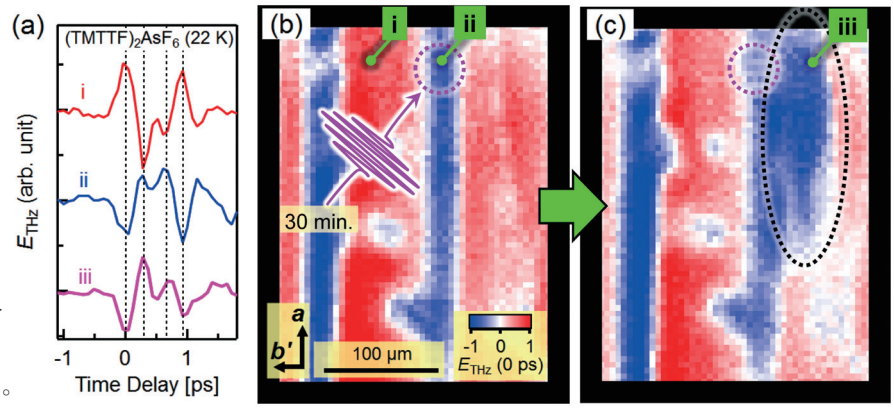


図 3．(a) $(TMTTF)_2AsF_6$ に、フェムト秒パルス(1.55 eV, 25 fs)を入射して発生させた THz 電場波形(偏光：b' 軸)。i、ii、iii でパルス照射位置が異なる。(b) THz 発生イメージ。電場波形における遅延時間 0 ps の値をカラーマップした。(c) (b)の丸破線の領域に光照射(0.89 eV, 7 mJ/cm^2, 30 分)を行った後に測定した THz イメージ。

図 3(c)は、ドメイン境界付近(図 3(b)中の円破線)に 30 分間の光照射(スポット径 50 μm, 7 mJ/cm^2, 0.89 eV)を行った後に測定したイメージである。光照射によって赤から青に転じた領域が観測され(図中の楕円破線)、またその電場波形(図 3(a)(c)の iii)は、元々青ドメインであった位置 ii のもの(図 3(a)(b))と類似していた。従ってこの変化は、光照射によって強誘電分極が反転した結果と考えるのが自然である。注目すべきことに、この「反転」は光照射スポットの数倍以上に渡る領域で生じた(図 3(c)の円および楕円破線)。この結果は、スポット内で最初に生じた変化が空間的に伝搬したことを示唆しており、ドミノ倒しにも例えられる光誘起相転移の協力性[4]を反映した可能性がある。

5．まとめと展望

顕微 THz 波発生実験により、強相関有機伝導体の電荷秩序ドメイン(電子型強誘電ドメイン)は 100 μm 程度の大きさの空間構造を持ち、またドメインは光照射により変化することが明らかとなった。

光照射による変化の量・形状は、照射場所に大きく依存した。従ってドメインの光照射ダイナミクスは、試料中の不純物や残留応力といった、いわゆる「結晶の癖」に影響されると考えられる。これは強相関電子の光応答を明らかにする上での妨げとなるが、筆者はごく最近、アニオン秩序を示す類縁物質 $(TMTTF)_2ReO_4$ において、「癖」の影響を受けずに電荷秩序ドメインが形成されることを見出した。本研究で開発した顕微 THz 波発生実験を行うことで、より劇的かつ超高速な光応答が見出されると期待される。

より自在で超高速なドメイン制御に向け、高強度 THz 光源の開発を行っている。波面傾斜させたフェムト秒パルスを、特定の角度で切り出した非線形光学結晶に入射させるチェレンコフ位相整合方式により、MV/cm オーダーの高強度 THz 光を発生させることができる[6]。開発中の光源で、既に図 4 に示すような単一サイクル(~0.7 THz)の THz 光放射が確認できている(絶対値は評価中)。この THz 光を試料に印加すれば、正負非対称な電場尖頭値によって、符号も含めたドメイン駆動が可能になると期待される。

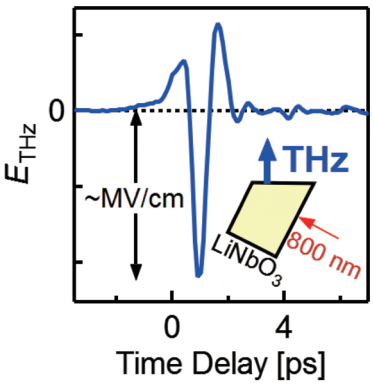


図 4．傾斜パルス法を用いた高強度 THz 光源

REFERENCES

(1) S. Sasaki, T. Sasaki *et al.*, Science **357**, 1381 (2017)
(2) Martin Dressel, Michael Dumm, Tobias Knoblauch, and Matteo Masino, Crystals **2**, 528 (2012)
(3) P. Monceau, F. Ya. Nad, and S. Brazovskii, Phys. Rev. Lett. **86**, 4080 (2001)
(4) Hirotake Itoh, Shinichiro Iwai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 173302 (2014); *ibid.* **112**, 093302 (2018)
(5) M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, Appl. Phys. Lett. **105**, 041101 (2014)
(6) H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011)

新規機能性ソフトマテリアル創成のための異形分子共集積化技術の開発

伊　藤　喜　光*

Coassembly of Shape-Different Molecules for Novel Functional Soft Materials

Yoshimitsu ITOH*

Disk- and rod-shaped molecules are incompatible in coassembly, since the former prefers to stack one-dimensionally, while the latter aligns parallel to form a nematic order. Because this type of incompatibility can be more pronounced in condensed phases, shape-different molecules tend to exclude one another. We succeeded in coassembling them in a condensed phase by supramolecular polymerization of a tailored disk-shaped monomer in a liquid crystalline media comprising rod-shaped molecules. This molecular design strategy allowing cooperative integration of different functions into elaborate dynamic architectures presents a promising direction for soft matter sciences.

1．はじめに

生体組織では高濃度溶液の液晶状態において、異なる「かたち」と機能を持つ複数成分が共集積することで精緻な階層的集合体を構築し、協同的な機能を発現している。しかし一般には異なる「かたち」の分子は異なる集合様式を示す。例えば、「棒状」の分子は互いに平行に並び易く、「円盤状」の分子は面を合わせて積み重なる傾向がある。これらを混合してもそれぞれが単独で集合化し、巨視的な相分離に陥る。『棒状／円盤状分子を共集合させ階層的集合体を構築できないか？』−本研究では非相溶性分子同士の共集積を実現するためのストラテジーを構築し（図１）、凝縮系材料科学におけるブレークスルーを起こすことを目的としている[(1)]。

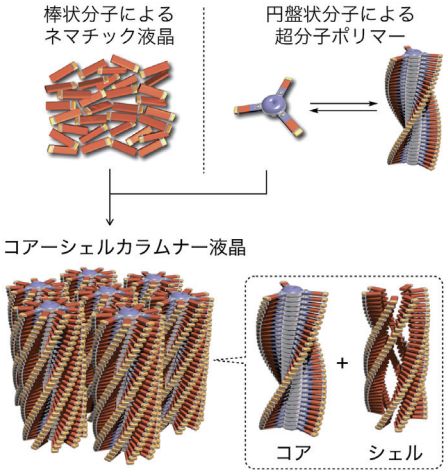


図　１．棒状分子と円盤状分子の共集積化によるコアシェルカラムナー液晶

2．異形分子の共集積化による階層的カラムナー液晶の発現

本研究で用いた分子構造を図２に示す。**OCBDisk** は中心に有するベンゼントリカルボキシアミド（BTA）のアミド基を介して一次元にに超分子ポリマーを形成するようにデザインされている[(2)]。棒状分子としては、ネマチック液晶相を形成する分子である **OCBRod** を用い、同じ骨格を円盤状分子の端にも導入した。**OCBRod** 単体では明確な構造を形成しなかったが、**OCBRod** を **OCBDisk**/**OCBRod** = 1/6 のモル比で混合したところ、偏光顕微鏡下カラムナー相特有の扇状組織が観測された。X 線回折測定から、これはレクタンギュラーカラムナー相である事が判明した。単体では一次元のオーダーしか持たない **OCBRod** が、**OCBDisk** の超分子重合と共に二次元のオーダーをもつカラムナーに変化することは大変興味深い。研究開始当初、棒状液晶部位を持たない円盤状分子を用いていたが、予想通り両者は混じり合う事なく相分離してしまったことから、相同性をもつ骨格を有する事が両成分が分子レベルで混合した階層的カラムナー構造を形成するのに重要であることが分かる。

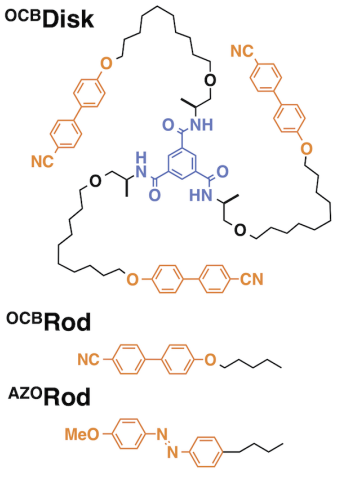


図２．棒状液晶分子と円盤状分子

2019年3月9日　受理
* 豊田理研スカラー
東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻

3．二周波応答性の実現

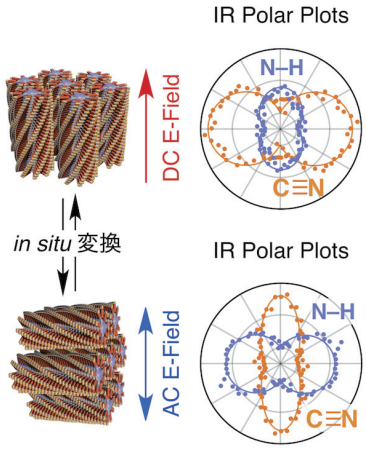


図 3．二周波応答性

得られたカラムナー液晶を ITO 電極が塗布されたガラスセルに導入し、直流電場を印加したところ、カラム軸は電場に対して平衡に配向することが明らかとなった（図３上）。その時間は１秒以下であり、これまで知られているカラムナー液晶と比較して格段に速い応答である。配向したサンプルの偏光 IR 測定を行った所、カラム軸に平衡に配置されているアミド基の N-H バンドが電場と平行に、カラム軸に垂直に配置されているシアノ基の C≡N バンドが電場と垂直に配向していることが明らかとなった。このことから、直流電場にはアミド基が支配的に作用して配向が実現出来ていることがわかる。驚くべき事に、印加電場を直流から交流に変えたところ、カラムは電場と垂直に配向することが明らかとなった。印加する電場の周波数に応じて配向方向を変える性質は二周波応答と呼ばれネマチック液晶相では報告例がある[(3)]。しかしながら、カラムナー液晶で実現できたのは本系が初の例である。このように本カラムナー液晶が電場に対して迅速にかつ柔軟に応答するのは、電場によって各成分が解離した中間体を経て配向変化している為であると言うことが X 線回折の時間分解測定の結果明らかとなり、これが、通常実現が困難な高い構造秩序と高い応答性を併せ持つ本系の特徴を支える原理であることが分かった。

4．光と電場による"AND"ロジックゲートの実現

本コア-シェルカラムナー液晶は、円盤状分子はそのままに、棒状分子を ^{OCB}Rod から ^{AZO}Rod（図２）に変えても同様なコア-シェルカラムナー液晶が形成する。これは、異なる分子構造を有する棒状分子でも融合することが可能であることを示しており、新たな機能を有する棒状分子を用いることで、あたかも着せ替え人形のごとく多様な機能をもつカラムナー液晶が構築可能である事を示している。実際 ^{AZO}Rod を用いて構築したコア-シェルカラムナー液晶は電場に応答してカラムの配向を変化させるだけでなく、光にも応答する事が明らかとなった。光照射を行うと ^{AZO}Rod 中のアゾベンゼンが光異性化を起こし、同時にコア部分の超分子ポリマーが解離することでカラム構造が崩壊し、光照射をやめると元のカラム構造を取り戻す（図４）。この性質を利用し、電場と光を入力信号とする初めての液晶性"AND"ロジックゲートの構築にも成功している（図４）。

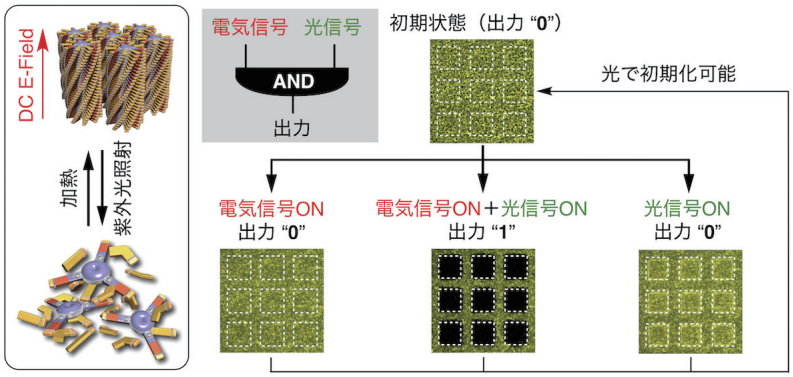


図 4．光と電場による"AND"ロジックゲート

5．まとめと将来展望

本研究では、液晶中での超分子重合という手法を用いることで、通常混ざることがない棒状液晶分子と円盤状分子が分子レベルで融合した新しいコア-シェルカラムナー液晶を構築する手法について提案･実証した[(1)]。本研究は、液晶の物性を微調整するために昔から行われてきた「混合」という手法が、単に物性（粘性、温度範囲）の微調整にとどまらず、全く異なる組織構造の形成や、全く新しい機能の創発にもつなげられることを示しており、液晶業界のみならず、材料科学全般にとって革新的な技術となることが期待される。

謝辞

本研究は、東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 矢野慧一氏、相田卓三教授、理化学研究所 荒岡史人チームリーダー、北里大学 渡辺豪助教、Spring-8 引間孝明氏との共同で行われました。また、本研究は公益財団法人 豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によって遂行されたものであります。ご支援ご協力に心より御礼申し上げます。

REFERENCES

（1）Yano, K.; Itoh, Y.; Araoka, F.; Watanabe, G.; Hikima, T.; Aida, T. *Science* **2019**, *363*, 161-165.
（2）De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687-5754.
（3）Yin, Y.; Shiyanovskii, S. V.; Lavrentovich, O. D. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 097801.

高品質窒化物半導体成長に向けたシリコン基板の表面炭化反応を用いた炭化ケイ素薄膜形成

出　浦　桃　子*

Formation of SiC Thin Film using Surface Carbonization of Si Substrates for Growth of High-Quality Nitride Semiconductors

Momoko DEURA*

We have proposed the utilization of a SiC thin film formed using Si surface carbonization as a buffer layer of growth of nitride semiconductors on Si substrates. We aimed to clarify the carbonization mechanism using the SiC-SiO_2-CO equilibrium reaction system and to obtain a high-quality SiC thin film, on which will lead to high-quality nitride layers. Although the carbonization reactor for analysis of gas species was limited to use only at lower temperature, we constructed gas analysis system using infrared absorption. As for the growth of nitrides, appropriate gas supply sequences are necessary at the initial stage of the growth on SiC surface. Therefore, GaN was grown on commercially-available SiC substrates and we obtained the relationship between the gas supply sequence and crystallographic characteristics of GaN. Thereafter, GaN was grown on the SiC/Si substrates obtained by the Si surface carbonization. Proper conditions of gas supply sequences are extremely restricted than the case of SiC substrates.

1. 背景・目的

2014 年ノーベル物理学賞で話題になった窒化物半導体は，青色・白色発光ダイオード（LED）や高耐圧・高周波パワーデバイスなど，さまざまな光電子デバイス用材料として期待されている．しかし基板作製技術が未熟であるため，異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長が必須となっている．現在は一般にサファイア基板が用いられるが，今後の多様な応用展開を考慮して，高品質・大面積・安価・導電性制御性の利点をもつシリコン（Si）基板が注目されている．いずれの基板においても成長時にバッファ層が不可欠であるが，その材料の 1 つとして炭化ケイ素（SiC）が有効である．ここで，SiC を結晶成長しなくても，炭素原料ガスのみを供給しながら Si 基板を加熱するだけで，Si 表面の炭化反応により SiC 薄膜が得られる．我々はこの Si 表面炭化により得た SiC 薄膜をバッファ層として利用することを考え，平衡反応を利用した CO ガスによる炭化を提案している[1]．反応は熱力学データベースから作成可能な相安定図により決定されるため，炭化条件が炉の形状・種類によらず普遍的である．これは反応炉大型化の際に大きなメリットとなる．図 1 は，SiC-SiO_2-CO 系の反応である $SiO_2(s)+3C(s)=SiC(s)+CO(g)$（式 1）にもとづき作成した相安定図である．これを用いて実験したところ，SiC 安定条件で SiC 薄膜が得られたのに加え，本来 SiC が形成されないはずの SiO_2 安定条件でも表面平坦な SiC 薄膜が形成された．したがって，本手法を確立するためには，系内で生じている反応を正しく把握し，反応メカニズムを解明する必要がある．

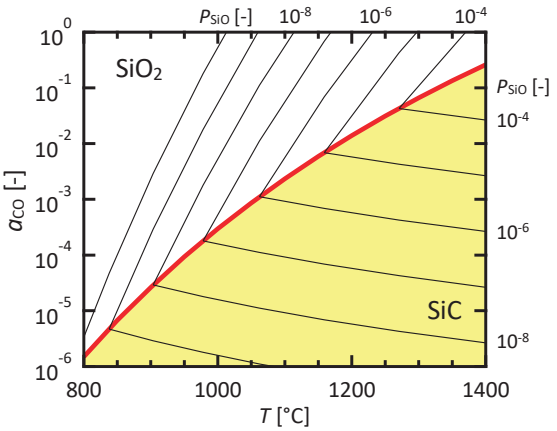


図 1. 式 1 にもとづき作成した相安定図．縦軸は CO 活量（分圧に相当）で，色付き部分が SiC 安定条件領域．また，蒸気圧の高い SiO 分圧線も記載してある．

そこで本研究では，SiC-SiO_2-CO 系平衡反応を用いた Si 表面炭化による SiC 薄膜形成において，炉内の反応を把握することにより炭化メカニズムを解明し，高品質な SiC 薄膜を得ることを目的とした．また，得られた SiC 薄膜上への窒化物半導体成長を行い，本手法の有効性を検討した．

2019年3月7日 受理
* 豊田理研スカラー
東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

2. 炭化炉内ガス分析システムの構築・Si 表面炭化実験

炭化炉内で生じている反応を把握するには，炉内に存在するガス種とその組成（濃度）を知ることが有効である．これまで，炉内ガス分析を行うための小型反応炉を製作し，使用準備を進めてきた．しかし，準備過程において加熱・測温・放熱に関してさまざまな課題が明らかになった．装置改造を含む対策等を行ってきたものの，当初予定していた，炭化実験と同等の温度域まで昇温困難であるとの結論に達した．一方，炉内ガス分析用の赤外分光装置に設置するガスセルの準備や配管接続等はほぼ完了した．Si 表面炭化実験については，助成者の（学外）前所属研究室に設置の装置を利用して行った．いくつかの面方位の Si 基板を用いて，異なる CO 分圧で炭化することにより，SiC 膜厚・配向・表面平坦性などが異なることが分かっている[2,3]．これらの SiC 薄膜特性と窒化物半導体層の特性との相関を調べるため，複数の条件で炭化実験を行った．

3. SiC 基板上への GaN 成長

本研究では，窒化物半導体の中で基幹材料である GaN から成長を行うこととした．しかし SiC 上の GaN は濡れ性が低く，成長初期のガス供給シーケンスに工夫が必要であることが知られている．その手法の 1 つに Al 原料の先行供給があるため[4]，市販 SiC 基板を用いてガスシーケンスを検討した．SiC 基板はすべて成長直前に薬品洗浄し，表面の汚染物や自然酸化膜を除去した．化合物半導体成長で一般的な V 族原料先行供給，III 族（Ga 原料）・V 族同時供給，Al 原料先行供給の 3 通りを検討したところ，図 2 に示すように，Al 原料先行供給でのみ GaN 連続膜が得られた．次に，GaN 層の連続性・表面平坦性・配向性の観点から Al 原料分圧・先行供給時間の依存性を調べたところ，適切な総供給量（分圧×先行供給時間）範囲が存在することが分かった．これは，濡れ性向上のためには Al 原料が完全に SiC 表面を被覆する必要があるが，供給不足では Al が表面を完全に被覆しておらず，一方，供給過多では Al が凝集してしまうためと考えられる．

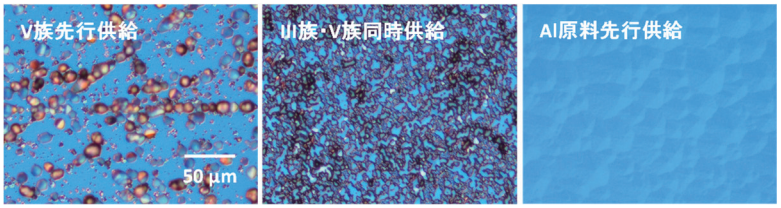


図 2. SiC 基板上に異なるガス供給シーケンスで成長した GaN 表面の微分干渉型光学顕微鏡像．Al 原料先行供給でのみ表面平坦な連続膜が得られた．

4. Si 表面炭化により得た SiC/Si 基板上への GaN 成長

異なる条件で炭化した SiC 膜厚および表面平坦性が異なる SiC(111)/Si(111)基板および市販 SiC 基板上に，同時に GaN を 1 μm 相当成長した．2)と同様に，すべての基板は成長直前に薬品洗浄した．また，2)で検討したとおり Al 原料先行供給シーケンスを採用し，分圧・先行供給時間の依存性を調べた．SiC/Si 基板上に成長した GaN の Al 原料先行供給条件に対する傾向は SiC 基板と同様であったが，表面平坦かつ連続な GaN 層が得られる条件範囲は SiC 基板より非常に狭いことが分かった．また，表面平坦性が高い SiC/Si 基板の方が良好な GaN 膜を得やすいことが分かった．表面凹凸の大きい SiC/Si 基板では，Al 原料が SiC の段差部分を完全に被覆できなかったためと考えられる．図 3 に示すように，Al 先行供給条件を検討することにより，表面平坦かつ連続な GaN 膜を得ることに成功した．これは我々が提案する Si 表面炭化により得た SiC 薄膜が GaN 成長のバッファ層として機能することを示している．

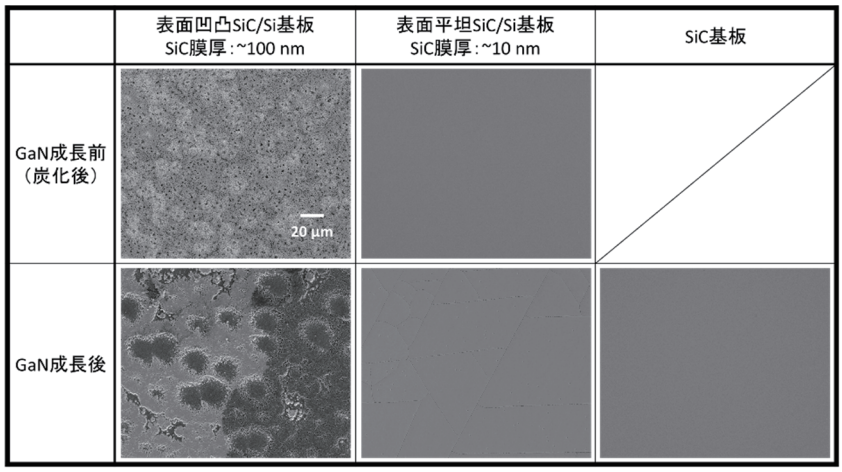


図 3. SiC/Si 基板または SiC 基板上に，表面平坦な SiC/Si 基板で最適な Al 原料先行供給条件を用いて成長した GaN 表面の走査型電子顕微鏡像．

謝辞

本研究の遂行にあたり，ご支援いただきました公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝いたします．

REFERENCES

(1) M. Deura and H. Fukuyama, J. Cryst. Growth **434** (2016) 77.
(2) 出浦他，第 61 回応用物理学会春季学術講演会，18a-E13-5 (2014).
(3) 出浦他，第 34 回電子材料シンポジウム，Th3-28 (2015).
(4) Z. Sun *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55** (2016) 05FB06.

望みのタンパク質に対する共有結合リガンドを迅速に創製する基盤技術の構築

後　藤　佑　樹*

Platform Technology for Facile Development of Peptide-Based Covalent Modifiers of Proteins

Yuki GOTO*

Molecules that covalently bind to a native protein of interest are useful for detection and regulation of the protein. The key to successful development of selective modifiers includes high selectivity of the ligand, and appropriate reactivity and proper orientation of the reactive group, achievement of which often requires intense efforts. Moreover, three-dimensional structures of the protein-ligand complex are often required to determine the appropriate site for embedding the reactive group, which limits the versatility of this strategy.

Macrocyclic peptides could be ideal as the non-covalent ligand scaffold for selective covalent modifiers, because their large surface areas and diverse structures allow for high selectivity to various target proteins. Previously, our group has developed a methodology for facile construction of a library of trillions of macrocyclic peptides containing various non-natural amino acids by combining in vitro translation system with genetic code reprogramming technique. Our group has also demonstrated that peptides selectively binding to a given target protein can be readily discovered from the library by means of in vitro selection. We here report a new methodology for facile discovery of peptide-based selective covalent modifiers with desired reactivity. An mRNA-displayed library of macrocyclic peptides bearing a tunable reactive group was constructed and screened by in vitro selection, resulting in covalent modifiers of the designated target protein. The efficiency of the covalent bond formation could be readily modulated by rational modification of the reactive group without loss of the selectivity.

１．はじめに

共有結合型阻害剤は不可逆的阻害が可能なため、効果が強くかつ長く続くという特長がある。しかし、小分子の共有結合型阻害剤は標的選択性が低い場合が多く、医薬利用には副作用が課題となる。一方で、中分子は標的との相互作用面積を広くとれるため、反応性官能基以外の部位で標的選択性を担保できる可能性が高い。そこで我々は、中分子の特性と長所を最大限に活かせる化合物種として、共有結合型阻害剤への応用を着想した。本研究では、人工アミノ酸を含むペプチドの翻訳合成法と試験管内分子選択法とを組み合わせることで、共有結合を介して標的に結合する高選択性中分子化合物の汎用創製手法の確立を目指した。

２．反応性可変型の官能基を有した環状ペプチドライブラリーの構築と試験管内分子選択実験

共有結合形成能を調節可能な中分子ペプチドリガンドの開発を目指し、フッ素置換型のフェニルカーバメート基を側鎖に有するオルニチン誘導体群（Orn(X)）を設計した（図１a）。紙面の都合上詳細は割愛するが、Orn(X)は脱離基部分のフッ素置換基の場所と数を変更することで、求核性官能基との反応性を自由に変更できることを実験的に実証済みである（図１b）。このOrn(X)を、筆者らが以前に開発したチオエーテル型大環状ペプチドの翻訳合成法[1]と組み合わせることで、Orn(X)を有した環状ペプチドライブラリーを構築した。mRNA ディスプレイ法を活用した当該ライブラリーの試験管内分子選択[2]により、標的タンパク質Aに対して変性条件下でも結合し得る活性種の濃縮を行った（図１c）。変性条件下では共有結合を介さないペプチドリガンドは解離してしまうことが予想されるため、本実験により共有結合修飾剤のみを選択できると期待した。実際に、7サイクルの試験管内分子選択実験を繰り返した後に得られたcDNA配列を解析することで、タンパク質Aの共有結合型阻害剤ペプチドの候補配列を複数同定することに成功した。

2019年3月11日 受理
* 豊田理研スカラー
東京大学大学院理学系研究科化学専攻

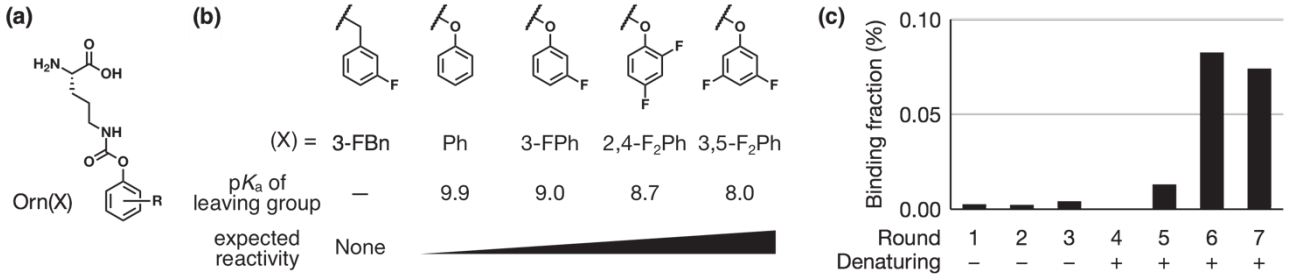


図１　標的に共有結合を介して結合する環状ペプチドの試験管内分子選択実験。(a) 本研究で設計した Orn(X)の構造。(b) 本研究で Orn(X)の脱離基に用いたフェニルカーバメート官能基群。(c) 本研究で実施した試験管内分子選択実験の各サイクルにおける標的結合画分割合の推移。

３．反応性可変型の官能基を有した環状ペプチドライブラリーの構築と試験管内分子選択実験

本稿では、同定した候補ペプチドのうち、AT-1-(X)（図 2a）についてその結合特性を報告する。Fmoc 法を用いてペプチド鎖を固相上で伸長・大環状化した後に、選択的に脱保護した Orn 側鎖部位を各種カーバメート誘導体で修飾することで、異なる反応性官能基をもったペプチド AT-1-(X)誘導体群を合成した。標的タンパク質 A をこれらのペプチドと混合した後、SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動により解析したところ、ペプチドと反応させた場合のみに移動度の遅いバンドが観測され、タンパク質 A が AT-1 ペプチドによって化学的に修飾されていることが示唆された。この結果をうけ、反応後のサンプルを質量分析したところ、確かに共有結合を介して AT-1 がタンパク質 A に結合していることを確認した。さらに、トリプシン消化後の AT-1 ラベル化タンパク質 A をタンデム質量分析により解析することで、タンパク質 A の N 末端アミノ基が Orn(X)のカーバメート部位を攻撃し、AT-1 との間でウレア結合による架橋を形成していることを解明した。同様のバンドシフトは他のコントロールタンパク質では観測されず、AT-1 ペプチドが標的タンパク質 A を選択的に認識できることを物語っている。特筆すべき点として、AT-1 に含まれる Orn(X)の脱離基部分の反応性を変更するに従って、共有結合形成したタンパク質に相当するバンドの強度が変化したことから、当初の設計通り共有結合形成能を微調整可能な共有結合型中分子ペプチドの開発が確認された。

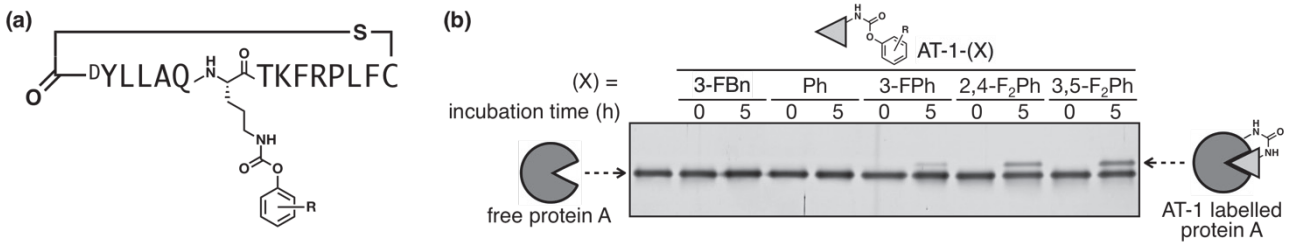


図２　環状ペプチド AT-1-(X)とタンパク質 A の間における共有結合形成の評価。(a) 本研究で開発した AT-1-(X)ペプチドの構造。(b) 各種 AT-1-(X)と反応させたタンパク質 A の SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動解析。

３．まとめ

本稿では紙面の関係上、タンパク質 A に対する共有結合型リガンドの取得に絞って解説したが、本研究で開発した共有結合リガンドの創製技術を活用することで、疾病関連タンパク質を含め複数の標的に対する共有結合型環状ペプチドリガンドの取得に成功している。本研究で開発した方法論では共有結合形成能を調整可能であることから、標的選択性を担保し副作用を抑えた新規中分子薬剤候補をうみだす基盤技術となることが期待される。

４．謝辞

末筆ではありますが、本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によって遂行されたものであり、この紙面をお借りいたしまして感謝申し上げます。

REFERENCES

（1）Y. Goto, T. Katoh, H. Suga, Nature Protocols, 6, 779-790 (2011)
（2）T. Morioka, N.D. Loik, C.J. Hipolito, Y. Goto, H. Suga, Current opinion in chemical biology, 26C, 34-41 (2015)

mRNA 機能の生細胞内空間特異的操作法

吉 村 英 哲*

Development of Visualization and Regulation Methods for mRNAs in Living Cells

Hideaki YOSHIMURA*

In this study, I conducted a development of basic technologies to visualize and control a target RNA in living cells. A technique with using an RNA binding protein mPUM to recognize target RNA molecules was used in the development of the RNA visualization and controlling technology. In the development of RNA visualization probe, the probe exhibited reversible fluorescence upon addition and degradation of target RNA. In the development of RNA controlling tools, I designed light-responsive mPUM, which recover its RNA binding property upon light irradiation. These tools will provide a basic approaches to investigation of RNA.

1．二量体型蛍光タンパク質を利用した生細胞内 RNA 検出プローブの開発

筆者はこれまでに変位型 RNA 結合タンパク質ドメイン mPUM と二分割蛍光タンパク質再構成法を用いたプローブを作製し、標的 RNA を生細胞内で可視化解析する手法を確立してきた（1-3）。一方で、二分割蛍光タンパク質の再構成反応は不可逆であることからプローブの発現が過剰になると細胞内に余剰のプローブが生じ背景光が上がることで標的 RNA のかし可能が低下するなどの問題があった。すなわち、二分割蛍光タンパク質再構成法を基板とする手法では長時間にわたる標的 RNA の可視化や定量が困難であった。この問題を解決し、より長時間かつ定量的な RNA の可視化、すなわち遺伝子発現の生細胞内追跡定量を実現するため、二量体型蛍光タンパク質の可逆的な二量体化を利用した RNA プローブの開発を思い立った。

本研究で開発する二量体型蛍光タンパク質ベース型 RNA プローブは、標的 RNA を認識し結合する mPUM ドメインと、二量体型蛍光タンパク質 ddGFP（4）を利用した２つのサブユニットからなる。各プローブサブユニットは標的 RNA 中の異なる２箇所を認識する mPUM と、二量体型蛍光タンパク質の A サブユニットおよび B サブユニットからなる。各サブユニットの mPUM が標的 RNA に結合すると、ddGFP が近接することで二量体形成を起こす。その結果蛍光能が回復する（図１）。

本プローブの性能を評価するため、大腸菌発現系を用いてプローブタンパク質を単離精製し、蛍光測定を行った。精製したプローブ溶液の蛍光を、蛍光分光光度計を用いて測定したところ、蛍光はほとんど観測されなかった。そこに標的配列を含む合成 RNA を添加したところ、波長 508 nm にピークを示す蛍光が検出された（図２）。この蛍光スペクトルピーク位置は報告されている ddGFP の蛍光ピーク位置と一致する。さらにその溶液に RNA 分解酵素 RNase を添加すると、蛍光スペクトルは RNA 添加前とほぼ同様のものとなった。これは RNA が分解したことでプローブの近接が解消され、ddGFP が再び単量体化したことによると考えられる。

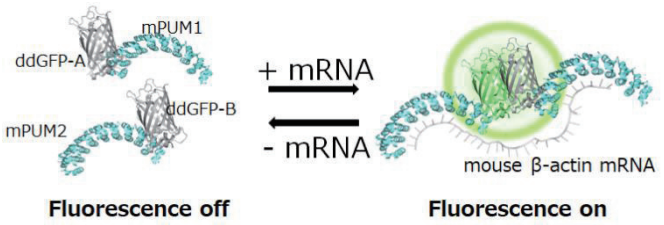


図 １．ddGFP を用いた RNA プローブの設計と原理

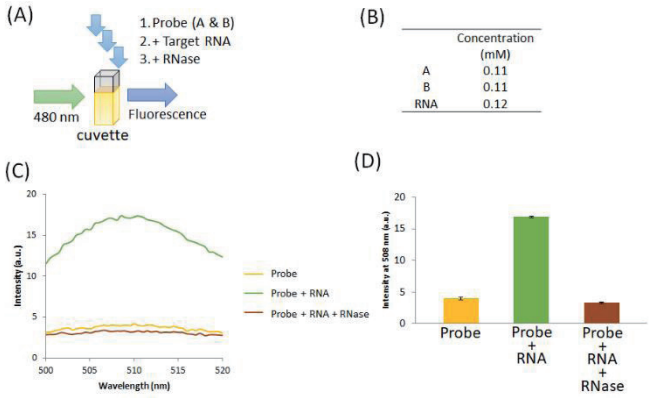


図 ２．ddGFP を用いた RNA プローブの蛍光測定。(A) 蛍光測定の手順。(B) サンプル濃度。 (C) 得られた蛍光スペクトル。(D) 508 nm における蛍光強度

2019年3月16日 受理
* 豊田理研スカラー
東京大学大学院理学系研究科化学専攻

以上の結果から得られた結論を示す。本研究において筆者はこれまで行ってきた RNA 可視化プローブの技術を水平展開し、二量体型蛍光タンパク質を利用して長時間かつ定量的な RNA 可視化検出を実現するあらたな RNA プローブの開発を行った。本プローブは当初の設計通り、標的 RNA の非存在下では蛍光性を示さず、標的 RNA の添加と分解により可逆的に蛍光性を示した。これらの性質は二分割型蛍光タンパク質再構成法では実現しなかった特長であり、生細胞内 RNA の定量可視化検出の実現に大きく寄与すると期待される。

２．光受容タンパク質を利用した生細胞内 RNA 操作ツールの設計

生細胞内の RNA 可視化研究が進むにつれて、RNA 機能の細胞内局在や mRNA の細胞内局所翻訳が細胞生理機能に重要な役割を果たしているという説が近年提唱されている。一方で、RNA 細胞内局在の生理機能に対する重要性を証明するためには、標的 RNA の細胞内局在や mRNA の局所翻訳を人為的に制御し、そのアウトプットとしての生理機能を評価する必要がある。しかし、これまで RNA の細胞内局在を人為的に操作する手法は存在しなかった。筆者はこれまで細胞内 RNA の可視化プローブ開発に用いてきた mPUM を利用して、標的 RNA の細胞内局在や mRNA の細胞内局所翻訳を実現するツール開発を行った。

本ツールを開発するに当たって、mPUM の RNA 結合能を光操作する戦略を考案した。すなわち、mPUM の二分割断片を作製し、それぞれの断片に光受容タンパク質を融合する。mPUM 断片は RNA 結合能を消失しているが、光照射をうけて mPUM が再構成反応を起こすと RNA 結合能が回復する。この設計に基づき、より効率よく再構成反応を起こす mPUM 切断位置を探索するため、mPUM が有する 8 回リピートモチーフのモチーフ間を切断した遺伝子の構築を行った。今後本遺伝子をほ乳類培養細胞に発現し、光照射による再構成反応効率および標的 RNA への結合能評価を行う。

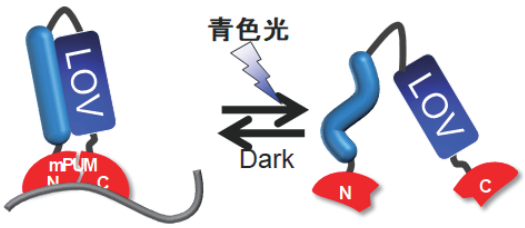


図 ３．設計した光応答性 mPUM と作動原理

３．まとめ

以上のように筆者は本研究において mRNA 機能を定量的かつ経時的に可視化解析するプローブおよび光に応答して RNA 結合能を変化させる RNA 光操作ツールの開発を行った。前者においては試験管内で標的 RNA の添加と分解に応答して蛍光性の変化を示すプローブを得た。後者においては二分割型 mPUM の発想を得て、分子設計と構築を行った。いずれのプローブ・ツールも今後生細胞内での機能評価および標的 RNA の可視化・操作に展開することで、広く RNA 研究に資する基盤技術が構築できると期待される。

REFERENCES

（1）H. Yoshimura, Biochemistry, 57, 200-208 (2018).
（2）T. Yamada, H. Yoshimura, R. Shimada, M. Hattori, M. Eguchi, T. K. Fujiwara, A. Kusumi, T. Ozawa, Sci. Rep. 6, 38910 (2016).
（3）H. Yoshimura, A. Inaguma, T. Yamada and T. Ozawa, ACS Chem. Biol., 7, 999-1005 (2012).
（4）S. C. Alford, Y. Ding, T. Simmen, R. E. Campbell, ACS Synth. Biol., 1, 569-575 (2012).

GFP色素を用いた糖鎖受容体の複数色蛍光プローブの開発

金 森 功 吏*

Development of Multicolor Fluorescent Probes for Carbohydrate Receptors with GFP Chromophore Derivatives

Takashi KANAMORI*

Interactions between cell-surface carbohydrates and carbohydrate receptors (lectins) are deeply involved in the intercellular interactions related to important biological phenomena. Therefore, a number of detection methods for these interactions have been reported. We have developed fluorescent turn-on probes for lectins with fluorescent molecular rotors, GFP dye derivatives. In this paper, aiming to develop multicolor fluorescent probes, seven kinds of GFP dye derivatives were synthesized and their fluorescent spectra in viscus solvent, glycerol were measured. We found a couple of GFP dyes which showed red-shifted fluorescence or strong fluorescence enhancement as compared to dimethyl amino-modified GFP dye derivatives.

1．研究背景と目的

糖鎖や糖鎖受容体（レクチン）は細胞表層に提示され、糖鎖とレクチンを介した細胞間相互作用は様々な生命現象に関与している。そのため、これらの相互作用を検出する手法が多数研究されてきた。検出方法の例として、酵素標識レクチンアッセイ（ELLA）等がある。一方、一般に糖鎖とレクチンの相互作用は弱い場合が多く、洗浄の際に洗い流される懸念が指摘されている。そのため、これらの弱い相互作用を検出する手法の開発が進められている。筆者らは、レクチンを簡便に検出するツールとして、蛍光性分子ローターを用いた turn-on 型蛍光プローブの開発を行っている。蛍光性分子ローターとは、励起状態で分子内ねじれ運動を伴う蛍光分子を指し[1]、通常は無(弱)蛍光だが高粘度環境下で蛍光強度が上昇する性質を示すものもある。この特徴を利用して、これまでに蛍光性分子ローターと標的受容体のリガンドをコンジュゲートした蛍光プローブを用い、標的受容体に結合した際に蛍光を示す turn-on 型蛍光プローブが報告されている。[2] これらの先行研究を踏まえ筆者らは、糖と蛍光性分子ローターの一種である GFP 色素誘導体のコンジュゲートを用い、レクチン（コンカナバリン A、ConA）の存在下で蛍光を示す turn-on 型蛍光プローブの開発に成功している（図 1）。また、蛍光プローブと ConA との結合能の向上のため、種々のアミノ酸を導入した蛍光プローブライブラリーを合成し、デコンボリューション法による蛍光応答の優れたプローブの探索法を開発した。

本研究では、細胞イメージングにおいて一度に複数のレクチンの検出および糖鎖とレクチンの相互作用検出を目指し、蛍光プローブの多色化を試みた。そこで、過去の報告[3]を参考に、GFP 色素の基本骨格であるベンジリデンイミダゾリノンに種々のアミノ基を導入し、それらの高粘溶媒下および低粘度溶媒下での蛍光特性を調べた。

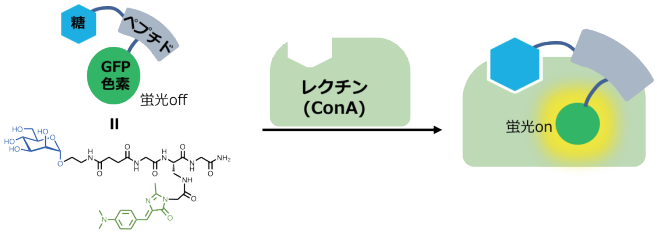


図 1．GFP 色素誘導体(DMABI)を用いたレクチンの turn-on 型蛍光プローブ.

2．分子設計

筆者らはこれまでに、ジメチルアミノベンジリデンイミダゾリノン誘導体（DMABI）[4] を含む蛍光プローブを用いた turn-on 型蛍光プローブの開発に成功している。DMABI においては、ジメチルアミノ基が電子ドナーとして作用し、励起

2019年3月12日 受理
* 豊田理研スカラー
東京工業大学生命理工学院生命理工学系

状態において分子内電荷移動を伴うことが知られている。そのため、アミノ基上の電子密度が変わることで、蛍光波長が変化すると期待される。そこで、種々の芳香族性残基を導入した GFP 色素誘導体を合成し、高粘度溶媒下での蛍光特性を調べることとした。また、高粘度溶媒であるグリセロール中の DMABI の蛍光量子収率は低いことが分かっており（$\Phi = 0.027$）[4]、さらなる高い蛍光量子収率を示す蛍光色素誘導体の開発を目指し、種々の誘導体の合成と蛍光特性評価を行った。これまでの類似した蛍光分子の研究からジメチルアミノ基を図 2 の化合物 **8** に示すように固定化した場合や、環状アミンにすると蛍光量子収率が大幅に改善することが分かっている。[3]そこで、図 2 に示す化合物を設計し合成を行った。

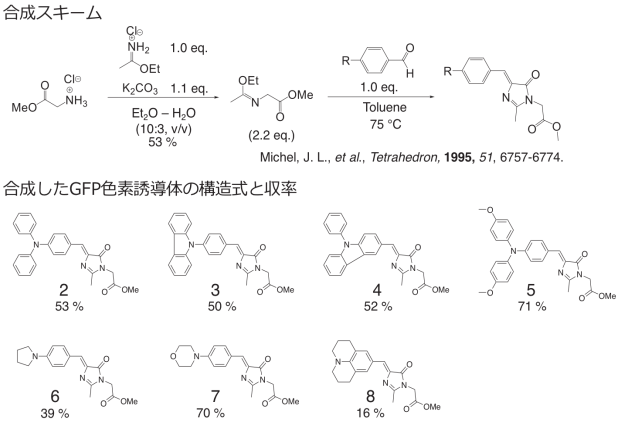


図　2．種々の GFP 色素誘導体の合成スキームと構造式.

3．種々の GFP 色素誘導体の蛍光特性

つぎに、合成した GFP 色素誘導体の蛍光特性を評価した。先述のように、蛍光性分子ローターは高粘度環境下において蛍光強度を増加させる性質を有する。そこで、高粘度溶媒としてグリセロールを、低粘度溶媒としてメタノールを用い、これらの溶媒中での蛍光スペクトルを測定した。その結果、図 3 に示すように、すべての GFP 色素誘導体においてメタノールと比較してグリセロール中で顕著な蛍光強度の増加を示した。さらに、ジメチルアミノ誘導体 **1** と比べて、芳香族アミンを導入した **2**、**3**、**5** において長波長シフトすることを見出した。また、アルキルアミノ修飾体において、先行研究から示唆されたように、アミノ基のねじれを抑制した **8** においてグリセロール中で最も強い蛍光強度を示した。

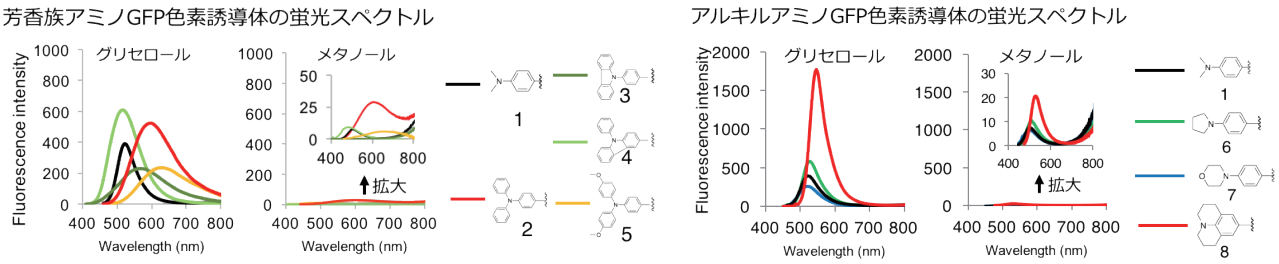


図　3．グリセロールおよびメタノール中(それぞれ 0.15% DMSO)の種々の GFP 色素誘導体(15 μM)の蛍光スペクトル.

4．まとめと今後の展望

本研究では、種々の GFP 色素誘導体の合成と蛍光特性の評価を行った。その結果、これまで用いていた DMABI(λ_{em} 524 nm)よりも長波長化した GFP 色素誘導体の開発に成功した。また、アミノ基のねじれを抑制した化合物等において、DMABI よりも優れた蛍光応答を示す誘導体の開発にも成功した。今後は、これらを導入した turn-on 型蛍光プローブの開発を進め、疾患に関わるレクチンをはじめ、受容体タンパク質一般の蛍光プローブ開発を進めていく予定である。

5．謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所、豊田理研スカラーの研究助成の支援の元、東京工業大学生命理工学院、湯浅研究室で実施されました。豊田理化学研究所の関係各位、ならびにご指導頂きました湯浅英哉先生、実際に実験に取り組んだ續木貴之氏に深謝申し上げます。

REFERENCES

（1）Haidekker, M. A.; Theodorakis, E. A., *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1669-1678.

（2）Su, D.; Teoh, C. L.; Wang, L.; Liu, X.; Chang, Y. T., *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4833-4844.

（3）Baleeva, N. S.; Zaitseva, S. O.; Gorbachev, D. A.; Smirnov, A. Y.; Zagudaylova, M. B.; Baranov, M. S., *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 5219-5224.

（4）Liu, Y.; Wolstenholme, C. H.; Carter, G. C.; Liu, H.; Hu, H.; Grainger, L. S.; Miao, K.; Fares, M.; Hoelzel, C. A.; Yennawar, H. P.; Ning, G.; Du, M.; Bai, L.; Li, X.; Zhang, X., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7381-7384.

高圧安定四重ペロブスカイトの薄膜化による磁気異方性制御とスピントロニクス応用への展開

重　松　　圭*

Manipulation of Magnetic Anisotropy in High-Pressure-Phase Quadruple Perovskite Thin Film Toward for Spintronic Application

Kei SHIGEMATSU*

There have been considerable interests with quadruple perovskites because of the variety of physical properties. Most quadruple perovskites require high pressures of several GPa to stabilize their dense crystal structures. In this study, thin film growth of such metastable quadruple perovskites $CeCu_3Mn_4O_{12}$ was investigated. It is found that the magnetic anisotropy of ferrimagnetic $CeCu_3Mn_4O_{12}$ thin film was affected sensitively by the epitaxial strain. In addition, $CeCu_3Mn_4O_{12}$ film with preferable perpendicular magnetic anisotropy was successfully realized by inducing compressive strain induced from $YCaAlO_4$ buffer layer.

1．研究背景

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は、構造歪みと原子組成の自由度の高さに起因する誘電性・電気磁気特性・超伝導といった多彩な物性から、機能性酸化物としての研究対象として非常に長い研究の歴史がある。本研究で着目する四重ペロブスカイト型酸化物は、図 1 に結晶構造を示すように、*A* サイトに 2 種類の元素が 1:3 の割合で占有し特有のカチオン秩序を持つ、単純ペロブスカイトのサブグループに属すると見なせる。この構造では BO_6 八面体が大きく傾斜し *A'* サイトに平面四配位を好む Mn^{3+} や Cu^{2+} などの特定の遷移金属イオンが選択的に占有される結果、*A'* サイトのイオンが *B* サイトの遷移金属イオンと酸素を介した相互作用により、さらに複雑で多彩な機能が実現する(1)。しかし、四重ペロブスカイト酸化物のほとんどは密度の高い構造を持つ高圧安定相であり、合成手法はおよそ 2–15 万気圧下の高圧合成法に限られていた。本研究では、四重ペロブスカイトの合成法として全く異なるアプローチである、パルスレーザー堆積（PLD）法による薄膜化に着目した。この手法は、紫外レーザーによる非平衡的な合成過程によって、準安定相の酸化物薄膜の合成に威力を発揮する。加えて、基板との格子整合によるエピタキシャル安定化によって、基板の結晶構造を引き継いだ薄膜成長が可能である。四重ペロブスカイトの薄膜の合成化によって、薄膜の多層膜作製あるいは微細加工技術を適用でき、薄膜電子・磁気デバイスへの応用という新たな可能性が拓ける。さらに、薄膜合成手法では、異種物質間との格子整合（ヘテロ接合）を作成することにより、材料への格子歪みを自在に制御することができる。上記の発想に基づいて、本研究では高圧安定相 $CeCu_3Mn_4O_{12}$ の合成と、薄膜ならではの物性制御手法としてバッファ層による磁気異方性の制御を目指した。

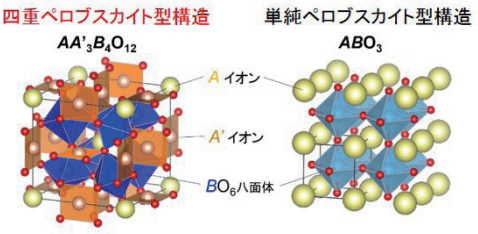


図 1. 四重ペロブスカイト酸化物・単純ペロブスカイト酸化物の構造の比較

2．$YAlO_3$(110)基板上の $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の磁気異方性

PLD 法によって、$CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜を $YAlO_3$(110)基板上に作成した。レーザーを照射する原料ターゲットは、CeO_2, CuO, Mn_2O_3 を 1000°C で焼結させて作成した。堆積中の基板温度・混合ガス圧力・レーザーの条件の最適化により高品質な $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜が得られることを、X 線回折によって確認した。薄膜の面内磁気異方性の評価は、SQUID 磁束計を用

2019年3月11日 受理
* 豊田理研スカラー
東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所

いた。$YAlO_3$ 薄膜上の $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜は、図 2 に示すように $YAlO_3$ 結晶の格子定数が面内の 2 方向で異なるため、その上に成長した $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の結晶も異方的な歪みを受ける。この歪による磁気異方性を評価するため、外部印加磁場方向を $YAlO_3$ 結晶の[110], [-110], [001]方向の 3 方向に印加し、磁気異方性の特性を評価した。

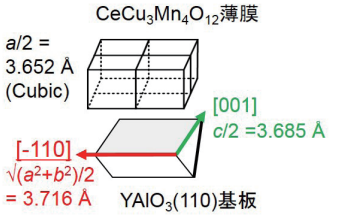


図 2.　$CeCu_3Mn_4O_{12}$ と $YAlO_3$(110) の異方的格子整合

図 3 には、40 nm の $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の逆格子マップと磁気ヒステリシスの測定結果を示す。逆格子マップでは基板と薄膜のピークが完全に縦に並んでおり、薄膜と基板の面内格子定数は整合している。その際の磁気ヒステリシスの面内方向依存性を見ると、磁場の印加方向が[-110]のとき磁気ヒステリシスは明瞭な矩形を示している。これは外部磁場に対して磁化反転が急峻に反転することを意味しており、面内磁気容易軸であることを意味する。一方、[001]方向に対しては、磁場に対して磁化の大きさが緩やかに変化している。すなわち、$CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜が面内に一軸磁気異方性が発言している。この磁気異方性は、バルク体の対称性が高い立方晶では出現しないため、格子歪みに誘起されるものと推測される。実際に膜厚を 80 nm に増大させると、薄膜に格子緩和が見られるとともに、磁化の面内一軸磁気異方性もほぼ消失する結果が確かめられた。以上から、$CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の面内一軸磁気異方性は $YAlO_3$ 基板からの異方的な格子歪みに寄与していることが明瞭に示された。そして $CeCu_3Mn_4O_{12}$ の面内容易軸は、格子定数が磁気容易軸は最も引っ張り歪みをうけた方向であった。

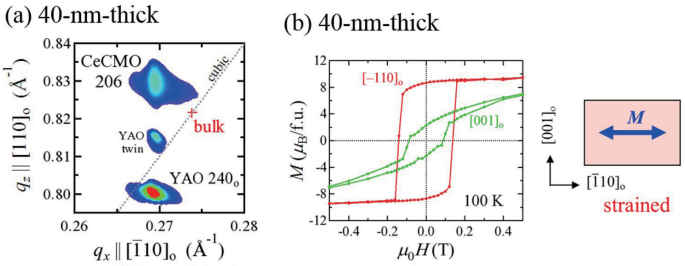


図 3.　$CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の(a)X 線回折逆格子マップと(b)磁気ヒステリシスの外部磁場方向依存性。図の指数は、磁場の印加方向を $YAlO_3$ 基板の方向で示している。

3．バッファ層を導入した $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の磁気異方性

上記の結果から、もし $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の面内方向に圧縮する歪をかけることができれば、薄膜は薄膜面直方向に押し延ばされ、薄膜容易軸は面直方向に向くのではと期待される。この状況を実現させるために、$YAlO_3$ 基板と $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の間にバッファ層として K_2NiF_4 型構造 $YCaAlO_4$（面内格子定数 3.645Å）を導入した。製膜方法は、PLD 法によって結晶性薄膜が直接得られなかったため、アモルファス薄膜を蒸着したのち大気下で 2 時間 1000°C の加熱によって結晶化させた。その後、PLD 法によって $CeCu_3Mn_4O_{12}$ を合成した。

図 4(a)に X 線回折逆格子マップを示す。YCAO はバルクの面内格子定数をほぼ維持しており、$CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜が $YCaAlO_4$ と面内格子整数が整合していることが確認できた。図 4(b)に、10 K における、$YCaAlO_4$ バッファ層上の、$CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の磁化の磁場依存性を示す。外部磁場方向を YAO 基板の[001]、[110]、[-110]方向に変えて 3 回測定したところ、3 つのヒステリシスはほとんど同じような形状を示した。本来、面直磁気ヒステリシスは形状磁気異方性効果によって磁化困難軸であるが、今回の結果はバッファ層からの面内圧縮歪みによって垂直磁気異方性が誘起され、形状磁気異方性と釣り合った結果、面直・面内磁気ヒステリシスが釣り合っていると解釈できる。すなわち、YACO バッファ層によって面直磁気異方性が安定化したことを意味する。より格子定数の小さいバッファ層を使用することで、より強い垂直磁気容易膜の実現も期待される。

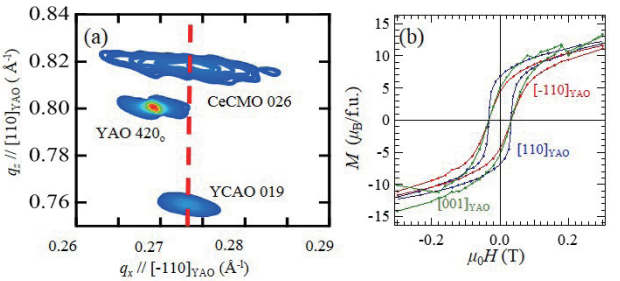


図 4.　$YCaAlO_4$ バッファ層を導入した $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜の(a)逆格子マップと X 線回折逆格子マップと(b)磁気ヒステリシスの外部磁場方向依存性。図中の指数は図 3 と同様。

4．まとめ

今回、高圧安定相四重ペロブスカイト $CeCu_3Mn_4O_{12}$ 薄膜が PLD 法によってはじめて薄膜化され、その磁気異方性が格子歪に非常に敏感である、実際にバッファ層の導入によって面直磁気異方性を増大させることができた。今後、四重ペロブスカイトと磁気材料とのヘテロ接合を研究することで、新たなスピントロニクス材料としての可能性を開拓できるのではと考えている。

REFERENCES

(1)　A. A. Belik, Dalton Transactions 47, 3209 (2018).

光励起型金属ナノ粒子触媒の創製に資する大腸菌線毛の基板材料開発

田　代　陽　介*

Material Development of *Escherichia coli* Curli Fibers for Producing Photoexcited Metal Nanoparticle Catalysis

Yosuke TASHIRO*

Noble metal nanoparticles exhibit a unique optical property of the localized surface plasmon resonance (LSPR). Such LSPR creates a strong electric field, promoting a catalytic activity of nanoparticles. In order to utilize this effect, it is essential to establish a technique for regularly displaying two kinds of nanoparticles. This study focused on a development of a novel method to display metal nanoparticles on curli fibers secreted from *Escherichia coli* using metal-binding peptides. Here we showed that silver nanoparticles are arrayed on curli fibers, suggesting that it can be a prospective template for photo-excited metal nanoparticle catalysis.

１．緒言

金属ナノ粒子は量子サイズ効果により，錯体やバルク金属では見られない特性を発揮することから，新しい物質変換への応用が期待される．例えば，金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を利用することで，光照射により反応が駆動する“省エネルギー”な”触媒反応プロセスの創生が期待できる．プラズモン効果の高い金属粒子として金や銀が知られているが，それらの金属を触媒として利用できる化学反応は限定されている[1]．その他の金属触媒に光を利用するためには，プラズモン活性の高い金属（Au、Ag など）により生じた強力な電場に触媒本体（Pt、Ni など）を近接して配置させる必要がある．特に金属ナノ粒子の間隔を狭めることでプラズモン活性の利用が期待できるが，微小空間において規則的にナノ粒子を配列させる基板の創製には至っていない．

そこで本研究では，生体分子の特性を利用して複数種の金属ナノ粒子を自在に配列させる技術を確立し，光励起型ナノ粒子触媒を創製することを目的とした．金属ナノ粒子を精密に配列させる基板として，一方向に自己組織化する「アミロイド」から成る大腸菌線毛に着目した．アミロイドにペプチドを挿入あるいは結合させることにより，様々な分子の提示が可能である[2]．本研究では，プラズモン効果を示す Ag 粒子と触媒本体である Pt 粒子を，金属認識ペプチドを介して交互に配列させ，光照射で反応性が向上する触媒反応プロセスの創生を目指した（図 1）．

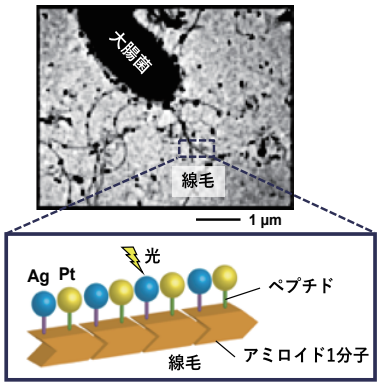


図１．大腸菌線毛への金属ナノ粒子配列

２．実験方法

供試菌株として，大腸菌 *Escherichia coli* MG1655 株のアミロイド合成遺伝子 *csgA* が欠損されたΔ *csgA* 株を用いた．プラスミド pTrc99A に Ag 吸着ペプチド（IRPAIHIIPISH）タグを融合した CsgA を発現する遺伝子を当株に挿入した（図 2）．コントロールとしてヒスチジンタグ融合 CsgA を発現するプラスミドを構築した．上記プラスミドをΔ *csgA* 株に形質転換し，Congo red-YESCA 寒天培地で培養した．また，*csgA* を発現させるために終濃度 1 mM となるよう IPTG を添加した．大腸菌線毛へのナノ粒子結合の評価には，粒子径 20 nm の銀ナノ粒子を使用した．ポリリジン処理したグリッドに細菌を吸着させ，1%リンタングステン酸によって生体試料の染色を行い，透過電子顕微鏡でナノ粒子とアミロイドの結合を観察した．

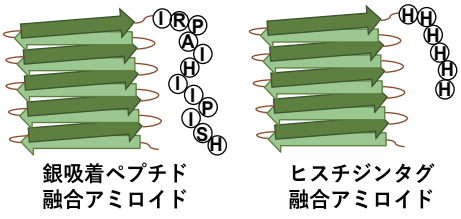


図２．大腸菌に発現させたタグ付きアミロイド

2019年3月4日 受理
* 豊田理研スカラー
静岡大学学術院工学領域化学バイオ工学系列

メチオニン修飾剤としてオキサジリジン誘導体を 2-アミノエタノールとプロパルギルブロミドから合成し，生成物を質量分析により確認した．また，固相合成により銀に結合するアミノ酸配列 IRPAIHIIPISH を有するペプチドを合成し，生成物を ^{1}HNMR により確認した．モデル基質として Fmoc-Met-OH を用い，各試薬の結合を高速液体クロマトグラフ (HPLC) および質量分析により解析した．

３．結果と考察

大腸菌線毛が金属ナノ粒子の基板となり得るかを検証するために，金属吸着ペプチドを線毛の構成成分である CsgA に組み込み，ナノ粒子の線毛結合性を確認した。銀への選択的吸着性があるペプチドとして，IRPAIHIIPISH が知られている[3]．上記ペプチドあるいはヒスチジンタグを C 末端に融合した CsgA をコードするプラスミドを構築し，*E. coli* MG1655 Δ *csgA* 株に形質転換した．細胞外に分泌されたアミロイドは Congo-red に吸着する特性を有する[4]．Congo-red 含有寒天培地に形質転換体を培養したところ，コロニーが赤色を示したことから（図 3），C 末端にタグを導入してもアミロイドの高次構造形成には影響しないことが示唆された．



図３．大腸菌コロニーの Congo red による呈色

銀吸着ペプチドが組み込まれた大腸菌線毛上に銀ナノ粒子を配列可能か検証するために，YESCA 寒天培地に生育した菌体と銀ナノ粒子の結合を透過電子顕微鏡で観察した．その結果，銀吸着ペプチドタグが導入された線毛上に銀ナノ粒子の結合が見られた（図 4）．一方，ヒスチジンタグが導入された線毛上には銀ナノ粒子の結合は確認されなかった．以上のことから，大腸菌線毛の金属ナノ粒子配列基板としての有用性が示された．

次にアミロイド 1 分子に 2 種類の金属ナノ粒子を結合させる手法を検討した．これまでにアミノ酸選択的に化学修飾する手法が報告されている[5]．そこでアミロイド 1 分子中に 1 つずつ存在するメチオニン・トリプトファンにそれぞれ銀粒子・プラチナ粒子を結合させることを目指した．まずメチオニン側鎖上にアルキン含有オキザジリジン誘導体を反応させアミロイドをアルキニル化した．そしてアジド基を有する銀ナノ粒子結合ペプチドとのクリックケミストリーにより，メチオニン側鎖上への金属ナノ粒子結合部位の導入を検討した．モデル基質を用いて一連の反応の進行を確認しており，現在反応条件の最適化に取り組んでいる．

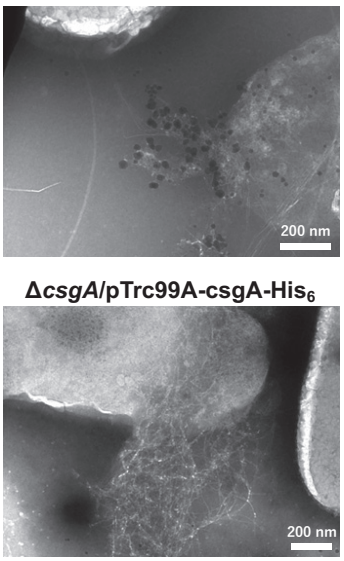


図 4．大腸菌線毛への銀ナノ粒子の結合

４．結論と今後の展望

本研究では，銀ナノ粒子吸着ペプチドをアミロイド分子に組み込むことで，金属ナノ粒子配列基板としての大腸菌線毛性の有用性を示した．一種類の金属の線毛への結合を達成したが，二種類の金属を交互に配列させるためには，よりナノ空間における精密配列制御が必要であると考えられた．そこでアミノ酸選択的なナノ粒子結合に着目し，メチオニンに銀吸着ペプチドを結合させた．今後はその反応を利用して，2 種類の金属を線毛上に配列させる基盤技術を構築する．さらに，遺伝子改変により 2 種類のアミノ酸位置を変更して金属ナノ粒子間隔を精密に制御し，光励起型ナノ粒子触媒の創製に挑戦する．

謝辞

本研究は，静岡大学の渡部綾准教授，佐藤浩平助教との共同研究であり，上野想，平田望，田中晶子の各氏の協力により実施された．また，本研究の遂行には公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成に支援して頂いた．

REFERENCES

（１）P. Christopher, H. Xin, S. Linic, *Nat. Chem*., **2011** 3:467-472
（２）P. Q. Nguyen, Z. Botyanszki, P. K. R. Tay, N. S. Joshi, *Nat. Commun*., **2014** 5:4945
（３）R. R. Naik, S. E. Jones, C. J. Murray, J. C. McAuliffe, R. A. Vaia, M. O. Stone, *Adv. Funct. Mater.,* **2004** 14:25-30
（４）M. R. Chapman, L. S. Robinson, J. S. Pinkner, R. Roth, J. Heuser, M. Hammar, S. Normark, S. J. Hultgren, *Science*, **2002** 295:851-855
（５）S. Lin, X. Yang, S. Jia, A. M. Weeks, M. Hornsby, P. S. Lee, R. V. Nichiporuk, A. T. Iavarone, J. A. Wells, F. D. Toste, C. J. Chang, *Science*, **2017** 355:597-602

神経電極の超高分解能マーキング手法の開発

鯉 田 孝 和*

Development of a High Precision Marking Method for Electrophysiological Recordings

Kowa KOIDA*

In the electrophysiological experiment *in vivo*, it is necessary to specify the recording site, however existing methods have limitation in its resolution and tissue damage due to the marking. Here we propose a novel marking method using noble metal plated electrodes, and the tip drops in the living organ after electric current is applied. Gold-plated tungsten electrodes were inserted into the mouse brain and a spiking neuronal response was recorded, and then a marking point of about 30 ∝m were made by applying biphasic pulse of current. This resolution is several times higher than existing methods and promises to understand functional and anatomical microstructure *in vivo*.

１．背景（電気生理学に求められている技術）

実験動物の脳に針状の微小電極を刺入して，神経細胞が活動する様子をとらえる電気生理実験が広く行われている．記録した点が脳のどこであるのかを知ることは極めて重要であるにもかかわらず，正確な位置情報を得ることは難しい．脳はやわらかい組織であるため刺入によって容易に変形してしまうからである．これを解決するための電極の位置マーキング手法が数多く考案されてきた．しかしいずれの手法も細胞の大きさに対してマーキングのサイズが大きすぎたり，残存期間が短かかったり，生体へのダメージが大きいといった問題がある[1–4]．

電極の電気的性能を向上させることを目的として，金(Au)めっきや白金黒めっき(白金が多孔質状になったもので黒く見える)を電極に施すことが一般的に行われている．金属電極本体の素材は，タングステン，鉄合金（ステンレス，エルジロイ）などが用いられているが，貴金属めっきによって界面での電気抵抗が下がり信号雑音比が改善するためである．特に信号の品質が求められる高密度多点電極では必須の技術である．

我々の研究グループでは，めっきと電気分解を応用した革新的マーキング技術を発明した．金属電極の先端に二重にめっきを施し，表面側のめっきを貴金属とし，接続層のめっきは相対的に卑な金属とする．この微小金属電極に電流を流すことで接続層の金属が選択的に溶融破損し，先端の貴金属めっきが電極から外れる．外れた貴金属の塊は超微細なマーキング手法になる．そこで本研究では，このめっきと電気分解を応用したマーキング手法について原理の検証と実現可能性を調査する．さらに素材や手法を改善することでより効果的なマーキング手法を提案する．

２．実験手法（めっきと電気分解を応用したマーキング手法）

本研究期間では，白金黒によるマーキング，金によるマーキング，酸化タングステンによるマーキングに成功した．ここでは明瞭な結果が得られた酸化タングステンによるマーキング手法について報告する．

タングステン電極は，固く先端が鋭利に加工できることから脳に刺入する実験で広く用いられており，本マーキング手法が適用可能となれば有用性は大きく広がるだろう．タングステンは溶液中で陽電圧をかけると溶解・破損する．Au のみをめっきしたタングステン電極に溶液内で通電することでタングステン層が先に溶解破損し，Au のみでマーキングができるかもしれない．そこで，Au めっきのみを施したタングステン電極を用いたマーキングの実証実験を行った．まず，電極をアガロースゲルに刺入し，交流（二相性パルス）を流して予備実験を行った．次に，マウス脳にて実験を行った．マウス実験では電極にあらかじめ蛍光色素（DiI）を塗布しておき，刺入経路を可視化できるようにした[5]．電極を脳に刺入し，ニューロン活動を記録した後，二相性パルスを流してマーキングを行った．実験後に麻酔薬の多量投与により動物を安楽死させ，すみやかに灌流固定を行った．灌流固定後の脳から 100 μm 厚の凍結切片を作成し蛍光顕微鏡観察ならびにニスル染色後に明視野で観察した．以上の実験は「国立大学法人豊橋技術科学大学動物実験規程」に基づき，承認された研究計画に沿って実施された．

2019年3月18日 受理
* 豊田理研スカラー
豊橋技術科学大学エレクトロニクス先端融合研究所

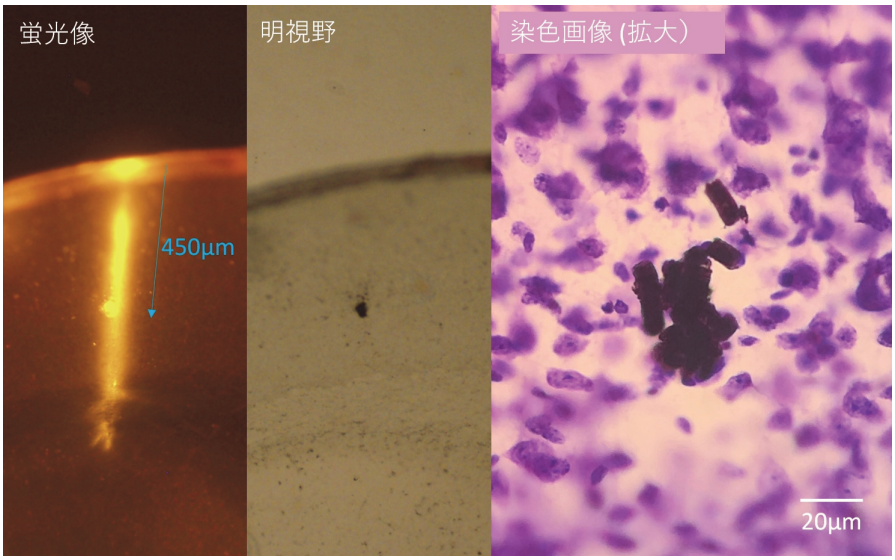


図 1．タングステン電極による高精細マーキング．マウス脳に電極を刺入し，神経活動を記録した後にマーキングを行った．蛍光像では刺入経路が可視化されている．マーキング点は蛍光像では明るく，明視野像では黒い点として観察された．マーキング点を拡大してみると，直径 20 μm という高解像度のマーキング点であることがわかり，さらに細胞組織を染色するとごく近傍の細胞も形をとどめており生体へのダメージも圧倒的に低いことがわかった．

3．実験結果

電極の刺入経路は蛍光色素により刺入した箇所すべてにおいて明瞭に確認できた．例を図 1 に示す．左が蛍光像で，縦に伸びた刺入経路が可視化されている．電極は 1 ㎜程度まで深く刺入したあと，引き戻して皮質から深さ約 500 μm の個所で明瞭な神経スパイク応答が観察されたため，この箇所において電流印加を行った．このため，蛍光ラベルされた領域の中央部にマーキング点が作られたことは妥当である．蛍光像ではマーキング点が光っているのに対して，明視野像（図中央）では黒い粒として観察された．これはマーキング点の物質に蛍光色素が直接塗られていたため濃厚に色素が存在し強い蛍光が観察された一方で，マーキング点の金属は生体内で黒く映ったと考えられる．この黒い点はおそらく Au とタングステン酸化物が混合したもので，直径 30 μｍの形状をしていた（拡大像）．

マーキングした脳切片を細胞染色（ニスル染色：紫色）したものを示す．マーキング点ならびに細胞体が明瞭に観察できる．注目するべき点として，マーキング点の近傍の細胞密度が挙げられる．細胞は明らかに残っており，リージョンマーク法とくらべてダメージが小さかったことが伺える．

4．考察

本研究では，めっきと電気分解を応用したマーキング手法について原理の探索と実現可能性の調査，Au めっき単体および二相性パルスによるマーキング手法の提案を行った．Au めっきしたタングステン電極をマウス脳に刺入し，ニューロン活動を記録したうえで約 30 μｍサイズと小さいマーキング点を行うことができた．マーキング点近傍の細胞は形をとどめており，生体にダメージの少ない方法と言える．また，タングステン以外の素材の電極および高機能多点電極への適用可能性はかなり高いと考えられるが，実証実験により証明する必要があるだろう．

REFERENCES

（1） Hubel DH, Wiesel TN., J Physiol, 160, 106-154, (1962).
（2） Brozoski TJ, Caspary DM, Bauer CA., J Neurosci Methods, 150, 185-191, (2006).
（3） Koyano KW, Machino A, Takeda M, Matsui T, Fujimichi R, Ohashi Y, Miyashita Y., J Neurophysiol, 105, 1380-1392, (2011).
（4） Thomas RC, Wilson VJ., Nature, 206, 211-213, (1965).
（5） DiCarlo JJ, Lane JW, Hsiao SS, Johnson KO., Journal of Neuroscience Methods, 64, 75-81, (1996).

炭素繊維強化熱可塑性樹脂の高性能化とリサイクルを実現する界面制御技術の開発

山　本　徹　也*

Development of Surface Control Technique for Enhancement and Recycle of CFRTP

Tetsuya YAMAMOTO*

To develop the technique for recycling high-intensity carbon fibers from carbon-fiber-reinforced thermoplastic (CFRTP) using nylon, silica colloid was synthesized via a sol-gel reaction. Adsorption of the silica colloids on the carbon fibers by electrodeposition enhanced the interfacial properties of CFRTP, which in turn, improves its mechanical properties. The CFRTP with homogeneous strength was fabricated because the carbon fibers were equally spaced in the CFRTP due to the silica particles on the carbon fibers acting as spacers. When carbon fibers were recycled from the CFRTP via heating in air, silica colloids deposited on the carbon fibers helped prevent the deterioration of tensile strength of the fibers by the oxygen gas in the air and heating.

1．緒　言

軽量・高剛性材料である炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は，乗用車をはじめとした輸送機械の構成部材金属材料の代用として利用する研究が進められている．熱硬化性樹脂を用いているので，その廃棄物の再利用は困難であり，埋め立てられるのが現状である．このような背景から成形加工性にすぐれた熱可塑性樹脂を用いたCFRTPを開発する動向にある．一般に複合材料の力学物性は材料間の界面接着性に強く依存する．本研究では炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面物性を改善し，CFRTPの力学物性の向上を図る．

また，CFRTPのリサイクルを行うために，CFRTPを熱することで樹脂のみを分解し炭素繊維を回収する方法について検討する．この熱分解法の問題点としてリサイクルした炭素繊維の熱履歴による強度低下があげられる．炭素繊維の力学物性は複合材料の力学物性に大きく影響するので，強度を維持したリサイクル炭素繊維を回収することが重要である．本研究では耐熱性を有するシリカコロイドにより炭素繊維を表面修飾し，熱分解法によるCFRTPからリサイクルした炭素繊維の強度低下を防ぐことを検討した．

2．実　験

シリカコロイドをゾル-ゲル法により調製した．オルトケイ酸テトラエチル(信越化学)とジエトキシジメチルシラン(信越化学)，溶媒としてエタノール(富士フイルム和光純薬(株))，触媒としてアンモニア水(28%)(ナカライテスク)を用いた．平均粒子径45.2 nm，エタノール溶媒中でのゼータ電位-58.2 mVの単分散シリカコロイドを調製した．本コロイドを利用して炭素繊維に電着操作[1-2]を行うために，電気伝導性を有する炭素繊維を正極側に接続し，負極側には白金棒を取り付けた．図1に示すように炭素繊維表面をシリカコロイドで修飾することができた．この炭素繊維束とナイロン樹脂をホットプレス機によって加熱・加圧しCFRTPを成型した．

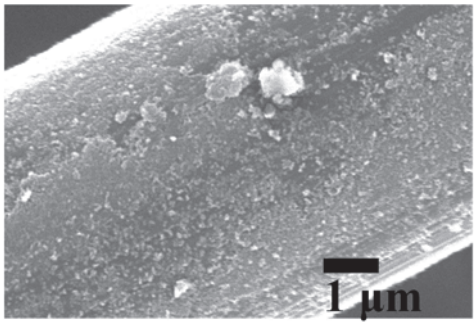


図1． シリカコロイドで表面修飾した炭素繊維

このCFRTPの樹脂含浸率を評価するために，CFRTPの断面をミクロト

2019年2月5日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻

ームで切り出し，電子顕微鏡観察を行った．さらにCFRTPの力学物性を評価するために三点曲げ試験[1-2]を行った．

熱分解法によりCFRTPからナイロン樹脂を除去して，リサイクル炭素繊維を回収する．電気炉に空気を1 L/minで流入させ，500 ℃で30分間CFRTPを加熱し，リサイクル炭素繊維を回収した．リサイクル後の炭素繊維を電子顕微鏡で観察し（図2），その引張強度を測定するために単繊維引張試験[1-2]を行った．リサイクル炭素繊維表面にシリカ粒子が残存しており，成型及びリサイクル時にシリカ粒子が機能することを確認した．

３．結果と考察

図3はCFRTPの断面図である．本図より，シリカコロイドで表面修飾した炭素繊維を用いたCFRTPはナイロン樹脂が十分に含浸していることが分かった．CFRTP内での空隙の占める体積割合は，表面修飾操作により8.7%から1.1%まで減少させることに成功した．これは加熱加圧操作時にシリカコロイドが炭素繊維間に隙間を維持する働きをし，ナイロン樹脂が繊維束内部にまで浸透しやすくなったためと考えられる．CFRTPの三点曲げ試験の結果，425 MPaから583 MPaにまで向上した．これも炭素繊維束へのナイロン樹脂含浸性の改善によるものと考えられる．

最後に，リサイクル炭素繊維の引張強度について評価したところ，シリカコロイドで表面修飾することにより2.62 GPaから3.78 GPaにまで向上した（図4）．本熱分解法は空気中で行っているため，酸素と炭素表面に存在する含酸素官能基と反応することで炭素繊維が劣化することが考えられる．このことを考察するために，炭素繊維のみに様々な雰囲気下での熱分解操作を施し，得られた炭素繊維の引張強度を測定した．アルゴンガスあるいは窒素ガス雰囲気下で熱処理をおこなったところ，炭素繊維の引張強度には熱劣化を観察することはできなかった．一方，空気中での熱処理は引張強度が元来の4.21 GPaから3.43 GPaにまで低下した．これは空気中の酸素と炭素繊維表面の含酸素官能基が反応し欠陥が生じたためであると考えられる．炭素繊維をシリカコロイドで表面修飾すると，この影響を抑制し炭素繊維の引張強度を3.84 GPaにすることに成功した．

４．結　言

ゾル-ゲル法で調製した単分散シリカナノコロイドを利用した電着操作による炭素繊維表面修飾技術は，炭素繊維束へのナイロン樹脂含浸性を向上させることができる．その結果，CFRTPの曲げ応力について改善することに成功した．さらに熱分解法によりCFRTPから炭素繊維を回収する操作では，リサイクル炭素繊維の引張強度を維持する効果があることが分かった．今後，更に本CFRTPの力学物性を向上させ，自動車用構成部材として適用可能な材料に発展させることを検討する．

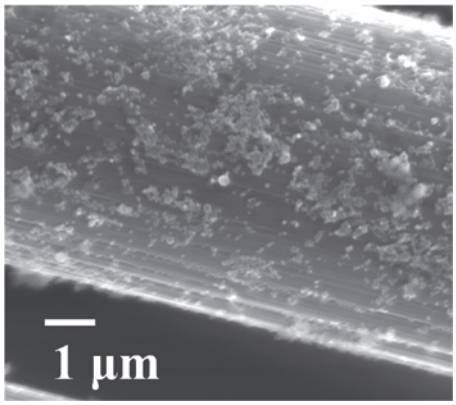


図２． リサイクル後の炭素繊維

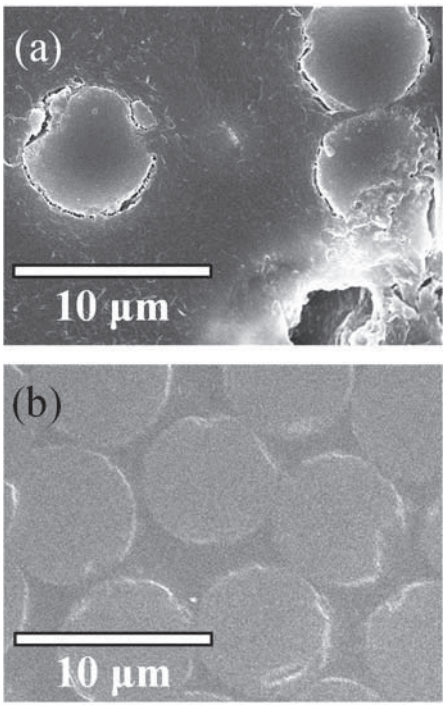


図３． CFRTP の断面図：(a)未修飾炭素繊維；(b)表面修飾炭素繊維（未修飾炭素繊維使用時には空隙と炭素繊維周りに亀裂が観察される．）

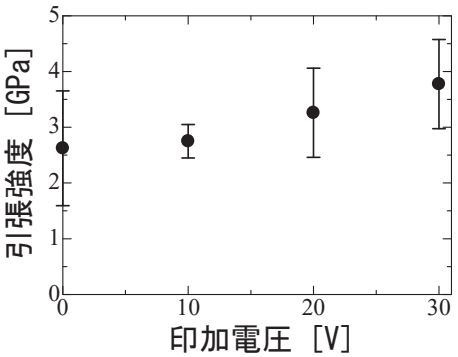


図４． 空気中で CFRTP を熱分解して得られたリサイクル炭素繊維の引張強度（印加電圧は電着操作時のものを表す．）

REFERENCES

（1） T. Yamamoto, K. Uematsu, T. Irisawa, and Y. Tanabe: A Polymer Colloidal Technique for Enhancing Bending Properties of Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastics using Nylon modifier, Composites Part A, **112**, 250-254 (2018)

（2） T. Yamamoto, K. Uematsu, and S. Yabushita: Enhancement of Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic using Colloidal Techniques, Procedia Manufacturing, **15**, 1738-1745 (2018)

誘導結合型プラズマによるSiC材料の高選択性かつ低ダメージエッチング技術の開発へ向けた装置構造の検討

鈴　木　陽　香*

Investigation of Equipment Structure for Development of High Selectivity and Low Damage Etching Technology of SiC Material by Inductively Coupled Plasma

Haruka SUZUKI*

High selectivity and low damage RIE technology of SiC by ICP is required. For precise control of RIE, advanced control of process plasma is essential, and therefore understanding of basic structures such as the space structure of plasma and electric potential and sheath structure has become an extremely important issue. Therefore, in order to understand these characteristics, ICP plasma is analyzed using a fluid model using the multi-physics simulation software COMSOL® based on finite element method, and the equipment is designed based on this result.

１．はじめに

炭化ケイ素（SiC）はパワー半導体材料として優れた特性を有しており、SiC MOSFET は、シリコン材料によるものと比較して高耐圧、低損失デバイスの実現が期待できる。特に反応性イオンエッチング（RIE）によりトレンチを形成し、その側壁にチャネルを形成するトレンチ型 SiC MOSFET が注目されている。しかし、SiC は化学的に極めて安定であるため微細加工が容易ではなく、対マスク選択比の低さや、エッチング中のダメージによる電気的特性の悪化が問題となっている。

これまでに当研究室では誘導結合型プラズマ（ICP）を用いた Si エッチングにおいて、ハロゲンラジカル密度と基板へ入射するイオンのエネルギーについて調査を行ってきた。[1,2] また、近年のシリコン材料エッチングにおいては、加工精度向上のためにイオン衝撃の物理反応とラジカルによる化学反応の制御を目的として、放電やバイアス電圧を kHz 程度でパルス化したり、複数のエッチングガスを切り替えて使用したりすることが広がっている。

そこで、本研究では、上記の知見を SiC-RIE へと展開し、ICP による SiC の高選択性かつ低ダメージ RIE 技術の開発を目的とする。本研究では単なるプロセス条件の最適値出しではなく、プラズマと基板表面双方の計測から SiC-RIE におけるプラズマ-表面反応の解明を目指す。

高精度 RIE においては、プラズマの高度な制御は必須であり、そのためにプラズマや電位の空間構造や、シース構造などの基本特性の理解は極めて重要な課題となっている。そこで、これらの特性を理解するため、有限要素法ベースの汎用物理シミュレーションソフトウェア COMSOL®[3]を用いて流体モデルによるプラズマ生成解析を行い、この結果を元に装置設計を行った。

２．シミュレーション手法

図 1 に実験装置の概略図を示す。円筒状真空容器（内径 290 mm、高さ 200 mm）の上面には直径 220 mm、厚さ 25 mm の石英天板（比誘電率 3.8）を設け、その上面には内径 120 mm の 1 ターン銅コイルを設置し、石英天板から 90 mm に位置にチャック付きの基板ステージを設ける構造とした。容器内には、プラズマの分布を制御し、容器構成材料による金属汚染を防止するために円筒状のチャンバーライナーを設けることを想定している。

2019年4月1日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻

このチャンバーライナーやステージの形状及び電気的な状態はプロセスに大きな影響を与えると考えられるため、COMSOL®を用いてマルチフィジクスシミュレーションを行った。図２にシミュレーションモデル図を示す。実験装置を元にモデルを構築し、容器は軸対称を仮定した 2D 断面構造をしている。コイル及びステージは 13.56 MHz の電力印可を想定し、コイル電流は 50 A、ステージ電圧は 250 V に設定した。放電ガスは Ar を想定しており、ガス圧 20 mTorr、ガス温度は 300 K とし、ガスの流入及び排気は考慮しない。初期のプラズマ分布を仮定し、連続の式、運動量保存則、エネルギーの連続の式、ガウスの法則等のプラズマの流体の方程式を解くことにより、各位相における電子、イオン、中性粒子密度変化等を計算し、定常解が得られるまで計算を繰り返す時間周期的スタディを採用した。

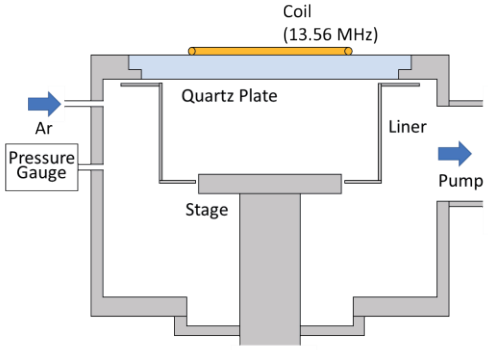


図　１．実験装置概略図

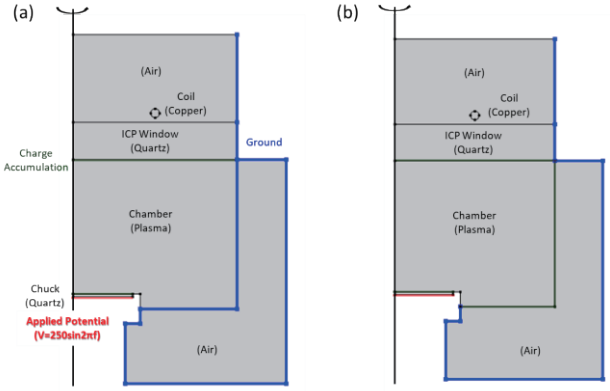


図　２．シミュレーションモデル
(a) ライナーを接地した場合, (b) ライナーを浮遊とした場合

３．シミュレーション結果及び装置の製作

上記のシミュレーション条件において、生成されたプラズマ密度は 10^{12} cm^{-3} 程度であり、一般的な ICP プラズマ装置を再現することができた。

図３に空間電位の分布を示す。(a)はチャンバーライナーを接地した場合、(b)はライナーを浮遊とした場合を示している。チャンバーライナーを浮遊電位とすることによって、プラズマの電位が最大 5 V 程度上昇することが確認された。また、基板ステージのチャック上の負バイアスも、ライナーを浮遊電位とした場合、印可電圧に近い大きなバイアスが得られた一方で、ライナーを接地した場合、十分なバイアスが得られない結果となった。

また、ステージの形状を変化させることにより、ステージ付近の電位分布が変化するため、基板に入射するイオンのエネルギーや角度の制御が期待できることが明らかとなった。

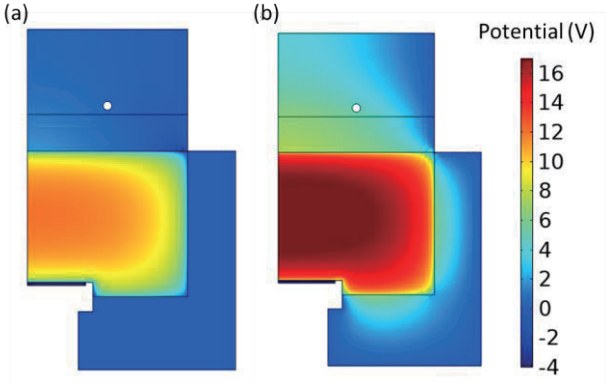


図　３．真空容器内プラズマ中の電位空間分布
(a) ライナーを接地した場合, (b) ライナーを浮遊とした場合

４．まとめ及び今後の計画

有限要素法をもとにしたマルチフィジクス解析により、チャンバーライナー及びステージの最適構造の検討を行った。その結果、シミュレーションにより ICP プラズマ装置の気相反応及び空間分布が求められた。ライナーやステージ形状を調整することにより、電界強度や分布を制御できる可能性が示された。この結果を実際の装置に適応することにより、より高精度なプロセス制御が期待できる。

今後の計画として、シミュレーション結果に基づき、最適形状のライナー及びステージの製作を行い、プロセスガスを用いたプラズマ生成を行い、プラズマ特性の空間分布評価を行うとともに、プロセス実験を行い、シミュレーション結果との比較をする。また、エネルギーアナライザ付き四重極質量分析器を用いて、プラズマ中のラジカル及び高エネルギーイオンの挙動について明らかにする。

REFERENCES

（１）D. Iino, et al. JPS Conf. Proc. **1** (2014) 015070.
（２）D. Iino, et al. Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 11NC01
（３）https://www.comsol.jp/

重複性遺伝子がおりなす複雑系生命現象「植物体内時計」の解明

中　道　範　人*

Study on Plant Circadian Clock Composed by Functional Redundant Genes

Norihito NAKAMICHI*

Circadian clocks are timekeeping mechanisms generating 24-h rhythms in most organisms. The molecular mechanisms underlying circadian clocks had been revealed by genetic approaches in some model organisms, including Arabidopsis thaliana, a dicot plant. However, a whole genome duplication event in plants lineage that generated many paralogous genes makes it difficult to further identify clock-associated genes. I have applied chemical genetics approach in which small molecules perturbs clock parameters are utilized to identify proteins whose function are related to clock. In this study, I report that a novel small molecular lengthening Arabidopsis circadian clock, directly inhibits casein kinase 1 (CK1) proteins. In addition, collaboration study found novel strong 'in planta' CK1 inhibitor, that lengthens circadian period in high nanomolar range. These approaches proof the involvement of highly genetically redundant CK1 family in plant clock.

１．背景

概日時計は遺伝的に組み込まれた約２４時間周期の生物由来のリズムを生み出す根源である。幅広い生物において、実に多様な生理反応が時計の制御下にあることが報告されている。主に遺伝学的なアプローチによって、時計に関わる遺伝子群が取得されてきた。さらに植物の概日時計は、特的の季節に花芽形成をするための日長測定システムの基盤となっていることが提唱されている。植物の時計は、このように１日や１年の単位の時間測定の源であり、その物質的な基盤の解明や生理的側面からの理解は、生物の「時間」との関わりについて多くの洞察を与えるであろう。

私はこれまでに植物の概日時計の分子基盤を理解するために、モデル植物シロイヌナズナを対象とした遺伝学・分子生物学的な解析を進めてきた。この研究で遺伝的に重複性を持つ PRR 遺伝子群が時計機構および日長測定に必要不可欠であること(1)、またその分子機構に関わる遺伝子発現ネットワークを報告してきた（2, 3)。また植物特有の全ゲノム重複を経た過程を踏まえて、新たな研究方針すなわちリズムを撹乱する低分子化合物の探索及びその作用機序の解明の研究を立ち上げ、重複性の高い時計関連因子の取得を狙っている。これまでに約 10 の周期撹乱化合物を、約 30,000 のランダム構造を持つ化合物ライブラリーから取得している。さらにそのうち１つの化合物（化合物 A)が、casein kinase 1(CK1）ファミリーを阻害することで、時計周期を延長することを見出している（submitted)。

２．長周期化化合物 B の作用機序

作用機序が明らかとなっていない長周期化化合物 B の解析を進めた。作用機序の解明の重要な点は、化合物の直接的な標的を決定することである。化合物 B の直接的な標的を決定へ向けて、ライブラリーから化合物 B の構造類似化合物を選択し、その周期延長効果を確認した。活性のある構造類似体が得られれば、その情報をもとに化合物 B の活性を損なわない状態で担体に結合することが可能であり、化合物結合担体を用いた標的タンパクの同定が期待される（Target Identification［Target ID]）。しかし、化合物 B は、明瞭な長周期化活性を示したが、テストした化合物 B の構造類似化合物はいずれも長周期化活性を持っていなかった。したがって Target ID による化合物 B の標的タンパクの同定は頓挫することとなった。

化合物を処理した直後の遺伝子発現変化を俯瞰すること（Gene expression profiling）も、作用機序の解明への突破口となり得る。そこで化合物 B を比較的短期間、植物に処理したのちに遺伝子発現解析を行った。その結果、明け方及び朝に発現する時計関連遺伝子の発現が低下することが明らかとなった。したがって、化合物 B はこれら遺伝子群の発現を

2019年3月8日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋大学大学院理学研究科・トランスフォーマティブ生命分子研究所

制御するシステムに作用することが示唆された。そこでこれらの遺伝子群の発現を制御する働きのあるPRR5タンパク質の機能を化合物Bが調節する可能性を検討した。その結果、化合物Bは、転写非依存的にPRR5タンパク質の存在量を増加させることが判明した。

PRR5タンパク質はCK1によってリン酸化され、リン酸化されたPRR5は分解経路に導かれ、またCK1を阻害する化合物Aは時計周期を長周期化する（submitted）。この化合物Aと化合物Bは構造が異なるが、化合物BもCK1へ直接的に阻害する活性を有するかを試験管内の実験で検討した。化合物BはCK1活性に対して、約50μMのIC_{50}（half of maximal inhibitory concentration）を持つことが判明した。化合物Bは約50μMで時計周期を2-3時間ほど延長する。したがって、化合物BのCK1活性に対するIC_{50}の値は、周期延長活性を十分に説明できる値であった。以上の解析により、化合物BはCK1活性を阻害することで、時計関連タンパク質のPRR5を安定化し、周期を延長することが示唆された（図1）。

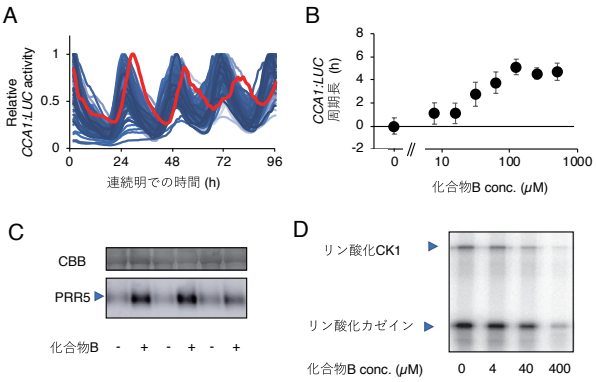


図1. 化合物Bの作用.
(A) 化合物Bは長周期化活性を持つ. **(B)** 化合物Bの効果は濃度依存的. **(C)** 化合物BはPRR5タンパク質の分解を抑える. **(D)** 化合物BはCK1のリン酸化活性を阻害する.

3．長周期化化合物Aから生み出された強力な植物CK1阻害剤

化合物Bと同じく化合部AもシロイヌナズナのCK1を標的とすることで、時計周期を延長する。まったく異なる構造の化合物の標的が共にCK1であったことから、CK1の時計機構での働きの重要性が示唆された。これまでの多くの研究者がとりくんできた順遺伝学的な解析では、CK1が時計に関連した働きを持つことを見出せずにいた。これはシロイヌナズナには少なくともCK1をコードする13遺伝子が存在し、順遺伝学ではこれら遺伝子群を一括して変異させることができなかったからだと容易に考えられる。本研究では、植物におけるCK1の関わる生理機能のさらなる理解を目指し、より強い生物活性効果を持つCK1阻害剤の開発にも取り組んだ。

既知の植物CK1阻害剤である、IC261とPF-670462、さらに化合物Aが示す試験管内での植物CK1阻害活性、および時計周期長を指標にした生体内でのCK1阻害活性を比較した。試験管内でのCK1阻害活性の強さは、PF-670762、化合物A、IC261の順であった。周期長延長効果の強さは、化合物A、PF-670762、IC261の順であった。この結果は全てのCK1阻害剤はまだ活性が十分でなく、さらなる構造的改変の余地があることを暗示していた。化合物Aは合成経路が確立できており、また試験管内の活性の強さが不十分であり、より強い活性のアナログが取得できることが最も強く期待された。そこで30ほどの化合物A構造類似体の周期延長効果を解析したところ、ある2つの部位に新たな構造を持たせると強い活性を持つことが判明した。この2つの強活性化合物のハイブリッド分子は、さらに強い周期延長効果を持つことが明らかとなった。新たな化合物は、1/100の濃度（約500nM）でオリジナルの化合物AやPF-670762と同等もしくは強い周期延長活性を示した。この新しい化合物の利用は植物のCK1の生理機能の解明に貢献する薬剤となるであろう。

4．まとめと将来展望

本研究によって、植物の概日時計に新たな因子CK1が含まれることがより明確になった。シロイヌナズナの13 の遺伝子座がCK1をコードする。今後はその13のCK1が同等に時計で働いているのか、あるいは特定のCK1遺伝子座が時計に関わるのかをゲノム編集などの技術で作成した変異体セットを解析することで検討する。CK1によるリン酸化をうけるPRR5などのリン酸化サイトの決定なども時計を理解するうえで重要なアプローチになるであろう。

また時計関連遺伝子の変異は、花成時期の変更の原因となり、実際に長い育種の歴史で選抜されてきた経緯をもつ（4）。本研究で開発された強力な時計調節化合物により、農業上重要な花成時期の調節に関わる新規技術が誕生するであろう。

REFERENCES

（1）Nakamichi et al., Plant Cell, 22, 594-605, (2010)
（2）Nakamichi et al., PNAS, 109, 17123-17128, (2012)
（3）Kamioka et al., Plant Cell, 28, 696-711, (2016)
（4）Nakamichi. Plant Cell Physiol., 56, 594-604, (2015)

水移動型水和—脱水反応の開発

中　　寛　史*

Transfer Hydration and Dehydration of Organic Compounds

Hiroshi NAKA*

Palladium(II)-catalyzed transfer hydration of nitriles and dehydration of amides were developed. In the former case, we have achieved the selective hydration of thermally unstable α-hydroxynitriles (cyanohydrins) using carboxamides as water donors. This method opened a new access to a series of α-mono and α,α-disubstituted-α-hydroxyamides. In the latter case, we realized the chemoselective dehydration of amides under aqueous conditions by using electron-deficient nitriles as water acceptors. This reaction introduces the cyano functionality into biologically important amino amide and peptide scaffolds. The concept of transfer (de)hydration has been proposed for solving challenging problems in modern organic synthesis.

１．はじめに

複雑な構造を有する医農薬品や機能性材料の合成において，目的の生成物のみを選択的に与える新反応の開発は，科学技術の発展が目覚ましい今なお重要な課題である．ニトリル (RCN) と一級カルボン酸アミド ($RCONH_2$) は，有用な合成中間体や生体分子に見られ，水和反応と脱水反応によって相互変換が可能である．しかし，ニトリルの水和とアミドの脱水いずれにおいても，古典的な手法では過酷な反応条件もしくは反応性の高い試薬を利用する必要があるため，しばしば副反応が起こってしまう．筆者はこれまで有機物質の触媒的水和反応の開拓に取り組む過程で，水よりも水の代替物が有機物質の水和に大きく関与する現象を見出した[1,2]．この知見に着想を得て，ニトリルとアミド間で形式的な水分子の移動が起こる反応[3]を水移動型反応と捉え，水分子供与体と水分子受容体を合理的に設計することで，それぞれ効率的な水和および脱水反応を構築できると考えた．

以上の考えにもとづき本研究では，触媒と水分子供与体/受容体の両方からなる共同的な水移動型水和-脱水触媒システムを構築し，シアノヒドリンの水和反応[4]とアミドの水中脱水反応[5]の開発に成功した．

２．シアノヒドリンの水和反応

まずシアノヒドリン (α-ヒドロキシニトリル) の水和反応を標的に水移動型水和反応を開拓した．シアノヒドリンの水和は医薬品や高分子原料である α-ヒドロキシアミドを与える重要な反応として盛んに研究がなされている．金属触媒を用いたシアノヒドリンの水和反応は原理的に優れた手法であるが，シアノヒドリンの分解によって生じたシアン化水素が金属触媒を失活させるため，熱安定性の低いシアノヒドリンの水和は困難であった (図 1).

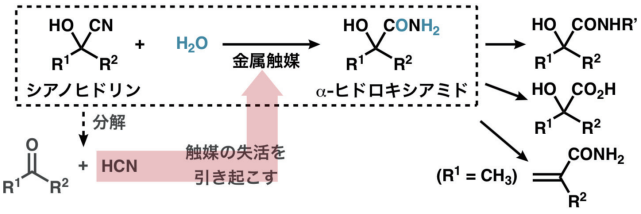


図 1. シアノヒドリンの水和反応

アセトンシアノヒドリンの水和をモデル反応として検討した結果，硝酸パラジウム (2 mol %) 存在下，アセトンシアノヒドリンと脂肪族アミド (水供与体，4 equiv) を酢酸中，50 °C, 10 分加熱攪拌するだけで，対応する α-ヒドロキシアミドが収率 98% で得られた．この反応は，従来法では水和が困難な α,α-ビスアリール-α-ヒドロキシニトリルからも対応するヒドロキシアミドを収率よく与えた (図 2). ^{18}O で同位体標識したアセトアミドを水供与体に用いてアセトンシアノヒドリンを水和すると，アミドのカルボニル基

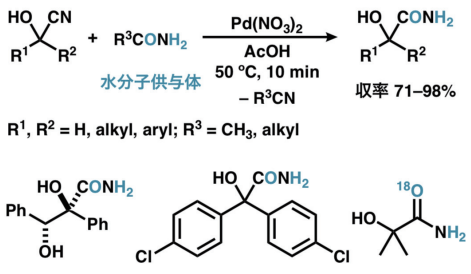


図 2. シアノヒドリンの水移動型反応

2019年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋大学物質科学国際センター

に含まれる ^{18}O 酸素が目的生成物のカルボニル基に特異的に導入された．このことから，この反応では文字通りアミドに含まれる“水”部分が基質のニトリルへと移動することが分かった．また NMR 追跡から，反応開始 1 分後に触媒の濃度に対する反応次数が一次から二次へと変化し，それぞれ単核と二核の Pd 種が反応に関与することが示唆された [4].

３．カルボン酸アミドの水中脱水反応

タンパク質やペプチドに導入されたシアノ基は，医薬品やプローブにおける鍵官能基として重要な役割を果たしている．これらの分子に含まれるカルボン酸アミドの脱水は，シアノ基を直接導入する強力な手法である．しかし低温かつ水中での取り扱いが求められる多くのタンパク質やペプチドを，従来法では収率よく脱水できない．この課題に対し，先ほど示した水和反応の逆反応であるアミドからニトリルへの水移動型脱水反応を開発し，効率的なシアノ基導入法を確立した．

量子化学計算および実験によって検討したところ，ジクロロアセトニトリルを水受容体に使えば効率的にアミドを水中で脱水できることがわかった．例えば分子量が 1000 以上ある環状ペプチド Pneumocandin B_0 (抗真菌剤) に含まれる一級アミド基も，水-ジメチルスルホキシド混合溶媒中，ジクロロアセトニトリルと Pd 触媒で処理することで，ヒドロキシ基や二級および三級アミド基など他の官能基を損なうことなくシアノ基へ導くことができた (図 3)．また天然に存在する 20 種類のアミノ酸から容易に誘導可能なアミドのうち，17 種類のアミノ酸由来のアミドについて脱水反応が進行し，対応するニトリルを与えた．疎水性側鎖のみならず，ヒドロキシ基，グアニジウム基，カルボキシ基，インドール環および不斉炭素の立体化学も保持された (図 3)[5].

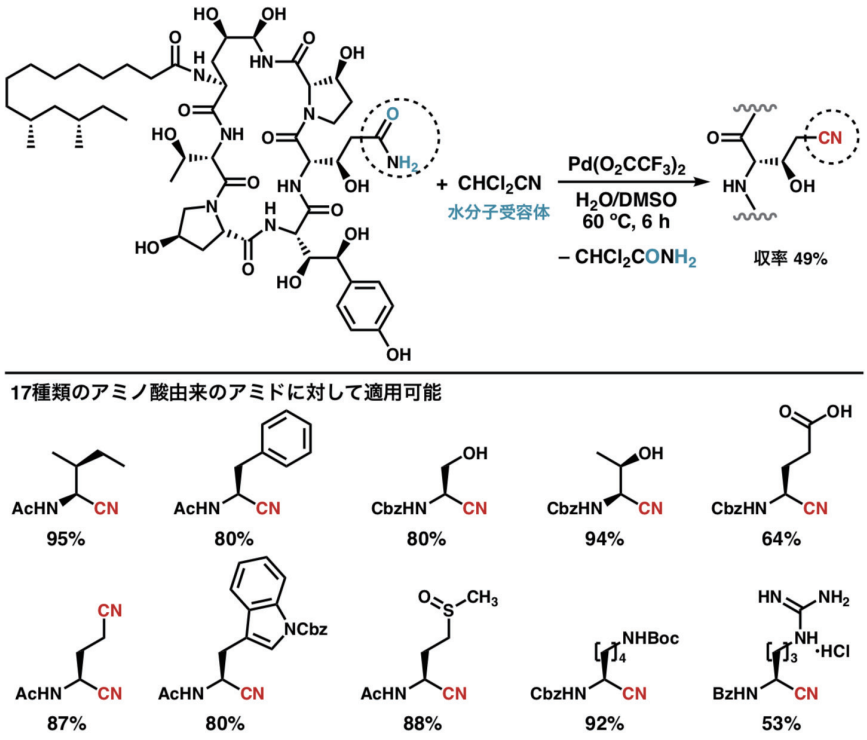


図 3．カルボン酸アミドの水移動型脱水反応

４．おわりに

今回，水移動型触媒反応という共通の概念にもとづき水分子の供与体もしくは受容体を適切に設計することで，従来は困難だった熱的に不安定なシアノヒドリンの水和反応ならびにアミノ酸関連アミドの水中脱水反応の両方を実現することができた．以上の成果を通して多様なヒドロキシアミドおよびアミノニトリルの合成法を初めて確立し，有機物質の水和反応を効率化するための指針を示すことができた．

謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所からの多大なる援助によって遂行されたものであり，ここに深く感謝します．また実験研究に尽力くださった名古屋大学の奈良岡あすかさん，田村知世さん，ならびに卒業生の神田智哉さん，岡部弘幸さん，五十川貴裕さんの献身に心より感謝します．

REFERENCES

（1）Tachinami, T.; Nishimura, T.; Ushimaru, R.; Noyori, R.; Naka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 50−53.
（2）Ushimaru, R.; Nishimura, T.; Iwatsuki, T.; Naka, H. *Chem. Pharm. Bull.* **2017**, *65*, 1000–1003.
（3）Marzorati, E.; Marazzi, A.; Maffioli, S. I. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5237–5239.
（4）Kanda, T.; Naraoka, A.; Naka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 825–830.
（5）Okabe, H.; Naraoka, A.; Isogawa, T.; Oishi, S.; Naka, H. *submitted.*

蛋白質の細胞内濃度を精密に制御する汎用的手法の開発

吉　井　達　之*

Development of Chemical Tool to Control Protein Concentration in Living Cell

Tatsuyuki YOSHII*

Methods for precise control of protein concentration in living cell are required in cell biological research. Optogenetic method to control of transcription is currently used for this purpose. However, photoreceptors such as LOV and CRY2 absorb blue light because the chromophore is based on flavin derivatives. Development of methods to control protein concentration by photo-responsive small molecule would enable tuning of the wavelength by changing the structures of the photo-responsive moiety. In this research, we hypothesized that we can create a versatile opto-chemical genetic tool to control protein expression levels by coupling protein engineering and development of photo-switchable ligand. We synthesized a trimethoprim derivative containing azobenzene structure. The synthesized ligand showed the trans-cis isomerization upon irradiation.

1．背景

蛋白質は細胞内イベントの中心を担う重要な分子である。これまで、試験管レベルでの生化学・分子生物学研究によって、個々の蛋白質の役割(酵素活性・どれとどれが相互作用するかなど)は概ね解明されてきた。一方で、蛋白質が細胞の中でいつ・どこで働くのかという時空間的情報を明らかにするには、蛋白質の活性を外部から制御し、その際の下流のシグナル分子の応答や表現型を評価することが不可欠である。一方で、狙った細胞のみで特定の蛋白質の発現量を精密に制御でき、幅広い蛋白質に応用できる汎用的な技術は未だに発展途上である。近年はオプトジェネティクスの発展によりタンパク質発現を光によって制御できるようになってきている[1, 2]が、使用する波長は主に青色に限定され、転写・翻訳を制御するものがほとんどである。一方で、光応答性の小分子を用いてタンパク質の発現量を制御することができれば、分子骨格を変更することで波長を変更することが可能となる。また、翻訳後のタンパク質の状態を変化させることができれば、より高い時間分解能での制御が可能になると期待される。本研究では、有機化学と、分子生物学の融合により、細胞内蛋白質の発現量を光で制御できる新規オプトケミカルジェネティクスシステムの開発を目指した。

2．戦略・分子設計

本研究では光応答性の小分子化合物と、不安定化ドメイン(Destabilizing Domain: DD)[3]と呼ばれる蛋白質タグを利用して、細胞内で蛋白質の活性を制御することを考案した。DD をタグとして導入した蛋白質は、細胞内で転写・翻訳された後、速やかに分解する。一方でリガンド分子が結合すると、安定化され、分解されなくなるため、見かけ上の濃度はゼロである。申請者は、大腸菌由来ジヒドロ葉酸還元酵素(DHFR)を元に作成された DD[4] に結合するリガンド Trimethoprim (TMP)に光スイッチング能をもたせるように設計し、DD 融合蛋白質の細胞内での濃度を細胞外からの光照射で制御することを目指した。具体的には TMP にアゾベンゼン骨格を導入した azo-TMP を設計した。アゾベンゼンは光照射によってシス-トランス異性化する。また、置換基を変更することによって吸収する光の波長や、シス体の寿命が変化することが知られている[5](図 1)。

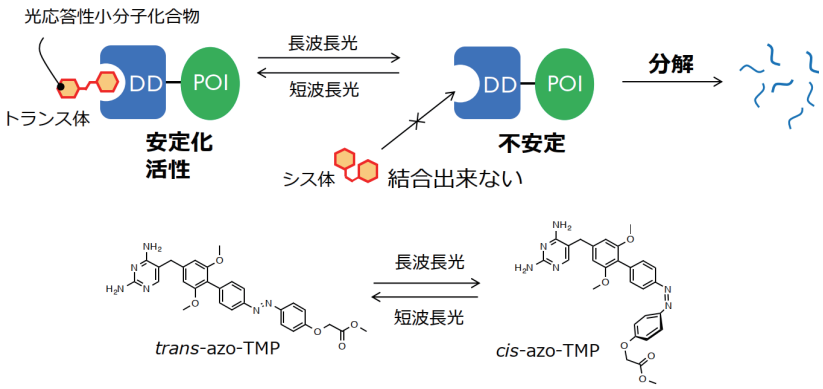


図 1．azo-TMP と DD による細胞内タンパク質濃度の光制御

2019年3月7日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋工業大学大学院工学研究科生命・応用化学専攻

3．合成と光応答の評価

図 2 のスキームに従い、azo-TMP の合成を行なった。全体収率 18%で azo-TMP が得られ、合成ルートを確立できたと言える。今後は、置換基の異なるビルディングブロックを用いることでさまざまな azo-TMP を得ることが期待される。

得られた azo-TMP の光応答を評価した。azo-TMP をキュベットに入れ、光照射前後での吸収スペクトルを測定した。光照射前においては、357 nm に吸収極大が見られた。一方で、365 nm の光を照射すると 357 nm の吸収が減少し、438 nm に極大を持つ吸収が観測された(図 3)。また、再度 458 nm の光を照射すると、357 nm の吸収が回復することが明らかとなった。これらは、アゾベンゼンにのトランス体及びシス体に相当する特異的な吸収であり、光照射によってトランス体からシス体へと異性化していることが示唆された。また、^{1}H NMR のケミカルシフトの変化からも光照射によるトランス-シス体の変化が支持された。すなわち、光照射で構造を変化させる TMP 誘導体を得ることが出来た。今後は、azo-TMP の DHFR に対する結合評価を行ない、光照射の有無により DHFR への結合能が変化するかを検討する。また、蛍光タンパク質を融合した DD を発現した細胞に化合物を添加し、光照射によってタンパク質の発現量を操作できるかを検証していく。

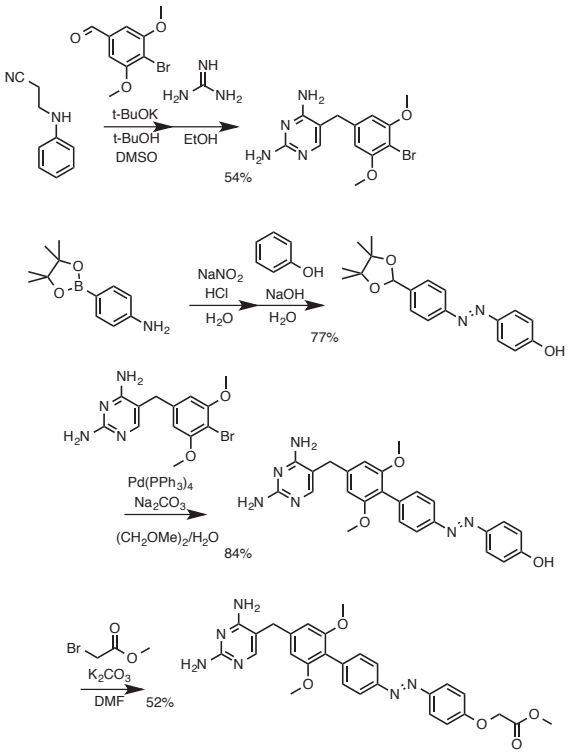


図 2．合成スキーム

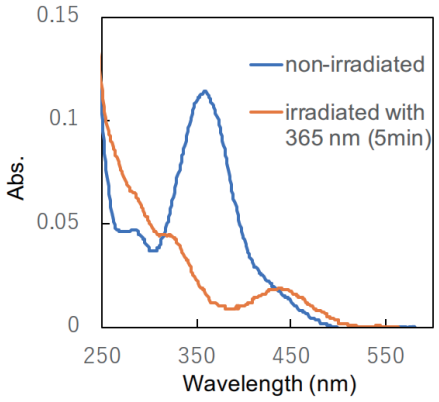


図 3．Azo-TMP の吸収スペクトル

4．謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によって遂行されたものであり、この場を借りて感謝申し上げます。

REFERENCES

（1）Yuta Nihongaki, Yuichi Furuhata, Takahiro Otabe, Saki Hasegawa, Keitaro Yoshimoto, Moritoshi Sato, *Nature Methods*, **14**, 963-968, (2017)

（2）Itaru Imayoshi, Akihiro Isomura, Yukiko Harima, Kyogo Kawaguchi, Hiroshi Kori, Hitoshi Miyachi, Takahiro Fujiwara, Fumiyoshi Ishidate, Ryoichiro Kageyama, *Science*, **342**, 1203-1208, (2013)

（3）Laura A. Banaszynski, Ling-chun Chen, Lystranne A. Maynard-Smith, A. G. Lisa Ooi and Thomas J. Wandless, *Cell*, **126**, 995-1004 (2006).

（4）Mari Iwamoto, Tomas Bjorklund, Cecilia Lundberg, Deniz Kirik, Thomas J. Wandless, *Chemistry & Biology*, **17**, 981-988 (2010).

（5）Mingxin Dong, Amirhossein Babalhavaeji, Subhas Samanta, Andrew A. Beharry, Andrew Woolley, Acc. Chem. Res. **48**, 2662-2670 (2015).

ナノメカニクス諸現象を解明する原子応力計算法の開発

椎 原 良 典*

Development of Atomic Stress Calculation for Understanding Nano-Mechanical Phenomena

Yoshinori SHIIHARA*

Atomic stress is an important concept which may help us to reveal physics behind nano-mechanical phenomena where mechanical quantities and another physics, such as chemical adsorption, interact each other. In this study, we have developed an accurate and efficient scheme to calculate local stress inside atomic systems using the machine learning potential proposed by Behler *et al*. (Physical Review Letters, 98, 146401 (2007)). The validity and efficiency of this scheme were examined through the local stress calculation of a Mg crystal structure including a single vacancy.

１．はじめに

金属表面上での表面応力と吸着特性の関係などの, ナノスケールで起こる力学的作用とその他現象の相互作用を本研究ではナノメカニクスと呼称する．本研究の最終的な目標は，ナノメカニクスという新学術の創生に際してその基盤となり得るシミュレーション手法を提案，構築するところにある．ナノメカニクスを記述する物理量の第一は，材料中に作用する内力としての応力である．しかしながら，応力は連続体近似が成立する巨視的世界において定義された量であり，原子スケールでは確立した物理量となっていない．本研究では，量子力学に基づく第一原理計算から生成されたデータセットに基づく機械学習分子動力学ポテンシャルによる原子応力計算法を開発した. 第一原理計算のデータセットを反映する機械学習ポテンシャル上で原子応力を構築することで, 第一原理計算レベルの汎用性と分子動力学レベルの高速性を両立した原子応力計算法が実現できる．本研究課題では，その定式と実装を行い，Mg 結晶系における原子応力計算に適用したのでその結果を報告する．

２．機械学習ポテンシャルにおける原子応力の実装

機械学習ポテンシャルでは, ある原子のエネルギーをその近隣原子の配置を記述子としたニューラルネットワークによって表し，そのパラメータを原子エネルギーの教師データへの合わせこみによって得る．その具体的な表式としては，Behler らによるもの[(1)]を用いた. このとき, 原子エネルギーE_iは, 以下のシンメトリック関数 G^j の関数として与えられる．

$$E_i(G^1,G^2,G^3,G^4,G^5) \tag{1}$$

このシンメトリック関数は近隣原子間の距離 R_{ij} の関数であり，ニューラルネットワークにおける記述子となっている．原子応力の定義には，以下のビリアル応力と呼ばれるものを用いる．

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} R_{ij}^{\alpha} F_{ij}^{\beta} \tag{2}$$

ここで，$\sigma_i^{\alpha\beta}$ は原子 i における原子応力テンソルのα, β成分，R_{ij}^{α} は原子 i から見た原子 j の相対位置ベクトルのα成分，f_{ij}^{β} は i-j 間に働く 2 体間力ベクトルのβ成分を表す．ただし式(2)では，原子が速度を持たない状況を考慮するものとして慣性力による応力寄与分を無視した．シンメトリック関数，ひいては，原子エネルギーが近隣原子間の距離 R_{ij} の関数で与えられることに着目すると，機械学習ポテンシャルにおける 2 体間力を以下の式で表すことができる．

$$F_{ij}^{\beta} = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial R_{ij}} + \frac{\partial E_j}{\partial R_{ij}}\right) r_{ij}^{\beta} \tag{3}$$

2019年3月8日 受理
* 豊田理研スカラー
豊田工業大学大学院工学研究科先端工学専攻

ここで，r_{ij}^{β} はベクトル $\mathbf{R}_{ij}/R_{ij}$ の β 成分である．式(1)を考慮すると，機械学習ポテンシャルにおける応力計算は以下のとおりとなる．

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = -\frac{1}{2\Omega_i}\sum_{l}^{N}\sum_{q}^{N_G}\frac{\partial E_l}{\partial G_l^q}\sum_{j}^{M}\frac{\partial G_l^q}{\partial R_{ij}}R_{ij}r_{ij}^{\alpha}r_{ij}^{\beta} \qquad (4)$$

紙面の都合により省略するが，この式に表れた原子エネルギーのシンメトリック関数による微分，シンメトリック関数の原子間距離による微分を合わせて導出した．得られた定式を機械学習原子ポテンシャル計算ソフトウェア aenet[2]上に実装し，原子応力計算を実施可能な計算法を構築した．

3．Mg 結晶系における原子応力評価

構築した原子応力計算法を Mg 結晶系に適用した結果を示す．機械学習においては，hcp, fcc 等の基礎的な結晶構造に対してひずみや原子位置にかく乱を与えた総数 2755 の構造を用意し，それらの第一原理計算結果から教師データを構築した．図 1 に示すように，得られたネットワークは教師データをよく再現している．この機械学習ポテンシャルにより得られた hcp 構造でのエネルギー曲線を図 2 に示す．格子定数は $a = 3.125$ Å, $c/a = 1.632$ となり，実験値（$a = 3.21$ Å, $c/a = 1.624$）[3]に近い値が得られた．

原子応力計算のテストとして，点欠陥を含む Mg 結晶を対象とした計算を実施した．ここでは，hcp 構造の配置のまま Mg 原子を固定し，原子構造の緩和は実施していない．図 3 に，得られた結果を示す．ここでは式(4)の原子応力テンソルから得られた主応力方向とその値を示している．原子位置に存在する 3 本の円筒の向きが 3 つの主応力方向に対応しており，円筒のサイズが主応力の大きさを表している．ただし，式(4)中の体積で除した部分は無視しており，ここでの応力の単位は eV となっている．ここでの応力は，正が圧縮を示す．図に示した通り，ここで得られた原子応力は系の対称性を反映している．点欠陥近傍では，それを中心とした引張応力が確認された．点欠陥によるスペースが生じることでその近傍原子は原子間距離を縮めようとするものと予想され，この結果はそれに一致している．

4．おわりに

機械学習ポテンシャルによる原子応力計算法を構築した．図 3 で示した原子応力計算に要した時間は 1 分に満たず，第一原理計算より遥かに高速に原子応力計算を実施できる．本研究によって，ナノメカニクス現象において広範囲に広がる原子応力場を解析することが現実的なものとなった．

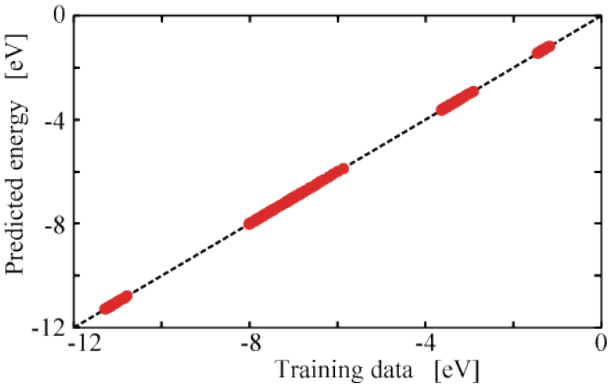


図 1. 全エネルギーにおける教師データと機械学習ポテンシャルによる結果の比較

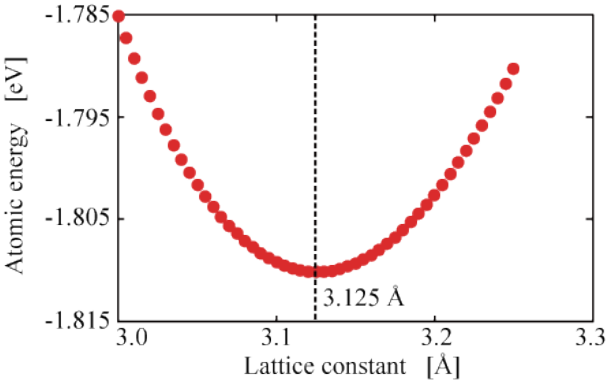


図 2. 機械学習ポテンシャルにより得られた格子サイズと 1 原子あたりの全エネルギーの関係

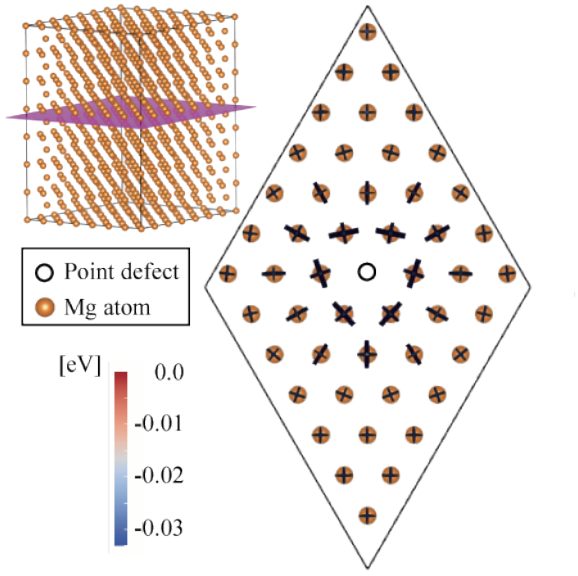


図 3. 点欠陥を含む Mg 結晶（原子数：685 個）中における点欠陥近傍の主応力状態

REFERENCES

（1）J. Behler and M. Parrinello, Physical Review Letters, 98, 146401 (2007).
（2）N. Artrith, T. Morawietz, and J. Behler, Physical Review B, 83, 153101 (2011).
（3）E. Wachowicx and A. Kiejna, Journal of Physics: Condensed Matter, 13, 10767 (2001).

脳移行性を有する機能性PETプローブの開発研究

古 山 浩 子*

Development of Functional Probes for PET with Brain Penetration

Hiroko KOYAMA*

As the blood-brain barrier (BBB) plays an important role to regulate the brain permeability, its control is the challenging subject to develop both disease biomarker and drug in central nervous system. Positron emission tomography (PET) is non-invasive molecular imaging technology, which allows quantitative measurements for dynamic behavior of molecules in living organs. Here, we studied the syntheses of novel PET probes of isoproterenol, ginkgolide, and O^6-methylguanine focused on Alzheimer's disease and glioma. Probe structures are considered to be further designed through a pro-drug strategy such as glycosylation and amino(*N*)-protection by adding a glucose linker or higher hydrophobicity with an aim at enhancing BBB penetration. Consequently, ^{11}C-labeled PET probes of isoproterenol, a ginkgolide derivative, and O^6-(methylbenzyl)guanine were successfully synthesized using Pd(0)-mediated rapid *C*-[^{11}C]methylation as key reaction for ^{11}C-labeling. Based on the results obtained by PET studies using rat and monkey, these basic PET probes will be more cultivated with the direction of enhancing the BBB permeability.

1．緒言

近年，高齢化に伴い中枢神経関連疾患領域での創薬・診断新技術の開発が強く求められている。中枢系の治療・診断薬の開発には，血液と脳との間に存在する血液脳関門（blood-brain barrier，BBB）による薬物移行の制限を克服する必要がある。一方，陽電子断層撮像法（PET）は短寿命放射性核種（^{11}C および ^{18}F など）で標識化された化合物の生体での標的組織への到達を高精度かつ定量的に非侵襲的に可視化できる創薬において有力な分子イメージング技術である。本研究では，本新技術に基づき最適治療薬および診断薬の開発に直結する高い脳内移行性を有する疾患対応型 PET プローブの開発を目的とする。具体的には，治療薬の開発が強く求められているアルツハイマー病（AD）を標的にその改善効果が注目されているイソプロテレノールおよびギンゴライド類の PET プローブを開発する。加えて，開頭脳手術前での悪性神経膠腫の非侵襲的分子イメージングによる新しい診断技術の開発に向けて，アルキル化抗がん剤の薬剤耐性を誘起する O^6-メチルグアニン-DNA-トランスフェラーゼ（MGMT）を標的とする PET イメージングバイオマーカーを開発する。

2．PET 分子プローブの合成と脳内移行性の評価および考察

2－1．^{11}C 標識(*R*, *S*)-イソプロテレノールの合成と脳内移行生の評価

AD の発症に直結するとされるタウ蛋白凝集の阻害を目的とする創薬開発において，*in vitro* スクリーニングから(*R*, *S*)-イソプロテレノールがタウ顆粒状オリゴマーの生成阻害作用により神経原線維変化の形成と神経細胞の脱落を抑制することが見出され，AD 治療候補薬としての可能性が示唆されている。PET によるマイクロドージング試験の実施に向けて ^{11}C 標識化アセトンを放射性炭素源として(*R*, *S*)-ノルアドレナリンの還元的アルキル化反応により，NaBH(OAc)$_3$ 還元剤，安息香酸触媒および非プロトン性極性溶媒の使用下，100℃で 10 分間の加熱により ^{11}C 標識(*R*, *S*)-イソプロテレノール([^{11}C]**2**)を合成した（図１）[1]。さらに陽イオン交換樹脂カラムによる分離精製および酒石酸添加による標識体の安定化により総放射能量 1.8 GBq，比放射能 111 GBq/μmol，化学的および放射化学的純度 71%および 99%の投与用製剤を得た。得られた

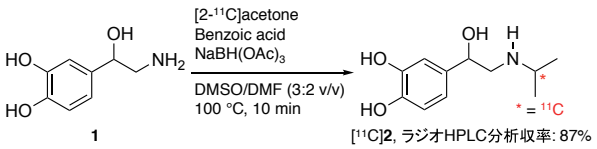


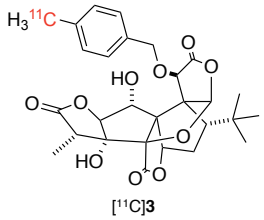
図１．還元的アルキル化反応による(*R*, *S*)-[^{11}C]イソプロテレノール([^{11}C]**2**)の合成

2019年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
岐阜大学工学部化学・生命工学科

^{11}C 標識体のラット尾静脈投与による PET 撮像と血中の放射化体の代謝物解析により，投与量の 0.1%が脳内に取り込まれていることが確認された。現在，投与量の最適化を目指したヒト臨床研究を準備中である。

2－2．^{11}C 標識ベンジル化ギンゴライド B の脳内移行性

銀杏葉エキスのテルペン成分であるギンゴライドは，神経変性疾患の進行を抑える血小板活性化因子受容体のアンタゴニストである。脂溶性および薬効を高めたベンジル化ギンゴライド B に対応するトリブチルスズ化合物前駆体を用いて独自の高速 *C*-[^{11}C]メチル化反応により ^{11}C 標識化 10-*O*-*p*-[^{11}C]メチルベンジルギンゴライド B（[^{11}C]**3**）を合成した[2]。脳内動態研究により，[^{11}C]**3** はサル脳にわずかに移行したが，ラット脳への移行性は全く観測されなかった。その要因として BBB に発現する P 糖タンパク（P-gp）による排泄が想定された。実際，*in vitro* 系膜透過性実験およびラットへの P-gp 阻害剤であるシクロスポリンの前投与により，[^{11}C]**3** の顕著な脳内移行性が観察され，**3** は P-gp の基質であることが判明するとともに，さらなる研究の方向性が示唆された。



[^{11}C]**3**

2－3．脳腫瘍バイオイメージングプローブ

脳腫瘍に対するアルキル化抗がん剤治療の感受性（効果）を評価するためのバイオマーカーとして，MGMT 不活化剤である *O*^{6}-メチルグアニンを ^{11}C 標識化するために，独自の高速 *C*-[^{11}C]メチル化反応をトリフルオロアセチルおよび *tert*-ブトキシカルボニル基による混合保護スズ標識前駆体 **4** に適用し，この高速反応と強塩基条件での脱保護反応とを組み合わせて目的とする *O*^{6}-メチルグアニン基本骨格を有する ^{11}C 標識体[^{11}C]**5** を高品質に合成することに成功した(図 2，総放射能量 1.34 GBq，比放射能 99 GBq/μmol，化学的および放射化学的純度はどちらも>99%，崩壊補正収率 19%）[3]。予備的な小動物 PET イメージング実験により，基本構造［^{11}C]**5** は，脳への取り込みが低かったが，脂溶性を加えた構造修飾により BBB 透過性が増大することが分かった（未発表)。

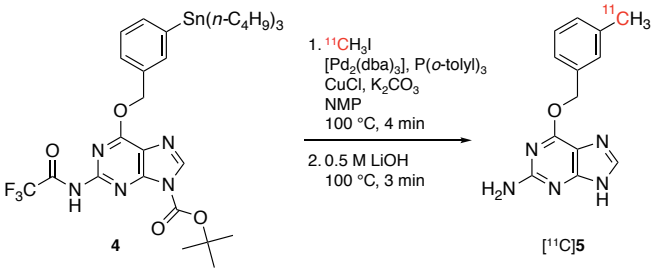


図 2．混合保護スズ前駆体**4**を用いた高速C-[^{11}C]メチル化反応による *O*^{6}-[(3-[^{11}C]メチル)ベンジル]グアニン（([^{11}C]**5**）の合成

3．まとめと今後の展開

本研究により複雑かつ不安定官能基構造をもついくつかの疾患治療に関連した天然物由来化合物を短寿命 ^{11}C 放射核種で標識化することができた。今後，BBB 透過性に適合した脂溶性の付加（MW: <500，logP: 2-3）や BBB に発現する薬物輸送体(GLUT1 など)を利用した脳移行のための分子科学的方法論を取り入れながら，さらなる発展的研究を続行したい。また，本脳移行性 PET プローブの開発研究のより，現在，想定が困難な脳移行性薬物の適合構造の決定のための糸口を探求して行きたい。最後に，実用性の観点から，^{11}C に加えて比較的長い半減期をもつ ^{18}F 放射性核種(半減期はそれぞれ ^{11}C = 20.39 分と ^{18}F = 109.8 分)の導入も行いたい。

4．謝辞

本研究は国立長寿医療研究センター伊藤健吾博士，加藤隆司博士，鈴木正昭教授，木村泰之博士，小縣綾博士，池沼宏氏，川角保広氏，阿部潤一郎氏，名古屋大学大学院医学系研究科若林俊彦教授，夏目敦至准教授，平野雅規博士ならびに理化学研究所生命機能科学研究センター土居久志博士との共同研究であり，ここに深く感謝いたします。

また，本研究の遂行にあたりご支援いただきました公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝します。

REFERENCES

(1) 国立長寿医療研究センター，^{11}C 標識カテコール誘導体，それを用いたリン酸化タウ凝集阻害剤の PET プローブ，及びそれらの製造方法，特願 2016-134184, 2016-07-06.

(2) H. Doi, K. Sato, H. Shindou, K. Sumi, H. Koyama, T. Hosoya, Y. Watanabe, T. Shimizu, H. Tsukada, K. Nakanishi, M. Suzuki, *Bioorg. Med. Chem.* **24**, 5148-5157 (2016).

(3) H. Koyama, H. Ikenuma, H. Toda, G. Kondo, M. Hirano, M. Kato, J. Abe, T. Yamada, T. Wakabayashi, K. Ito, A. Natsume, M. Suzuki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **27**, 1892-1896 (2017)；国立長寿医療研究センター，^{11}C 標識 *O*^{6}-ベンジルグアニン，*O*^{6}-Methyl Guanine Methyl-Transferase 活性を可視化可能な PET プローブ，及びそれらの製造方法，特願 2016-134187, 2016-07-06.

量子光学デバイスに向けた窒化物半導体における原子層レベルの界面制御

正　直　花奈子*

Monolayer-Scale Interface Controls of Nitride Semiconductors Toward Quantum Optics Devices

Kanako SHOJIKI*

Nitride semiconductor AlGaN has an exciton binding energy larger than that of room temperature. Therefore, AlGaN has attracted large attention not only for conventional optical and electric devices, but also for quantum optics devices. Control of (Al)GaN/AlN interface is one of the most important challenges to achieve toward quantum optics device applications. In this study, by using a combination method of sputtering, thermal annealing, and metal organic vapor phase epitaxy, AlN films with a low dislocation density and atomically flat surface have been demonstrated. Additionally, emissions from multiple quantum wells with low emission wavelength fluctuation were proven by room temperature cathodoluminescence.

1．はじめに

窒化物半導体の AlGaN は、その組成を変化させることでバンドギャップエネルギーを約 3.4 eV から 6.0 eV まで変化させることのできる直接遷移型の半導体であり、近年、深紫外発光素子応用への期待が高まっている。また、その高い絶縁破壊電界と比較的高い移動度という特徴を活かして高電子移動度トランジスタ（HEMT）を中心とする電子デバイス応用も進んでいる。更に、AlGaN の励起子束縛エネルギー室温より大きく、これは量子光学デバイス応用に向けて非常に有利な特徴である。量子光学応用を考える際、必要となるのが原子層レベルの界面制御の手法である。具体的には、界面揺らぎを一掃した量子井戸構造からの狭線幅発光や、人為的な界面揺らぎによる量子ドット（QDs）的なふるまいを観察することが求められている。以上を踏まえて、本研究では深紫外光源用の材料として期待される窒化アルミニウムガリウム（AlGaN）の気相成長における原子層レベルの界面制御手法の確立を量子光学デバイス応用目的で行った。

結晶成長最表面ではステップフロー成長モードで成長するため、界面制御を考える上で、ステップ端の果たす役割は大きい。AlN テンプレート上(Al)GaN においても下地のステップ密度が膜厚や組成の揺らぎに大きく影響する。しかし、ステップ端密度を制御した AlN 及びステップフリーAlN の報告例は、サファイア基板上 AlN テンプレートと AlN 単結晶基板のいずれの場合においても無い。これに対し本研究では、ステップフロー成長を阻害し、スパイラル成長の起点となる螺旋転位密度の極めて低いサファイア基板上アニール処理スパッタ AlN 膜[1]上に有機金属気相成長（MOVPE）法を用いて(Al)GaN の成長することで、原子層レベルに平坦な表面とその上への発光層となる多重量子井戸（MQW）構造の作製を行った。

2．実験方法

本研究では、図 1 に示す手順で試料の作製を行った。まず、サファイア基板上にスパッタ法により AlN 膜を成膜し（図 1-1.）、その後、高温アニール処理を行った（図 1-2.）[1]。この際、Face-to-face 配置で基板を配置することにより、AlN の熱分解を抑制した。この際、アニール処理後の AlN 表面に酸化物の微小島が出現し、その後の MOVPE 成長に悪影響を及ぼす

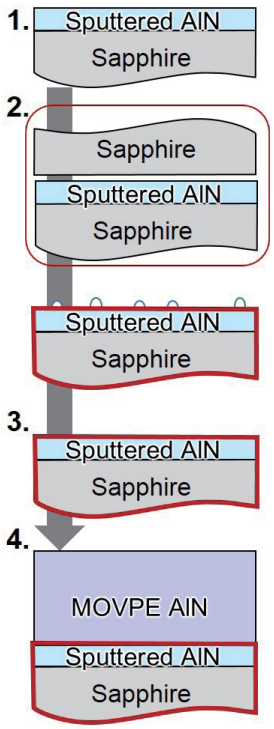


図 1．アニール処理スパッタ AlN 膜上の MOVPE 成長。

2019 年 3 月 8 日　受理
* 豊田理研スカラー
三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

ことが明らかになったため、MOVPE 成長前に表面クリーニングを行い、微小島を除去した（図 1-3.）。最後に、MOVPE 法を用いて AlN および AlGaN MQW 構造の成長を行った（図 1-4.）。スパッタ成膜は AlN ターゲットを用い 600ºC で行い、アニール処理は 1700 ºC で 3 時間行った。

3．結果と考察

刃状転位密度が 1×10^9 cm^{-2} 以下、螺旋転位密度が 1×10^7 cm^{-2} 以下のアニール処理スパッタ AlN 膜[1]に対して、表面クリーニングを行った。高温(1300ºC)で H_2+NH_3 クリーニングを行うことにより、微小島が除去できた。クリーニング後、光電子分光測定で O_{1s} のピーク強度が低下していることから、微小島は酸化物であることがわかった。表面クリーニングを行った後、AlN の MOVPE 成長を行った[2]。図 2(a-c)に MOVPE 成長時の NH_3 の流量および AlN の成長レートを変化させたときの表面 AFM 像の関係を示す。NH_3 の流量増加により成長レートが大きくなり、成長モードがステップバンチングからレイヤーバイレイヤー成長手前まで変化した。成長速度 1 μ/hr 程度で AlN を成長させたとき、図(d,e)に示すとおり単原子層高さ（約 0.25 nm）を有する原子的に平坦な表面を得た。また、この試料について 2 次イオン質量分析（SIMS）を用いて不純物濃度測定を行った結果、AlN 成長後、アニールスパッタ AlN と比較して O、C、Si すべての不純物濃度が大きく低下していることがわかった。また、透過電子顕微鏡像観察により、AlN 成長後の刃状転位密度は、下地 AlN の結晶性を引き継ぎ低転位密度であることが明らかとなった。以上より低転位密度かつ低不純物濃度で平坦な表面を持つ AlN 膜の作製が可能になった。この平坦なアニール処理スパッタ AlN 膜上 MOVPE 成長 AlN 上に AlGaN/AlGaN MQW 構造を積層し、その発光特性を室温のカソードルミネッセンス測定により評価した。図 3(a)に得られた CL ピーク発光マップを示す。比較として従来のサファイア直上 MOVPE 成長 AlN 上 MQW の結果を図 3(b)に示す。アニール処理スパッタ AlN 上では下地の AlN が平坦であり、かつ、ステップフロー成長を阻害する螺旋転位密度が少ないことから AlGaN の組成むらや QW の井戸幅むらに繋がる成長再表面の凹凸が最小限に抑えられた結果、図 3(a)に示すとおり発光波長むらが抑制できたと考えられる。

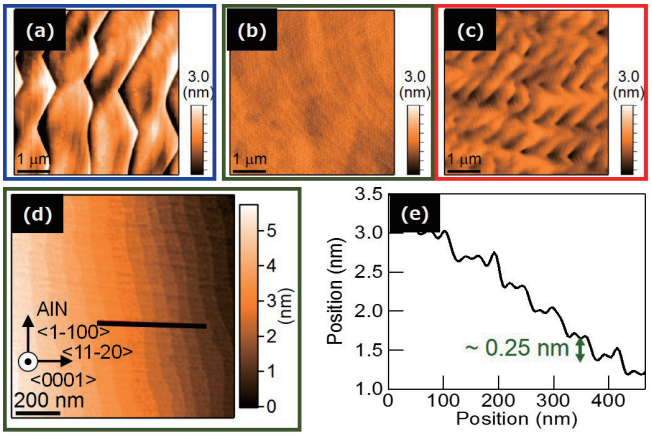


図２．NH_3 流量 (a) 0.1 slm、(a)2.0 slm、および (a)4.0 slm で MOVPE 成長した AlN 膜の $5\times5\,\mu m^2$ の AFM 像。
(c)2.0 slm で MOVPE 成長した AlN 膜の $1\times1\,\mu m^2$ の AFM 像およびその (e) 断面プロファイル（(d) の黒線に対応）。

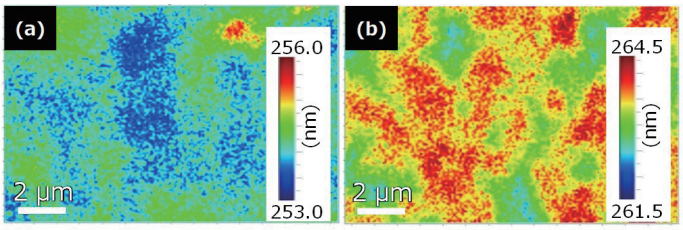


図３．(a) アニール処理スパッタ AlN 膜上 MQW 構造および
(b) サファイア直上 MOVPE 成長 AlN 膜上 MQW 構造の室温 CL 発光波長マップ。

4．まとめと将来展望

本研究では、螺旋転位密度の少ないアニール処理スパッタ AlN 膜上に MOVPE 成長する際、表面クリーニングを行った後に最適な MOVPE 成長条件で AlN 再成長をすることで、単原子層高さのステップを有する原子層レベルで平坦な AlN 膜が成膜できることを示した。また、これらの平坦性が MQW 構造の均一な発光に繋がることを示した。今後、ステップ端密度の制御と低温での光学特性評価を検討する。

謝辞

本研究は、三重大学大学院地域イノベーション学研究科　三宅秀人教授、林侑介助教、肖世玉助教、地域創生戦略企画室　上杉謙次郎研究員とオプトエレクトロニクス研究室　河合祥也氏、川端心氏との共同研究により行われたものであり、心より感謝いたします。最後に、本研究は、公益財団法人　豊田理科学研究所の豊田理研スカラー助成によって遂行されたものであり、深く感謝いたします。

REFERENCES

（1）H. Miyake *et al.*, J. Cryst. Growth **456**, 155 (2016).
（2）S. Tanaka *et al.*, J. Cryst. Growth **512**, 16 (2019).

二次元層状材料の有機色素増感と水素発生光触媒系への応用

梅　山　有　和*

Organic Dye Sensitization of Two-Dimensional Layered Materials and their Applications to Hydrogen Evolution Photocatalytic Systems

Tomokazu UMEYAMA*

A representative transition metal dichalcogenide, molybdenum disulfide (MoS_2), was exfoliated from bulk state to few-layers by sonication in organic solvent with lithium chloride assistance. Then, porphyrin-linked MoS_2 (ZnP-MoS_2) was prepared by a two-step functionalization; linkage of phenyl groups with boronic acid onto the MoS_2 sheets and Suzuki-Miyaura coupling reaction. The Soret band of ZnP-MoS_2 was broadened relative to a porphyrin reference compound (ZnP-ref), suggesting the interaction between ZnP and MoS_2 in the ground state. Upon excitation of ZnP-MoS_2 at the Soret band, the fluorescence intensity from ZnP moieties on MoS_2 was decreased significantly in comparison with that of ZnP-ref. This result implies the occurrence of quenching of the porphyrin singlet excited-state by the interaction with MoS_2.

１．緒言

近年、二次元層状物質が材料科学の分野で最も注目を集める分野の一つとなっている。その分野の興隆は、炭素からなるグラフェンの特異な構造と物性の発見に端を発するが、現在では、遷移金属層の両面を硫黄で挟んだ層構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド（TMD）や、ひだ状層構造を有するホスフォレンなど、他の無機元素からなる二次元層状材料に関する研究がより活発に行われるようになってきている。これらの材料は、グラフェンとは対照的に明確な直接遷移型のバンドギャップを有しており、半導体材料として様々な電子的・光学的素子応用が期待されている。とりわけ、TMDの代表例である二硫化モリブデン（MoS_2）は、剥離された状態で水素発生反応を起こすことが知られており、高価な白金の代替材料として、酸化チタンや硫化カドミウムなどの半導体粒子やグラフェン上に析出させた助触媒としての活用が、近年数多く報告されている[1]。また、二次元層状材料の種々の素子への応用を加速するためには、化学修飾による可溶化、電子構造のチューニングや光機能化が極めて有用である。しかしながら、それらの有機分子との複合化は現在までに報告例が限られている[2]。グラフェンなどのナノカーボン材料[3]と比較して未解明の部分が多くあり、その潜在能力を十分に引き出せていないと言える。本研究では、MoS_2 と有機色素化合物との共有結合連結を行い、得られた光機能化 MoS_2 の光物性を調べ、光エネルギー変換用途とりわけ水分解水素発生光触媒としての応用を目指した。

２．バルク MoS_2 の剥離

我々はこれまでに、バルク MoS_2 の有機溶媒中での乳鉢・乳棒を用いたすりつぶしと超音波処理および遠心分離を組み合わせた手法により、積層数が 1〜数層、平面サイズが数十 nm 程度に揃った 2H 構造の MoS_2 シートを選択的に作製することに成功している。しかしながら、上述の手法で得られる構造が制御された MoS_2 シートは、その収率が低く（1 g のバルク MoS_2 から数 mg 程度の MoS_2 シート）、水素発生光触媒への応用は困難である。そこで、図 1 に示す

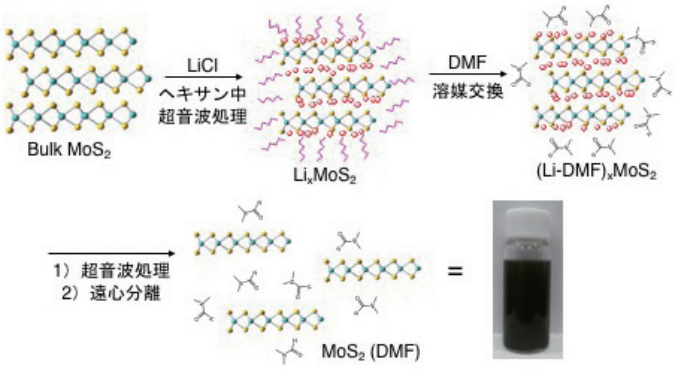


図　1．リチウムのインターカレーションによる MoS_2 の剥離

2019年3月5日　受理
* 豊田理研スカラー
京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

ように、WS_2 に対して有効であることが報告されているヨウ化リチウムのインターカレーションを用いた剥離法[4]を MoS_2 に対して初めて行った。本手法では、その収率が比較的高く（1 g のバルク MoS_2 から数十から百 mg 程度の MoS_2 シート）、超音波処理や遠心分離の条件を調整することで、2H 構造の MoS_2 シートの層数および横サイズを制御できることがわかった。以下、吸収スペクトル（図２）から見積もられるサイズが[5]、厚さ 5.4 nm、横寸法 145 nm の MoS_2 シートサンプルを用いた。

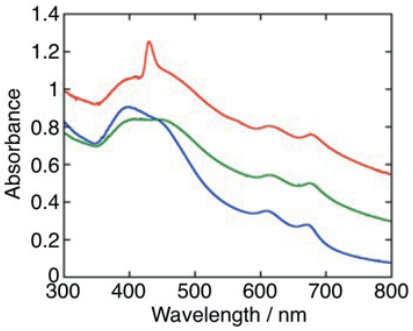


図 ２．ZnP-MoS_2（赤）、B-MoS_2（緑）、MoS_2（青）の DMF 中での吸収スペクトル

３．MoS_2 のポルフィリンによる共有結合修飾

ポルフィリンの MoS_2 シート表面への連結は、図３に示すような二段階修飾反応により行った。まず、チオフェノールによる MoS_2 シート表面の硫黄欠陥サイトへのモリブデン-硫黄結合形成により、パラ位にボロン酸を有するフェニル基を MoS_2 に連結した。次に、得られた B-MoS_2 と、メソ位にブロモ基を有する亜鉛ポルフィリンとの鈴木-宮浦カップリング反応により、ポルフィリン連結 MoS_2（ZnP-MoS_2）を得た。

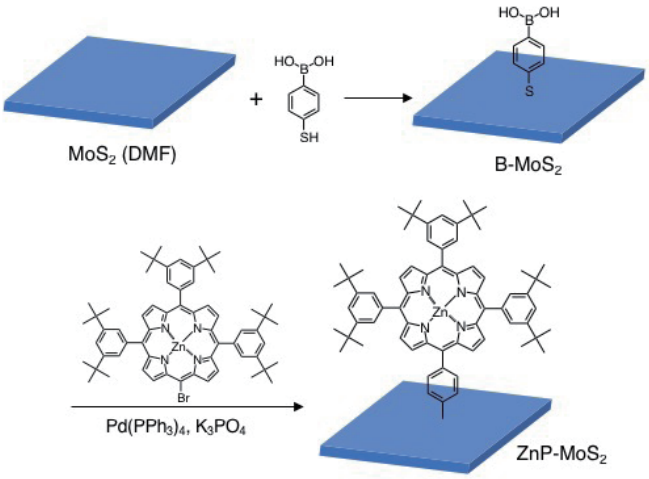


図 ３．ポルフィリン修飾 MoS_2 の合成

ZnP-MoS_2 の紫外可視吸収スペクトルを DMF 溶液中で測定したところ、スペクトル形状は B-MoS_2 とポルフィリン参照化合物（5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-porphyrinatozinc(II)、ZnP-ref）の重ね合わせに類似していた（図２）。また、ポルフィリンのソレー帯に由来する吸収が、ZnP-MoS_2 では ZnP-ref に比べてブロード化しており、MoS_2 とポルフィリンとの基底状態における相互作用の存在が示唆される。次に、ポルフィリン由来の吸収強度を揃えたソレー帯のピーク波長で励起した発光スペクトルを測定したところ、ZnP-MoS_2 の発光強度は ZnP-ref に比べて 8 割以上減少した（図４）。この結果は、励起状態においてポルフィリンと MoS_2 との間で電子移動、エネルギー移動あるいはエキシプレックス形成などの相互作用が起こり、ポルフィリンの励起一重項状態が短寿命化したためであると考えられる。

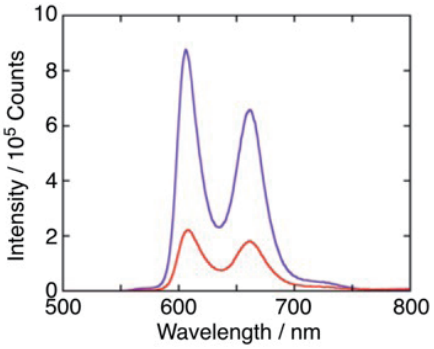


図 ４．ZnP-MoS_2（赤）、ZnP-ref（紫）の DMF 中での発光スペクトル（励起波長：ソレー帯の吸収極大）

４．まとめと今後の展望

本研究では、層数および横サイズが制御された MoS_2 シートを比較的高収率で得る手法を開発し、MoS_2 シート表面に有機色素であるポルフィリンを連結することに成功した。今後は、ポルフィリンの消光の原因を解明するため、過渡吸収スペクトルや、蛍光寿命の測定および結果の解析を行う。さらに、水分解水素発生光触媒能を評価するため、ZnP-MoS_2 を水中に添加し、トリエタノールアミン（TEOA）などの電子供与犠牲剤の存在下で光照射を行い、水素発生量を測定する。また、犠牲剤不在下で $BiVO_4$ などの酸素発生光触媒と組み合わせることにより、Z スキーム型の水分解反応系の構築を行う予定である。

REFERENCES

（1） Jayabal, S.; Saranya, G.; Wu, J.; Liu, Y.; Geng, D.; Meng, X. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 24540.

（2） Baek, J.; Umeyama, T.; Choi, W.; Tsutsui, Y.; Yamada, H.; Seki, S.; Imahori, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1561.

（3） Umeyama, T.; Imahori, H. *Nanoscale Horiz.* **2018**, *3*, 352.

（4） Ghorai, A.; Midya, A.; Maiti, R.; Ray, S. K. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14979.

（5） Backes, C.; Smith, R. J.; McEvoy, N.; Berner, N. C.; McCloskey, D.; Nerl, H. C.; O'Neill, A.; King, P. J.; Higgins, T.; Hanlon, D.; Scheuschner, N.; Maultzsch, J.; Houben, L.; Duesberg, G. S.; Donegan, J. F.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4576.

世界最高感度Rheo-NMR装置の開発

菅 瀬 謙 治*

Development of the World's Highest-Sensitivity Rheo-NMR

Kenji SUGASE*

Shear stress can induce structural deformation of proteins, which might result in aggregate formation. Rheo-NMR spectroscopy has the potential to monitor structural changes in proteins under shear stress at the atomic level; however, existing Rheo-NMR methodologies have insufficient sensitivity to analyze proteins. Recently, we developed a simple and versatile approach to Rheo-NMR, which maximizes sensitivity by combined use of a cryogenic probe. In this study, we further developed a new Rheo-NMR instrument, which is easy to use and can be attached to various NMR magnets with different sizes, especially the world's highest-sensitivity 950 MHz NMR.

1．研究背景

生体内では流体力学的な力（剪断力）によって駆動されるイベントが数多く存在する．例えば，血管内に存在するvWF タンパク質は，血管が損傷し出血した際の血流の変化を感じて構造変化し，血小板と接着して血栓を形成する．また，細胞内では原形質流動により剪断力が生じ，その力がタンパク質の不安定化ひいてはアミロイド線維化を引き起こすと考えられている．タンパク質のアミロイド線維化は神経変性疾患と関連するため，多くの研究者によって精力的に研究がなされている．

しかし，このようなイベントの詳細はほとんど何も理解されていない．なぜならば，剪断力がかけられた状態のタンパク質を原子レベルかつリアルタイムに解析できる装置が存在しなかったからである．このような状況のもと，私達は，最近，剪断力に応答して変化するタンパク質の構造を原子レベルで解析できる超高感度 Rheo-NMR 装置を製作した[1]．同装置では 5㎜φの NMR 管（内径 4.1㎜φ）に 3㎜φのガラス棒を挿入して固定し，NMR 管だけを回転することによって剪断力を発生させる（図１）．これまでにポリユビキチンがアミロイド線維化する際に構造変化する領域の特定や[1]，低分子とアミロイド線維との相互作用のリアルタイム解析に成功した[2]．

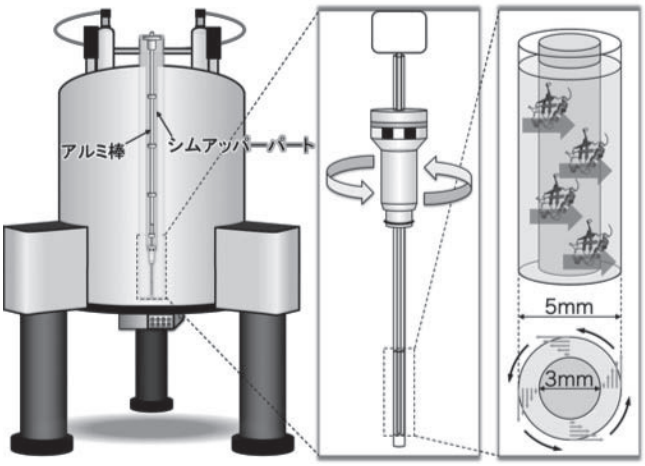


図 1．開発した Rheo-NMR 装置

Rheo-NMR は，実のところすでに市販されており，主にポリマー，ミセル，食品の解析などに用いられている．しかし，市販の装置では，タンパク質の解析に感度が十分ではなかった．今回，私達が製作した装置は，測定感度を約５倍に向上する超高感度極低温プローブと併用できるものである．しかも，NMR 装置本体側を全く改造する必要がない．実際に超高感度極低温プローブと併用することでタンパク質の解析に十分な感度を示し，既存の Rheo-NMR 装置の中で世界最高感度を達成した．同装置の反響は大きく，海外から装置を見学に来たり，同じ装置を製作したいとの問い合わせがあったりした．ヨーロッパでは Rheo-NMR コミュニティを発足させようという動きもある．このように Rheo-NMR 研究は広がりを見せ始めているが，その発端となる私達の装置には解決すべき問題がある．と言うのも，3㎜φガラス棒と 5㎜φNMR 管の中心を合わせるのが難しく，その調節に長時間の試行錯誤を要する．また，市販の NMR 磁石は様々な大きさがあるにもかかわらず，現状では当研究室の NMR 装置だけにしか適合しない．そこで，本研究では，ユーザーが 3㎜φガラス棒と 5㎜φNMR

2019年2月26日 受理
* 豊田理研スカラー
京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

管の中心を合わせる必要がなく，かつ多様な NMR 装置に適合する汎用的な超高感度 Rheo-NMR 装置を開発した．この開発において，当研究室の 600 MHz NMR 装置と 700 MHz NMR 装置だけでなく，現在，世界最高感度である大阪大学蛋白質研究所の 950MHz NMR に適合するものを製作し，到達しうる最高感度の Rheo-NMR 装置を製作した．

２．装置開発

NMR 磁石は複数のメーカーが生産しているが，本研究では当研究室ならびに大阪大学蛋白質研究所で使用している Bruker 社の NMR 磁石に適合する Rheo-NMR 装置を開発することとした．Bruker 社の NMR 装置は生体系の NMR で最もシェアが高いため，開発する Rheo-NMR 装置を生体系分野で普及させるには最適な選択と言える．Bruker 社の磁石では，磁石上部からサンプルコイル直上までシムアッパーパートと呼ばれる円筒状の部品が挿入されている（図１）．シムアッパーパートは，NMR 管を磁石上部の導入口からサンプルコイルまで下ろすガイドの役割を果たす．この部品の上部と下部は全ての Bruker 社の磁石で共通しているが，その全長は磁石の大きさによって異なる．ゆえに，製作する Rheo-NMR 装置では，シムアッパーパートの上部と下部のそれぞれに適合する部品を個別に製作し，かつ，それらの２つの部品を連結する部品を各シムアッパーパートの長さに合わせて開発することで Bruker 社の全ての磁石に対応させる．ここでは知財の関係上，それぞれの部品の詳細については割愛するが，これまでに比較的新しい磁石のほぼ全て（５種類）に対応する Rheo-NMR 装置を製作した．この中には目的とした大阪大学蛋白質研究所の 950MHz NMR も含まれる．この新型 Rheo-NMR 装置を用いると，ユーザーがとくに何もしなくても 3mmφガラス棒と 5mmφNMR 管の中心が 0.01mm オーダーの精度で合う．また，Rheo-NMR 装置全体の長さを微調節できる機構を組み込んだ．この機構によって 3mm ガラス棒と 5mmφNMR 管の底面部分のギャップを最小化できる．このギャップが大きいとシグナルの線形が歪み良質な NMR スペクトルを取得できない．

３．Rheo-NMR 測定

製作した新型 Rheo-NMR 装置を用いてαシヌクレインのリアルタイム Rheo-NMR 測定を行った．αシヌクレインはパーキンソン病に関連するタンパク質である．また，リアルタイム Rheo-NMR 測定とは，タンパク質に剪断力をかけながら連続的に NMR 測定を行う手法である．今回は，タンパク質に含まれるほぼ全てのアミノ酸残基のアミド基を一度に観測できる二次元 ^{1}H-^{15}N HSQC を連続測定した（図２左）．各アミノ酸残基のシグナル強度の経時変化をプロットすると残基毎に異なるプロファイルが得られた（図２右）．全てのプロファイルで，実験開始後 10〜50 時間辺りであまりシグナル強度の変化がないラグフェーズが存在し，その後，急激にシグナル強度が減少する様子が観測された．この結果は，過去のαシヌクレインに関する報告と照らし合わせると，最初にオリゴマーを形成する時間があり，その後に急速にアミロイド線維が形成されたものと考えられる．興味深いことに，実験開始後 10 時間くらいまでに多くのシグナルの強度が一割ほど指数関数様に減少した．さらに，新しいシグナルも検出した（図２左 点線）．これらは未だ見出されていない状態変化に起因する可能性が高い．現在，このシグナル強度の経時変化データを解析するために，数理モデルを構築し解析を進めている．

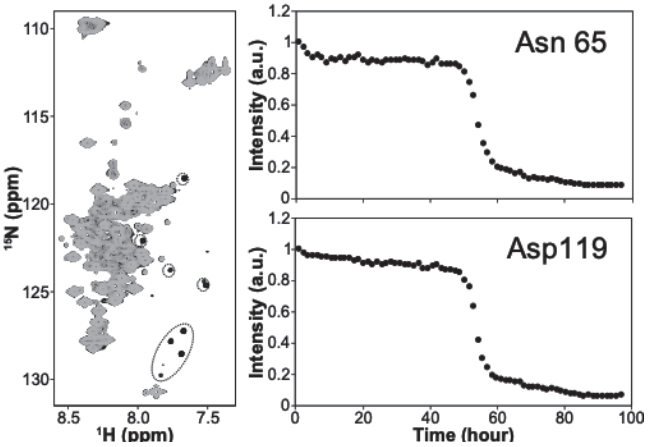


図 ２．αシヌクレインのリアルタイム Rheo-NMR 測定
（左）^{1}H-^{15}N HSQC スペクトル 灰色:測定 0 時間後，黒色:測定 85 時間後．点線で囲まれたシグナルは測定中に新しく現れたシグナルを表す．
（右）シグナル強度の経時変化

４．まとめ

本研究では，汎用性と各部品の加工精度の高い Rheo-NMR 装置を製作した．細かい調整があまり必要でないため，初心者でも容易に使用できる．同装置は，現在，世界最高感度を誇る大阪大学蛋白質研究所の 950MHz NMR に適合するため，まさに本研究で目的とした世界最高感度の Rheo-NMR 装置が完成したことになる．

REFERENCES

（1）Morimoto D, Walinda E, Iwakawa N, Nishizawa M, Kawata Y, Yamamoto A, Shirakawa M, Scheler U, Sugase K. High-sensitivity Rheo-NMR spectroscopy for protein studies. Anal. Chem. 2017;89(14):7286-7290.

（2）Iwakawa N, Morimoto D, Walinda E, Kawata Y, Shirakawa M, Sugase K. Real-time observation of the interaction between thioflavin T and an amyloid protein by using high-sensitivity Rheo-NMR. Int. J. Mol. Sci. 2017;18(11):2271.

環状有機硫黄化合物を機能性π共役化合物へ変換する分子リビルド法の開発

野　木　馨　介*

Development of "Molecular Rebuilding" for Conversion of Cyclic Organosulfur Compounds into Functional π-Conjugated Molecules

Keisuke NOGI*

As represented by cross-coupling, a number of methodologies for construction of carbon–carbon and carbon–heteroatom bonds have been established. However, many of such transformations are limited to the intermolecular coupling. We envisioned that the intramolecular coupling of organosulfur compounds via extrusion of sulfur fragments should be a new strategy for the synthesis of functional molecules. In the present study, intramolecular desulfitative coupling of diaryl sulfones into the corresponding biaryls has been developed with the aid of nickel-NHC (*N*-heterocyclic carbene) catalysts.

１．緒言

有機化学の勃興以降、数多くの炭素–炭素結合構築法が開発されてきた。特に 2010 年にノーベル化学賞を受賞したクロスカップリング反応をはじめ、分子間の炭素–炭素結合構築は確立された手法と言っても過言ではない。一方、既成の分子を自在に切断し望みの化合物に作り変える、いわば「分子リビルド」は未開拓の研究領域である。分子内の結合を選択的に切断し異なる分子へ再構築する手法の開発は、炭素資源の有効活用という観点からも非常に重要な研究課題だと言えよう。

そのような分子変換として我々は、亜硫酸（SO_2）ガスの脱離を伴うスルホン類の分子内カップリングに注目した。ジアルキルスルホンの脱亜硫酸を伴う分子内カップリングである Ramberg–Bäcklund 反応（*1*）は広く知られた分子変換であるが、ジアリールスルホンからビアリールを得る分子内カップリングはこれまで例がなかった。ジアリールスルホンを原料とする分子内カップリングを開発することができれば、環状ジアリールスルホン類へそれを適応することで、多環式のπ共役化合物を合成する新たなルートが構築できると考えた。

上記目的のもと、まずジアリールスルホンからビアリールを得る脱亜硫酸型分子内カップリングを開発することとした。検討の結果、強固な炭素–硫黄結合の切断に有効であることが知られるニッケル-*N*-ヘテロ環カルベン錯体を触媒として用いることで、目的の分子内カップリングが進行することを明らかにした（*2*）。

２．反応条件の最適化

非対称ジアリールスルホンである、2-ナフチル 2-キノリルスルホン（**1**）を出発原料とし、脱亜硫酸型分子内カップリングの反応条件の最適化を行った。20 mol%のビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルと、配位子として IMes（対応する塩酸塩とナトリウム *tert*-ブトキシドから系中で発生）を用い、トルエン溶媒中、150 ℃ の油浴で 15 時間加熱したところ、目的のビアリール **2** が 65%（NMR 収率）得られた（図 1 上）。さらなる条件検討を行い、カルベン配位子として **L1**、溶媒としてエチルベンゼン/トルエン混合溶媒が最適であることを明らかにした。また、系中で亜硫酸により酸化されたニッケル触媒を還元するべく 1 当量のマグネシウムを添加し反応を行ったところ、目的物の NMR 収率は 81%まで向上し、単離収率 71%で目的物 **2** が得られた（図 1 下）。

2019年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
京都大学大学院理学研究科化学専攻

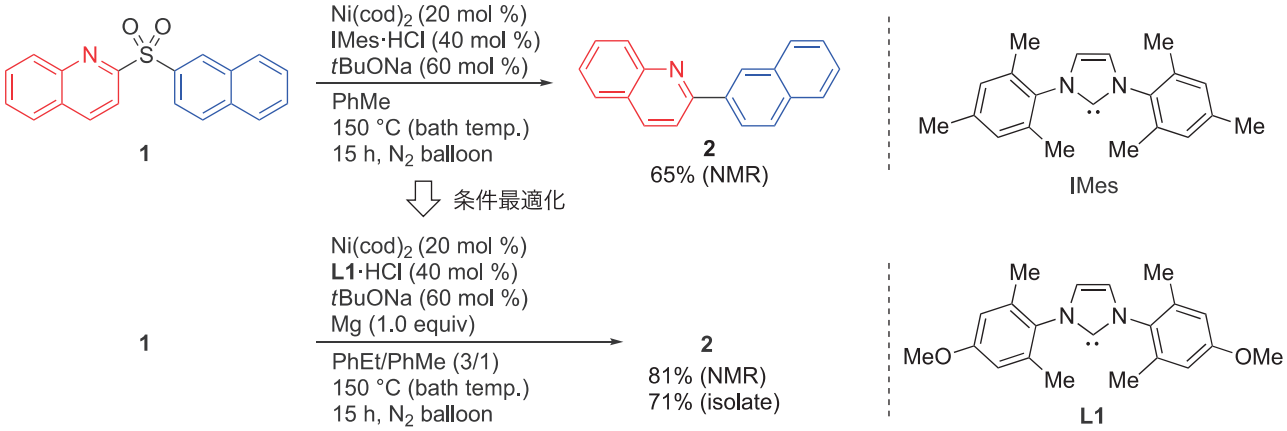


図 1.　ジアリールスルホン **1** を用いた脱亜硫酸型分子内カップリング反応の条件最適化

3．他のジアリールスルホンへの展開

上記の最適条件を用いて、様々な非対称ジアリールスルホンに対する脱亜硫酸型分子内カップリングを試みた（図 2）。シアノ基やエトキシカルボニル基などの官能基も損なうことなく、目的のビアリールが中程度の収率で得られた。また、2-ナフチル 1-イソキノリルスルホンからは目的物が 80%の収率で得られた。一方、2-キノリル基でなく 2-ピリジル基が置換したジアリールスルホンを用いた場合には、収率は 22%まで低下するものの目的物を得ることができた。

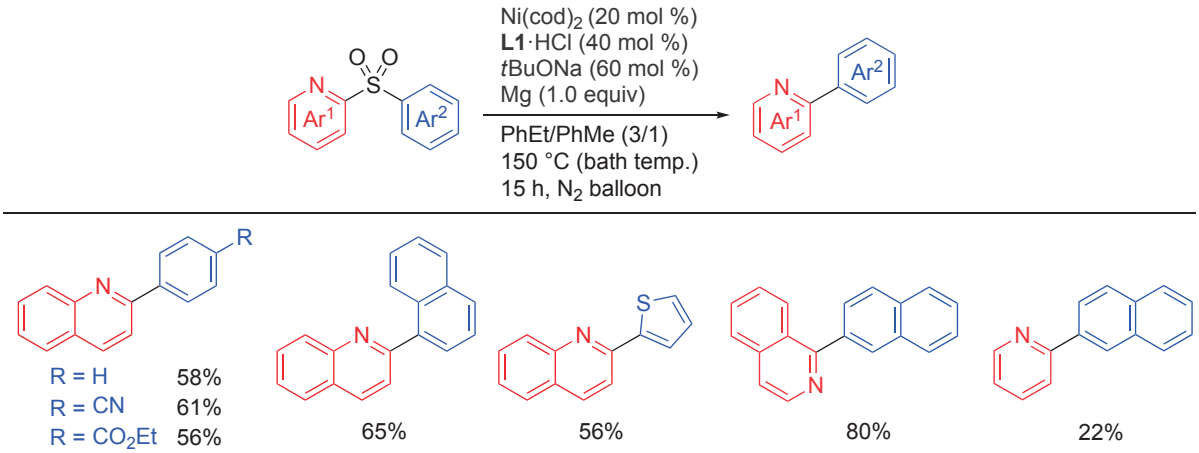


図 2.　非対称ジアリールスルホンに対する脱亜硫酸型分子内カップリング

また、化学量論量のニッケル錯体を必要とするものの、ジ（2-ナフチル）スルホン **3** に対する脱亜硫酸型分子内カップリングも進行し、目的の 2,2'-ビナフチルが 50%の収率で得られた（図 3）。

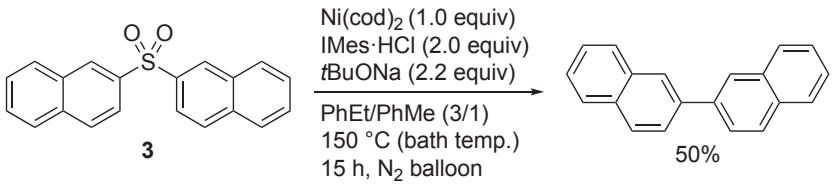


図 3.　ジ（2-ナフチル）スルホンに対する脱亜硫酸型分子内カップリング

4．結言

本研究では、ニッケル-*N*-ヘテロ環カルベン錯体を触媒として用いることで、亜硫酸ガスの脱離を伴うジアリールスルホン類の分子内カップリングを達成した（*2*）。今後は、開発した分子内カップリング法を環状ジアリールスルホン類へ適用することで、多環式のπ共役化合物を合成するルートの開拓を目指す。

REFERENCES

（1）Ramberg, L.; Bäcklund, B. *Arkiv. Kemi Mineral. Geol.* **1940**, *13A*, 1.
（2）Takahashi, F.; Nogi, K.; Yorimitsu, H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6601.

水素―重水素交換質量分析法（HDX-MS）を用いた蛋白質凝集体解析法の開発

関　山　直　孝*

Elucidation of Protein Aggregation Using Hydrogen-Deuterium Exchange Mass (HDX-MS)

Naotaka SEKIYAMA*

Cells are exposed to environmental stresses and thus possess the stress responses to maintain their homeostasis. One of those is a formation of stress granules. Stress granule is an aggregation of protein and mRNA that is formed when cells sense stress. Intrinsically disordered proteins (IDPs) mediate the assembly of stress granules. In this study, we aimed to examine the self-assembly mechanism of the IDPs using structural biology methods such as fluorescence polarization assay or HDX-MS (Hydrogen-Deuterium eXchange mass).

１．研究概要

細胞は常に外部からのストレスに晒されており、生体内の恒常性を保つために様々な防御機構を持つ。その一つにストレス顆粒がある。ストレス顆粒とは、「ストレス応答時に形成される蛋白質と RNA の凝集体」である。細胞が熱ショックや低酸素などのストレスを感知すると、エネルギー消費を抑えるため、多くの mRNA の翻訳が抑制される。翻訳が停止した mRNA には、ストレスから mRNA を保護するため特定の RNA 結合蛋白質が結合する。すると、これら RNA 結合蛋白質同士が相互作用し集積することで、蛋白質-RNA 高次凝集体が形成される。これがストレス顆粒である。細胞内で形成されるストレス顆粒の直径は数 μm に達し、内部にはハウスキーピング遺伝子などの mRNA が取り込まれ翻訳が一時的に停止しているが、細胞がストレスから回復すると速やかに消失し翻訳が再開される。このストレス顆粒の形成は、細胞のストレス適応機構として重要な役割を担っているにも関わらず、その形成過程に関する構造学的知見はほとんど得られていなかった。

近年、この凝集の駆動力として注目を集めているのが、天然変性蛋白質（IDP: Intrinsically Disordered Protein）の自己組織化である。IDP とは、2 次構造など特定の立体構造を持たないアミノ酸領域のことで、ストレス顆粒に局在する RNA 結合蛋白質に多く含まれている。2015 年頃、IDP を含む RNA 結合蛋白質が、ある温度や溶液条件において、油滴のような相を形成することが発見された（LLPS: Liquid-Liquid Phase Separation）。この LLPS は、ストレス顆粒だけでなく転写調節やクロマチン動態など様々な細胞機能に関与していることが示唆されており、世界的なホットトピックとなっている [1]。そこで本研究では、天然変性領域が形成する蛋白質凝集体である LLPS やアミロイド繊維などの構造体を構造生物学的に解明することを目指した。

２．実験

本研究では、天然変性領域を持つ RNA 結合蛋白質間に働く相互作用を、水素-重水素交換質量分析法（HDX-MS）や各種分光法を用いて明らかにすることを目的とした。HDX-MS とは、重水に溶解した蛋白質では、主鎖アミド水素が重水素と交換することを利用し、溶媒に露出しているアミノ酸残基を同定する手法である。HDX-MS は、アミロイド繊維への応用例が幾つか報告されていることから [2]、RNA 結合蛋白質が形成する LLPS やヒドロゲルにおいても有効である可能性は高い。

測定サンプルは、大腸菌発現系を用いて調製したリコンビナント蛋白質を用いた。リコンビナント蛋白質の性質を確認するため、蛍光偏光解消法による評価を行った。蛍光分光計は RF-5300（Shimadzu）に偏光板を装着し使用した。LC-MS では、LC カラムとして Accucore RP-MS（Thermo Fisher Scientific）を用い、移動相として 0.1%ギ酸水溶液と 0.1%ギ酸含有メタノールを使用した。MS は LCQ Fleet（Thermo Fisher Scientific）を使用した。

2019年3月8日 受理
* 豊田理研スカラー
京都大学大学院理学研究科生物科学専攻

３．結果

初めに、RNA 結合蛋白質である TIA-1（T-cell intracellular antigen-1）のリコンビナントタンパク質を得るために、大腸菌発現系を用いて His-SUMO タグ融合蛋白質として発現させ、アフィニティークロマトグラフィーなどにより精製を行った。次に、蛋白質を可視化するために蛍光ラベル標識を施した。この蛍光ラベル標識体蛋白質を pH 7.5 付近に緩衝能を持つ緩衝液中に入れると、油滴のような droplet である LLPS を形成した（図 1A）。この LLPS は、温度により可逆的に溶解-凝集する性質を示し、さらに ATP-Mg や 1,6-hexanediol によっても溶解することを見出した。

TIA-1 は N 末端部分に RNA 結合ドメイン、C 末端部分に IDP 領域を持つことが知られている[3]。この C 末端領域に存在する IDP 領域をリコンビナント蛋白質として調製したところ、アミロイド繊維のような凝集体を形成した。以上のように、TIA-1 は LLPS やアミロイド繊維様の凝集体を形成する性質を持つことがわかった。そこで、これらの凝集体について下記の実験を試みた。

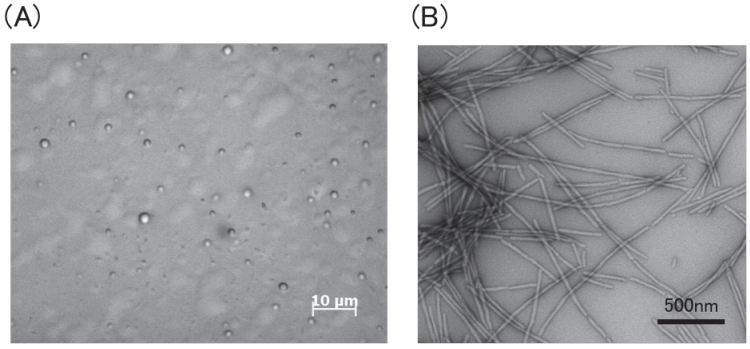


図 1　TIA-1 の凝集体（A）LLPS　（B）アミロイド様繊維

初めに、LLPS 状態における運動性を調べるために、トリプトファンの蛍光偏光解消測定を行った。蛋白質に含まれるトリプトファンの蛍光は、分子の運動性の違いによって蛍光偏光の解消度が異なることが知られている。そこで、溶解状態と凝集状態での TIA-1 の蛍光異方性の解消度を測定したところ、溶解状態よりも凝集状態において分子の運動性が遅いことがわかった（図 2A）。次にアミロイド繊維様の凝集体について HDX-MS の実験を試みた。リコンビナント蛋白質を酸性中で pepsin により消化することでペプチド断片を生成した。このサンプルを LC-MS/MS 測定したところ、TIA-1 由来のペプチドを同定することに成功した。次に、凝集体を重水中で形成させ、pepsin による消化、LC-MS 測定を行ったところ、HD 交換による m/z の増加を確認することができた（図 2B,C）。しかしながら、HD 交換が予想よりもはるかに速く、全てのペプチドにおいて D 交換体を効率良く検出することが困難であった。現在は、LC オンライン上での酵素処理や、低温での測定を検討している。

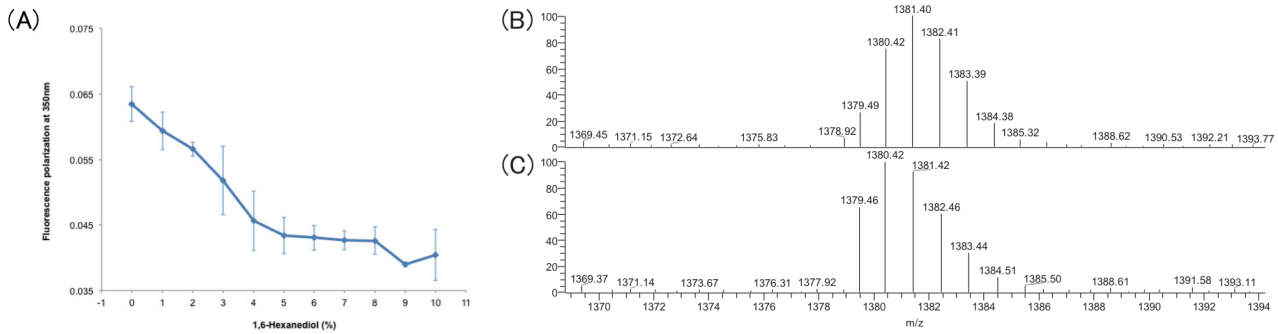


図 2　（A）蛍光偏光解消測定　（B,C）HDX-MS の結果。（B）は D 交換体、（C）は H 交換体のピークである。

４．結論

本研究では、RNA 結合蛋白質である TIA-1 の凝集体の構造学的な研究を行った。リコンビナント蛋白質の調製に成功し、可逆的な凝集体である LLPS やアミロイド繊維の形成に成功したが、HDX-MS 測定では HD 交換が非常に速いことがわかった。現在は、HD 交換の適切な制御と MS/MS 測定による全ペプチドの同定を行っている。

REFERENCES

（1）Boeynaems et al. Trends Cell Biol. 2018 Jun;28(6):420-435.
（2）Toyama and Weissman. Annu Rev Biochem. 2011;80:557-85.
（3）Gilks et al. Mol Biol Cell. 2004 Dec; 15(12): 5383-5398.

蛍光性核酸類縁体 thdG-tC FRETシステムを用いたヌクレオソーム研究

朴　　昭　映*

Investigation of Nucleosome Structure Using the Highly Emissive Nucleobase thdG-tC FRET Pair

Soyoung PARK*

A distance- and orientation factor-dependent FRET system is a useful and attractive tool for the investigation of the conformational dynamics of nucleosomes. This study report for the first time the application of the highly emissive nucleobase thdG-tC FRET pair to 601 nucleosomes. thdG-tC FRET pair was successfully incorporated to 145 bp 601 sequences and different FRET efficiencies were obtained for the designated donor and acceptor positions in the nucleosome.

1．はじめに

蛍光プローブはタンパク質や核酸など生体分子の検出やそのふるまいを調べるため非常に強力な手段であり、有用な蛍光プローブの開発を目指した研究が盛んに行われている。中でも、蛍光性核酸類縁体の開発は天然核酸塩基がもともと蛍光を持たないため、ケミカルバイオロジー領域の重要な挑戦課題となっている。我々は新規性酸類縁体の合成及び、それを用いたDNA構造変化の検出、DNA-タンパク質反応の検出法の確立などを目的として研究を行っている。代表的な例として、チエノ[3,4-d]ピリミジン骨格を有する蛍光核酸類縁体 thdG、2'-OMe-thG、thdTの合成方法を確立している。thdGを導入したCG繰り返し配列は、塩濃度変化に伴うDNAのB型-Z型コンホメーション遷移により蛍光を発するためナノ温度計として応用が期待される。また、thdG、thdTの三リン酸誘導体を合成し、プライマー伸長反応やポリメラーゼ連鎖反応（PCR）といった生化学的な手法によって蛍光性核酸を含むDNAの伸長、増幅ができることをも示している。最近当研究室では、蛍光性グアニン及びシトシン類縁体である thdG と tC を用いたWatson-Crick塩基対を形成可能なFRETシステムを世界初めて開発し、このシステムのエネルギー移動効率はDNA内での距離と配向の両方に依存していることを明らかにした。FRET（Fluorescence Resonance Energy Transfer）とは、励起状態の蛍光分子（ドナー）から近傍のアクセプター分子にエネルギーが無放射遷移する現象を指すことで、生体分子間の相互作用や構造変化を定量的に測定するため、非常に有効なツールである。本研究では、蛍光性核酸thdG-tC FRETシステムを利用し、高等動物遺伝子の基本構造単位であるヌクレオソームの構造と動的変換機構を解明することを目標として研究を行った。

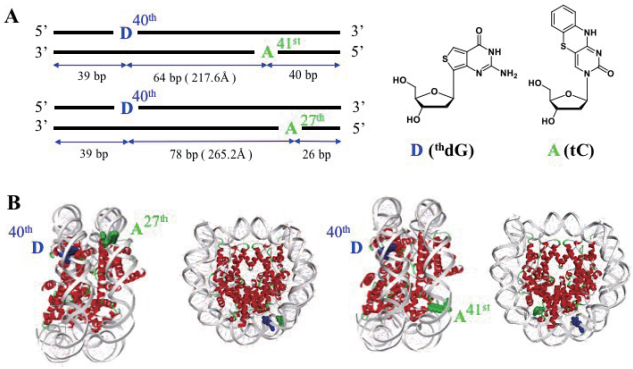


図 1. thdG と tC を導入した 147 bp の 601 配列とヌクレオソームの構築

2019年3月1日 受理
* 豊田理研スカラー
京都大学大学院理学研究科化学専攻

2．thdG と tC を含む DNA 鎖をからなるヌクレオソーム

当研究室で確立した合成法を基盤として thdG モノマーの合成し、tC は市販品を購入して使用した。先行研究で試みたドナー・アクセプターの距離・配向とエネルギー移動効率に基づいてヌクレオソーム上の FRET 効率を計算し、図 1 で示したようにプライマー内の thdG と tC の位置を決めた。本研究では、40 番目の位置にドナーとして thdG を導入した DNA 鎖と 27 番目にアクセプターとして tC を導入した DNA 鎖、また、40 番目の位置に tC を導入した DNA 鎖、この 3 種類のプライマーを合成し、PCR 反応を行うことによりヌクレオソーム DNA を合成した。ヌクレオソーム DNA は、ヒストンオクタマーに強に親和性を持つことが知られている 147bp の 601 配列をテンプレートとして選択した（J. Widom et. al, *J. Mol. Biol*. 1988）。ヒストンタンパク質に関しては、大腸菌に発現させ、抽出、タンパク質液体クロマトグラフィークロマトグラフィーによる精製過程を行った。thdG と tC を導入した 601 配列 DNA とヒストンタンパク質を用いて salt dialysis 法でヌクレオソームを構成した。電気泳動を行なったところ、図 2 で示したようにヌクレオソームの形成が確認された。

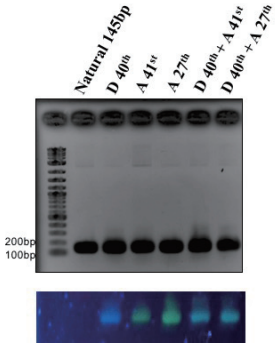


図 2．ヌクレオソームの確認

3．thdG と tC を含むヌクレオソームの FRET 効率の評価

thdG と tC を含んでいるヌクレオソームを用いて正常状態蛍光スペクトルの測定を行なった。得られた蛍光スペクトルからエネルギー移動効率を求めた。その結果、40 番目の位置に thdG、27 番目に tC を導入したヌクレオソームでは 0.25、40 番目の位置に tC を導入したヌクレオソームでは 0.10 のエネルギー移動効率が得られた。この結果は、配向因子を平均値 2/3 にした FRET 効率とは大きく異なり、再構成されたヌクレオソームの FRET 効率は距離と配向の両方に依存していることがわかった。

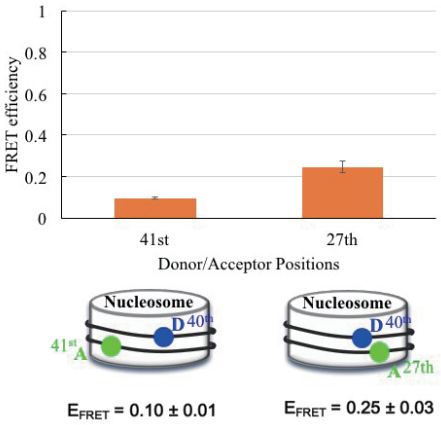


図3．ヌクレオソームの FRET 効率

4．まとめ

本研究では、蛍光性核酸 FRET システムをヌクレオソームに適用することに成功した。今回確立されたアプローチはアルキル化反応やメチル化反応のようにヌクレオソームでの修飾反応と構造変化を解明するツールとして応用が期待できる。

謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によって遂行されました。感謝申し上げます。

REFERENCES

（1）**Highly emissive deoxyguanosine analogue capable of direct visualization of B-Z transition**. Park, S.; Otomo, H.; Zheng, L.; Sugiyama, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1573–1575.

（2）**Amplification of Fluorescent DNA through Enzymatic Incorporation of a Highly Emissive Deoxyguanosine Analogue.** Otomo, H.; Park, S.; Yamamoto, S.; Sugiyama, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31341–31344.

（3）**Development of a Visible Nanothermometer with a Highly Emissive 2'-O-Methylated Guanosine Analogue.** Yamamoto, S.; Park, S.; Sugiyama, H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 104601–104605.

（4）**Development of a Vivid FRET System Based on a Highly Emissive dG-dC Analogue Pair.** Han, J. H.; Yamamoto, S.; Park, S.; Sugiyama, H. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7606–7613.

（5）**Novel Approach to the Investigation of Nucleosome Structure Using the Highly Emissive Nucleobase thdG-tC FRET Pair**. Han, J. H.; Park, S.; Hashiya, F.; Sugiyama, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17091–17095.

構造制御による高熱電性能ホイスラー合金薄膜の創製と IoT 技術への応用

山　田　晋　也*

Development of High-Performance Heusler-Type Thermoelectric Thin Films for IoT Applications

Shinya YAMADA*

We find that the substitution of Si for Al in Fe_2VAl epitaxial films contributes to the significant reduction in the thermal conductivity. Because of the low-temperature growth of the epitaxial films, the Si substitution induces the decrease in the degree of $L2_1$ ordering, giving rise to the formation of V-Si anti-site defects in the epilayers. For $Fe_2VAl_{0.57}Si_{0.43}$ epitaxial films, we can obtain a low thermal conductivity of ~3.9 W/(m·K), one-third less than Si-substituted Fe_2VAl bulk samples.

1.　はじめに

熱電発電は熱電材料に温度差を与えることによって電力を得る発電方法であり，*p* 型と *n* 型の熱電材料を直列に接続した電気回路から構成される．熱電変換素子は可動部分を必要としないので，騒音・振動がない，メンテナンスが不要で信頼性が高い，適切な材料選択により，様々な熱源・温度に対応して発電可能などといった特徴がある．

一般に，熱電材料の性能は，電気抵抗率(ρ)，ゼーベック係数(S)，熱伝導率(κ)，温度(T)からなる $ZT = S^2/(\rho\kappa)T$ で表される無次元性能指数(ZT)で評価され，ZT >1 が実用化の目安とされている．これまで，ZT = 1 を超える材料として，200 ºC 以下の低温領域では BiTe 系化合物などが挙げられるが，Bi や Te は資源量に乏しく，有毒であるため，資源的に制約の少ない元素を用いた熱電材料の開発が求められている．次世代の熱電材料の一つとして，フェルミ準位(E_F)付近に擬ギャップ構造を有しているホイスラー合金 Fe_2VAl[1]が注目されている．Fe_2VAl は bcc 構造を基本構造とし，理想的にはそれぞれの元素が規則配置した $L2_1$ 規則構造をとる．非化学量論組成や元素置換したバルク Fe_2VAl 系合金において高い出力因子(発電性能)が実証されている一方[2]，比較的高いκが ZT の向上を妨げる主な要因となっている．我々は，非化学量論組成蒸着法を利用した独自の MBE 技術を用いて，Fe_2VAl エピタキシャル薄膜の低温(350 ºC)作製に成功し，バルク多結晶に対して約 1/3 以下の低κ[~ 7.5 W/(m・K)]を実証してきた[3]．κの膜厚依存性から，κの低減は薄膜化(低次元化)によるものではなく，別のメカニズムによる可能性がある[3]．一方，我々の薄膜は低温で作製しており，そのρはバルク多結晶と比較して高い値を示したことから，規則度の低下がκの低減に影響しているのではないかと予想している．今回，Al の一部を Si で置換した Fe_2VAl 薄膜を作製し，結晶規則度と熱伝導率の関係を包括的に調査した．

2.　実験結果

$MgAl_2O_4$(100)基板上に 350 ℃で MBE 成長した $Fe_2VAl_{1-x}Si_x$(x = 0, 0.12, 0.22, 0.33, 0.43)薄膜の RHEED 像から，良好なエピタキシャル成長を確認した[4]．XRD による構造評価(図 1)から，全ての試料で(111)の回折ピークが観測されることから，作製した $Fe_2VAl_{1-x}Si_x$ 薄膜には $L2_1$ 構造が含まれていることが判る．Si 置換によって $Fe_2VAl_{1-x}Si_x$ の(111)ピーク強度が減少していることから，$L2_1$ 規則度が低下していることが示唆される．電気伝導特性を評価した

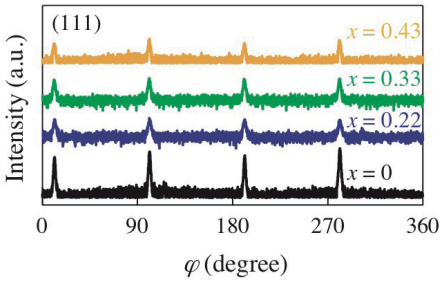


Fig. 1 : ϕ-scan measurements of (111) plane for the $Fe_2VAl_{1-x}Si_x$ film.

2019年3月7日 受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻電子光科学領域

結果，バルク多結晶[5]と同様の振る舞いを示したが，ρがバルク多結晶[5]と比較して全体的に高い値を示したことからも，Si 置換によって $L2_1$ 規則度が低下していることが示唆される．次に，$Fe_2VAl_{0.57}Si_{0.43}$ 薄膜の熱電特性を評価した．S の値は薄膜の両端に温度差を与えることで生じる熱起電力から算出した．その結果，$Fe_2VAl_{0.57}Si_{0.43}$ 薄膜の 300 K における S の値は-64 ~ -87 μV/K とバルク $Fe_2VAl_{0.6}Si_{0.4}$(~ -50 μV/K)[5]に近い値を示した．$Fe_2VAl_{0.57}Si_{0.43}$ 薄膜のκは，膜厚を変えた試料を用意し，2ω 法を用いて測定した熱抵抗を界面熱抵抗と薄膜熱抵抗に分離し，膜厚に対する薄膜熱抵抗の傾きから熱伝導率を算出した(図 2)．その結果，κは~3.9 W/(m･K)と算出され，Fe_2VAl 薄膜[3]と比較して 1/2 程度，重元素置換を行ったバルク多結晶[6]と比較して 2/3 程度の値であり，Fe_2VAl 系合金では最小クラスの値であった．構造評価・電気伝導特性の結果から，Si 置換よる結晶規則度の低下が示唆されたので, XRD 測定結果を用いて作製した $Fe_2VAl_{1-x}Si_x$ 薄膜の結晶規則度を算出した．その結果，Si 置換によって $L2_1$ 規則度が 3 割程度低下していることが明らかとなった．先行研究のバルク多結晶 $Fe_2VAl_{1-x}Si_x$ の研究では, Al と Si の原子量の差は小さいことから mass-disorder による影響は考えにくく，熱伝導率が低減したのは Si 置換によって形成された空孔等による点欠陥散乱が関係していると議論されている[5]. 一方，我々が作製した $L2_1$ 規則度の低い $Fe_2VAl_{1-x}Si_x$ 薄膜は，格子熱伝導率がバルク多結晶よりも更に減少している結果が得られた．以上の結果から，我々の作製した Fe_2VAl 系薄膜における熱伝導率の低下には，フォノンの点欠陥散乱に加えて，フォノンの非調和散乱による格子熱伝導率の減少も影響しているのではないかと考察している．今後，$L2_1$ 規則度の異なる Fe_2VAl 系薄膜を作製し，$L2_1$ 規則度と熱伝導率の関係をより詳細に明らかにしていく予定である．

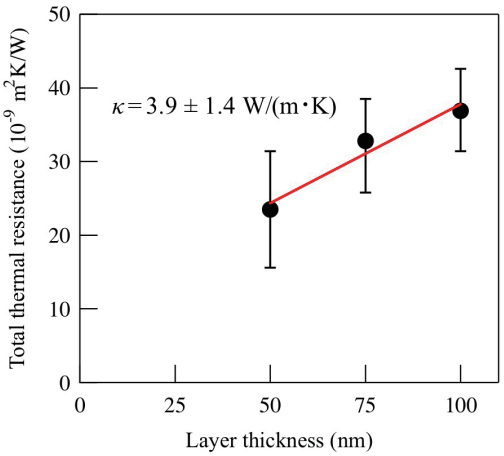


Fig. 2：Total thermal resistance as a function of film thickness for the $Fe_2VAl_{0.57}Si_{0.43}$ epitaxial films.

3. まとめ

Si 置換した Fe_2VAl 薄膜において結晶規則度とκの関係を探索した．Si 置換により $L2_1$ 規則度が減少し，κが~3.9 W/(m･K)まで低減した．我々の Fe_2VAl 系薄膜におけるκの低減には，フォノンの非調和散乱による格子熱伝導率の減少も影響していると推測した．

REFERENCES

[1] H. Okamura *et al*., Phys. Rev. Lett. **84**, 3674 (2000).
[2] M. Mikami *et al.,* J. Electron. Mater. **38**, 1121 (2009).
[3] S. Yamada *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 115802 (2017).
[4] K. Kudo *et al*., Phys. Rev. B **99**, 054201 (2019).
[5] C. S. Lue *et al*., Phys. Rev. B **75**, 064204 (2007).
[6] S. Masuda *et al.*, J. Appl. Phys. **124**, 035106 (2018).

謝辞

本研究を遂行するにあたり，多大なるご指導・ご協力を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科・浜屋宏平教授，中村芳明教授，石部貴史助教，名古屋工業大学大学院工学研究科・西野洋一教授，宮崎秀俊准教授，大阪大学大学院基礎工学研究科・浜屋研究室の工藤康平氏・嶋貫雄太氏，中村研究室の近田尋一朗氏に感謝申し上げます．また，支援を頂いた公益財団法人 豊田理化学研究所に感謝申し上げます．

室温超伝導実現に向けた 16族元素水素化合物の圧力誘起超伝導の探索

榮　永　茉　利*

Search for Pressure-induced Superconductivity of Hydride in Chalcogens towards Room-Temperature Superconductor

Mari EINAGA*

At the end of 2014, the cooperation between theoretical and experimental investigation broke the record for superconducting critical temperature T_c by more than 30 K and reached to 203 K in hydrogen sulfide under high pressure above 100 GPa after an absence of 20 years. After discovery of this material, a lot of candidates for high-T_c superconductor have been proposed by many groups but only a few experimental results were reported so far. In this study, to search for the T_c in hydride of selenium which is a heavier chalcogen than sulfur, I had tried the synthesis selenium hydride using laser-heating method from the mixture of elemental selenium and hydrogen/hydrogen source, and then performed Raman spectroscopy and electrical resistance measurement. The synthesis of selenium hydride, H_2Se and H_3Se, had been succeeded in lower pressures 20 GPa, however, the measurement of electrical resistance is still in progress.

１．背景

水素は400万気圧 (約400 GPa) を超える超高圧下で金属化し、室温超伝導体となることが理論的に予測されているが、その超高圧力のため、未だ実現されていない。近年、単体水素は多くの相転移が発見され、固体金属水素の実現に迫る道程として活発に研究されている。単体金属水素の探索の一方で、水素を多く含む物質 (水素化合物) であれば、より低圧力で高い T_c を持つ超伝導体の発現が理論的に予測された[1]。実際、2015 年に Eremets のグループは、硫化水素 (H_2S) において 150 GPa の高圧下で 203 K (-70℃) もの高温の超伝導転移温度 (T_c) を報告し、水素化合物の圧力誘起高温超伝導の期待が現実のものとなった[2]。この超伝導体は、出発物質である H_2S が圧力誘起の分子解離を起こして生じるものであり、大変シンプルな体心立方構造をもつ H_3S であることがわかり、超高圧環境が新奇物質の合成に有効な手段であることが示唆された[3]。これを受けて、H_2S へのドーピングや他の水素化合物の合成による、より高い T_c を目指した研究が加速している。圧力誘起超伝導の探索においては理論研究が先行しており、LiH_6、CaH_6、YH_6 や UH_8 など液体窒素温度を優に超える T_c を持つ様々な水素化物が提案されている。実験的には硫化水素の T_c～200 K を超えるランタン水素化物の T_c が Eremets や Hemley らにより、それぞれ arXiv および PRL に報告されている[4, 5]。筆者の所属グループでも T_c～280 K が予測されるリンドープ H_2S などの合成を行っているが、電気抵抗のような実験手法により直接的に超伝導を観測した報告は未だ少ない。

本研究では、H_2S の硫黄を同族元素である第 16 族の元素 (酸素、テルル、セレン) へと置き換えることを着想した。しかしながら、セレン化水素 (H_2Se) およびテルル化水素 (H_2Te) はガスとして購入可能ではあるが、ともに硫化水素 (H_2S) に比べても極めて有毒で可燃・引火性があるため、取り扱いが難しい。そこで、単体の水素とセレンもしくはテルルを圧力セル中に封入し、高圧高温下で合成する方法を取る。酸素はこれまでの研究における水 (H_2O) の圧力に対する安定さから金属化・超伝導化が見込めないため、本研究対象から除いた。

２．研究方法

本研究では、高圧力発生にダイヤモンドアンビルセル(DAC) を用いた。DAC は金属板 (ガスケット) に開けた穴を試料室とし、ダイヤモンドアンビルで挟み込んで加圧する。ダイヤモンドが透明なため、顕微鏡による直接観察や X 線回折、ラマン分光測定などの光学測定も行うことができる。水素は常温常圧で気体のため、充填には冷凍機を用いて対象試

2019年3月11日 受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター

料とともに密閉して冷却・液化して封入した。まず、セレン水素化物の合成条件を決定するため、他グループの実験報告を参考に[6, 7]、粉末化したセレン (高純度化学社製、6N) と、セレンに対して十分な量の水素を試料室内に 10 GPa 以下で充填した。その後、セレンに赤外線レーザーを入射することで加熱して周囲の水素と反応させた。合成した試料は、既設のラマン分光測定と SPring-8 の高圧専用ビームライン BL10XU にて放射光 X 線回折実験により同定を行った。合成条件決定後は、高圧下電気抵抗測定のセッティングを行った。水素の圧縮率による試料室の変形に耐えられるように、電極はアンビル上に既設のイオンスパッタリング装置で描画され、白金箔を経由してセル外に取り出す。試料部はガスケット-電極間の絶縁には CaF_2 や $CaSO_4$ など、水素化合物との化学的な反応性の少ないものを用いる。

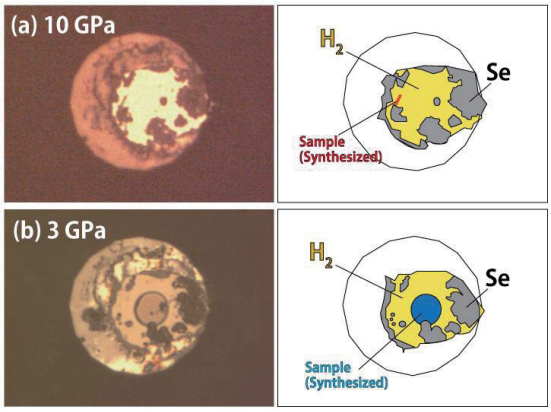


図 1．DAC 内の試料室付近の様子．それぞれ (a) 10 GPa と (b) 減圧後 3 GPa．右図は概略図で灰色、黄色部分はそれぞれセレンと水素で、赤、青色はレーザー加熱で合成された試料．

3．結果と考察

図 1 にレーザー加熱を行った後の試料室の内の顕微鏡写真と概略図を示す。水素充填後、10 GPa で試料室内左下付近のセレンにレーザーを照射したところ、赤線で示した針状結晶が成長する様子が見えたが、これは十数分で融解してしまった (図 1(a))。次に、水素が液体状態となる 3 GPa まで減圧し、試料室内のセレン全体にレーザー加熱を行ったところ、H_2 とは異なる液状の試料が合成された(図 1(b)青色)。合成試料に対して室温でラマン分光測定を行うと、単体水素の vibron (4200cm^{-1} 付近) 以外に、$(H_2Se)_2H_2$ (組成式では H_3Se) の vibron (4100cm^{-1} 付近)、H-Se 結合と考えられる振動モード (2300cm^{-1} 以下) が観測された (図 2)。Ref. 6, 7 の結果と比較すると、4100cm^{-1} 付近の振動は H_3Se の振動モードとよく一致する (図 2 赤●)。しかし、低波数側のピーク波数は H_2Se の Symmetrical と Asymmetrical の Stretching モード (ν_1 と ν_3) によく似ているが、圧力依存性やラマンピークの形状は H_3Se に一致した。室温で加圧していくと、20 GPa 以上でラマンピークがブロードとなり始め、試料の色が黒色 (不透明) となったことは、これまでの先行研究とも一致する。これは、室温で加圧した際に圧力誘起の分子解離が起こっているためだと思われる。さらに、X 線回折実験から結晶構造の同定を試みたが、X 線によって試料が分解してしまったために、X 線回折プロファイルを得られなかった。これまでの硫化水素の研究の経験から、水素化セレンにおいても高温超伝導相に到達するためには室温での分子解離を避け、低温での加圧が必要であると考えられる。合成条件決定後、電気抵抗測定用のセッティングを行ったが、充填・加圧の際に金属ガスケット-電極の間の絶縁体を通して試料室から水素が逃げてしまい、封じることができなかった。今後、水素封入のために絶縁層の最適条件を探し、単体水素ではなく水素を含有する物質、”水素源”によりセレンを水素化する方法を模索する。

4．まとめ

新たな高温超伝導体の探索のため、単体水素とセレンを用いて水素化セレンの高温高圧合成および合成試料の電気抵抗測定を試みた。H-Se 化合物の合成には成功したものの、電気抵抗測定のために必要な絶縁層を持つガスケットを用いて水素を封入、もしくは水素を供給する物質を使用する方法を検討中である。この方法が確立できれば、これまで理論的に予言されているたくさんの水素化合物に対して適応できることが期待される。

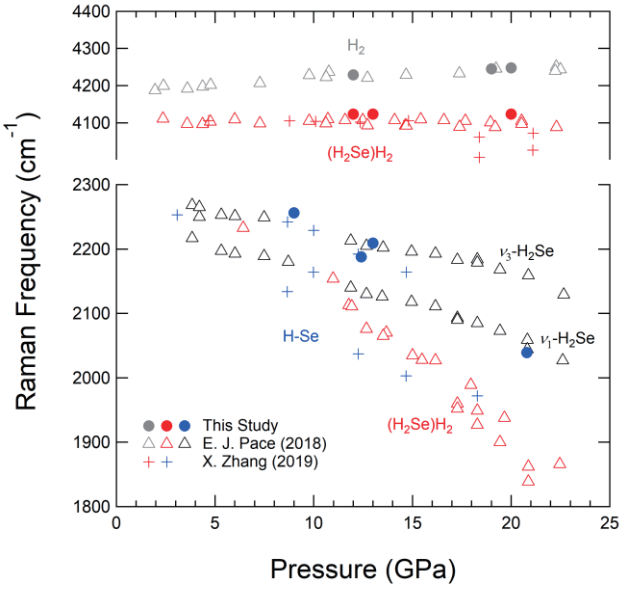


図 2．単体水素とセレンから高温高圧合成した試料のラマンピーク波数の圧力依存性．●が本研究結果、△と＋がそれぞれ Ref. 6,7 のデータ．

REFERENCES

（1）N. W. Ashcroft, PRL, **92** (2004) 187002.
（2）A. P. Drozdov *et al*., Nature, **525** (2015) 73.
（3）M. Einaga *et al*., Nature Physics, **12** (2016) 835.
（4）A. P. Drozdov *et al*., https://arxiv.org/abs/1812.01561
（5）M. Somayazulu *et al*., PRL, **122** (2019) 027001.
（6）E. J. Pace *et al*., J. Chem. Phys., **147** (2017) 184303.
（7）X. Zhang *et al*., Phys. Rev. B, **97**(2018) 064107.

「ワディントン地形」に基づいた革新型細胞調製手法の構築

金　　美　海*

Development of Bioprocessing Strategies Based on Waddington's Epigenetic Landscape

Mee-Hae KIM*

As a growing number of cell-based therapies advance through clinical trials toward approval for use in humans, the need for robust and well-characterized cell culturing strategies is becoming increasingly apparent. In this study, we present a pragmatic second step towards devising a methodology for controlling a directional regulation of stem cell differentiation. In addition, we discuss novel stem cell bioprocessing strategies based on the concept of the Waddington's epigenetic landscape to represent the process of cellular decision-making during development.

1．はじめに

近年，再生医療および創薬研究の推進，実用化に向けて，ES細胞や iPS 細胞などの多能性幹細胞を利用した基礎研究が進み，さらに細胞を用いて組織や臓器を作り出すことを目指す研究の発展に期待が高まっている [1, 2]．幹細胞の再生医療や創薬プロセスへの産業応用においては，大量かつ安定的な細胞増幅および分化を伴う組織化培養は重要な工程となる（図 1）．従来の分化誘導の多くは，液性因子の添加によるものであるが，培養面からの刺激による分化誘導は，新たな手法といて注目されている．

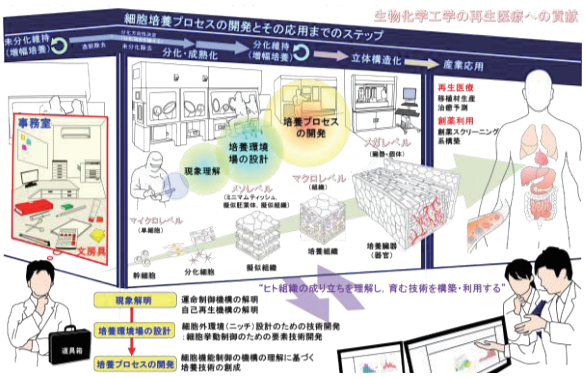


図 1．細胞・組織の生体外生産のための培養プロセスの開発

これまで本研究グループではヒト多能性幹細胞の挙動を制御することで内在性のシグナル伝達を引き起こし，未分化維持・分化方向性を制御することを目的として研究を進めてきた．具体的には，幹細胞の遊走と細胞接着機構の相互作用に着目し，未分化状態から逸脱する機構を明らかにし，得られた知見に基づく工学的観点からの幹細胞のニッチを模倣する細胞外環境の設計とそれによる細胞未分化維持・分化誘導培養に関する方法論を構築した [1-4]．本研究では，「細胞挙動を操作する細胞外環境場の設計」において，場の設計指針と細胞挙動の関係について示し，その制御を目的としたデンドリマー培養面の設計指針について紹介する．さらに，「多分化能を有するヒト幹細胞の分化制御を目指した培養面設計」を目指し，幹細胞の培養における組織再構築過程の現象を解析し，培養組織を対象とした細胞分化抑制の方法論構築を目指す．

2．実験方法

D-グルコース提示型デンドリマー培養面（世代数を 1，3，5 と変化させ，それぞれ G1，G3，G5 と略称）の作成は，骨格部として，OH 基の提示，グルタルアルデヒドによる鎖状構築，トリス(2-アミノメチル)アミンによる分枝構築の繰り返しにより，デンドロン（樹状構造）を形成する [3, 4]．さらに，リガンド部ではデンドロンの末端に D-グルコースを架橋することで，グルコース提示型デンドリマー面を作製した．細胞としてヒト人工多能性幹細胞（iPS 細胞）を用い，D-グルコース提示型デンドリマー培養面にて，播種密度を低密度（1×10^4 cells/cm^2）と高密度（5×10^4 cells/cm^2）に設定し，FBS 含有 DMEM にて培養を行った．さらに，免疫蛍光染色法によりカドヘリン局在の観察と RT-PCR 法による遺伝子発現解析により未分化能と分化能を評価した．

2019年2月28日 受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻

3．結果と考察

ヒト iPS 細胞の未分化を維持しつつ細胞数の増幅を目指した増幅培養において，コロニー中心部に「未分化状態からの逸脱」の現象が多くみられる [1, 2]．この逸脱現象は，コロニー内の細胞遊走，細胞－基質間接着，細胞－細胞間接着の 3 つのバランスの崩壊により発生することを明らかにしている．そこで，3 つの細胞挙動の相互作用に着目し，iPS 細胞の分化方向性の制御のためのデンドリマー培養面の設計への応用を示した．G1 面を iPS 細胞の細胞間接着タンパクである E-cadherin と N-cadherin の発現を免疫蛍光染色法により観察したところ，E-cadherin が減弱し，N-cadherin の発現がみられる cadherin switching 現象が確認され，内因性シグナル誘発に影響を与えていることが示唆された（図 2）．これらの iPS 細胞は，各分化段階に特徴的に発現するマーカー遺伝子の発現レベルをリアルタイム RT-PCR で解析することにより，分化誘導剤を培地に添加していない条件にもかかわらず，足場形成の違いから内胚葉系細胞への分化シグナルが誘発されることが確認された（図 3）．さらに，低密度と高密度培養条件を比べると，低密度の培養条件のほうでの発現量が高いことが確認された．以上，デンドリマー培養面により細胞挙動を制御することが可能になり，iPS 細胞の内胚葉系への分化方向性の制御するための培養基材として有効であることを示した．

本研究では，その方法論の一つとして，細胞の挙動を操作するための場の設計を「ワディントン地形」概念を活用して設計し，新たな視点での培養手法を提案した．図 4 に示すように，細胞の挙動を操作する細胞外環境場の設計は，細胞内・細胞間の相互作用の結果を表す「地形」の初期進行方向を操作することに対応する．山の最上部にいる幹細胞は，谷型構造の中でその未分化性を維持したまま安定するが，外界からの刺激を受けることで山を下る．つまり，足場により分化誘導の初発段階において重要な細胞接着や細胞骨格形成の内在性シグナルを操ることで特定の細胞へ選択的に分化方向性を整えることができると考えられる．さらに，分化の方向性が整った細胞について培養液中へ細胞増殖因子や分化誘導因子を積極的に添加することにより成熟した細胞を獲得することも可能になる．これらの初期運命決定過程での細胞挙動に依存した現象に関する新たな知見を得ることで，細胞の未分化/分化制御のための細胞外環境設計の創出やその方法論を提供する．

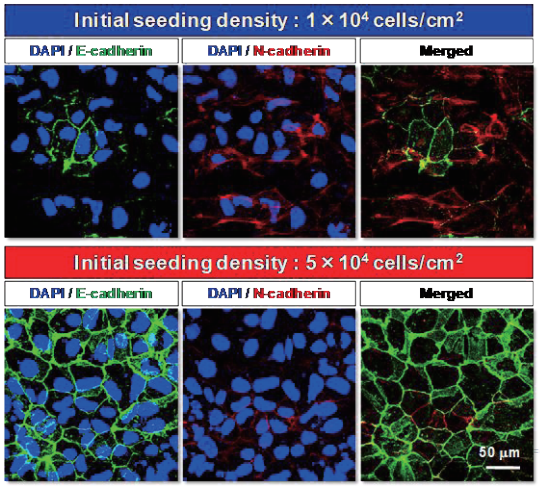


図 2．G1 面上での iPS 細胞の免疫蛍光染色法によるカドヘリン観察（培養 7 日目）

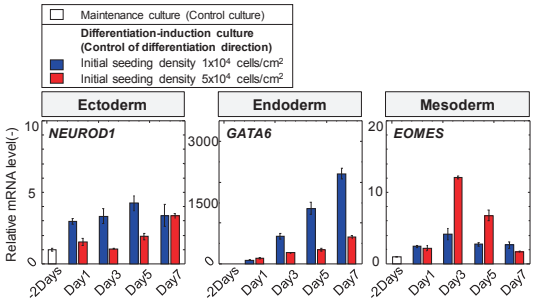


図 3．G1 面上での iPS 細胞の RT-PCR 法による内胚葉，中胚葉，外胚葉への分化を示すマーカー遺伝子発現解析



図 4．生命の発生現象を表す「ワディントン地形」の制御に基づいた培養手法の開発 [1]

4．まとめ

本研究では，場の設計から細胞挙動特性を制御することにより，未分化/分化制御の初発段階において重要な細胞接着や細胞骨格形成の内因性シグナルを操るものであり，従来の手法とは異なる新規な未分化/分化制御手法と考えている．細胞挙動を制御が可能なデンドリマー面を設計することで細胞挙動を変化させ，内在的なシグナルを誘発，細胞間のシグナリング伝達により単一な分化方向性の誘導を実現することができた．これらの研究により，幹細胞の未分化/分化制御などの「しくみ」を解明し，さらにその仕組みを利用して培養プロセスの開発の発展に期待したい．

REFERENCES

（1）M.-H. Kim and M. Kino-oka, *Trends Biotechnol.* 36, 89 (2018)
（2）M.-H. Kim and M. Kino-oka, *J. Biosci. Bioeng.*, 118, 716–722 (2014)
（3）Y. Ogawa et al., *J. Biosci. Bioeng.*, 120, 709–714 (2015)
（4）Y. Ogawa et al., *J. Biosci. Bioeng.*, 122, 627–632 (2016)

生体成分分布を精細に捉える極致イメージング質量分析法の開発

大　塚　洋　一*

Development of Ideal Imaging Mass Spectrometry for Precise Capturing of Biogenic Substance Distribution

Yoichi OTSUKA*

Tapping mode scanning probe electrospray ionization (t-SPESI) enables the ambient sampling and ionization of molecules in a biological specimen by utilizing charged nano-volume liquid with a capillary probe. In order to improve the spatial resolution, quantity and sensitivity for the precise visualization of specimen, the control and the understanding of the dynamic change of charged nano-volume liquid at the end of capillary probe is crucial. We developed the optical detection method and the feedback control system for the stabilization of probe scanning and the multimodal imaging. Moreover, we found the dynamic change of charged nano-volume liquid is strongly affected by the physical properties of solvent by measuring the probe displacement in a single sampling and ionization process.

１．研究背景と目的

我々を構成する細胞には、多種多様な有機化合物が共存し、健康状態に応じてこれらの量比が変化する。これら複数の有機化合物を特定し、その分布を「見て学び、活かす」イメージング質量分析法は、生命科学研究の礎と、病気の究明・予知・予防への応用に繋がる。欧米を中心に医療応用を目指したIMSの研究開発が推進されるなか、申請者は「タッピングモード走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法（t-SPESI）」の開発と、生体組織のラベルフリーイメージングに取り組んできた。t-SPESIでは、振動するキャピラリプローブ（以下、プローブ）を通じて、帯電したナノ体積溶媒を試料表面上に付与することで、局所成分の抽出行程とイオン化行程を迅速かつ断続的に実施することが出来る（図１の水色部分）。本方法はこれまでに報告されている大気圧サンプリングイオン化方法と比較して、装置構成が簡便である点、抽出とイオン化の過程をプローブの振動により時空間的に制御出来る点が特徴である。一方で、t-SPESIのプローブ先端における帯電したナノ体積液体の動的変化を詳細に捉えることが出来れば、サンプリングの空間分解能やイオン化効率の更なる向上が期待できる。本研究では、成分分布情報を精細に捉えるための、空間分解能と定量性の向上を目的とし、極致イメージング質量分析法の開発を行った。

２．実験内容

第一に、光てこ方式を用いたプローブ振動の計測システムを構築した。図１の黄色部分に示すように、プローブ上面に照射されたレーザ光の反射光の変位をフォトダイオードで計測した。フォトダイオードの出力信号を差動アンプ回路とFPGAに入力し、プローブの振動振幅をリアルタイムに計測した。

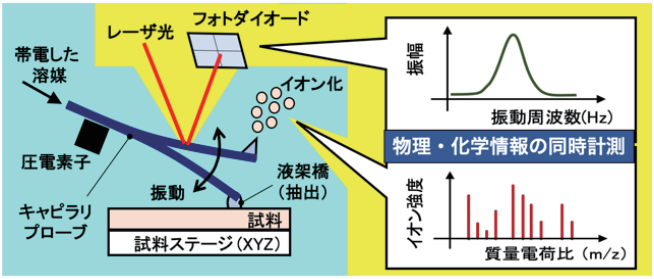


図１．光てこ方式を用いたプローブ振動計測の模式図

第二に、試料表面の凹凸に由来するプローブの振動振幅の変化量を一定に維持するために、試料ステージ（Z方向）のフィードバック制御システムを構築した。プローブ走査の安定化の検証、および試料の化学情報と表面形状情報、プローブの振動情報（ロックインアンプを用いた位相変化）の同時計測を行った。

2019年3月2日　受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学大学院理学研究科化学専攻

3．実験結果

第一の実験で取得した、プローブの振動振幅と励振電圧の相関を図２(a)に示す。プローブの振動振幅が、励振用のピエゾへの入力電圧の増加に対して線形に変化したことから、振動振幅を任意の値に制御できる事が分かった。次に、プローブの励振周波数と振幅の相関を図２(b)に示す。本方法を用いることでプローブの共振周波数を正確に計測でき、共振点で励振を制御できる事が分かった。

第二の実験で取得した、表面形状と化学成分分布のマルチモーダルイメージングの結果を述べる。試料は、直径１ミリのマイクロウェルが形成されたスライドガラス上に、ローダミンＢ分子溶液を滴下、風乾することで作製した。溶媒は水とメタノールの混合溶媒（0.1%ギ酸添加）を用いた。図２(c)に試料の光学顕微鏡像を示す。スライド上の黒色の撥水性膜中のガラスが露出した領域に、色素分子膜が一つおきに形成されている。本試料に対して振動計測システムとフィードバック制御システムによる計測を実施し、表面形状像（図２(d)）と化学成分分布に対応するイオン像図（図２(e)）を同時に取得することに成功した。各画像の断面プロファイルの比較では、マイクロウェルの形状と化学成分分布が対応することが確認できた。また、サンプリングの空間分解能約 10 ㎛で実施できることを確認した。

一方で、プローブ振動の位相変化は、表面形状や化学情報との相関を示さなかった。これは、プローブの振動方式として強制振動を用いた場合には、励振エネルギーがプローブに供給され続けるため、液架橋の破断の際にプローブに対して生じる微小な力やエネルギーの散逸を遮蔽したと考えられる。今後は、振動方式を強制振動から自励振動に変更し、周波数シフト計測を検討する。既に振動検出回路の検証は完了している。

強制振動するプローブを用いた場合には、液架橋の形成と破断に伴うプローブへの作用力を検出することが出来なかったため、別方式の計測法も検討した。静止したプローブを用いて、一回のサンプリングイオン化過程における、プローブ変位と生成イオン強度の経時変化の同時計測システムを開発した（図３(a)）。静止したプローブと試料の距離を制御することで、サンプリングイオン化を行う間のプローブの微小変位とイオン信号を同時に計測した。その結果、プローブ先端部における、液架橋の伸張から破断に伴うプローブの変位と生成イオン強度の時間変化を同時に捉える事に成功した（図３(b)）。液架橋の伸張時間（t_1）と液架橋が破断してからイオン信号が記録されるまでの時間（t_2）が、溶媒の物理化学的性質（粘性、表面張力、誘電率）に影響を受けることが見いだされた（図３(c)）[1]。

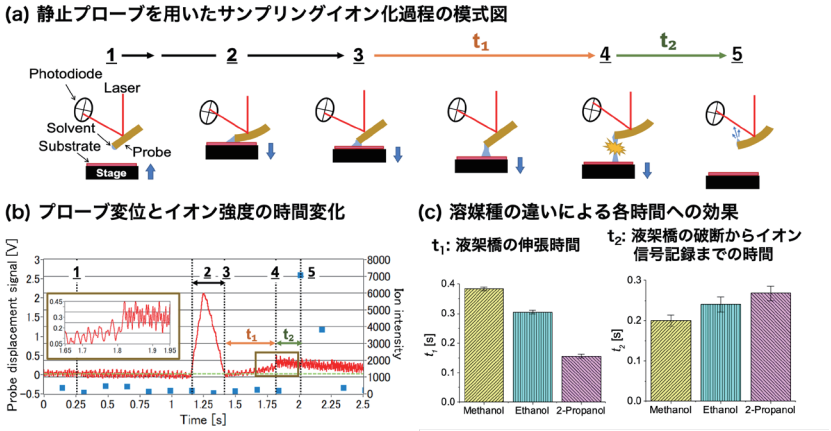


図　３．サンプリングイオン化過程におけるナノ体積帯電液体の計測結果

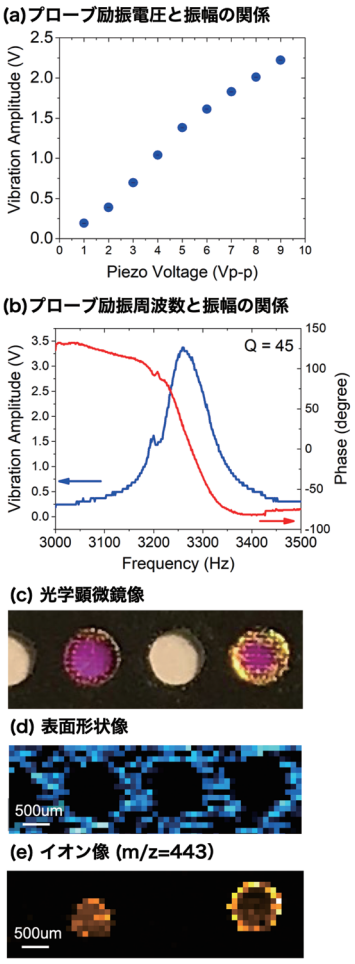


図　２．プローブ振動計測システムを用いた実験結果

4．まとめ

走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法に、プローブの振動情報の活用技術を導入した「物理・化学・形状情報の同時計測技術」を開発し、①化学成分と形状情報の同時イメージングと、②抽出イオン化過程におけるナノ体積液体の物理情報と化学情報の同時計測に成功した。今後は生体組織の疾病関連物質の網羅的イメージングに挑戦する。

REFERENCES

(1)　Bui Kamihoriuchi, Yoichi Otsuka*, Aya Takeuchi, Futoshi Iwata, Takuya Matsumoto, ***Mass Spectrometry (Tokyo)***, 2018; 7(2): S0078.

細胞キラリティが左右非対称な内臓捻転を駆動する力学的機構の解明

稲　木　美紀子*

Dynamic Mechanisms of Left-Right Asymmetric Organ Rotation Induced by Cell Chirality

Mikiko INAKI*

Many organisms show left-right (LR) asymmetry in their external and internal structures, and the LR asymmetry formation is important for their normal development. It has been shown that individual cells constituting a tissue have an intrinsic laterality called cell chirality. I am studying the mechanism by which cell chirality induces LR asymmetry of visceral organs *in vivo* using *Drosophila* embryonic hindgut as a model system. The *Drosophila* embryonic hindgut is initially formed as a symmetrical structure and rotates around the left-handed screw, resulting in an LR asymmetric shape. Before the rotation begins, the hindgut epithelial cells show LR asymmetric morphology (cell chirality) in which the long axis of the cell is inclined leftward. Previous studies have shown that the cell chirality induces LR asymmetric visceral rotation through chiral cellular dynamics named as “cell sliding”. However, underlying mechanical mechanisms remain unknown. In this study, I aim to clarify the mechanical mechanisms by which cellular chirality induces the cell sliding and the hindgut rotation.

１．背景と目的

多くの生物は，外形，内臓や脳などに左右非対称な形態や機能をもち，左右非対称性の形成は生物の正常発生に必須である．近年，組織を構成する個々の細胞自身も細胞キラリティと呼ばれる内在的な左右性をもつことが明らかになっている（図１A）[(1)]．私は，ショウジョウバエ胚の後腸をモデル系として生体内で細胞キラリティが内臓器官の左右非対称な形態を誘導する仕組みを研究している．ショウジョウバエ胚の後腸は，初め左右対称な構造として形成された後，左ねじ回りに捻転し左右非対称な形態となる（図１B）．捻転前の後腸上皮細胞は，細胞の長軸が左に傾いた左右非対称な形態（細胞キラリティ）を示す（図１B）[(2)]．これまでの研究で，この細胞キラリティが，左右非対称な「細胞スライド」と名付けた細胞のキラルな動態により，左右非対称な内臓捻転を引き起こすことを示してきたが[(3)]，その力学的機構は不明なままである．本研究では，RNA 干渉を用いたスクリーニング，*ex vivo* 組織培養，ライブイメージングにより，細胞キラリティが細胞スライドを誘発する力学的機構を明らかにすることを目的とする．本研究により，新たな組織変形の機構が明らかになり，臓器の再生などへの応用が期待できる．

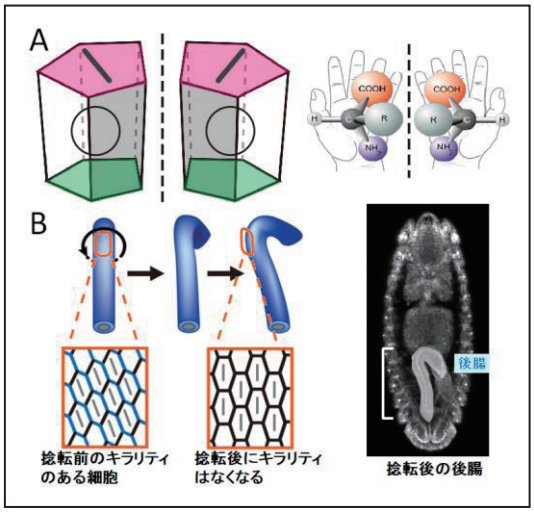


図　１．細胞のキラリティとショウジョウバエ後腸の左右非対称な捻転

２．細胞スライドを引き起こす細胞内回転運動の検出

これまでの研究で，細胞が，捻転時に相対的位置を変え，捻転方向にスライドするという挙動を示すことが分かった．ライブイメージングにより細胞境界を追跡すると，境界接合点を維持したまま，反時計回りに細胞境界が回転していた[(3)]．これらの結果は，細胞スライド時に，細胞が回転運動している可能性を示唆している．このような上皮細胞の動きはこれ

2019年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学大学院理学研究科生物科学専攻

まで報告されておらず，それが細胞自律的に起こる場合，細胞質の回転により引き起こされている可能性が考えられる．そこで，細胞質に方向性のある回転運動が見られるかを，蛍光ビーズの注入および追跡により検証した（図２）．後腸上皮細胞は直径5μm程で胚の深部にあるためビーズを直接注入することは非常に難しい．そこで，ショウジョウバエにおいて上皮細胞が形成される前の初期胚に，蛍光ビーズを胚の予定後腸領域に注入して培養し，捻転前のステージに達した胚を，共焦点顕微鏡を用いて観察した（図２A）．その画像を用いて，細胞の重心に対するビーズの相対的な動きを測定した（図２B）．その結果，野生型では細胞の基底面からみて時計回りの回転がより多く検出された．今後は検体数を増やし，逆位の突然変異体に関しても同様の実験を行い，細胞の動きとの関連性を調べる予定である．

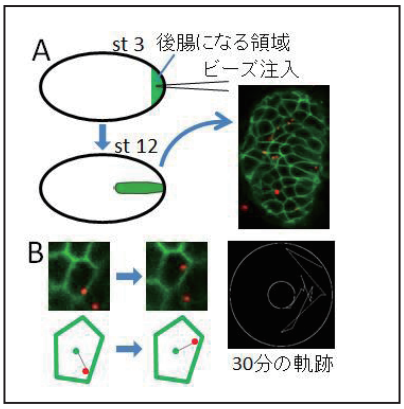


図　２．細胞内回転運動の検出

３．*ex vivo*組織培養およびライブイメージングを用いたアクチン細胞骨格系の関与の評価

ショウジョウバエ後腸の捻転は，一型ミオシンをコードする遺伝子 *Myosin31DF* の突然変異体で逆位となることから[4]，アクチン細胞骨格系の関与が示唆されてきたが，直接的関与は不明であった．そこで，本研究では薬剤処理によりその寄与を確認した．まず，後腸の *ex vivo* 培養系を確立した．ショウジョウバエ胚を解剖し，後腸と周りの表皮を培養し，後腸が正常に捻転することを確認した．次に，アクチン重合阻害剤 Cytochalasin D（20μM）および MyosinII の活性阻害剤である Y-27632（100μM）で処理したところ，100％（各 n=10）の試料で捻転が止まることが分かった．また，*Myosin31DF* 突然変異体を用いた逆位の捻転に関しても，同様の結果が得られた．このことは，後腸の捻転にアクチンの重合と MyosinII の活性が必須であることを示している．

４．後腸捻転に寄与する新たなアクチン細胞骨格系関連分子の同定

アクチン細胞骨格系の関与が明らかになったため，RNA 干渉法を用いたスクリーニングにより後腸捻転に寄与する新たなアクチン関連分子を明らかにしようと試みた．アクチン細胞骨格関連分子の突然変異体は胚発生の初期に致死となり，通常の突然変異体を用いたスクリーニングでは得られない可能性が高い．これまでに，後腸での RNA 干渉法を用いたスクリーニングを試みたが，ショウジョウバエ胚では RNA 干渉が効きにくいという問題点があった．そこで，本研究では，ショウジョウバエにおいて左右性を示す成虫の精巣を用いて，スクリーニングを行った．精巣特異的に発現する gal4 ドライバー系統とストックセンターから取り寄せた RNA 干渉系統を掛け合わせることにより，精巣で逆位を生じるアクチン関連分子を探索した．その結果，新たな２つのアクチン関連分子をコードする遺伝子が，精巣の左右性決定に関わることが明らかになった．今後は，これら遺伝子の突然変異体を作製し，ショウジョウバエ胚の後腸での表現型を調べることで，左右性決定に普遍的に関与しているかを確認する予定である．

５．結論

本研究では，ショウジョウバエ胚の後腸捻転をモデル系として，細胞のキラリティが，左右非対称な細胞移動や組織変形を誘導する力学的機構を明らかにしようと試みた．その結果，細胞質の方向性のある動きが細胞のキラルな変形に関与している可能性が示された．また，これまでアクチン細胞骨格系の役割が示唆されてきたが，*ex vivo* 培養系を用いた薬剤処理の実験により，アクチンの重合と MyosinII の活性が後腸の捻転に必須であることを示した．さらに，RNA 干渉法を用いたスクリーニングにより，左右性形成に関わる新たなアクチン制御因子を２つ同定し，今後それらの機能解析を行うことで，より詳細な後腸捻転の力学的機構が明らかにできると考えられる．

REFERENCES

（1）Inaki M, Liu J, Matsuno K. Cell chirality: its origin and roles in left-right asymmetric development. Philosophical Transaction of the Royal Society B 371: 20150403-12 (2016)

（2）Taniguchi K, Maeda R, Ando T, Okumura T, Nakazawa N, Hatori R, Nakamura M, Hozumi S, Fujiwara H, Matsuno K. Chirality in planar cell shape contributes to left-right asymmetric epithelial morphogenesis. Science 333: 339-341 (2011)

（3）Inaki M, Hatori R, Nakazawa N, Okumura R, Ishibashi T, Kikuta J, Ishii M, Matsuno K, Honda H. Cell chirality drives left-right asymmetric organ twisting. eLife 7: e32506 (2018)

（4）Hozumi S, Maeda R, Taniguchi K, Kanai M, Shirakabe S, Sasamura T, Spéder P, Noselli S, Aigaki T, Murakami R, Matsuno K. An unconventional myosin in Drosophila reverses the default handedness in visceral organs. Nature 440: 798-802 (2006)

構造制御されたナノ多孔体の創製と高機能デバイスに向けた材料開発

白　木　智　丈*

Nanoporous Material Fabrication for Advanced Applications

Tomohiro SHIRAKI*

Microporous materials attract significant attention in various application fields including electrochemical devices and catalysts. In this study, to achieve structural and functional controls of the materials, new synthetic systems are examined in terms of the covalent organic frameworks (COFs) with high crystallinity and the microporous carbons with controlled doped structures. For example, the template synthesis with assistance of molecular interactions largely affects the COF crystallinity, and the nitrogen-doped carbon structures can be modulated based on carbonization of the COFs using designed monomers. These findings would contribute to develop well-ordered microporous materials with molecularly controlled functions.

1．はじめに

共有結合性有機構造体（Covalent Organic Framework：COF)は，共有結合で連結された有機分子のネットワークを基本構造に持つ結晶性材料である[1]．特に，その構造的特徴として，分子の規則配列やフレームワーク構造の多様性，多孔構造などがあげられ，ガス貯蔵，光電子デバイス，触媒などへの多岐にわたる応用が期待されている．その一方で，これまで実際に合成されてきたCOFのほとんどは，結晶ドメインと非晶ドメインが混在した混合物として得られており，理想的な結晶構造を構築するに至っていない．このことは，同じモノマーを用いて合成されたCOF材料であっても，異なる比表面積などの物性値が報告されているなどの事態を招いている．すなわち，COFが現状有する大きな課題として，結晶性の向上が求められている．

筆者はこれまで，COFの室温合成法（従来法に比べ低温合成による分子層間の相互作用の増強と結晶の熟成成長をねらったアプローチ）によって，これまでCOF合成の主流であるソルボサーマル法よりも高結晶性COFが得られることを見出している[2]．さらに，合成したCOFを炭化することにより窒素原子がグラファイト骨格にドープされたポーラスカーボンを得た．特に，異なる結晶性のCOF（高結晶性と低結晶性）を作り分け，炭化により得たカーボンの物性を評価した結果，COFの結晶化度がグラファイト構造の品質や窒素のドープ状態に大きな影響を与えることがわかった．

本研究では，以上の背景と知見をもとに，COF材料とその炭化で得られるポーラスカーボンのさらなる機能向上・開拓を目的として，（1）COFの結晶化度を向上させる合成プロセスの開発ならびに（2）高機能性デバイス開発に向けたポーラスカーボンの応用探索と（3）さらなる機能化に向けたモノマー分子設計の検討を行った．

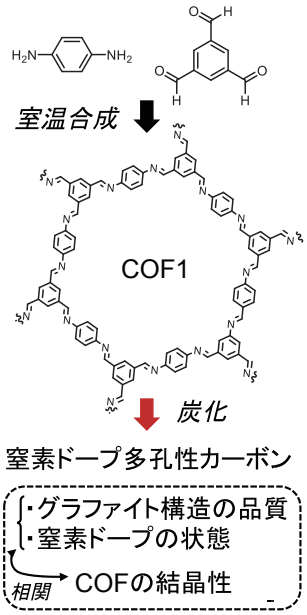


図　1．COF1の室温合成とポーラスカーボン合成への展開[2]

2．高結晶性COF合成プロセスの開発

上述の室温合成は，常温・常圧・静置の反応であるため容易に多様な調製条件を並行して検討できる利点がある．今回種々のモノマー（連結構造に利用する動的共有結合の種類を含む）と反応系・条件の両面から検討を行った．ここでは，酸化グラフェン（GO）共存下でのCOF合成の結果について述べる．GOは分散系テンプレートとして機能させる目的で添加しており，COF形成における核形成と結晶成長を促進させる反応系の構築を考えた．図1に示すものと類似のモノマー

2019年3月8日　受理
* 豊田理研スカラー
九州大学大学院工学研究院応用化学部門

を利用したイミン連結型 COF を選択し，GO 添加による効果を検討した結果，モノマーと GO の混合手法と合成有機溶媒中の含水率が，得られる COF の結晶化度に大きな影響を与えることがわかった．これは，反応過程においてモノマーと GO との相互作用を積極的に誘起させることやイミン結合の可逆性を利用して欠陥修復させることが，結晶構造形成に作用したためだと考えられる．現在，さらなる条件検討を進めるとともに GO コンポジット材料としての機能評価を進めている．

3．窒素ドープミクロポーラスカーボンの応用探索

筆者は COF からのポーラスカーボン材料の開発を進めていく中で，アジン結合（R-C=N-N=C-R；R は置換基）を連結構造に利用した COF（ACOF1，図 2a）の炭化により，直径 1 nm 以下のミクロ孔が選択的に形成された窒素ドープミクロポーラスカーボンが合成できることを見出した[3]．そのミクロ孔の選択的形成のメカニズムとして，炭化過程においてアジン結合が熱分解することで発生する窒素ガスが，多孔化に寄与していることを明らかにした．さらに，その特異なミクロ孔構造と高表面積（1596 cm^2 g^{-1}），窒素ドープに由来して，既報の窒素ドープカーボンと比べても高いキャパシタ性能（234 F g^{-1} at 1.0 A g^{-1}）を示すことがわかった．

窒素ドープカーボンはスーパーキャパシタとしての応用以外にも，燃料電池における酸素還元反応（ORR）触媒など先端デバイス開発に寄与する将来有望な材料として位置づけられている．そこで今回，上記の特異な構造を有する炭化 ACOF1 の応用分野の拡張を目指し，ORR 触媒としての評価を行った．塩基性条件下，回転リングディスク電極を用いた 3 極式電気化学測定（ハーフセル評価）を行った．リニアースイープボルタンメトリー（LSV）測定の結果を図 2b に示す．-0.005 V から酸素還元反応に基づくと考えられるディスク電流の立ち上がりが観測され，Koutecky-Levich プロットにより算出した反応電子数は n = 2.41（@ -0.5 V vs NHE）であった．今後，窒素ドープ量の向上などによる高機能化を達成することで，高活性な ORR 触媒開発につなげる．

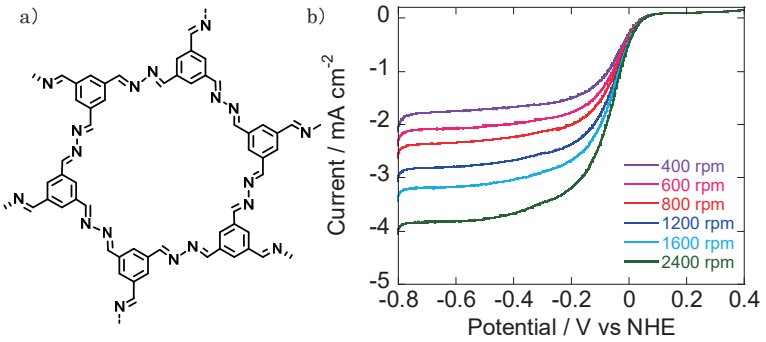


図 2．(a)ACOF1 の基本構造[3]と(b)炭化 ACOF1 の LSV 曲線

4．炭化 COF の高機能化の実現に向けたモノマー分子設計の検討

以上に記してきたように，COF の高結晶化や炭化 COF の高機能化を実現するためには，合成過程における分子間相互作用やドープ構造・量を制御する観点からのモノマー分子設計が重要な戦略となりうる．そこで現在，ACOF1 を基本骨格としたCOFなどを対象として，上記の狙いを分子構造に反映したモノマーとそれを使ったCOFの合成を進めている．例えば，炭化後の窒素ドープ構造を変化させるために設計したモノマーを使って合成した COF を炭化した結果，実際に炭化 ACOF1 ではマイナー成分であったドープ構造を高い割合で形成できることを示す結果を得ている．

今後は，本戦略により得る高結晶性 COF やそれを基に得られる窒素をはじめとする異種元素ドープミクロポーラスカーボンの機能評価と高機能デバイス開発への展開を行っていく．

5．まとめ

本研究では，ナノ孔を特徴とする機能材料である COF とポーラスカーボンの構造制御合成を達成するため，新たな合成プロセスの開発や原料となるモノマーの分子設計からの検討を行った．その結果，分子構造設計や分子間相互作用など分子の特徴を積極的に取り入れた戦略を展開することによって，高結晶性 COF や構造制御された窒素ドープミクロポーラスカーボンの合成につながる重要な知見が得られた．以上は COF の結晶性向上という根本課題を解決する手段を与えるとともに，高次に規則配列された分子を機能発現の鍵とする新材料や構造次元性が高度に制御された高分子ナノ材料の開発につながると期待される．さらに，カーボン材料への展開は燃料電池やスーパーキャパシタなど高効率なエネルギー利用や貯蔵の技術開発を通して未来社会へ貢献していくものと考えられる．

REFERENCES

（1）C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*, eaal1585
（2）T. Shiraki, G. Kim, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1488-1490
（3）G. Kim, J. Yang, N. Nakashima, T. Shiraki, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17504-17510

高分子の分子鎖熱運動特性を利用した機能性膜表面の構築

織　田　ゆ か 里*

Construction of Functional Surfaces Utilizing Thermal Molecular Motions of Polymer Chains

Yukari ODA*

Control of surface structure of polymer films is important for development of functional materials. Surface structure being in a quasi-equilibrium state is determined to minimize the surface free energy (γ). Although the γ value is generally discussed based on the enthalpic factor related to the chemical structure, it would be also affected by an entropic contribution. Here, we examined an effect of thermal molecular motions of polymer chains on the surface thermodynamics. Based on the results, we examined molecular design of block copolymers towards construction of functional polymer surfaces based on the surface thermodynamics.

1．緒言

高分子膜材料の表面、界面における構造および物性は、材料内部（バルク）のそれとは異なり、様々な機能発現と深く関連することから広く注目を集めている。高分子表面構造の理解と制御は、古くから研究対象とされてきた。多成分系高分子膜の表面には、系の自由エネルギーが最小となるよう、表面自由エネルギー（γ）の低い成分が濃縮する。一般に、高分子のγにはエンタルピーの寄与が支配的であると考えられるが、高分子の形態エントロピーや末端基効果を利用する構造設計次第では、エントロピーの寄与を駆動力とした表面構造制御も可能となる。図1は、高分子膜の表面構造を制御する種々のパラメータである。しかしながら、同じくエントロピー的因子の一つである高分子の分子鎖熱運動性がγに及ぼす影響については系統的にあまり議論されていない。筆者らは、室温でガラス状態にある疎水性成分とゴム状態にある親水性成分とのジブロック共重合体の薄膜表面に、親水性成分が選択的に濃縮することを見出した[1]。これは、ゴム状態にある親水性成分の熱運動がガラス状態にある疎水性成分のそれと比較して高く、エントロピーの寄与によりそのγが低下することに起因すると考えられる。この結果は、高分子のγへの分子鎖熱運動特性の効果が重要であることを示している。

そこで本研究では、まず、ガラス転移温度(T_g)が室温よりやや高温にある高分子をモデル高分子として選択し、そのγを温度の関数として評価することで、γに及ぼす分子鎖熱運動特性の効果を議論した。さらに、機能性膜表面の構築を指向したブロック共重合体の設計を検討した。

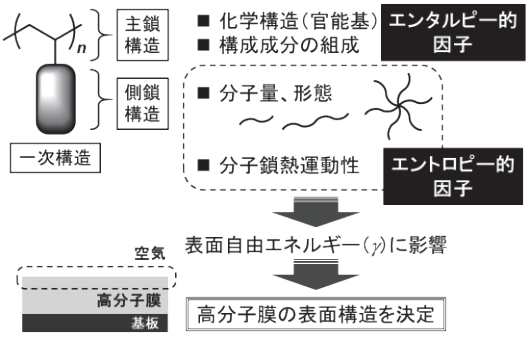


図1. 高分子膜の表面構造を制御する種々のパラメータ

2．γに及ぼす分子鎖熱運動性の効果

試料として、数平均分子量(M_n)が135k、分子量分布指標(M_w/M_n、M_w: 重量平均分子量)が1.11のイソタクチックポリメタクリル酸メチル(*i*-PMMA)、およびM_nが62k、M_w/M_nが2.99のポリ酢酸ビニル(PVAc)を用いた。示差走査熱量(DSC)測定に基づき評価した*i*-PMMAおよびPVAcのバルクT_g(T_g^b)はそれぞれ321 K、308 Kであった。高分子膜はトルエン溶液からスピンコート法に基づき調製し、T_g^bより15 K以上高い温度で6時間熱処理を施した。プローブ液体に超純水およびジヨードメタン(CH_2I_2)を用い、298 Kから343 Kまでの温度範囲において5 Kおきに静的接触角測定を行った。それぞれのγはYoungの式およびOwens-Wendtの式に基づき算出した。

2019年3月17日 受理
* 豊田理研スカラー
九州大学大学院工学研究院応用化学部門

図 2(a)は、*i*-PMMA および PVAc 膜におけるγと温度(T)の関係である。一般に、ゴム状高分子のγは温度とともに単調に低下することが知られている。両者のγは、それぞれ 313、303 K 付近から低下し始め、高温域において顕著に低下した。セグメント運動のような比較的大きなスケールの分子運動が開放されれば、表面エントロピーは著しく大きくなる。したがって、このγの顕著な低下は分子運動の活性化に起因すると考えられる。ここで観測された挙動とそれぞれのガラス転移との相関を調べるため、測定温度と T_g^b との差(T-T_g^b)に対して、γをプロットし直した。図 2(b)はγ/ $\gamma_{298\,K}$ ($\gamma_{298\,K}$ は 298 K におけるγ)と T-T_g^b の関係である。いずれの膜においても、T_g^b よりも低い温度からγが低下し始めた。このことは、膜表面における T_g は T_g^b よりも低いという報告[2]と矛盾しない。以上の結果より、高分子のγには表面における分子鎖熱運動特性が大きく影響することが示された。

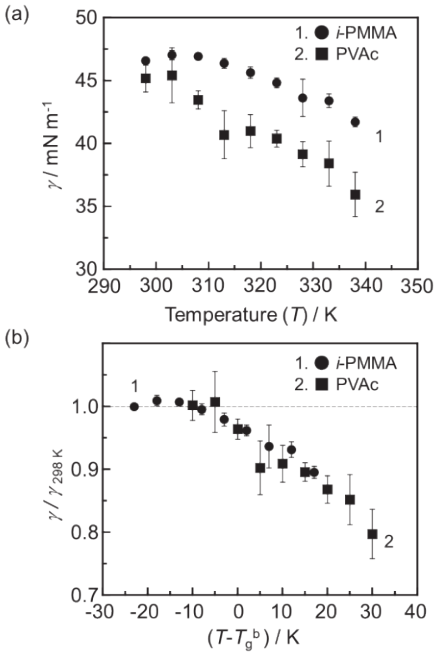


図２．*i*-PMMA および PVAc 膜における(a)γの温度(T)依存性ならびに(b)γ/ $\gamma_{298\,K}$ ($\gamma_{298\,K}$ = γ at 298 K)と T-T_g^b の関係

３．機能性膜表面の構築に向けたブロック共重合体の設計

これまで得られた結果をもとに、ゴム状成分とガラス状成分からなるブロック共重合体の設計により、その分子鎖熱運動性の差を利用した表面構造制御を試みた。そこで、高い分子鎖熱運動性が期待される成分として、T_g^b が室温よりも低く、水中において温度応答挙動を示すポリ[2-(2-メトキシエトキシエトキシ)エチルビニルエーテル-*co*-2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート][P(MEVE-*co*-EA)]に着目し、代表的なガラス状高分子で水に不溶なポリスチレン(PS)と組み合わせたブロック共重合体、P[(MEVE-*co*-EA)-*b*-S]、をニトロキシド媒介ラジカル重合に基づき合成した。図 3 は P[(MEVE-*co*-EA)-*b*-S]の化学構造である。ゲル浸透クロマトグラフィーにより評価したブロック共重合体の M_n および M_w/M_n は 13.0k、1.36 であり、^{1}H 核磁気共鳴法に基づき評価した各成分のモル分率(ϕ)は、ϕ_{MEVE} = 0.21、ϕ_{EA} = 0.29、ϕ_{PS} = 0.50 であった。DSC 測定の結果、289 K に 1 点ベースラインのシフトが観測されたことから、このブロック共重合体はバルク中で相分離していないことが示唆された。高分子膜はトルエン溶液から Si 基板上にスピンコート法に基づき調製し、真空下 393 K で 24 時間熱処理を施した。膜の一部を削り、原子間力顕微鏡観察に基づき評価した膜厚は 45 ± 1 nm であった。水中における膜厚は、288 K で 59 ± 1 nm、313 K で 55 ± 2 nm であったことから、水中において膜が膨潤すること、膨潤の程度には温度依存性があることが明らかとなった。X 線光電子分光測定に基づき膜表面における化学組成を評価した。光電子の放出角は 45°とした。その結果、P[(MEVE-*co*-EA)-*b*-S]膜の XPS C1s スペクトルの形状は、P(MEVE-*co*-EA)バルク膜のそれとほぼ一致しており、ブロック共重合体膜表面にはゴム状の P(MEVE-*co*-EA)が多く存在することが示唆された。現在、さらなる詳細な表面構造解析と、機能化展開について検討中である。

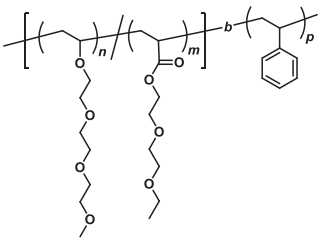


図３．P[(MEVE-*co*-EA)-*b*-S]の化学構造

４．結言

本研究では、*i*-PMMA および PVAc をモデル高分子として、γに及ぼす分子鎖熱運動特性の効果を議論し、高分子のγには表面における分子鎖熱運動特性が大きく影響することを明らかとした。さらに、機能性膜表面の構築に向けたブロック共重合体の設計を試みた。詳細な表面構造解析と機能化展開については今後の課題である。

謝辞

本研究成果は、九州大学大学院工学研究院 田中敬二教授、川口大輔准教授、齋藤浩明さん、小草優希さんとの共同研究成果です。また、本研究の推進にあたりご支援いただきました公益社団法人 豊田理化学研究所に深く御礼申し上げます。

REFERENCES

（1）C. Zhang, Y. Oda, D. Kawaguchi, S. Kanaoka, S. Aoshima, and K. Tanaka, Dynamic-driven Surface Segregation of a Hydrophilic Component in Diblock Copolymer Films. Chem. Lett., 44, 166-168 (2015).

（2）Y. Fujii, K. Akabori, K. Tanaka, and T. Nagamura, Chain Conformation Effects on Molecular Motions at the Surface of Poly(methyl methacrylate) Films. Polym. J., 39, 928-934 (2007).

アミノ酸を配位子とした金錯体による種々の担体上への金ナノ粒子固定化法の開発

村　山　美　乃*

Preparation of Au Nanoparticles Supported on Various Materials Using Au Complexes Coordinated with Amino Acid

Haruno MURAYAMA*

Au complexes coordinated with various amino acids, such as tryptophan (Trp), histidine, glutamine, asparagine, and aspartic acid, were synthesized. Au complexes coordinated with Trp (Au–Trp), were successful for the preparing Au nanoparticles, which exhibited particle sizes less than 5 nm, on silica and activated carbon. Structure and thermal behavior of Au–Trp were investigated by XAFS, ^{197}Au Mössbauer spectroscopy, and TG-DTA.

１．研究背景

金は非常に安定な物質で触媒活性を示さないと考えられてきたが，春田らによって 5 nm 以下にまでナノ粒子化した金が–70°C で CO 酸化反応に活性を示すと報告 [1]されて以来，様々な研究がなされてきた．我々は金ナノ粒子が触媒以外にも，日本酒の好ましい香りを残して，劣化臭の原因物質である 1,3-ジメチルトリスルファンを選択的に除く吸着剤として働くことを報告した [2]．触媒や吸着剤といった実用的な用途では特に，金を気相や液相の反応系から分離・回収し，再利用する必要があり，粉末状の担体に固定化した担持金ナノ粒子が用いられる．高比表面積の金属酸化物などの無機材料である担体は，様々な表面特性をもつことから，ナノ粒子を分散させる媒体であるだけでなく，金－担体間の相互作用により反応選択性などに影響を与えることも分かってきた．

金属ナノ粒子を担体に固定化する最も簡便で一般的な方法に，前駆体溶液と担体を混合して，金属イオンを担体表面に吸着させた後に乾燥，焼成する含浸法がある．焼成過程では溶媒除去，前駆体の脱水，分解，金属イオンの還元，金属粒子の形成，成長など様々な化学的，物理的変化が同時にあるいは逐次的に進行する．このとき金以外の化合物（配位子，アニオンなど）は速やかに分解除去され，金ができるだけ担体上と強く結合して，凝集せずに担持されることが望ましい．これまで，含浸法で金ナノ粒子を固定化する場合，前駆体となる金化合物が塩化金酸のみにほぼ限られていることが原因で，シリカや活性炭への担持は難しかった．つまり，含浸法では塩化金酸由来の塩素により金粒子の成長が著しく促進されるため，得られる粒子径が数 10 nm と非常に大きくなってしまう課題があった [3]．

そこで，本研究では種々の担体上に微小な金ナノ粒子を含浸法で固定化するための前駆体開発を目的とした．これまでに，アミノ酸のひとつである β-アラニン（β-ala）を配位子とする金錯体（Au–β-ala）を合成し，含浸法によってシリカ上に粒子径が 3 nm 程度の微小な金ナノ粒子を固定化できることを見出した（図 1）[4]．しかし，活性炭上では粒子径が 10 nm 以上となってしまった．ここでは，β-アラニン以外にも種々のアミノ酸を配位子として金錯体（金－アミノ酸錯体）を合成し，これを前駆体としてシリカおよび活性炭に 5 nm 以下の粒子径の金ナノ粒子を固定化することを目指した．また，金－アミノ酸錯体の構造を X 線吸収微細構造（XAFS），^{197}Au メスバウアー分光法，熱重量･示差熱分析（TG-DTA）により解析した．

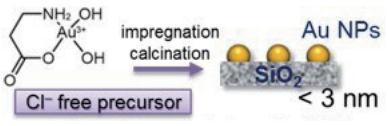


図 1 . Au-β-ala によるシリカ担持金ナノ粒子調製

２．実験方法

アミノ酸，NaOH と $HAuCl_4$ それぞれの H_2O/EtOH 溶液を室温で混合し，冷凍庫に一晩静置した後，ろ過，洗浄して金－アミノ酸錯体を得た．これを少量の H_2O に再溶解し，担持量 1 wt%で含浸し，空気下 300°C で焼成して担持金ナノ粒子とした．粒子径は XRD パターンの Au(111)ピーク半値幅よりシェラー式によって求めた結晶子径とした．錯体中の金含

2019年3月11日 受理
* 豊田理研スカラー
九州大学大学院理学研究院化学部門

有率は MP-AES により分析した．XAFS は SPring8, BL14B2 にて透過法により測定した．^{197}Au メスバウアー分光は京大複合原子力科学研究所にてγ線源 ^{197}Pt を用いて測定した．得られたスペクトルはローレンツ関数でフィッティングした．

3．結果と考察

調製した金－アミノ酸錯体の収率と金含有率をアミノ酸毎に示す（図 2）．インドール環をもつトリプトファン（Trp），イミダゾール基をもつヒスチジン（His）やアミドがあるアミノ酸（Gln, Asn, Arg, Tyr）では比較的高い収率で金－アミノ酸錯体が得られた．一方で図 2 には示していないが，フェニルアラニン，ロイシンなどでは錯形成しなかった．

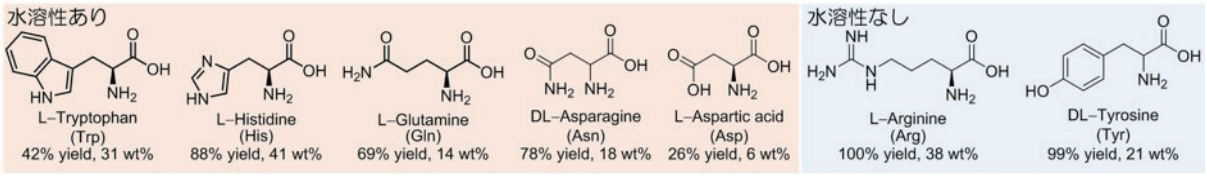


図 2．金—アミノ酸錯体合成に用いた種々のアミノ酸とそれぞれの収率（%）および金含有量（wt%）

このなかから，水溶性のなかった Au–Arg, Au–Tyr を除く各錯体を前駆体として，シリカおよび活性炭に金ナノ粒子を担持して得られた金粒子径を表に示す．Au–Trp を前駆体とした場合に，シリカと活性炭のどちらにも粒子径 5 nm 以下で担持することができた．

表．担持金ナノ粒子の粒子径

前駆体	担体	粒子径/nm
Au–Trp	SiO_2	3.4
Au–Trp	活性炭	4.2
Au–His	SiO_2	4.0
Au–His	活性炭	7.7
Au–Gln	SiO_2	6.4
Au–Gln	活性炭	17.0
Au–Asp	活性炭	11.9
Au–Asn	活性炭	16.4

次に Au–Trp について構造解析し，Au–β-ala と比較した．XANES スペクトル（図 3）より，Au–Trp は Au 酸化数を反映するホワイトライン強度が，Au_2O_3 やこれと類似構造である Au–β-ala のスペクトルよりも弱く，Au foil より強かった．これより，Au–Trp 中の金の平均酸化数は 0 価と 3 価の中間であると推察された．さらに，^{197}Au メスバウアースペクトル（図 4）では，Au–Trp は Au–β-ala よりも幅広いふたつのピークが観測された．フィッティング解析より，Au–β-ala が 1 種類のダブレット（青線）であったのに対して，Au–Trp は Au–β-ala と同様のダブレット（青線）のほかにもさらに 1 種類のダブレット（赤線）からなっていることが分かった．つまり Au–Trp には，2 種類の配位構造があるといえる．金の酸化数は 0 価，1 価，3 価をとることが知られており，XANES とメスバウアーの結果は 3 価金が中心金属の平面 4 配位状態と 1 価金が中心金属の直線 2 配位状態の混合であることを示していると考えられる．また，Au–Trp の還元過程について，in situ XAFS および TG-DTA により分析したところ，約 130°C で金の還元，さらに 200°C から 300°C までの温度範囲で Trp 配位子の分解が観測された．Trp の分解温度は β-ala よりも高温であるにもかかわらず，金の還元は Au–Trp の方が低温であることがわかった。

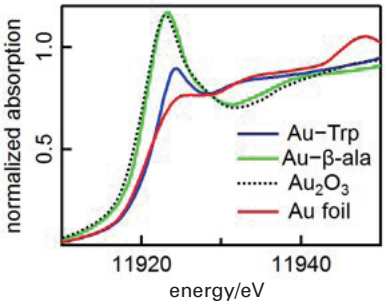


図 3．金—アミノ酸錯体の XANES スペクトル

4．まとめと今後の展望

Trp, His などを配位子とした金－アミノ酸錯体を高収率で得た．特に Au–Trp を前駆体とすると，一般的に高極性とされるシリカ，低極性とされる活性炭という表面特性の異なる担体のどちらにも，5 nm 以下という微小な粒子径で金ナノ粒子を固定化できた．側鎖構造の異なる Au–His や Au–Gln では，Au–Trp よりも少しずつ粒子径が大きくなっており，今後はこれらの錯体の構造解析も進めて，金－アミノ酸錯体の構造と得られる金の粒子径との相関を明らかにしていく．

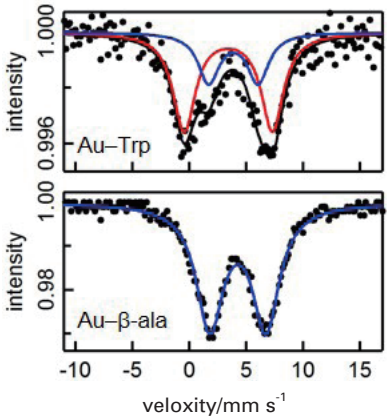


図 4．金—アミノ酸錯体の ^{197}Au メスバウアースペクトル

REFERENCES

（1） M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Chem. Lett. (1987) 405–408.
（2） H. Murayama, Y. Yamamoto, M. Tone, T. Hasegawa, M. Kimura, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura, M. Tokunaga, Sci. Rep. 8 (2018) 16064.
（3） M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, J. Catal. 144 (1993) 175–192.
（4） H. Murayama, T. Hasegawa, Y. Yamamoto, M. Tone, M. Kimura, T. Ishida, T. Honma, M. Okumura, A. Isogai, T. Fujii, M. Tokunaga, J. Catal. 353 (2017) 74–80.

液体の統計力学理論を基盤としたマルチスケール理論による酸解離定数の定量的予測手法の開発

吉　田　紀　生*

Development of the Computational Scheme of pK_a Values by Multiscale Hybrid Theory Based on the Statistical Theory of Molecular Liquids and Quantum Chemical Theory

Norio YOSHIDA*

A computational scheme for quantitatively evaluating the pK_a of hydrated molecules is proposed based on the three-dimensional reference interaction site model self-consistent field (3D-RISM-SCF) theory coupled with the linear fitting correction (LFC) scheme. In LFC/3D-RISM-SCF, pK_a values of target molecules are evaluated using the Gibbs energy difference between the protonated and unprotonated states calculated by 3D-RISM-SCF and the parameters fitted by the LFC scheme to the experimental values of training set systems. The pK_a values computed by LFC/3D-RISM-SCF show quantitative agreement with the experimental data

１．背景

酸解離定数(pK_a)は酸解離反応(HA ⇆ $A^- + H^+$)の平衡定数であり，化合物のプロトン化状態を知るための重要な指標である．化合物のプロトン化・脱プロトン化は，化合物の溶解度や反応性に大きな影響を及ぼしており，とくに生体過程ではタンパク質の構造・機能に対して重要な役割を果たしている．たとえば，プロトンチャネルやプロトンポンプでは，タンパク質内部の解離性残基のプロトン化・脱プロトン化を経由してプロトンが輸送される．また，酵素反応では基質の結合ポケット内のプロトン化状態が結合親和性を決定づけることも多い．したがって，アミノ酸残基のプロトン化状態を知ることはタンパク質の構造・機能の理解には欠かせない．

酸解離反応 HA ⇆ $A^- + H^+$ の pK_a は各化合物の自由エネルギーを$G(\mathrm{HA})$，$G(\mathrm{A^-})$および$G(\mathrm{H^+})$として，

$$\mathrm{p}K_a = \frac{G(\mathrm{A^-}) - G(\mathrm{HA}) + G(\mathrm{H^+})}{\ln 10 RT}$$

と書け，それぞれの自由エネルギーを適切な溶媒モデルのもと量子化学計算を行うことで理論的に計算できる．しかし，プロトンの自由エネルギー計算($G(\mathrm{H^+})$)の難しさ，基底関数や溶媒モデル，DFT 法における交換・相関汎関数に依存した誤差が大きいため，定量的な評価は難しかった．

そこで，本研究課題ではプロトンの自由エネルギーをパラメタ化するとともに，各種計算条件からくるシステマチックな誤差を吸収するスケーリングファクタを導入することで，この問題の解決を図る．このパラメタ導入は Matsui らによって提案された手法（Linear fitting correction(LFC)法[1]）を 3D-RISM-SCF の枠組みへ拡張したものであり，LFC/3D-RISM-SCF 法と名付けた．[2]

さらに，この手法を QM/MM 法，フラグメント分子軌道法，および分子シミュレーションと組み合わせたマルチスケール理論を開発することで，タンパク質中解離性残基の pK_a 予測への展開が期待できる．

２．LFC/3D-RISM-SCF 法

LFC/3D-RISM-SCF 法では，pK_a を

$$\mathrm{p}K_a = k\Delta G_0 + C_0$$

とパラメタによって表現する．ここで，$k = s/\ln 10RT$，$\Delta G_0 = G(\mathrm{A^-}) - G(\mathrm{HA})$，$C_0 = sG(\mathrm{H^+})/\ln 10RT$であり，$s$はスケーリングファクタである．このパラメタ$k$および$C_0$を実験値に対し最小二乗法で決定することで，プロトンの自由エネルギー計算をパラメタに吸収・回避し，なおかつ，計算モデルによる誤差をスケーリングファクタに組み込むことができる．パラメタは解離性官能基ごと（たとえば、カルボキシル基やアミド基など）に決定される．

図 1 に 3D-RISM-SCF 法単体と，LFC/3D-RISM-SCF 法で求めた有機分子の pK_a 値を示す．3D-RISM-SCF だけで評価

2019年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
九州大学大学院理学研究院化学部門

したpK_aは実験値と相関は認められるものの，絶対値は15 pK_a単位以上外れている．(図1b) これは，プロトンの自由エネルギー評価に対する誤差と，計算手法・パラメタによるシステマチックな誤差によるものと考えられる．一方，LFC/3D-RISM-SCF法では，これらが補正され実験値と定量的に一致している．(図1a)

さらに，LFC/3D-RISM-SCF法では，計算負荷の軽い小規模な基底関数(6-31G)を用いた場合でも，その精度を維持することができる事も示した．これは，タンパク質等の巨大分子系への応用において大きな利点となる．

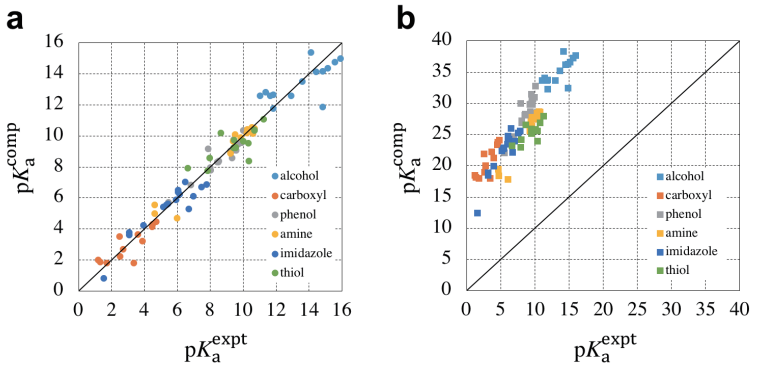


図1．pK_aの実験値と計算値の比較．[2]
a）LFC/3D-RISM-SCF法によるもの．
b）3D-RISM-SCF（従来法）によるもの．

3．タンパク質への展開と今後の展望

タンパク質内部の解離性アミノ酸残基のプロトン化状態は，周囲のアミノ酸配置（構造），イオン分布，そして水分布に強く影響される．したがって，酸解離定数の予測のためにはこれらを適切に取り扱うことのできる理論による自由エネルギー評価が不可欠である．これまでに我々は3D-RISM理論と生体分子の電子状態理論（QM/MM法およびフラグメント分子軌道法）の組み合わせ手法を開発してきた．[3,4] これらとLFC/3D-RISM-SCF法を組み合わせることで，タンパク質内部の解離性アミノ酸残基のpK_aの計算が可能となる．ただしタンパク質の場合，その構造揺らぎがpK_a値に大きな影響を与えることが予想され，その揺らぎのもとでの統計平均量としてのpK_a値を評価する必要がある．実際に，MDシミュレーションによってタンパク質の構造揺らぎを求め，いくつかの構造に対してLFC/QM/MM/3D-RISM計算をしてみると，pK_a値が5～20程度揺らぐことが分かった．[2] さらに，通常タンパク質内部には複数の解離性残基が存在し，それらのプロトン化状態が相互に影響を与え合っている．タンパク質の構造揺らぎと，複数の解離性残基のプロトン化状態を同時に決定する手法としてコンスタントpHMD法(CpHMD)がMcCammonのグループから提案されている．[5] そこから，我々はLFC/QM/MM/3D-RISM法とCpHMD法の組み合わせ手法の着想を得て，現在開発を行っている．

今後は，このCpHMD+LFC/QM/MM/3D-RISM法を用いて，タンパク質の構造揺らぎを考慮したpK_a予測手法の確立をめざす．

REFERENCES

（1）T. Matsui, T. Baba, K. Kamiya, Y. Shigeta, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 4181
（2）R. Fujiki, Y. Kasai, Y. Seno, T. Matsui, Y. Shigeta, N. Yoshida, H. Nakano, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 27272
（3）N. Yoshida, Y. Kiyota, F. Hirata, J. Mol. Liquids, 2011, 159, 83
（4）N. Yoshida, J. Chem. Phys., 2014, 140, 214118
（5）J. Mongan, D. A. Case, J. A. McCammon, J. Comput. Chem., 2004, 25, 2038

サーマルイメージング技法を応用した高 CO_2 時代適応型植物探索法の提案

門　田　慧　奈*

Searching for High CO_2 Favorite Plants Using Leaf Thermal Imaging Techniques

Keina MONDA*

The continued rise in atmospheric CO_2 is predicted to promote photosynthetic efficiency and plant growth; however, the actual increase in growth is not as dramatic as the rise in CO_2 because plants restrict CO_2 uptake from stomata under high CO_2 conditions. Moreover, the excess CO_2 uptake disturbs plant growth due to the carbon/nitrogen imbalance. In this study, I identified the *Arabidopsis* natural accessions that exhibit both high uptake of CO_2 and nitrogen (thereby promoting their own growth under high CO_2 conditions) using thermal imaging of leaves involving 456 accessions and by growth analyses of 322 accessions under nitrogen-deficient conditions. The major genes associated with the adaptation mechanisms to high CO_2 conditions of the accessions may contribute to the development of new breeds that improve productivity under high CO_2 conditions.

1．背景と目的

現在急激に進行している大気 CO_2 濃度の上昇は，近未来において植物の光合成量を大きく増加させ，植物の成長を促進させると考えられている．特に農業生産分野においては，農作物の個体当たりの収量増加が期待でき，日本のような農地面積並びに農業従事人口が低い国において生産性の向上が期待される．しかし実際の植物は大気 CO_2 濃度が上昇してもそれほど多くの CO_2 を取り込むわけではない．CO_2 を取り込むのは葉の表皮に存在している気孔であるが，大気 CO_2 濃度が上昇すれば，負の制御が働き，気孔が閉じてしまうからである．そのため植物が高 CO_2 環境の恩恵を十分に受けるためには，高 CO_2 環境下でも気孔を大きく開く能力をもっている必要がある．さらに，植物が高 CO_2 環境下で高成長するためには，CO_2 の取り込み量だけではなく他の栄養素とのバランスも重要である．特に欠乏しやすい栄養素が窒素で，窒素が足りないと黄化，矮化，アントシアニンの蓄積などが起こり，植物成長に悪影響を与える．以上のことから，来たる高 CO_2 時代において高成長を示す植物の特徴とは，(1)高 CO_2 環境下でも気孔を良く開き，(2)他の栄養素（特に窒素）の取り込み・代謝量が多いことだと考えられる．そこで本研究では，上記の(1)と(2)の特徴を兼ね備えた植物を「高 CO_2 時代適応型植物」と定義し，自然界に生息する植物の中からこのような特徴をもつ植物を同定してその生理学的・遺伝学的な仕組みを精査することを目的とする．この植物の探索法として，サーマルイメージングという，植物が気孔を開閉する動きを葉面温度変化から可視化する技法を用いて，ハイスループット的に CO_2 応答性解析を行った．また育成培地中の窒素濃度を変えたときの根長・成長量を指標にして窒素応答性解析を行い，両者の結果から高 CO_2 時代適応型の形質を示す植物を探索した．

2．高 CO_2 時代適応型植物の探索

サーマルイメージング技法は気孔開閉時に蒸散量が増減することを利用し，蒸散量変動による葉面温度変化をサーモグラフィで視覚的に捉えることにより気孔開閉応答を観察する手法で，非破壊的に大量の植物の気孔開閉応答を観察することができる（図 1）[1]．本研究ではこの技法を用いて，モデル植物であるシロイヌナズナの，日本国内に生息する 82 の野生系統について，CO_2 濃度上昇に対する気孔閉鎖応答性の大規模解析を実施した．気孔閉鎖応答性は標準系統である Col-0 を基準として評価した．その結果，Col-0 と同程度の気孔閉

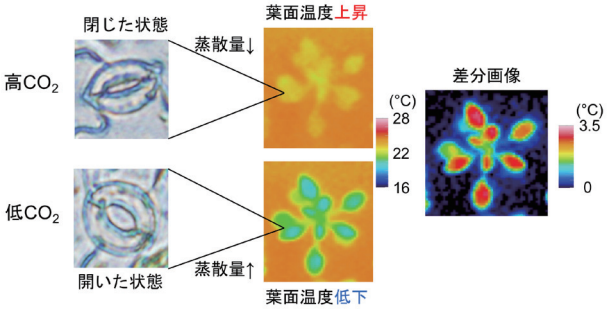


図　1．サーマルイメージング技法による気孔開閉応答性解析の原理．

2019年3月8日　受理
* 豊田理研スカラー
九州大学大学院理学研究院生物科学部門植物生理学研究室

鎖応答性を示したのが 26 系統，Col-0 ほどではないが十分な気孔閉鎖を行ったのが 25 系統，気孔閉鎖が緩慢だったのが 31 系統であった．このうち，生育不良の系統を除いた 19 系統を，CO_2 取り込み量の多い系統の候補とした（図 2）．

さらに，CO_2 特異的に気孔応答が緩慢になっている系統を探索するため，乾燥などのストレスによって合成され，気孔閉鎖を促す植物ホルモンであるアブシジン酸（ABA）に対する感受性も同時に解析した．その結果，82 系統中 1 系統において，CO_2 応答性が緩慢でありながら Col-0 と同程度の ABA 応答性を示した．また 2 系統において CO_2 応答性は Col-0 と同等である一方，ABA 応答性が緩慢になっていた．これらの系統については再現性確認の後，詳しく表現型を解析する．

また，国内に生息する野生シロイヌナズナ 44 系統について，自動根長計測システム WinRHIZO（Regent 社）を用いて，育成培地中の窒素濃度を変化させたときの総根長を指標にした窒素応答性解析を実施した（図 3）．その結果，M98 系統（独自の通し番号）は，窒素濃度 30 mM 条件では Col-0 よりも総根長が短かったにもかかわらず，窒素濃度 0.3 mM 条件における総根長は Col-0 の 3 倍以上となり，特に大きな成長を見せた．また M98 は CO_2 取り込み量の多い系統として選抜した 19 系統の中のひとつであった．よって M98 を高 CO_2 時代適応型植物として同定した．さらに，日本国内に限らず野生シロイヌナズナの中から幅広く目的の形質を持つ系統を探索するため，国内外の野生シロイヌナズナ 322 系統について，育成培地中の窒素濃度を通常育成濃度の 1/2 にしたときの植物の乾重量を指標にして，低窒素に対する植物の適応能力を調べた．過去に実施した野生シロイヌナズナ 374 系統の CO_2 応答性解析[2]の結果と合わせて，高 CO_2 時代適応型植物の特徴を示す系統を探索した結果，E244 系統（独自の通し番号）を同定した．

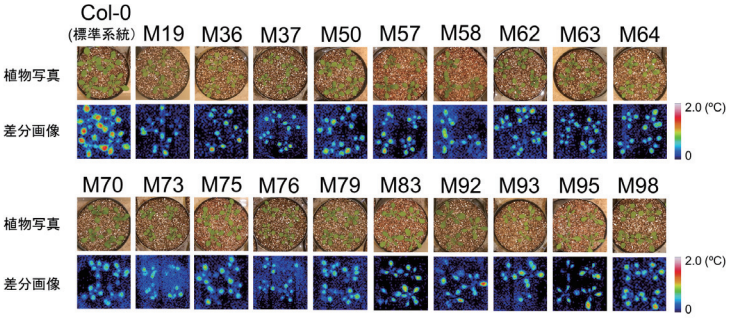


図 2．高 CO_2 に対する気孔閉鎖が緩慢だったシロイヌナズナ 19 系統．差分画像は CO_2 濃度 1,000 ppm 時の熱画像から 100 ppm 時の熱画像を差し引いて作成した．

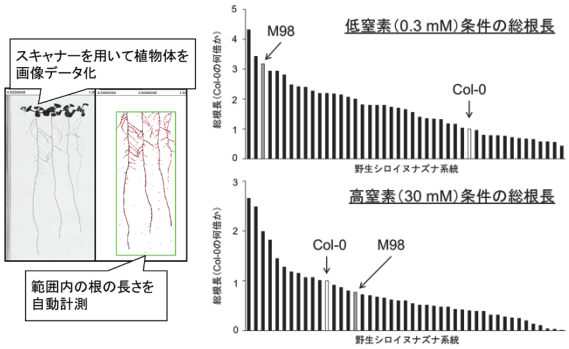


図 3．自動根長計測システム WinRHIZO（Regent 社）を用いた窒素応答性の大規模解析．

3．同定した系統の詳細解析

まず E244 および M98 系統について，異なる窒素濃度で育成したときの根の特徴（主根長，側根数，側根 1 本あたりの長さ）を調べた．E244 は，窒素濃度 30 mM 条件（窒素十分条件と定義）では Col-0 と大きな差は見られなかったが，窒素濃度 0.03 mM 条件（限界窒素条件と定義）において主根長，側根数が Col-0 に比べて増加しており，E244 は培地の栄養条件によって根の成長を制御していることが明らかになった．また M98 は E244 と同様に限界窒素条件において，Col-0 に比べて主根長，側根数ともに増加していたが，窒素十分条件では，E244 と異なり Col-0 より側根の成長が減少したことから，E244 とは窒素環境への応答に差異がある可能性が示唆される．さらに E244 および M98 系統について，窒素応答に関連する遺伝子の発現変動をマイクロアレイによって網羅的に解析した．E244 では，硝酸輸送体，硝酸還元酵素，硝酸代謝関連転写因子の遺伝子の発現が，限界窒素条件において高くなっており，E244 は低窒素条件において高い窒素吸収・同化能力を持つ事が示唆された．また M98 系統でも，硝酸輸送体，アンモニウム輸送体，硝酸還元酵素関連の遺伝子が限界窒素条件において発現上昇していた．特に硝酸輸送体の一部に著しい発現上昇が見られた．また E244 の光合成能力（クロロフィル含量，光合成速度，光化学系 II の最大量子収率）を解析したところ，E244 は低窒素条件あるいは高 CO_2 濃度条件で高い光合成能力を示すことがわかった．M98 も同様に光合成能力を解析する予定である．

4．まとめ

以上のことより，野生シロイヌナズナ M98 系統および E244 系統が特徴的な CO_2・窒素応答性を示すことが生理学的・遺伝学的にも確かめられた．現在これらの形質をもたらす主動遺伝子の同定を進めており，これが成功すれば，来たる高 CO_2 時代に対する適応能力を強化し，生産性を向上させた植物の作出に利用できることが期待される．

REFERENCES

（1）高橋 將，門田 慧奈，祢宜 淳太郎，射場 厚（2017）サーマルイメージング法による気孔 CO_2 応答解析から見出された新たな植物環境応答機構．光合成研究 27(2)：84-93.

（2）Takahashi S., Monda K., Negi J., et al.(2015) Natural variation in stomatal responses to environmental changes among *Arabidopsis thaliana* ecotypes. *PLoS ONE* 10(2)：e0117449.

スカラー共同研究

分子間相互作用を利用したフィルター型分離リアクターの開発

藤　井　義　久[*1]　　松　島　綾　美[*2]　　三　浦　佳　子[*3]

Development of Filter-type Separation Reactors Using Biomolecular Interactions

Yoshihisa FUJII[*1], Ayami MATSUSHIMA[*2] and Yoshiko MIURA[*3]

Separation of biomacromolecules with continuous flow system is important in biotechnology. The ligand-receptor interaction are utilized for the separation of the important proteins suchas hormones. In this report, we developed a new membrane to utilize a filter-type separation reactor and analyzed the absorption ratio of fluorescein isothiocyanate (FITC)-labed bovine serum albumin (BSA) against this membrane. Our ultimate goal is to develop a new filter-type separation reactors to handle the biological materials such as whole serum to remove undesired small molecules.

1．研究背景と狙い

精密な分子間相互作用を追求する松島、高分子材料化する三浦、フィルターデバイスを検討する藤井という三者の異なるバックグラウンドを利用して、分子同士の相互作用を用いた新しいデバイス開発を行う。本申請課題の共同研究は、「4日間もかかるデキストラン皮膜活性炭を用いた血清の生体ホルモン除去処理を効率的かつ簡便・安価に実施したい」という学術的ニーズに基づく。これまでに、疎水性相互作用を巧みに利用することで、油―水分離を行うことができ、石油精製や水精製に重要なデバイスを創製することに成功している。一方で、分子をもっと巧みに扱うことで、例えば抗体精製やタンパク質精製のような、高度文明化社会に必要となる用途を満たすデバイスの開発も可能になる。複雑な実学に近い医学・生物系において見過ごされがちな材料の作用機構について、工学・化学系の立場からメカニズムの解明に取り組む。一方、工学系において敬遠されがちな複雑な生体の振る舞いについて生物の視点から解きほぐしモデル化することで材料開発へと繋げる。こうして本共同申請では、異分野の協働による新領域の開拓を狙い研究を行った。

2．実験と結果

（1）タンパク質分離膜及びリアクターの調製、分離デバイスの開発　（藤井）

実験：15 ～ 25 wt%のポリスルホン(PSF)のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液をステンレス基板上にバーコーターを用いて製膜し、水に1時間浸漬させ、液液相分離現象を利用して分離膜を作製した。さらに、ポリスルホンのDMF溶液にシリカ微粒子を十数%添加し、液液相分離形態を変化させ、高い分離性能を維持し、高透水性の分離膜を作製に着手した。分離性能は、種々のサイズの金コロイド溶液の濾過実験から評価し、透水性は単位時間あたりの純水の透過量と有効濾過面積から算出した。さらに、タンパク質分離リアクターの創出には、膜表面へのタンパク質吸着抑制が必要不可欠である。そこで、作製した分離膜に蛍光色素でマーカーされたアルブミン-フルオレセインイソチオシアン酸コンジュゲート(FITC-BSA)を濾過し、流水洗浄後の膜表面に吸着したFITC-BSA量を蛍光顕微鏡測定に基づき観察した。

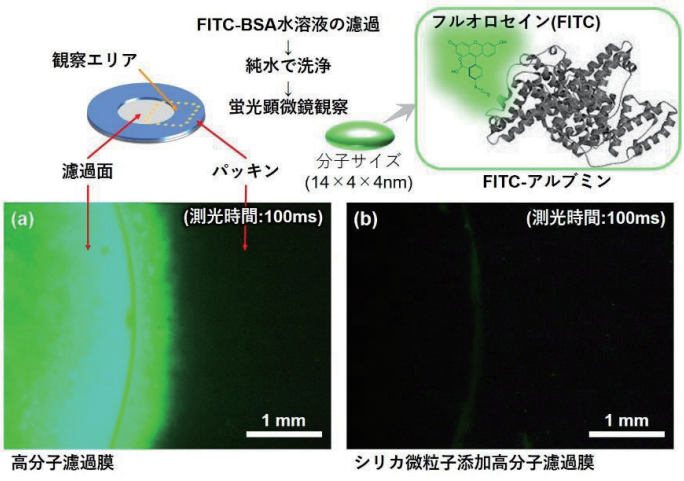


図1．タンパク質分離膜の開発

2019年4月4日 受理
*[1]三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻
*[2]九州大学大学院理学研究院化学部門
*[3]九州大学大学院工学研究院化学工学部門

結果：膜の分離性能は、全て15nmの金コロイドの阻止率が99%以上であり極めて高い分離能を示した。シリカを添加しないPSF分離膜の水の流束は約100 $L \cdot m^{-2}h^{-1}$であったのに対して、同じ作成条件でシリカ微粒子を20%程度添加したPSF分離膜の流束は約220 $L \cdot m^{-2}h^{-1}$で、シリカ微粒子を添加することで透水性が2倍以上向上した。さらに、蛍光顕微鏡観察から、PSFのみからなる分離膜表面には流水洗浄後もFITC-BSAの吸着による蛍光が観られた。一方、シリカ微粒子を添加したPSF分離膜表面には、流水洗浄後にFITC-BSAの吸着は殆ど観測されず、接液部とパッキンで覆われていた非接液部の区別がつかないほどであった。タンパク質分離リアクターにおいてタンパク質を回収するために必要な、非吸着性表面を有した分離膜を作製することが出来た。タンパク質の吸着性の違いの発現メカニズムについて、今後検討を重ね、明らかにしていく予定である。

（２）リガンドを結合させたタンパク質分離リアクターデバイスの開発　（三浦）

実験：生理活性リガンドとしてマンノースを用い、ポリアクリルアミドをベースとした、多孔材料を合成した。（１）と同様に、相分離を利用して多孔性のアクリルアミドにリガンドを結合させた高分子を合成した。相分離の溶媒としては、ジメチルスルホキシドとアルコール（エタノール、ブタノール、オクタノール）の混合溶液（体積比：7/3）を用いた。高分子の形状を電子顕微鏡、多孔形状を水銀圧入試験によって測定した。タンパク質として、マンノースのリガンドに結合するコンカナバリンA（ConA）、分子認識能のないコントロールサンプルとしてBSAを用いた

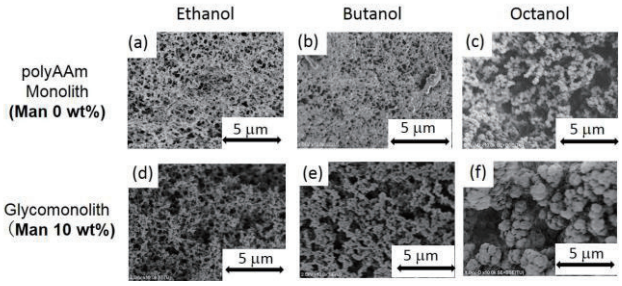


図２．多孔性高分子の走査型電子顕微鏡像。
リガンドを含まない材料（上段）、マンノースリガンドを含む材料（下段）

結果：モノマーはラジカル重合し、多孔体を得た。多孔体は、アルコールの種類によって異なり、長鎖アルコールほど孔径は大きく表面積は小さく、短鎖アルコールでは孔径は小さく表面積は大きくなった（孔径：オクタノール＞ブタノール＞エタノール、表面積：エタノール＞ブタノール＞オクタノール）。多孔体は全て通液可能であった。タンパク質の通液吸着を行ったところ、ConAは多孔体に吸着されて溶液から除去されるのに対して、BSAは溶液を導入すると直ぐに溶出されることがわかった。吸着された溶液は、酸性のバッファーを通液させることでタンパク質を剥離して回収することができた。

（３）血清の生体ホルモン除去処理と分離デバイスの検討　（松島）

女性ホルモン受容体に関わる研究においては、低分子のホルモン作用を調べる実験には活性炭を用いて前処理し、低分子化合物を取り除いた血清を培地に加え、細胞培養に用いる。活性炭処理をしない場合と比較すると、下記のように活性炭処理をした培地を用いたほうが、ホルモン活性がより明敏になることが明らかとなった（図３）。この処理には時間がかかる。そこでこの作業を簡単にするデバイス開発を目指す。血清のモデルとして、BSAを選択した。このようなタンパク質は通過、すなわち吸着しないことがわかった。
（１）（２）の研究と共同して、今後実際の低分子ホルモンの分離について検討を行う。

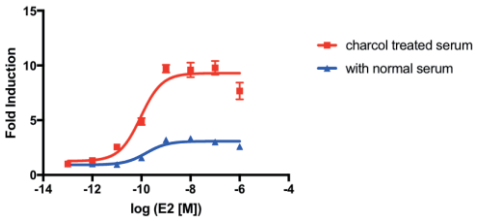


図３．活性炭による生体ホルモンの吸着分離の検討

３．展望

タンパク質分離について、最終的な生体ホルモンの分離向けた分離デバイスの開発を行った。フィルターデバイス、リアクターについてモデル系の構築に成功している。今後、実際のホルモン分離に向けた実践的な検討を行う。本検討では異なる３つの所属の研究者が共同することで、それぞれに新しい知見が生まれ、新しい化学材料の開発を進めることができた。材料化学、生物化学双方の要請と利点を活かした材料―デバイス開発を進める予定である。

文献

Matsushima, A. *International Journal of Molecular Sciences*, **19(5)** (2018). http://doi.org/10.3390/ijms19051377.
Seto, H. et al. *J. Mater Chem B*, **5**, 1148-1154 (2018).

特定課題研究

特定課題研究１
制御工学研究者と応用数学研究者の連携による革新的な制御理論構築

蛯　原　義　雄

Building Innovative Control Theory through Cooperation among Researchers from Control and Applied Mathematics Fields

Yoshio EBIHARA

研究代表者：蛯原　義雄（京都大学大学院工学研究科・准教授）
コアメンバー：瀬部　昇（九州工業大学大学院情報工学研究院・教授）
増淵　泉（神戸大学大学院システム情報学研究科・教授）
脇　隼人（九州大学マス・フォア・インダストリ研究所・准教授）
管野　政明（新潟大学工学部情報工学科・准教授）
椿野　大輔（名古屋大学大学院工学研究科・講師）

本研究課題では，制御理論研究者と応用数学研究者の連携を推進し，応用数学分野での半正定値計画（SDP）や共正値計画（COP）と呼ばれる最適化手法に関する最新の研究成果を取り入れることで，制御工学分野において革新的な制御理論を構築することを目的としている．平成30年度は，コアメンバーを中心とする情報交換会を3回，コアメンバーの研究成果を報告する国内研究集会を1回，さらに海外から研究者を招聘して開催する国際研究集会を1回実施した．以下，各活動の実施概要を記す．

１．情報交換会実施概要

平成30年6月3日（日）にコアメンバー全員がアクロス福岡に集い，第1回情報交換会を実施した．主に国内研究集会，国際研究集会の開催案および開催時期について議論した．また，コアメンバーの脇および蛯原が下記の内容に関する研究紹介を行った．

脇：H∞最適状態フィードバックゲイン設計のための半正定値計画の最適値が正定値である場合に導かれる閉ループ系の周波数応答ゲインの性質について

蛯原：非負制約のもとでのH2最適状態フィードバックゲイン設計に関する考察と最適ゲインが時変になり得る可能性について

また，昨年度に発表を行った学術論文「外部非負システムへの変換による離散時間線形時不変システムのH2解析」の続編を，構成される外部非負システムの次数を削減する方法を新たに提案する形で執筆することで合意した．その後，蛯原を中心として論文執筆を進め，平成30年10月24日に蛯原とコアメンバー

2019年3月20日 受理

全員を著者とする論文「離散時間線形時不変システム解析のための外部非負システムの構成と低次元化」をシステム制御情報学会論文誌に投稿した．本論文は平成31年1月26日付で採択となった．続いて平成30年9月12日（火）にコアメンバーの増淵，管野と蛯原が，国際会議出席のために来日中であったGraziano Chesi（The University of Hong Kong），Chao Chen（Hong Kong University of Science and Technology）とともに奈良春日野国際フォーラムに集い第2回情報交換会を実施した．おもに半正定値計画を用いた制御系の解析と設計に関して議論した．最後に2019年3月8日（金）にコアメンバー全員が熊本大学黒髪キャンパスに集い第3回情報交換会を実施した．特定課題研究での取り組みに関する総括と，今後の研究展開に関する議論を行った．

２．国内研究集会実施報告

国内研究集会として，下記の学会においてオーガナイズドセッション（OS）を企画した．

学会名：第6回SICE制御部門マルチシンポジウム（http://mscs2019.sice-ctrl.jp/）

開催地：熊本大学黒髪キャンパス南地区

実施日：2019年3月8日（金）　13：20–15：20

ＯＳ名：錐計画における最先端研究と制御理論との接点を探る

本OSでは，脇が「H∞フィードバック制御問題の正定値解について」，蛯原の指導学生が「共正値計画に基づく非負システムの解析」，瀬部が「逐次線形化に基づくBMI問題の数値解法の定数出力フィードバック問題への適用」，増淵が「リアプノフ密度による時変非線形システムの収束性の解析について」，管野が「Under-sensed and Under-actuated Linear Inverted Pendulumの制御に関する一考察」，椿野が「ある低ランク層間構造を保存する階層化最適制御問題に関する一考察」と題して研究発表を行った．聴講者と発表者との間で活発な議論が行われた．

３．国際研究集会実施報告

平成30年11月7日（水）に京都大学桂キャンパスにてInternational Workshop on “Control and Optimization”と題した国際研究集会を開催した．本国際研究集会には，凸最適化手法を用いた制御系の解析と設計に関して蛯原と共同研究を進めているProf. Dimitri Peaucelle（LAAS-CNRS, Toulouse, France）を招聘するとともに，国内からは原辰次教授（中央大学），村松正和教授（電気通信大学），山下真准教授（東京工業大学），Dr. Ellen Hidemi Fukuda（京都大学），Dr. Bruno Figueira Lourenço（東京大学）をお招きし，それぞれの最新の研究成果をご報告頂いた．また，コアメンバーの脇も研究発表を行った．研究集会のプログラムは下記の通りである．

9：20– 9：30　***Opening Address***

Morning Session

Chair: Yoshio Ebihara (Kyoto University, Japan)

9：30–10：15　Hierarchically Decentralized Control with Global and Local Objectives
Shinji Hara (Chuo University, Japan)

10：20–11：05　S-variables for the Positivity Check of Matrix Polynomials with Matrix Indeterminates
Dimitri Peaucelle (LAAS-CNRS, Toulouse, France)

11:10–11:55 A New DC Method for Nonlinear Conic Optimization with Application to Problems with BMI Constraints
Ellen Hidemi Fukuda (Kyoto University, Japan) in collaboration with Ichiro Isonishi (Kyoto University, Japan) and Nobuo Yamashita (Kyoto University, Japan)

12:00–13:15 ***Lunch*** (at Cafeteria)

Afternoon Session I
Chair: Masaaki Kanno (Niigata University, Japan)

13:25–14:10 Extensions of Projection and Rescaling Algorithms
Masakazu Muramatsu (The University of Electro-Communications, Japan)

14:15–15:00 An Efficient Approach for Pooling Problems by Second-order Cone Programming Relaxations and Rescheduling Methods
Makoto Yamashita (Tokyo Institute of Technology, Japan) in collaboration with Masaki Kimizuka (Hitachi, Ltd., Japan) and Sunyoung Kim (Ewha W. University, South Korea)

15:00–15:20 ***Tea Break***

Afternoon Session Ⅱ
Chair: Dimitri Peaucelle (LAAS-CNRS, Toulouse, France)

15:20–16:05 Facial Reduction for H∞ State Feedback Control
Hayato Waki (Kyushu University, Japan) in collaboration with Noboru Sebe (Kyushu Institute of Technology, Japan) and Yoshio Ebihara (Kyoto University, Japan)

16:10–16:55 Error Bounds, Facial Reduction and Amenable Cones
Bruno Figueira Lourenço (Tokyo University, Japan)

いずれの発表も大変興味深く，発表者と聴講者の間で活発な議論が展開された．とくに脇の研究発表に対しては原辰次教授，Prof. Dimitri Peaucelleからも多くの質問が寄せられ，我々の研究に対する注目の高さがうかがえた．また，会場には京都大学，大阪大学，名古屋大学を中心とする制御理論，最適化理論の研究者が数多く集い，非常に盛況な研究集会となった．

豊田理研懇話会

豊田理研懇話会

豊田理研懇話会は，78年の歴史を持つ豊田理化学研究所の存在意義を示すことができる特徴あるゼミナールを目的に「最先端で活躍している著名な先生をお招きして，難しいことを易しく話していただき，気軽に質問ができる雰囲気」で，参加することが楽しみとなるような肩の凝らない講演会を目指している．

2018年度は第1回目を井口洋夫記念ホールの落成記念として，玉尾皓平所長による講演を含め，表1に示す計3回の講演会を開催した．

表1　豊田理研懇話会テーマ

通算回数	開催日	講演者	講演題目
第19回	2018年 6月5日	玉尾　皓平 豊田理化学研究所　所長 理化学研究所　栄誉研究員 京都大学　名誉教授	いち有機合成化学者の半世紀 「元素科学」から「元素戦略」,「一家に1枚周期表」へ （聴講者数：100名）
第20回	2018年 8月30日	杉原　厚吉　先生 東京大学　名誉教授 明治大学先端数理科学 インスティテュート　所長	不可能図形と立体錯視 ～数理モデルに基づく錯覚創作原理～ （聴講者数：175名）
第21回	2019年 2月6日	小川　誠二　先生 東北福祉大学　特任教授 大阪大学情報通信総合研究 センター　招聘教授	「あなたのことをあなたの脳に聞く」は可能か ―fMRIによる脳ベースの職業適性検査― （聴講者数：145名）

第19回豊田理研懇話会

いち有機合成化学者の半世紀
「元素科学」から「元素戦略」,「一家に1枚周期表」へ

玉　尾　皓　平

（豊田理化学研究所所長，理化学研究所栄誉研究員，京都大学名誉教授）

講演概要



玉尾 皓平　所長

いち有機合成化学者としての半世紀の活動を次の3テーマの下で振り返ってみたい.

1.「元素科学」研究：
1970年代からの，ケイ素やニッケル，パラジウムなどを用いた新反応開発，新機能性物質合成とその応用展開

2.「元素戦略」国家プロジェクト：
“元素資源問題はサイエンスで解決する!!”「元素戦略」の提唱（2004年）とプロジェクトの推進

3.「一家に1枚周期表」の提唱と発行（2005年）：
我が国の科学技術の底力の啓発活動

これらのささやかな経験が，持続可能社会構築にとっての基礎科学の役割を一般社会及び次世代に伝える一助にでもなれば幸いである.

講演者紹介

講演者は，一貫して元素の特性に注目した元素科学研究に取り組み，今日の物質創生に不可欠な手法である，触媒的クロスカップリング反応分野の礎となる熊田—玉尾—Corriuクロスカップリング，また，玉尾酸化と呼ばれる有機ケイ素化合物からのアルコール合成法を開発．更にはケイ素を含む環状化合物シロール類の簡便合成法の開発とエレクトロルミネッセンス（EL）素子への応用など，有機合成化学から新機能性物質科学に亘る，幅広い分野の科学技術の発展に貢献されており，日本を代表する科学者として知られています．さらに，「元素戦略プロジェクト」を率いるほか，「一家に1枚周期表」の制作や「10月23日は化学の日」の制定などを主導し，化学技術の普及にも力を注いでいます.

2016年豊田理化学研究所の所長に就任．豊田理研の活動を先頭に立って推進すると共に，井口洋夫記念ホールの建設や異分野若手交流会と共同研究支援等，若手研究者の育成にも注力しています.

主な受賞

1977　日本化学会進歩賞
1999　日本化学会賞
2002　東レ科学技術賞，アメリカ化学会F. S. Kipping賞
2003　朝日賞，向井賞
2004　紫綬褒章
2007　日本学士院賞
2011　文化功労者顕彰
2016　瑞宝重光章

2018年6月5日（火）　於 公益財団法人豊田理化学研究所井口洋夫記念ホール

第 20 回豊田理研懇話会

不可能図形と立体錯視
～数理モデルに基づく錯覚創作原理～

杉　原　厚　吉

（明治大学先端数理科学インスティテュート所長，東京大学名誉教授）

講演概要

不可能図形とは，絵には描けても立体としては作れそうにないだまし絵のことですが，視覚の数理モデルを作って調べると，実際に立体として作れるものもあることがわかります．その立体を見ると，目の前にあるのにそんな立体はあるはずがないという不思議な感覚が生じます．この数理モデルを発展させると，新しい立体錯視も創作できます．球が斜面を登るなどの「不可能モーション」，鏡に映すと形が変わる「変身立体」，鏡に映すと一部が消える「透身立体」などです．しかもこれらの錯視は，種明かしをして立体の本当の形を知った後でも，また起こってしまいます．視覚の数理モデルから得られる不可能立体創作原理と，それに基づいて創作した様々な立体錯視を紹介し，この知覚の不条理がなぜ起こってしまうのかを一緒に考えてみたいと思います．



杉原 厚吉　先生

講演者紹介

1973年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了後，電子技術総合研究所，名古屋大学，東京大学などを経て，2009年4月より現職．専門は数理工学．ロボットの目を開発する研究の中で，不可能図形のだまし絵を立体化する手法を見つけ，立体錯視の分野へも研究を広げてきた．さまざまな不可能立体を創作し，立体錯視アーティストとしても活躍している．著書には、「だまし絵のトリック」（化学同人），「エッシャー・マジック」（東京大学出版会），「錯視図鑑」（誠文堂新光社），「大学教授という仕事」（水曜社），「理科系のための英文作法」（中公新書），「スウガクってなんの役に立ちますか？」（誠文堂新光社）などがある．

主な受賞

2010，2013　国際ベスト錯視コンテスト　優勝
2015，2016　国際ベスト錯視コンテスト　準優勝
2017　日本応用数理学会　論文賞

2018年8月30日（木）　於 公益財団法人豊田理化学研究所井口洋夫記念ホール

第 21 回豊田理研懇話会

「あなたのことをあなたの脳にきく」は可能か
―fMRIによる脳ベースの職業適性検査―

小　川　誠　二

（東北福祉大学特任教授，大阪大学情報通信総合研究センター招聘教授）

講演概要



小川 誠二　先生

MRIによって，脳の構造だけでなくその機能活動の様子を測るfunctional MRIが4半世紀前から始められた．これにより，脳が与えられた課題に対処するために使ういろいろな脳内部位を，更にそれらからなる機能回路（ネットワーク）を，知ることが出来る．一方，脳外，脳内からの課題がない状態（resting-state）の脳はrestlessで本人の気づかないいろいろな活動をしている．一機能部位で自発的におきる神経活動が同期してその部位内に広がる．いくつかの離れた位置にある部位でのこのような機能活動間に相関のあるもの〔機能連結している〕が機能ネットワークを形成し，それらは課題を与えたときのネットワークとよく似たものも多くある．このresting-stateでの部位間の相関が，教育・訓練〔脳の可塑性〕や脳疾患で影響を受けることから，この種のfMRI応用（IQテスト，教育・訓練効果や，中枢神経障害などの検出）が盛んになってきている．この方法を，心理テストとfMRIデータとを重ね合わせて，大学生を対象にした脳ベースの職業適性検査に当てはめた結果を説明する．

講演者紹介

講演者は，ベル研究所時代に機能的磁気共鳴画像装置（機能的MRI, fMRI）の基本原理となる「BOLD効果」を発見，血流動態反応を視覚化し，1990年代からの脳機能解析の道を開きました．fMRIは現在も，脳活動と心の状態の関係を調べる研究などに広く用いられており，今後もその適用範囲がますます拡大すると考えられています．

主な受賞

1967　イーストマン・コダック化学賞
1995　国際磁気共鳴医学会　金賞
1996　米国物理学会　生物物理学賞
1998　中山人間科学財団　中山賞
1999　朝日新聞文化財団　朝日賞
2003　国際科学技術財団　日本国際賞，ガードナー財団　ガードナー国際賞
2007　磁気共鳴国際学会　ISMAR賞
2008　ヘルシンキ工科大学Olli V. Lounasmaa Memorial Prize
2009　「fMRI（磁気共鳴機能画像法）の基本原理の発見」によりトムソン・ロイター引用栄誉賞
2011　スタンフォード大学医学部ライナス・ポーリング・メダル
2014　公益財団法人立石科学技術振興財団　立石賞・特別賞
2017　慶應医学賞

2019年2月6日（水）　於 公益財団法人豊田理化学研究所井口洋夫記念ホール

論文・講演・受賞リスト

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
K. Cho	単行書 （独Springer出版社）， 2018年12月	Reconstruction of Macroscopic Maxwell Equations: A Single Susceptibility Theory (Second Edition)
M. Nagai, N. Mizusawa, T. Kitagawa, S. Ngatomo	*Biophys. Rev.,* **10**(2) (2018) 271-284	A Role of Heme Side-chains of Human Hemoglobin in Its Function Revealed by Circular Dichroism and Resonance Raman Spectroscopy
樋 渡 保 秋	第12回分子 シミュレーションスクール ―基礎から応用まで― （自然科学研究機構 分子科学研究所発行）， pp.239-248	コンピュータ・レジェンド：三博士の紹介
Q. Xi, Z. Zhang, T. Nakayama, J. Chen, J. Zhou	*Physical Review B*, **97**(22) (2018) 224308, DOI:10.1103/PhysRevB. 97.224308	Off-center Rattling Triggers High Temperature Thermal Transport in Thermoelectric Clathrates
Z. Zhang, S. Hu, T. Nakayama, J. Chen	*Carbon*, **139** (2018) 289-298, DOI:10.1016/j.carbon. 2018.06.057	Reducing Lattice Thermal Conductivity in Schwarzites via Engineering the Hybridized Phonon Modes
L. Dong, Q. Xi, D. Chen, J. Guo, T. Nakayama, Y. Li, Z. Liang, J. Zhou, X. Xu	*National Science Review*, **5**(4) (2018) 500-506, DOI:10.1093/nsr/nwy004	Dimensional Crossover of Heat Conduction in Amorphous Polyimide Nanofibers,
B. Shi, X. Tang, T. Lu, T. Nakayama, Y. Li, J. Zhou	*Modern Physics Letters B,* **32**(31) 1830004 (2018), DOI:10.1142/ S0217984918300041	Interfacial Thermal Conductance at Metal-Nonmetal Interface via Electron-Phonon Coupling
K. Ohno, Y. Kodaya, H. Yamakado	*J. Compt. Chem.,* **39** (2018) 1498-1507	Quantum Chemical Exploration of Formaldehyde Clusters $(H_2CO)_n$ (n = 2–4)
D. Yoshida, H. Raebiger, K. Shudo, K. Ohno	*Angew. Chem.,* **130** (2018) 7139-7136	Core Electron Topologies in Chemical Compounds: Case Study of Carbon vs. Silicon
Y. Kodaya, H. Yamakado, K. Ohno	*Bull. Chem. Soc. Japan,* **91** (2018) 1625-1629	Limited Search Characteristics of the Scaled Hypersphere Search Method: A Systematic Case Study for Isomers of BCNOS
K. Ohno	*Chem. Phys. Lett.,* **711** (2018) 60-65	Quantum Chemical Exploration of Conversion Pathways and Isomeric Structures of C_{16} Molecules
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, H. Tokoyama, H. Yamakado	*J. Compt. Chem.,* **40** (2019) 14-28	Exploration of Carbon Allotropes with Four-membered Ring Structures on Quantum Chemical Potential Energy Surfaces
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto	*Chem. Phys. Lett.,* **716** (2019) 147-154	Quantum Chemical Exploration of Dimeric Forms of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Naphthalene, Perylene, and Coronene
K. Takahashi, L. Takahashi, I. Miyazato, J. Fujima, Y. Tanaka, T. Uno, H. Satoh, K. Ohno, M. Nishida, K. Hirai, J. Ohyama, T. N. Nguyen, S. Nishimura, T. Taniike	*ChemCatChem.*, **11** (2019) 1-7	The Rise of Catalyst Informatics: Towards Catalyst Genomics
Y. Kodaya, T. Oki, H. Yamakado, H. Tokoyama, K. Ohno	*Chem. Phys. Lett.,* **718** (2019) 32-37	Geometry Optimizations and Evaluation of Electronic properties of Prism Carbon Tubes by Density Functional Theory Using Plane Waves

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発　表　者	掲　載　誌	題　　名
M. Itsukashi, T. Yatsuhashi, N. Nakashima	*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **364** (2018) 116-123	Coulomb explosion of a series of α, ω-diiodoalkanes in intense laser fields
E. Murakami, R. Mizoguchi, Y. Yoshida, A. Kitashoji, N. Nakashima, T. Yatsuhashi	*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* **369** (2019) 16-24	Multiple strong field ionization of metallocenes: Applicability of ADK rates to the production of multiply charged transition metal (Cr, Fe, Ni, Ru, Os) cations
増原　宏，中島信昭	*化学*，**73** (2018) 21-24	革新的な光技術をもたらした“光ピンセット”と“高強度超短パルスレーザー”
土　井　正　男	*物理学会誌*，**73** (2018) 551	蒸発と乾燥の物理学：蒸発による液体の運動と構造形成
土　井　正　男	*パリティ*，**33** (2018) 27-34	オンサーガーの変分原理と物理学
Y. Yao, H.-J. Butt, J. Zhou, M. Doi, G. Floudas	*Macromolecules*, **51** (2018) 3059-3065	Capillary Imbibition of Polymer Mixtures in Nanopores
P. Khunpetch, X. Man, T. Kawakatsu, M. Doi	*J. Chem. Phys.,* **148** (2018) 134901	Translocation of a vesicle through a narrow hole across a membrane
J. Sui, Y. Ding, M. Doi	*Soft Matter,* **14** (2018) 3049-3056	Dynamics of liquid crystalline phase transition in sedimenting platelet-like particles
T. Yamamoto, Y. Masubuchi, M. Doi	*Nature Com*., **9** (2018) 2062	Coil-globule transitions drive discontinuous volume-conserving deformation in locally restrained gels
Y. Yao, H.-J. Butt, G. Floudas, J. Zhou, M. Doi	*Macromol. Rapid Commun.,* (2018) 1800087	Theory on Capillary Filling of Polymer Melts in Nanopores
T. Yamaguchi, C. Creton, M. Doi	*Soft Matter,* (2018) DOI:10.1039/c8sm00723c	Simple model on debonding of soft adhesives
F. S. Taheri, H. Fazli, M. Doi, M. Habibi	*Soft Matter*, (2018) DOI:10.1039/C8SM00790J	Granular chain escape from a pore in a wall in the presence of particles in one side: Comparison to polymer translocation
M. Wu, X. Man, M. Doi	*Langmuir,* **34** (2018) 9572-9578	Multi-Ring Deposition Pattern of Drying Droplets
T. Yu, J. Zhou, M. Doi	*Soft Matter,* **14** (2018) 9263-9270	Capillary Imbibition in a Square Tube
J. Sui, M. Doi Y. Ding	*Soft Matter,* **14** (2018) 8956	Dynamics of the floating nematic phase formation in platelet suspension with thickness polydispersity by sedimentation
X. Xu, L. Liu, J. Wang, J. Zhou,Y. Jiang, M. Doi	*Soft Matter*, (2019) DOI:10.1039/C8SM01626G	Directional freezing of binary colloidal suspensions: A model for size fractionation of graphene oxide
J. Zhou, M. Doi	*Physical Review F,* **3** (2018) 084004 1-21	Dynamics of Viscoelastic Filaments Based on Onsager Principle
A. Nakamura, K. Yamanaka, K. Miyaura, H.-E. Lim, K. Matsuda, B. Thendie, Y. Miyata, T. Kochi, S. Okada, H. Shinohara	*J. Phys. Chem. C,* **122** (2018) 16940-16949	Ultrafast charge transfer and relaxation dynamics in polymer-encapsulating single-walled carbon nanotubes: Polythiophene and coronene polymer
S. Watanabe, K. Miyake	*J. Phys.: Condens. Matter,* **30** (2018) 184001-1-11	Effects of Crystalline Electric Field and Interorbital Interaction in Yb-based Quasicrystal and Approximant Crystal

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
G. W. Scheerer, Z. Ren, S. Watanabe, G. Lapertot, D. Aoki, D. Jaccard, K. Miyake	*npj Quantum Materials,* **3** (2018) 41-1-7	The Dominant Role of Critical Valence Fluctuations on High T_c Superconductivity in Heavy Fermions
K. Miyake, S. Watanabe	*Phys. Rev. B,* **98** (2018) 075125-1-6	On Anomalous Temperature Dependence of Relaxation Rate Measured by μSR in α-$YbAl_{0.986}Fe_{0.014}B_4$
K. Miyake, C. M. Varma	*Phys. Rev. B,* **98** (2018) 174501-1-8	Renormalizations in Unconventional Superconducting States Born of Normal and Singular Fermi-Liquids
H. Mukuda, M. Yashima, T. Matsumura, S. Maki, Y. Kitaoka, K. Miyake, H. Murakami, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, I. R. Fisher	*J Supercond Nov Magn,* (2018), DOI:org/10.1007/s10948-018-4886-2	^{125}Te-NMR study in Novel Superconductor $Pb_{1-x}Tl_xTe$ with Valence Skipping Dopants
S. Watanabe, K. Miyake	*Phys. Rev. B,* **99** (2019) 035108-1-25	Grüneisen Parameter and Thermal Expansion near Magnetic Quantum Critical Points in Itinerant Electron Systems
S. Watanabe, K. Miyake	*J. Phys. Soc. Jpn.,* **88** (2019) 033701-1-5	Charge Transfer Effect under Odd-Parity Crystalline Electric Field: Divergence of Magnetic Toroidal Fluctuation in β-$YbAlB_4$
T. Yamauchi, H. Ueda, K. Ohwada, H. Nakao, Y. Ueda	*Phys. Rev. B,* **97** (2018) 125138/1-23	Devil's staircase of odd-number charge order modulations in divalent β-vanadium bronzes under pressure
O. K. Forslund, D. Andreica, Y. Sassa, H. Nozaki, I. Umegaki, E. Nocerino, V. Jonsson, O. Tjernberg, Z. Guguchia, Z. Shermadini, R. Khasanov, M. Isobe, H. Takagi, Y. Ueda, J. Sugiyama, M. Månsson	*SCIENTIFIC REPORTS,* **9** (2019) 1141/1-12	Magnetic phase diagram of $K_2Cr_8O_{16}$ clarified by high-pressure muon spin spectroscopy
M. Nogami, N.-T. An, V.-X. Quang, Y. Kato, Y. Matsuoka	*J. Non-cryst. Solids*, **495** (2018) 95-101	One-step Fabrication of Cu Nanoparticles on Silicate Glass Substrates for Surface Plasmonic Sensors
M. Nogami, L.-X. Hung, V.-X. Quang	*J. Non-cryst. Solids*, (2019) 503-504, 260-267	Novel silicate glasses in the acceleration of hydrogen diffusion for reducing dopant metal ions
P.-A. Zong, D. Makino, W. Pan, S. Yin, C. Sun, P. Zhang, C. L. Wan, K. Koumoto	*Materials and Design*, **154** (2018) 246-253	Converting natural diatomite into nanoporous silicon for eco-friendly thermoelectric energy conversion
Y. F. Wang, L. Pan, C. Li, R. Tian, R. Huan, X. Hu, C. Chen, N. Bao, K. Koumoto, C. Lu	*J. Mater. Chem. C*, **6** (2018) 9345	Doubling the ZT record of TiS_2-based thermoelectrics by incorporation of ionized impurity scattering
S. Y. Back, H. Cho, Y.-K. Kim, S. Byeon, H. Jin, K. Koumoto, J.-S. Rhyee	*AIP Advances*, **8** (2018) 115227	Enhancement of thermoelectric properties by lattice softening and energy band gap control in Te-deficient $InTe_{1-\delta}$

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
Y. Fujii, Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Koizumi, A. Fukuda, T. Omija, S. Mitsudo, T. Mizusaki, A. Matsubara, H. Yamamori, T. Komori, K. Morimoto, H. Kikuchi	*Applied Magnetic Resonance,* **49**(8) (2018) 783-801	Development of Very-Low-Temperature Millimeter-Wave Electron-Spin-Resonance Measurement System
Y. Ishikawa, K. Ohya, S. Miura, Y. Fujii, S. Mitsudo, T. Mizusaki, A. Fukuda, A. Matsubara, H. Kikuchi, T. Asano, H. Yamamori, S. Lee, S. Vasiliev	*J. Phys.:Conf. Ser.,* **969** (2018) 012111-(6)	High-frequency electron-spin-resonance measurements on $Mn_xMg_{1-x}O$ ($x = 1.0 \times 10^{-4}$) and DPPH at very low temperatures
M. Irie, M. Morimoto	*Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **91** (2018) 237-250	Photoswitchable turn-on mode fluorescent diarylethenes: Strategies for controlling the switching response
M. Morimoto, Y. Takagi, K. Hioki, T. Nagasaka, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, M. Irie	*Dyes & Pigments,* **153** (2018) 144-149	A turn-on mode fluorescent diarylethene: Solvatochromism of fluorescence
Z. Qiang, K. M. Shebek, M. Irie, M. Wang	*ACS Macro Lett.,* **7** (2018) 1432-1437	A polymerizable photoswitchable fluorophore for super-resolution imaging of polymer self-assembly and dynamics
T. Nagasaka, T. Kunishi, H. Sotome, M. Koga, M. Morimoto, M. Irie, H. Miyasaka	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **20** (2018) 19776-19783	Multiphoton-gated cycloreversion reaction of a fluorescent diarylethene derivative as revealed by transient absorption spectroscopy
S. Ito, M. Mitsuishi, K. Setoura, M. Tamura, T. Iida, M. Morimoto, M. Irie, H. Miyasaka	*J. Phys. Chem. Let.,* **9** (2018) 2659-2664	Mesoscopic motion of optically trapped particle synchronized with photochromic reactions of diarylethene derivatives
A. Fetoh, G. Cosquer, M. Morimoto, M. Irie, O. El-Gammal, G. M. Abu El-Reash, B.K. Breedlove, M. Yamashita	*Inorg. Chem.,* **58** (2019) 2307-2314	Synthesis, structures, and magnetic properties of two coordination assemblies of Mn(Ⅲ) single molecule magnets bridged via photochromic diarylethene ligands
K. Uno, M. L. Bossi, T. Konen, V. Belov, M. Irie, S. Hell	*Adv. Optical. Mater.,* (2019) 1801746	Asymmetric diarylethenes with oxidized 2-alkylbenzothiophen-3-yl units: Chemistry, fluorescence, and photoswitching
K. Suzuki, K. Machida, K.Yamaguchi, T. Sugawara	*Chem. Phys. Lipids,* **210**, (2018) 70-75	Photo-triggered Recognition between Host and Guest Compounds in a Giant Vesicle Encapsulating Photo-pierceable Vesicles
菅原　正，鈴木健太郎	*Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.,* **72** (2018) 48-56	非平衡状態がつくり出す動的構造と機能
S. Mitaku, R. Sawada	*Biophysics and Physicobiology,* **15** (2018) 75-85	Biological meaning of “habitable zone” in nucleotide composition space
美　宅　成　樹	*パリティ，* **34-01** (2019)	特集：物理科学，この一年：生物物理〈生命〉という生物の状態と物質の三態
永井　健，平岩徹也，太田隆夫	*固体物理，* **53** (2018) 423-434	アクティブソフトマターの動的秩序

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Ohta, C. Monzel, A. S. Becker, A. D. Ho, M. Tanaka	*Scientific Reports*, **8** (2018) 10630	Simple Physical Model Unravels Influences of Chemokine on Shape Deformation and Migration of Human Hematopoietic Stem Cells
Y. Tang, Y. Li, V. Fung, D. Jiang, W. Huang, S. Zhang, Y. Iwasawa, T. Sakata, L Nguyen, X. Zhang, A. I. Frenkel, F. Tao	*Nature Communications,* **9** (2018) 1231-1-11	Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild condition
Y. Takagi, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, T. Yokoyama	*Acc. Chem. Res.*, **51** (2018) 719-727	Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy for Functional Material Systems as Fuel Cells under Working Conditions
O. Sekizawa, T. Kaneko, K. Higashi, S. Takao, Y. Yoshida, T. Gunji, X. Zhao, G. Samjeské, T. Sakata, T. Uruga, Y. Iwasawa	*Topics Catal.*, **61** (2018) 889-901	Key Structural Transformations and Kinetics of Pt Nanoparticles in PEFC Pt/C Electrocatalysts by a Simultaneous Operando Time-Resolved QXAFS-XRD Technique
Y. Wakisaka, D. Kido, H. Uehara, Q. Yuan, S. Takakusagi, Y. Uemura, T. Yokoyama, T. Wada, M. Uo, T. Sakata, O. Sekizawa, T. Uruga, Y. Iwasawa, K. Asakura	*Catalysts*, **8** (2018) 204-1-6	A Demonstration of Pt L_3-Edge EXAFS Free from Au L_3-Edge Using Log–Spiral Bent Crystal Laue Analyzers
S. Takao, O. Sekizawa, G. Samjeské, T. Kaneko, K. Higashi, Y. Yoshida, X. Zhao, T. Sakata, T. Yamamoto, T. Gunji, T. Uruga, Y. Iwasawa	*ACS Appl. Mater. Interfaces,* **10** (2018) 27734-27744	Observation of Degradation of Pt and Carbon Support in Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Combined Nano-XAFS and TEM Techniques
X. Zhao, S. Takao, T. Kaneko, Y. Iwasawa	*The Chemical Record*, *in press,* DOI:10.1002/tcr.201800110	Key Factors for Simultaneous Improvements of Performance and Durability of Core-Shell Pt_3Ni/Carbon Electrocatalysts Toward Superior Polymer Electrolyte Fuel Cell
S. Ghosh, S. S. Acharyya, T. Kaneko, K, Higashi, Y. Yoshida, T. Sasaki, Y. Iwasawa	*ACS Catal.,* **8** (2018) 11979-11986	Confined Single Alkali Metal Ion Platform in Zeolite Pore for Concerted Benzene C–H Activation-to-Phenol Catalysis
岩 澤 康 裕	*加速器ハンドブック（日本加速器学会編)*，丸善，21章5節5項, pp.559-560 (2018)	燃料電池開発への応用
Y. Takagi, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	SPring-8/SACLA Research Frontiers 2017, pp.72-73 (2018)	X-ray photoelectron spectroscopy under ambient pressure conditions
高木康多，横山利彦，岩澤康裕	*Vacuum and Surface Science (表面と真空), in press*	雰囲気制御型硬X線光電子分光による固体高分子形燃料電池電極のオペランド計測
L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, S. Masaoka, T. Yokoyama	*J. Phys. Chem. C, in press*	Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
A. Otsuka, D. V. Konarev, L. N. Lyubovskaya, S. S. Khasanov, M. Maesato, Y. Yoshida, G. Saito	*Crystals,* **8** (2018) 115/1-38	Design of Spin-Frustrated Monomer-Type $C_{60}^{\bullet-}$ Mott Insulator
Y. Yoshida, S. Tango, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, M. Sakata, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito	*Mater. Chem. Front.,* **2** (2018) 1165-1174	Charge-Transfer Complexes Based on C_{2v}-Symmetric Benzo[*ghi*]perylene: Comparison of Their Dynamic and Electronic Properties with Those of D_{6h}-Symmetric Coronene
A. Pustogow, M. Bories, A. Löhle, R. Rösslhuber, E. Zhukova, B. Gorshunov, S. Tomić, J. A. Schlueter, R. Hübner, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, R. Kato, T.-H. Lee, V. Dobrosavljević, S. Fratini, M. Dressel	*Nature Mater.,* **17** (2018) 773-777	Quantum Spin Liquids Unveil the Genuine Mott State
K. Mizukoshi, Y. Nakamura, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	*J. Phys. Soc. Jpn.,* **87** (2018) 104708/1-5	Optical Evaluation of Electronic Anisotropy in a Triangular Lattice System κ-(BEDT-TTF)$_2$B(CN)$_4$
M. Čulo, E. Tafra, B. Mihaljević, M. Basletić, M. Kuveždić, T. Ivek, A. Hamzić, S. Tomić, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, J. A. Schlueter, M. Dressel, B. Korin-Hamzić	*Phys. Rev. B,* **99** (2019) 045114/1-10	Hall effect study of κ-(BEDT-TTF)$_2$X family: Evidence for Mott-Anderson localization
D. V. Konarev, S. S. Khasanov, Y. Shimizu, A. V. Kuzmin, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **21** (2019) 1645-1649	Fullerene and endometallofullerene Kagome lattices with symmetry-forced spin frustration
S. Hartmann, E. Gati, Y. Yoshida, G. Saito, M. Lang	*Phys. Status Solidi B,* (2019) 1800640/1-6	Thermal Expansion Studies on the Spin-Liquid Candidate System κ-(BEDT-TTF)$_2$Ag$_2$(CN)$_3$
Y. Yoshida, M. Maesato, S. Tomeno, Y. Kimura, G. Saito, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Kitagawa	*Inorg. Chem., in press*	Partial Substitution of Ag(I) for Cu(I) in Quantum Spin Liquid κ-(ET)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$, Where ET Is Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene
J.-H. Noh, V. S. R. Jampani, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe, J. P. F. Lagerwall	*Mol. Liq.*, **267** (2018) 197-204	Sub-second dynamicphototuning of alignment in azodendrimer-doped nematic liquid crystal shells

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
A. Eremin, H. Nadasi, P. Hirankittiwong, J. Kiang-la, N. Chattham, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe	*Liq. Cryst.*, **45** (2018) 2121-2131	Azodendrimers as a photoactive interface for liquid crystals
S. Song, H. Takezoe, S. Jeong	*J. Mater. Chem. C*, **6** (2018) 10704-10713	Rewritable, light-driven recordings in a full-color fluorescent dye-diffused polydimethylsiloxane elastomer
A. Eremin, H. Nadasi, M. Kurochkina, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe	*Langmuir*, **34** (2018) 14519-14527	Light-responsive microstructures in droplets of the twist-bend nematic phase
R. Tanaka, A. Okazawa, H. Konaka, A. Sasaki, N. Kojima, N. Matsushita	*Inorganic Chemistry*, **57** (2018) 2209-2217	Unique Hydration/Dehydration-Induced Vapochromic Behavior of a Charge-Transfer Salt Comprising Viologen and Hexacyanidoferrate (II)
R. Tanaka, A. Okazawa, N. Kojima, N. Matsushita	*Chemistry Letters*, **47** (2018) 697-699	Ionic Crystal Containing Protons (H^+) as Counter Cations: Preparation and Crystal Structure of a Salt of 4,4'-Bipiperidine-1,1'-diium and Hexacyanidoferrate (II)
M. Itoi, A. Okazawa, J. Yamaura, S. Maki, T. Komatsu, I. Maurin, E. Codjovi, K. Boukheddaden, F. Varret, N. Kojima	*Inorganic Chemistry*, **57** (2018) 13728-13738	Structural Insight into Order–Disorder Transition and Charge-Transfer Phase Transition in an Iron Mixed-Valence Complex (n-$C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ with a Two-Dimensional Honeycomb Network
A. Okazawa, Y. Terakado, T. Ishida, N. Kojima	*New Journal of Chemistry*, **42** (2018) 17874-17878	Triplet biradical with double bidentate sites based on *tert*-butyl pyridyl nitroxide as a candidate for strong ferromagnetic couplers
M. Enomoto, H. Ida, A. Okazawa, N. Kojima	*Crystals*, **8** (2018) 446-462	Effect of Transition Metal Substitution on the Charge-Transfer Phase Transition and Ferromagnetism of Dithiooxalato-Bridged Hetero Metal Complexes, (n-$C_3H_7)_4N[Fe^{II}_{1-x}Mn^{II}_xFe^{III}(dto)_3]$
H.-S. Qiu, T. Kurihara, H. Harada, K. Kato, K. Takano, T. Suemoto, M. Tani, N. Sarukura, M. Yoshimura, M. Nakajima	*Optics Letters*, **43** (2018) 1658	Enhancing terahertz magnetic near field induced by a micro-split-ring resonator with a tapered waveguide
H. Muneoka, S. Himeno, K. Urabe, S. Stauss, M. Baba, T. Suemoto, K. Terashima	*J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52** (2019) 025201	Dynamics of cavitation bubbles formed by pulsed-laser ablation plasmas near the critical point of CO_2
Y. Hayashino, M. Sugita, H. Arima, T. Irie, T. Kikuchi, F. Hirata	*J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 5716-5725	Predicting the Binding Mode of 2-Hydroxypropyl-b-Cyclodextrin (HPbCD) to Cholesterol by Means of the MD Simulation and the 3D-RISM/KH Theory
F. Hirata	*J. Mol. Liq.*, **270** (2018) 218-226	On the interpretation of the temperature dependence of the mean sqaure of displacement (MSD) of protein, obtained from the incoherent neutron scattering
I. Onishi, S. Sunaba, N. Yoshida, F. Hirata, M. Irisa	*J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 9061-9075	Role of Mg^{2+} ions in DNA hydrosis by EcoRV, studied by the 3D-Reference Interaction Site Model and Molecular Dynamics
N. Yoshida, F. Hirata	The Role of Water in ATP Hydrolysis Energy Transduction by Protein, M. Suzuki, ed., Machinery, Springer, 2018	Statistical Mechanical Integral Equation Approach to Reveal the Solvation Effect on Hydrolysis Free Energy of ATP and Its Analogue

論 文 リ ス ト（2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Ishimasa, M. Mihalkovič, K. Deguchi, N. K. Sato, M. de Boissieu	*Phil. Mag.*, **98** (2018) 2018	Interpretation of some Yb-based valence-fluctuating crystals as approximants to a dodecagonal quasicrystal
M. Irita, H. Nakahara, Y. Saito	*e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **16** (2018) 84-87	Compact Sub Micro-resolution X-ray Microscope Based on Carbon Nanotube FE-SEM
S. Toma, K. Asaka, M. Irita, Y. Saito	*Surf. Interface Anal.*, **51** (2019) 131-135	Bulk synthesis of linear carbon-chains confined inside single-wall carbon nanotubes by vacuum discharge
K. Asaka, T. Terada, Y. Saito	*Materials Research Express*, **6** (2019) 015038 (5p)	Application of multiwall carbon nanotubes to conductive manipulation-probe tips for in-situ transmission electron microscopy of nanometer-sized material: Electrical measurement of a silicon nanoparticle
安坂幸師，西川耕史 齋藤弥八	*まてりあ*，**57**(12) (2018) 616	多層カーボンナノチューブへの通電による構造変化と発光のその場TEM観察
安池智一，渡邊一也，松本吉泰	*物理学会誌*，**73** (2018) 297-302	金属表面における分子の光誘起非平衡ダイナミクス
渡邊一也，松本吉泰	*固体物理*，**53** (2018) 681-691	金属表面における光誘起プロセス
T. Sugimoto, Y. Otsuki, T. Ishiyama, A. Morita, K. Watanabe, Y. Matsumoto	*Phys. Rev. B*, **99** (2019) 121402	Topologically disordered mesophase at the topmost surface layer of crystalline ice between 120 and 200 K
T. Hagisawa, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida	*MATERIALS TRANSACTIONS,* **59** (2018) 188-197	Effects of Liquid Indium Particles on Recrystallization and Grain Growth of alpha Fe in Fe-In Alloys
鷲見芳紀，横田恭平，大崎元嗣，高林宏之，豊田　豪，秋月孝之，大森俊洋，石田清仁	*ばね論文集*，**63** (2018) 1-4	Co-Ni-Cr-W-Al合金耐熱ばねの開発
M. Ziatdinov, H. Lim, S. Fujii, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Enoki, Y. Kim	*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 5145-5154	Chemically induced topological zero mode at graphenic armchair edges
T. Enoki, S. Sato	Springer Handbook of Nanotechnology, 4th Edition, Bharat Bhushan (ed), Springer-Verlag, Chapter 10, p.303-333, 2017, 10.1007/978-3-662-54357-3	Nanoribbons（著書分担）
T. Enoki, M. Kiguchi	*Phys. Rev. Applied,* **9** (2018) 037001-1-18; Collections in Memory of Mildred S. Dresselhaus "Millie Dresselhaus: Her living scientific legacy"	Magnetism of Nanographene-Based Microporous Carbon and Its Applications: Interplay of Edge Geometry and Chemistry Details in the Edge State（招待論文）
T. Enoki, M. Kiguchi	*Physica Scripta*, **93** (2018) 053001-1-17; "Focused Review 21st Century Frontiers", Royal Swedish Academy of Sciences	Challenges for single molecule electronic devices with nanographene and organic molecules. Do single molecules offer potential as elements of electronic devices in the next generation?（招待論文）

論 文 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
J. Tuček, P. Błoński, A. K. Swain, J. Ugolotti, T. Enoki, R. Zbořil	*Chem. Soc. Rev.*, **47**(11) (2018) 3899-3990	Emerging Chemical Routes toward Imprinting Magnetism in Graphene for Spintronic and Biomedical Applications
T. Enoki, T. Ando (ed)	Physics and Chemistry of Graphene; Graphene to Nanographene 2nd Edition, 450p, *in press*	著書
T. Tsuiki, D. Takahashi, S. Murakawa, Y. Okuda, K. Kono, K. Shirahama	*Phys. Rev. B,* **97** (2018) 054516	Effect of Rotation on Elastic Moduli of Solid ^{4}He
R. Nomura, H. Matsuda, Y. Okuda	*Journal of the Physical Society of Japan*, **87** (2018) 115001	Crystallization of ^{4}He in Aerogel with Warming
R. Nomura, H. Matsuda, Y. Okuda	*Journal of the Physical Society of Japan*, **88** (2019) 035003	Crystallization Onset of Liquid Pockets via Mass Flow through Solid ^{4}He in Aerogel
M. Morinaga	Book published by Elsevier, November, 2018 (ISBN: 978-0-12-814706-1)	A Quantum Approach to Alloy Design
M. Morinaga	Titanium for Medical and Dental Applications: A review of all aspects of titanium use in the medical and dental industries, Eds. F. H. Froes and Ma Qian, Elsevier (2018), pp.39-64	The Molecular Orbital Approach and Its Application to Biomedical Titanium Alloy Design

講 演 リ ス ト（2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
K. Cho	12th Int. Conf. on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials, Nara	Fundamentals of Hierarchical Electromagnetic Response Theories *(invited)*	2018-7
S. Nagatomo, T. Ogura, T. Kitagawa, M. Nagai	10th Intl Conf. Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10)	Different Roles between α and β Subunits in $\alpha_2\beta_2$ Tetramer for Cooperative O_2 Binding of Hemoglobin	2018-6
T. Kitagawa	第56回日本生物物理学会	Pico-biology in Catalytic Reactions of Cytochrome *c* Oxidase	2018-9
S. Nagatomo, M. Nagai, T. Kitagawa	第56回日本生物物理学会	Contribution of the Fe-His Bond of the β Subunit to Stability of Tetramer of $\alpha_2\beta_2$ in Human Adult Hemoglobin	2018-9
T. Nakayama	The 3rd Asian Conference on Thermoelectrics & The 5th Micro/Nanoscale Heat Transfer and Energy Workshop, Taipei	Phonon Transports in Thermoelectric Materials	2018-10
大野公一，高田谷吉智，山門英雄	第21回理論化学討論会	分子クラスターの構造探索および安定性の検討：ホルムアルデヒド2–4量体	2018-5
K. Ohno	16th International Congress of Quantum Chemistry	Global Reaction Route Mapping and Exploration of Novel Chemistry on Potential Energy Surfaces	2018-6
大野公一，佐藤寛子，岩本武明	第12回分子科学討論会	未知分子の量子化学探索：PAH二量体型炭化水素の構造と安定性	2018-9
大野公一，佐藤寛子，岩本武明	日本化学会第99春季年会	新型炭化水素構造の探索：PAH 2量体	2019-3
N. Nakashima	Department of Applied Chemistry ‘Spring 2018 Colloquium at National Chiao’ (Tung University, Taiwan)	Metal ion redox reactions and metal particle formation by nano- and/or femtosecond lasers	2018-5
松田晶平，中島信昭，横山啓一，八ツ橋知幸，Haik Chosrowjan，谷口誠治，染川智弘	2018光化学討論会（関西学院大学），3P014	アルコール溶液中での多光子励起によるEu^{3+}の光還元反応	2018-9
中　島　信　昭	さきがけ第4回研究会（名古屋大学）	トリウム原子力	2018-11
三　宅　和　正	新学術領域研究「J-Physics：多極子伝導系の物理」トピカルミーティング：ものづくりシリーズ第3回「物質探索最前線」（首都大学東京）	非磁性自由度による異常現象	2018-8
K. Miyake	International Workshop on “Emergent Phenomena in Strongly Correlated Matter” at International Institute of Physics, Natal, Brazil	Quantum Critical Phenomena Associated with Charge-Transfer Fluctuations in Heavy Fermion Metals and High-T_c Cuprates	2018-8
三　宅　和　正	第5回西日本強磁場研究会（神戸大学理学研究科）	Ce系重い電子系物質の圧力下での急激な価数変化にともなう異常物性とその磁場効果	2018-9

講 演 リ ス ト （2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
三宅和正，渡辺真仁	日本物理学会秋季大会 （同志社大学 京田辺キャンパス）	α-$YbAl_{0.986}Fe_{0.014}B_4$における$\mu$SR緩和率の異常な温度依存性の理論	2018-9
渡辺真仁, 三宅和正	日本物理学会秋季大会 （同志社大学 京田辺キャンパス）	準結晶$Yb_{15}(Al_{1-x}Ga_x)_{34}(Au_{1-y}Cu_y)_{51}$のYb価数の格子定数依存性	2018-9
渡辺真仁, 三宅和正	日本物理学会秋季大会 （同志社大学 京田辺キャンパス）	遍歴電子系の磁気量子臨界点における熱膨張係数とグリュナイゼンパラメータ	2018-9
鶴田篤史，三宅和正	日本物理学会秋季大会 （同志社大学 京田辺キャンパス）	2チャンネルアンダーソン格子模型における四極子秩序と超伝導Ⅱ	2018-9
K. Miyake	International Workshop on “Unconventional Superconductors: New Paradigms for New Materials” at Cosener’s House, Abingdon, UK	Varieties of Spontaneous Magnetization in Unconventional Superconductors	2018-9
三　宅　和　正	第18回 琉球大学物性研究会 （琉球大学理学研究科）	量子臨界価数転移とμSRの異常緩和：μ^+が周囲に与える影響とそのフィードバックの重要性	2018-11
K. Miyake	新学術領域 「J-Physics： 多極子伝導系の物理」 トピカルミーティング： “Recent Topics Related with Quantum Critical Phenomena” （琉球大学50周年記念会館）	Ubiquity of Unconventional Phenomena Associated with Critical Valence Transition or Valence Crossover in Heavy Fermion Metals: Ce-, Eu- and Yb-Based Heavy Fermion Metals	2018-12
三宅和正, S. K. Ghosh, J. F. Annett, J. Quintanilla	日本物理学会 第74回年次大会 （九州大学伊都キャンパス）	非ユニタリースピン3重項超伝導状態での自発磁場の大きさ	2019-3
鶴田篤史，三宅和正	日本物理学会 第74回年次大会 （九州大学伊都キャンパス）	Pr希薄系$(Y, La)_{1-x}Pr_xT_2X_{20}$(T = Ir, Ti; X = Zn, Al)における非フェルミ液体的挙動の理論	2019-3
堀川瑠星，八島光晴, 松村隆史，牧　翔太, 椋田秀和，三宅和正, 村上博成，P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. Geballe, I. Fisher	日本物理学会 第74回年次大会 （九州大学伊都キャンパス）	ドーパントサイトから見た$(Pb_{1-x}Tl_x)Te$超伝導体におけるNMR緩和率の異常と電荷近藤効果	2019-3
上　田　　寛	トピカルミーティング 第3回物質探索最前線	豊田理研においての物質開発	2018-8
上田　寛，村瀬美奈, 小林義明，伊藤正行, 矢島　健	日本物理学会 第74回年次大会	$Sr_7Re_4O_{19}$における新奇な相転移	2019-3
K. Koumoto	ICT 2018, Caen, France *(Award lecture)*	30 years dedicated to thermoelectric materials research	2018-7
K. Koumoto	ACT-3, Taipei, Taiwan *(Invited talk)*	Low-dimensional inorganic/organic hybrid thermoelectric materials	2018-10

講 演 リ ス ト （2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, L. Miao, H. Lin	ISCTA 2018, Saint Petersburg, Russia *(Invited talk)*	2D Nanomaterials for Flexible Thermoelectrics	2018-10
K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang	Nonstoichiometric Compounds Ⅶ, Japan	Inorganic/Organic Hybrid Superlattice Films Toward Next-Generation Flexible/Wearable Thermoelectric Devices	2019-3
石川裕也，藤井　裕，大矢健太，小泉優太，三浦俊亮，光藤誠太郎，福田　昭，浅野貴行，水崎隆雄，松原　明，菊池彦光，山森英智	2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW2018)	Development Of Millimeter-Wave Electron-Spin-Resonance Measurement Apparatus For Ultralow Temperatures And Its Application To Measurement Of CuPzN	2018-9
石川裕也，藤井　裕，光藤誠太郎，浅野貴行，小泉優太，河野海志，大見謝恒宙，堂野壱暉，福田　昭，水崎隆雄，松原　明，山森英智，Soonchil Lee，Sergey Vasiliev，菊池彦光	第五回西日本強磁場科学研究会	福井大学におけるミリ波帯磁気共鳴装置開発の取り組み	2018-9
小泉優太，石川裕也，大矢健太，三浦俊亮，藤井　裕，福田　昭，松原　明，水崎隆雄，Soonchil Lee，小林英一，菊池彦光，光藤誠太郎	The Third Joint Conference of the Asia-Pacific EPR/ESR Society and The International EPR (ESR) Society (IES) Symposium (APES-IES2018)	Development of Resonators for Millimeter-wave Band ESR/NMR Double Magnetic Resonance Measurements of Thin Samples	2018-9
小泉優太，石川裕也，大矢健太，三浦俊亮，藤井　裕，福田　昭，松原　明，水崎隆雄，Soonchil Lee，小林英一，菊池彦光，光藤誠太郎	日本物理学会 2018年秋季大会	ENDOR測定に向けた平面型コイルを用いたミリ波帯共振器の開発Ⅱ	2018-9
石川裕也，藤井　裕，大矢健太，三浦俊亮，福田　昭，浅野貴行，小泉優太，光藤誠太郎，水崎隆雄，松原　明，菊池彦光，Soonchil Lee，Sergey Vasiliev，山森英智	第57回電子スピンサイエンス学会年会	^{3}He-^{4}He希釈冷凍機を用いたミリ波帯超低温ESR/NMR測定装置の開発	2018-11
小泉優太，石川裕也，大矢健太，三浦俊亮，藤井　裕，福田　昭，松原　明，水崎隆雄，Soonchil Lee，小林英一，菊池彦光，光藤誠太郎	第57回電子スピンサイエンス学会年会	平面型コイルを用いたSi:Pのミリ波帯ESR/NMR二重磁気共鳴測定	2018-11
小泉優太，石川裕也，大矢健太，三浦俊亮，藤井　裕，福田　昭，松原　明，水崎隆雄，Soonchil Lee，小林英一，菊池彦光，光藤誠太郎	2018年度日本物理学会北陸支部定例学術講演会	平面コイルを用いた希薄リンドープシリコンの超低温ESR/NMR二重磁気共鳴測定	2018-12

講 演 リ ス ト （2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
藤井　裕，小泉優太，石川裕也，大見謝恒宙，笈田智輝，福田　昭，水崎隆雄，光藤誠太郎，菊池彦光	日本物理学会第74回年次大会	超低温における希薄リンドープシリコンの^{31}P動的核偏極核磁気共鳴信号の観測	2019-3
石川裕也，小泉優太，藤井　裕，福田　昭，水崎隆雄，小林英一，菊池彦光，光藤誠太郎	IW-FIRT 2019	Development of a meanderline on Fabry-Pérot resonator for ESR/NMR double magnetic resonance measurements	2019-3
藤井　裕，石川裕也，小泉優太，大見謝恒宙，福田　昭，水崎隆雄，松原　明，浅野貴行，菊池彦光，山森英智，光藤誠太郎	IW-FIRT 2019	Development of a Millimeter-Wave ESR Measurement System for Ultra-Low Temperatures and Its Application to Copper Pyrazine Dinitrate: Possible Temperature Sensor from ESR Spectrum	2019-3
T. Sugawara	50th Anniversary of *Thermus Thermophilus* Discovery	Morphological Changes of Giant Vesicle-based Model Protocell Containing dsDNA with Deferent Length	2018-9
T. Sugawara, Y. Hirata, M. Matsuo, K. Suzuki	BIT's 8th Annual World Congress of Molecular & Cell Biology (CMCB-2018)	Morphological Changes of Giant Vesicle-based Model Protocell Containing DNA with Deferent Length	2018-10
T. Sugawara, Y. Hirata, M. Matsuo, K. Suzuki	Advances in Physics of Emergent orders in Fluctuations (APEF2018)	Emergence of Information Flow in GV-based Model Protocell	2018-11
菅　原　　正	第9回分子アーキテクトニクス研究会	分子システムとしてつくる人工細胞	2018-11
S. Mitaku	The Chem-Bio Informatics Society, Focused Session, Tokyo	About principles of OMICs "What is the principle of "life" and biodiversity?"	2018-9
岩　澤　康　裕	24期第3回日本学術会議材料工学委員会	日本化学連合設立の趣旨，現状，課題，今後	2018-6
岩　澤　康　裕	第69回コロイド界面化学討論会	触媒と吸着種の可視化と次世代燃料電池	2018-9
岩　澤　康　裕	時代を刷新する会，衆議院会館	水素社会に向けた燃料電池開発と最先端放射光計測：現状と課題	2018-10
岩　澤　康　裕	東大ホームカミングディ，東大本郷キャンパス	化学がひらく科学技術：触媒と燃料電池を話題として	2018-10
岩　澤　康　裕	東大化学教室雑誌会コロキウム	SDGs：化学と50年	2018-10
岩　澤　康　裕	神奈川大学工学研究科主催講演会	次世代燃料電池電極触媒と放射光マルチ計測評価システム	2018-12
Y. Iwasawa	CAMIC DAY at RMIT, Melbourne	Single Site — Three Dimensional Catalysis for SDGs and Future Earth	2018-12
長屋宏樹，中村優斗，平松孝章，吉田幸大，齋藤軍治，岸田英夫	日本物理学会2018年秋季大会	κ-(BEDT-TTF)$_2$Ag$_2$(CN)$_3$の低波数ラマン散乱スペクトル	2018-9
中村優斗，長屋宏樹，平松孝章，吉田幸大，齋藤軍治，岸田英夫	日本物理学会第74回年次大会	κ-(BEDT-TTF)$_2$Ag$_2$(CN)$_3$の低波数ラマン散乱スペクトルⅡ	2019-3

講 演 リ ス ト（2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
N. Kojima, A. Sugahara, H. Kamebuchi	International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018, Sendai, Japan)	Control of Spin-Crossover Transition for Iron (II) Complexes by Means of Functional Counter Ions	2018-8
小　島　憲　道	大阪大学基礎工学研究科・未来研究推進センター・シンポジウム「機能性分子錯体の化学・物理の新しい展開」	多重機能性スピンクロスオーバー錯体の開発と将来の課題	2018-8
N. Kojima	The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop on New Developments and Prospects for Future of Mössbauer Spectroscopy (IWMS 2018, Nagoya)	Progress of multifunctional phenomena coupled with spin, photon and charge based on iron mixed-valence system	2018-11
A. Okazawa, H. Kobayashi, I. Kawasaki, I. Watanabe, N. Kojima	The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop on New Developments and Prospects for Future of Mössbauer Spectroscopy (IWMS 2018, Nagoya)	Spin dynamics in tripyrazolylmethane iron (II) complexes showing static and dynamic spin-crossover phenomena	2018-11
F. Pratt, A. Berliel, I. Watanabe, Y. Miyazaki, N. Kojima	4th International Conference on Functional Materials Science 2018 (Bali, Indonesia)	Molecular Ferroelectrics Studied using mSR	2018-11
小　島　憲　道	京都大学複合原子力科学研究所専門研究会「短寿命RIを用いた核分光と核物性研究」	集積型金属錯体における動的スピン平衡と連鎖する磁気物性	2018-12
糸井充穂，岡澤　厚，山浦淳一，真木祥千子，小松徳太郎，I. Maurin, E. Codjovi, K. Boukheddaden, 小島憲道	日本物理学会第74回年次大会	結晶構造解析とDFT計算による鉄混合原子価錯体(n-C_3H_7)$_4$N[$Fe^{II}Fe^{III}$(dto)$_3$]の光誘起電荷移動相転移の可能性の検討	2019-3
T. Suemoto, N. Sugimoto, K. Nishikawa, K. Yamanaka, S. Inagaki	The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (Nara)	Ultrafast luminescence from platinum nano-dot, -wire and bulk (Oral)	2018-7
T. Suemoto, N. Sugimoto, K. Nishikawa, K. Yamanaka, S. Inagaki	The 21st International Conference on Ultrafast Phenomena (Hamburg)	Observation of electron decay dynamics in Pt nano-structures by femtosecond infrared luminescence (Poster)	2018-7
末元　徹，杉本憲昭，西川和孝，山中健一，稲垣伸二	日本物理学会2018年秋季大会	白金ナノドット，ワイヤーおよびバルクにおける赤外超高速発光	2018-9
長谷川登，錦野将元，石野雅彦，タンフン ヂン，河内哲哉，南　康夫，馬場基芳，末元　徹	International Conference on X-ray Lasers 2018	Study of the laser ablation process of metals by using the soft x-ray laser (Poster)	2018-10
長谷川登，錦野将元，石野雅彦，タンフン ヂン，河内哲哉，南　康夫，馬場基芳，末元　徹	第35回プラズマ・核融合学会	フェムト秒レーザーアブレーションの軟X線時間分解計測（招待講演）	2018-12

講 演 リ ス ト （2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
長谷川登，錦野将元，タンフン ヂン，石野雅彦，南　康夫，馬場基芳，末元　徹	レーザー学会学術講演会第39回年次大会	金属薄膜のフェムト秒レーザーアブレーション過程の観察	2019-1
N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Ishino, T.-F. Dinh, Y. Minami, M. Baba, T. Suemoto	SPIE Photonics West LASE LAMOM 2019	Study of the dynamics of the femto-second laser ablation by using the soft x-ray laser probe in QST (Poster)	2019-2
末　元　　徹	第66回応用物理学会春季学術講演会	貴金属のフェムト秒赤外発光に対する表面形状の効果	2019-3
末元　徹，杉本憲昭，西川和孝，山中健一，稲垣伸二	日本物理学会第74回年次大会	金における時間分解赤外発光で見た超高速電子ダイナミクス	2019-3
F. Hirata	CSC 2018 Symposium “Multiscale Modeling of Bio-/Nano-Systems”, Edmonto, Canada	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen’s dogma	2018-5
平　田　文　男	東大物性研短期研究会「ガラス転移と関連分野の最先端研究」（東京大学柏キャンパス）	タンパク質の平均自乗変位の温度依存性に関する統計力学理論	2018-5
F. Hirata	Cross Road Workshop “Dynamics of Biomolecule and Hydration Water, and Neutron Scattering”, J-PARC, Tokai	Structural fluctuation of protein and incoherent neutron scattering	2018-7
F. Hirata	Paris	Molecualr recognition as a crucial step in enzymatic reactions: 3D-RISM study	2018-8
F. Hirata	Computer Aided Drug Design (CADD) Seminar, Bali, Indonesia	On the interpretation of the temperature dependence of the mean square displacement (MSD) of protein, obtained from the incoherent neutron scattering	2018-11
F. Hirata	TSRC Workshop “The Fluctuations and Dynamics in Biomolecular Function”, Telluride, Colorado	Structural fluctuation of protein and Anfinsen’s dogma	2019-1
T. Hiroto, K. Honda, K. Nishimoto, K. Kitahara, T. Ishimasa, K. Kimura	Aperiodic 2018	Search for Ga-based icosahedral quasicrystal	2018-7
P. Priputen, M. Mihalkovič, P. Noga, M. Widom, T. Ishimasa	Aperiodic 2018	Preparation of icosahedral high-entropy alloy	2018-7
N. K. Sato, K. Kamiya, T. Takeuchi, N. Kabeya, N. Wada, T. Ishimasa, A. Ochiai, K. Deguchi, K. Imura	Aperiodic 2018	Superconductivity in Al-Zn-Mg quasicrystal	2018-7
石政　勉，谷口　信，高倉洋礼，M. de Boissieu, M. Mihalkovič	日本物理学会2018年秋季大会	Cu-Ga-Sc1/1近似結晶の構造相転移	2018-9

講 演 リ ス ト （2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
林　裕人，石政　勉， 蔡　安邦，山田庸公， 井村敬一郎，出口和彦， 佐藤憲昭	日本物理学会 2018年秋季大会	Zn-T-Sc（T＝Ag, Mg）及びCd-Mg-Yb準結晶の極低温電気抵抗測定	2018-9
石政　勉，高倉洋礼， 八木祐介	電子顕微鏡学会 北海道支部学術講演会	Cu-Ga-Sc近似結晶の相分離	2018-11
石　政　　勉	第13回日本フラックス成長研究会	合金系準結晶の未解決問題	2018-12
石　政　　勉	第13回日本ホウ素・ホウ化物研究会	準結晶とは何か：ホウ化物研究へのヒント	2019-2
石政　勉，高倉洋礼， 八木祐介	日本物理学会 第74回年次大会	Cu-Ga-Sc1/1近似結晶の相分離	2019-3
H. Ito, H. Mada, H. Tanaka, S. Kuroda, T. Takenobu	International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2018)	Metallic conduction of pBTTT polymer thin film doped electrochemically with ion gel	2018-7
S. Kuroda, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya	43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018)	ESR observation of charge carriers in high-mobility organic transistors of a thienothiophene-based molecule C10-DNTT	2018-7
伊東　裕，馬田裕章， 田中久暁，黒田新一， 竹延大志	第79回応用物理学会 秋季学術講演会	電解質ゲート下での導電性高分子の金属絶縁体転移近傍での伝導機構	2018-9
S. Kuroda	The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics	Electron Spin Resonance Spectroscopy of Charge Carriers in High-Mobility Organic Transistors	2018-10
Y. Shimoi, H. Tanaka, S. Kuroda, T. Takenobu	International Conference on Advances in Organic and Hybrid Electronic Materials (AOHM19)	DFT and ESR studies on donor-acceptor type conjugated polymers	2019-3
黒田新一，田中久暁	日本物理学会 第74回年次大会	結晶性導電性高分子の電荷・スピン状態	2019-3
冨　宅　喜代一	分子科学総合討論会	気相イオンの極低温冷却法の開発と気相NMR分光法への応用	2018-9
齋　藤　弥　八	日本表面科学会中部支部・ 日本真空学会東海支部 合同講演会	カーボンナノチューブとグラフェンの電界放出で観る創る	2018-4
Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, K. Kunoh, S. Nagai, K. Hata	The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference	FEM and FIM of Graphene: Possible Observation of Electronic States at Edges	2018-7
Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara	第55回フラーレン・ ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム	Observation of Edge States of Graphene by FEM and FIM	2018-9
S. Toma, K. Asaka, S. Kashiwaya, T. Wakabayashi, Y. Saito	第56回フラーレン・ ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム	Carbyne@CNT on a film scale formed after field emission: Characterization by Raman and TEM	2019-3
中原　仁，山内健太郎， 安坂幸師，齋藤弥八， 柏谷　聡	第56回フラーレン・ ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム	*In-situ* TEM観察と*I-V*計測による多層カーボンナノチューブ破断温度の導出	2019-3

講 演 リ ス ト （2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
高橋翔太，渡邊一也， 杉本敏樹，松本吉泰	分子科学討論会	微小光共振器中の非晶質ルブレン薄膜におけるシングレットフィッションダイナミクス	2018-9
相賀則宏，杉本敏樹， 渡邊一也，松本吉泰	分子科学討論会	和周波発生振動分光による氷の強誘電性の基板依存性	2018-9
小林柚子，渡邊一也， 杉本敏樹，松本吉泰	分子科学討論会	MoS_2ナノシートにおける光腐食反応の印加電位依存性	2018-9
吉田龍矢，田中駿介， 渡邊一也，杉本敏樹， 松本吉泰	分子科学討論会	二次元物質によるアルカリ単原子層プラズモン応答の変調	2018-9
吉田龍矢，田中駿介， 安池智一，渡邊一也， 杉本敏樹，松本吉泰	表面界面 スペクトロスコピー	二次元物質とIr(111)の間に層間挿入されたCs単原子層のプラズモン共鳴	2018-11
K. Ishida	Symposium on Thermodynamics of Alloys and Design of Advanced Materials	Alloy Development Based on Phase Diagrams and Microstructural Control	2018-4
平野　聡，佐藤章弘， 佐藤　裕，石田清仁	平成30年度溶接学会 春季大会	1.2 GPa級高張力鋼板のFSW	2018-4
K. Ishida	CALPHAD XLVII CONFERENCE	Alloy Development Based on CALPHAD Approach	2018-5
石　田　清　仁	日本金属学会東北支部本多光太郎記念講演会 （公社・日本金属学会） 第58回原田研究奨励賞 （本多記念会）	合金状態図と組織制御に基づく合金設計と合金開発	2018-7
平野　聡，佐藤章弘， 佐藤　裕，石田清仁	平成30年度溶接学会 秋季大会	Ti-6Al-4V合金FSW中の装置負荷特性	2018-9
飯塚将俊，須藤祐司， 安藤大輔，小池淳一， 石田清仁	日本金属学会秋季大会	Fe-Mn-Al-C系抵抗材の比抵抗と温度係数に及ぼす熱処理の影響	2018-9
T. Omori, K. Ishida	TOFA 2018 (The 16th Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys)	Alloy Design and Development of Co-Based Superalloys	2018-10
T. Enoki, J. Takashiro, Y. Kudo, S. Kaneko, K. Takai, T. Ishii, T. Kyotani, M. Kiguchi	13th Biennial International Conference “Advanced Carbon NanoStructures 2017” (ACNS ’2017), St. Petersburg, Russia	Heat treatment induced change in the electronic and magnetic structures of edge states in nanographene	2017-7
T. Enoki	FiMPART, Materials Research Society, Bordeaux, France	Nanographene; Intermediates between graphene and polycyclic aromatic hydrocarbons（招待講演）	2017-7
T. Enoki	Japan-India Workshop: Science and Application of Layered Materials; Advances and Perspectives, Nagoya	Role of edge chemistry in magnetic and electronic structures of nanographene（招待講演）	2017-11
T. Enoki	Celebrating our Millie: The Legacy and Impact of Mildred Dresselhaus, MIT, Boston, USA	Graphite intercalation compounds to nanographene（招待講演）	2017-11

講 演 リ ス ト（2018年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
T. Enoki	International Conference on Nanotechnology: Ideas, Innovations & Initiatives (ICN:3I-2017), IIT Roorkee, Roorkee, India	Molecular Science of nanographenes — interplay between edge geometry and chemistry in their electronic structures（招待講演）	2017-12
T. Enoki	6th International Conference on Smart and Multifunctional Materials, Devices, Structures (CIMTEC 2018), Perugia, Italy	Electronic and magnetic structures of 3D disordered network of nanographene sheets under heat treatment at high temperatures（招待講演）	2018-6
T. Enoki	Inter. Multidisciplinary Conf. “Frontiers of 21st Century Physics and Ioffe Institute”, Centennial Anniversary of Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia	A variety of electronic properties in graphene nanostructures（招待講演）	2018-11
T. Enoki, J. Takashiro, Y. Kudo, S. Kaneko, K. Takai, T. Ishii, T. Kyotani, M. Kiguchi	Joint Research on Novel Physical Properties and Functionalities of Emerging 2D Materials and van der Waals Heterostructures, Tokyo	Electronic and magnetic structures of 3D disordered network of nanographene sheets under heat treatment at high temperatures（招待講演）	2018-11
T. Enoki	Seminar, Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University	Molecular Science of nanographenes — interplay between edge geometry and chemistry in their electronic structures（招待講演）	2018-11
T. Enoki	Cochin University of Science and Technology, Erudite Scheme, Kerala State, India	A variety of electronic properties in graphene nanostructures & future molecule-based electronic devices（招待講演）	2018-12
T. Enoki	Erudite Lecture, St. Teresa’s College, Cochin, India	Molecular Science of Nanographene（招待講演）	2018-12
T. Enoki	Erudite Lecture, St. Joseph’s College, Calicut, India	Molecular Science of Nanographene（招待講演）	2018-12
T. Enoki	Centre for Materials for Electronics Technology, Erudite Scheme, Thrissur, Kerala, India	A variety of electronic properties in graphene nanostructures & future molecule-based electronic devices（招待講演）	2018-12
T. Enoki	International Conference on Chemistry and Physics of Materials, St. Thomas College, Thrissur, Kerala, India	A variety of electronic structures in graphene nanostructures（招待講演）	2018-12
T. Enoki	Joint Seminar on Graphene and Related 2D Materials, Osaka University	Electronic and magnetic structures of nanographene — interplay between edge geometry and chemistry（招待講演）	2019-1
T. Enoki	Chemistry and Physics of Materials: Glorious Past and Exciting Future, Bangalore, India	Interplay of edge geometry and chemistry in the electronic structures of graphene nanostructures（招待講演）	2019-2

講 演 リ ス ト （2018年度分）

発 表 者	学 会 名	題 名	発表年月
R. Nomura, K. Akiyama, Y. Okuda	International Workshop on Symmetry and Topology in Condensed-Matter Physics (The University of Tokyo)	Surface Majorana states of topological superfluid ^{3}He	2018-6
R. Nomura, T. Yoshida, A. Tachiki, Y. Okuda	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2018 (The University of Tokyo)	Inchworm Driving of ^{4}He Crystals in Superfluid	2018-7
R. Nomura, T. Takahashi, H. Minezaki, A. Suzuki, K. Obara, K. Itaka, Y. Okuda	International Symposium on Quantum Fluids and Solids 2018 (The University of Tokyo)	Wetting Property of ^{4}He Crystals on a Rough Wall	2018-7
R. Nomura, T. Takahashi, H. Minezaki, A. Suzuki, K. Obara, K. Itaka, Y. Okuda	12th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Wojanów, Poland)	Contact Angles of ^{4}He Crystals on Smooth and Rough Walls	2018-8
檜枝光憲，立木智也，高橋 大，白濱 圭，奥田雄一，河野公俊，松下 琢，和田信雄	日本物理学会分科会	バルク液体^{4}Heの横音響インピーダンス測定	2018-9
野村竜司，吉田太地，立木 英，奥田雄一	日本物理学会年会	^{4}He結晶の尺取虫駆動	2019-3
森永正彦，江崎尚和	日本金属学会秋期講演大会	遷移金属の合金および化合物の水素過電圧と触媒活性	2018-9

受 賞 リ ス ト （2018年度分）

受 賞 者	組 織 名 ・ 団 体 名	受 賞	受 賞 月 日
河 本 邦 仁	International Thermoelectric Society	Outstanding Achievement Award	2018年7月4日
菅 原 正	基礎有機化学会	第1回基礎有機化学会功績賞	2018年9月7日
齋 藤 軍 治	内閣府	瑞宝中綬章	2018年4月29日
松 本 吉 泰	日本表面科学会	第22回日本表面科学会学会賞	2018年11月20日
石 田 清 仁	日本金属学会	名誉員	2019年3月20日
森 永 正 彦	日本金属学会	名誉員	2019年3月20日

2019年5月23日　印　刷
2019年5月23日　発　行

公益財団法人豊田理化学研究所
編輯兼発行者　豊　田　章　一　郎

〒480-1192
愛知県長久手市横道41番地の1

発行所　公益財団法人豊田理化学研究所
電話　〈0561〉63-6141（直通）

印刷所　名古屋市千種区不老町
名古屋大学生協印刷部