ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 73

2020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　前理事長　豊田　章一郎

所長あいさつ



玉尾　皓平　所長

2020年，豊田理化学研究所は創立80周年を迎え，その歴史に新たなページをきざみます．この機会に，創設者豊田喜一郎の崇高な思いを今一度，構成員と共有し，新たな学理構築とその発信源としての豊田理研を築いていきたいと思います．

「着々基礎を確立するに努め度し」
「研究題目を限定せず自由研究とし度し」
「閑却され勝ちの学理も重視し度し」
「根本原理の探求を主とし度し」

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．特に近年は，若手育成制度の強化に取り組んでおります．

その一つとして，2016年に始めたのが「豊田理研スカラー」を中心とした「異分野若手交流会」です．これは毎年研究助成を行っている全国の大学の若手研究者「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．

もう一つが，2019年度から始めた新たなグローバル人材育成のための「海外大学院進学支援制度」です．これは大学生，大学院生に海外の大学院への進学を奨励・支援して，将来国際的に活躍する人材を育成するのが目的です．

これらの活動を通じて，豊田理化学研究所が多様な研究成果の発信源となると共に，異分野交流・若手人材育成・研究者ネットワーク構築のハブとなることを目指します．

2018年2月末に完成した，前所長の故井口洋夫先生を顕彰する「井口洋夫記念ホールHiroo INOKUCHI Hall」はこれらの活動の拠点として活用してまいります．

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，創立80周年の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

2019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》

金属における超高速発光の研究 ..... 末元　徹 ... 23

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 ..... 平田文男 ... 31

同型置換による準結晶及び近似結晶の探索：新たな価数揺動系をめざして ..... 石政　勉 ... 41

チエノチオフェン系の高移動度有機半導体におけるキャリア波動関数の空間広がり
..... 黒田新一 ... 51

気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究 ..... 冨宅喜代一 ... 61

カーボンナノチューブ電界放出陰極に生成する一次元炭素鎖 ..... 齋藤弥八 ... 71

バナジン酸ビスマス薄膜の光電気化学反応における助触媒および電位効果 ..... 松本吉泰 ... 79

強結合超伝導の物理 ..... 今田正俊 ... 89

孤立原子周辺の原子配列を立体視する原子分解能ホログラフィー顕微鏡
Compact DELMAの開発 ..... 大門　寛 ... 97

イオン液体の特異な相挙動と動的ゆらぎ（1）
―trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amideの表面融解と結晶化―
..... 西川恵子 ... 103

《特 別 寄 稿》

化学反応における対称性の破れの理論（10）：
光合成水分解$CaMn_4O_6$クラスターのXFEL光を用いたSFX法によるS_3中間体
構造再訪 ..... 山口　兆・庄司光男・磯部　寛 ... 113
川上貴資・宮川晃一・中嶋隆人

《豊田理研スカラー》

自己燃焼反応による新規モリブデン窒化物の探索 ..... 三浦　章 ... 132

結晶の磁気異方性に基づいた新しいスキルミオン結晶の理論的探索 ..... 速水　賢 ... 134

抗ウイルス治療薬の開発を目指して：エボラウイルス阻害薬としての糖ペプチドの
有用性の検討 ..... ガルシア マルティン, ファイナ ... 136

誘起筋電位計測を用いた筋活動度の直接的電気制御法の開発 ..... 林 部 充 宏... 138

次世代高性能ハロゲン化物シンチレータの創成と検出器への応用 ..... 横 田 有 為... 140

強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒の創生 ..... 近 藤　梓... 142

endo-Tango法による受容体活性可視化技術の開発と記憶の長期化メカニズム
..... 山 方 恒 宏... 144

ゲノム編集技術を用いた遺伝子ノックインの高効率化 ..... 春 田 奈 美... 146

血液脳関門通過型ナノ粒子を用いた脳内ナノ生理学ツールへの展開 ..... 安 楽 泰 孝... 148

箱型分子ペルフルオロキュバンの合成と電子捕捉機能の解明 ..... 秋山みどり... 150

Metabolismの「非」常識を検証する ―近赤外蛍光乳酸センサーの開発― ..... 那 須 雄 介... 152

分子進化工学によるウイルス出芽機構の解明 ..... 寺 坂 尚 紘... 154

ルシフェラーゼを利用した発光型一酸化窒素センサープローブの開発 ..... 野 亦 次 郎... 156

BGaN半導体デバイスを用いた新規中性子イメージングセンサーの開発 ..... 中 野 貴 之... 158

含フッ素ヘテロ環化合物の効率合成法の開発 ..... 柴 富 一 孝... 160

層状$LiVS_2$における長相関長を持つ軌道分子の液体的ダイナミクス..... 片 山 尚 幸... 162

共有結合医薬の標的選択性を向上させる新戦略 ..... 木 村 康 明... 164

光異性化を利用した高強度アクリル材料の開発 ..... 信 川 省 吾... 166

ヘテロ接合系におけるマグノンの制御と機能探索 ..... 田 辺 賢 士... 168

光学異常散乱を引き出すナノ粒子のマルチスケール構造制御手法の開発 ..... 高 井 千 加... 170

リチウムデンドライト抑制に向けた固体電解質の粒界および界面の改質 ..... 森　大 輔... 172

無線全二重通信ネットワーク技術を適用したIoTネットワーク技術の開発 ..... 眞 田 耕 輔... 174

夾雑環境における分子間相互作用に関する研究 ..... 安 藤　満... 176

超好熱性アーキアにおけるリポ酸生合成経路の全容解明 ..... 佐 藤 喬 章... 178

NMR測定を用いたナノ粒子の電子状態の検出 ..... 北 川 俊 作... 180

鉄イオンの残留軌道角運動量による六方晶フェライトの磁気異方性の向上
..... 植 田 浩 明... 182

人工損傷DNAを用いた新規ゲノム編集技術の開発 ..... 鈴木啓一郎... 184

卑金属のアルコキシ架橋複核錯体を触媒とする３級アルコールおよびフェノールの
エステル交換反応 ..... 長江春樹... 186

ミウラ折り型ジグザグリブレットを用いたインテリジェント壁面乱流制御 ..... 岡林希依... 188

グラフェンナノリボンを用いた新奇スピンフィルタ素子の創製 ..... 新見康洋... 190

ペプチドとの相補的共集合によるオンデマンド型DDSキャリアの創製 ..... 若林里衣... 192

細胞膜構造形成の分子機構 ..... 池ノ内順一... 194

塩基触媒を用いたチオール–ジスフィド交換反応 ..... 山本英治... 196

《スカラー共同研究》

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 ..... 柳瀬　隆・山本拓矢... 200
白木智丈・野木馨介

剪断力により誘起される相分離の機構解明 ..... 菅瀬謙治・関山直孝・吉田紀生... 202

同一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
..... 出浦桃子・山田晋也... 206

《特定課題研究》

システム疾患学 ..... 岩見真吾... 211

先端磁気分光と理論計算の融合研究：「界面多極子相互作用」が拓く新しい学理
..... 岡林　潤... 213

キラルスピン物質科学の探索 ..... 戸川欣彦... 217

《豊田理研懇話会》

ウェアラブルエレクトロニクスと柔軟電子素材 ..... 染谷隆夫... 226

アインシュタインはなぜ量子力学を嫌ったか？──自然・科学・人間 ..... 佐藤文隆... 227

時空のゆがみを見る時計 ..... 香取秀俊... 228

著書リスト 231

論文リスト 232

講演リスト 240

受賞リスト 251

特許リスト 251

2019年度豊田理化学研究所の活動

2019年度，豊田理研は新たな事業を開始しました．これまでの（1）研究事業（2）研究助成事業（3）学術談話会の3つの事業に，（4）若手人材育成事業を加え，新たなページを刻み始めました．本稿では2019年度の豊田理研の活動を，上記（1）～（4）を主に順を追って紹介していきます．

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

2019年4月1日，豊田章一郎理事長，玉尾皓平所長出席のもと2019年度入所式が行われ，新たに常勤フェロー3名，客員フェロー2名が就任しました（写真1，写真2）．豊田理研としては初となる女性フェローが常勤，客員各1名入所しました．これにより常勤フェローは10名，客員フェローは5名になりました．表1，表2に各フェローの研究テーマを示します．



写真1　玉尾所長から辞令交付を受ける西川常勤フェロー



写真2　左から　客員の喜多村，菅原フェロー，玉尾所長，豊田理事長，常勤の西川，大門，今田フェロー

表1　2019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	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
3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・関連結晶の構造・物性研究
	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

年　次	氏　　名	研　究　テ　ー　マ
2年目	齋藤　弥八 （名古屋大学　名誉教授）	ナノカーボン電界放出を利用した電子顕微鏡試作と新物質合成
	松本　吉泰 （京都大学　名誉教授）	単一粒子分光による光触媒反応機構の解明
1年目	今田　正俊 （東京大学　名誉教授）	強相関電子系の新原理，新機能の理論的追究
	大門　　寛 （奈良先端科学技術大学院大学　名誉教授）	二次元電子分光の普及
	西川　恵子 （千葉大学　名誉教授）	複雑凝集系の静的・動的ゆらぎの研究とゆらぎから生じる機能の解明

表2　2019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	前田雄一郎 （名古屋大学　招聘研究員）	アクチン重合体の構造と機能
2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
1年目	喜多村　昇 （北海道大学　特任教授）	顕微レーザー光化学の研究展開
	菅原　洋子 （北里大学　名誉教授）	μSRの生命機能解析への展開

入所式に引き続いて，新任フェローテーマ紹介を行いました．5名の新任フェローから現フェロー，歴代フェローなどの聴講者に対して研究紹介が行われ，活発な議論が交わされました．



写真3　新任フェローテーマ紹介（左：玉尾所長挨拶，右：菅原客員フェローの講演）

1-1-2. フェロー研究報告会

2019年7月10日に，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開催しました．概要を表3に示します．豊田章一郎理事長をはじめ，豊田理研の理事，評議員，現フェロー，歴代フェローに，近隣の研究機関からの聴講者も加わり，活発な議論が行われました．2020年2月には，2019年度末で退任するフェローを中心に第27回の報告会が行われる予定でした．しかし，新型コロナウィルスの国内感染が広がる中，本報告会は延期となりました．

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26回	2019年7月10日	石政　勉　常勤フェロー 黒田　新一　常勤フェロー 松本　吉泰　常勤フェロー 齋藤　弥八　常勤フェロー	聴講者数 58名



写真4 第26回フェロー研究報告会の状況
左上：石政フェロー，右上：黒田フェロー
左下：松本フェロー，右下：齋藤フェロー

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年度から開催しています．2019年度は2件の国際ワークショップを行い，通算回数は11回となりました．

概要を表4に示します．いずれも活発な議論が行われると共に，最終日には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10回	2019年9月4日 ～9月6日	豊田理化学研究所 井口洋夫記念ホール	Science of Life Phenomena Woven by Water and Biomolecules	平田　文男 フェロー	48名
第11回	2019年11月25日 ～11月27日	名古屋大学ES総合館 ESホール	Actin Filament: beyond the atomic resolution structures	前田雄一郎 客員フェロー	99名



写真5　第10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6　第11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年度から名古屋大学の要請に応えて実施してきた「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．しかし大学内で高評価であったため，2018年度からは名古屋大学の独自プログラムとして実施しています．2019年度は黒田新一フェローがコーディネーターとなり，**表 5** に示す内容で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9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
2019年6月24日～6月25日	末元　徹　フェロー 松本　吉泰　フェロー	超高速分光による固体と表面のダイナミクス




写真 7　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，所属大学の推薦を受けた優秀な若手教員の中から，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．2019年度は，**表 6** に示すように女性研究者6名を含む34名を豊田理研スカラーとして採択しました．2011年度の制度発足以来，採択者は合計247名になりました．

表 6　2019年度豊田理研スカラーの所属と研究テーマ

大　学／所　属		氏　名	職　位	研　究　テ　ー　マ
北 海 道	工学	三浦　章	助　教	自己燃焼反応による新規モリブデン窒化物の創出
	理学	速水　賢	助　教	結晶の磁気異方性に基づいた新しいスキルミオン結晶の理論的探索
	先端生命科学	ガルシア マルティン，ファイナ　マリア	助　教	抗ウイルス治療薬の開発を目指して：エボラウイルス阻害薬としての糖ペプチドの有用性の検討
東　北	工学	林部　充宏	教　授	誘起筋電位計測を用いた筋活動度の直接的電気制御法の開発
	未来科学技術共同研究センター	横田　有為	准 教 授	次世代高性能ハロゲン化物シンチレータの創成と検出器への応用
	理学	近藤　梓	助　教	強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒の創生

大学／所属		氏名	職位	研究テーマ
東北	生命科学	山方　恒宏	准教授	endo-Tango法による受容体活性可視化技術の開発と記憶の長期化メカニズム
		春田　奈美	助教	ゲノム編集技術を用いた遺伝子ノックインの高効率化
東京	工学	安楽　泰孝	特任准教授	血液脳関門通過型ナノ粒子を用いた脳内ナノ生理学ツールへの展開
		秋山みどり	特任助教	箱型分子ペルフルオロキュバンの合成と電子捕捉機能の解明
	理学	那須　雄介	助教	Metabolismの「非」常識を検証する ―近赤外蛍光乳酸センサーの開発―
		寺坂　尚紘	特任助教	分子進化工学によるウイルス出芽機構の解明
東京工業	科技創成	野亦　次郎	助教	ルシフェラーゼを利用した発光型一酸化窒素センサープローブの開発とシアノバクテリアの一酸化窒素生合成因子の探索
静岡	工学	中野　貴之	准教授	BGaN半導体デバイスを用いた新規中性子イメージングセンサーの開発
豊橋技術科学	工学	柴富　一孝	准教授	含フッ素ヘテロ環化合物の効率合成法の開発
名古屋	工学	片山　尚幸	准教授	原子価結合固体の融解により現れる高温超伝導の探索
	理学	木村　康明	助教	共有結合医薬の標的選択性を向上させる新戦略
名古屋工業	工学	信川　省吾	助教	光異性化を利用した高強度アクリル材料の開発
豊田工業	工学	田辺　賢士	准教授	ヘテロ接合系におけるマグノンの制御と機能探索
岐阜	工学	高井　千加	助教	光学異常散乱を引き出すナノ粒子のマルチスケール構造制御手法の開発
三重	工学	森　大輔	准教授	リチウムデンドライト抑制に向けた固体電解質の粒界および界面の改質
		眞田　耕輔	助教	無線全二重通信ネットワーク技術を適用したIoTネットワークシステムの開発
京都	工学	三木　康嗣	准教授	複数の生体機能に応答する分子プローブの創製
		安藤　満	特定研究員	夾雑環境における分子間相互作用に関する研究
		佐藤　喬章	助教	超好熱性アーキアにおけるリポ酸生合成経路の全容解明
	理学	北川　俊作	助教	NMR測定を用いたナノ粒子の電子状態の検出
		植田　浩明	准教授	鉄イオンの残留軌道角運動量による六方晶フェライトの磁気異方性の向上
大阪	基礎工学	鈴木啓一郎	教授	人工損傷DNAを用いた新規ゲノム編集技術の開発
		長江　春樹	助教	卑金属のアルコキシ架橋複核錯体を触媒とする3級アルコールおよびフェノールのエステル交換反応

大学／所属		氏名	職位	研究テーマ
大阪	工学	岡林　希依	助教	ミウラ折り型ジグザグリブレットを用いたインテリジェント壁面乱流制御
	理学	新見　康洋	准教授	グラフェンナノリボンを用いた新奇スピンフィルタ素子の創製
九州	工学	若林　里衣	助教	ペプチドとの相補的共集合によるオンデマンド型DDSキャリアの創製
	理学	池ノ内順一	教授	細胞膜構造形成の分子機構
		山本　英治	助教	低反応性ジスルフィドを用いる効率的な非対称S-S結合形成反応開発と生理活性化合物合成への応用

2-2. 特定課題研究

特定課題研究は，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ものです．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．2019年度の継続テーマは無く，表7に示す3件の新規テーマが採択されました．2011年度の制度発足以来，採択数は合計14テーマになりました．

表7　2019年度特定課題研究の体制と研究テーマ

No.	分類	研究代表者	コアメンバー数	研究テーマ
1	新規	九州大学　准教授　岩見　真吾	6名	システム疾患学
2	新規	東京大学　准教授　岡林　潤	6名	先端磁気分光と理論計算の融合研究：「界面多極子相互作用」が拓く新しい学理
3	新規	大阪府立大学　教授　戸川　欣彦	6名	キラルスピン物質科学の探索

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2019年度も開催しました．第4回目となる今回は，これまで会場としてきた豊田自動織機のグローバル研修センターが改修工事中であったため，井口洋夫記念ホールとトヨタ産業技術記念館を会場に行いました．また，初の試みとして，スカラー間の年度を超えた縦の繋がりができることを狙いとして，2018年度のスカラーにも声をかけ，スカラー共同研究実施者と合わせて10名の参加がありました．また，豊田理研ワークショップで好評な，トヨタ産業技術記念館のエクスカーションも実施しました．参加者，内容等を表8に示します．

表8　第4回豊田理研異分野若手交流会概要

日時	2019年8月3日（土）～4（日）	場所	豊田理化学研究所　井口洋夫記念ホール トヨタ産業技術記念館
参加者	2019年度スカラー（30名），2018年度スカラー（7名），スカラー共同研究（3名），特定課題研究代表者（3名），常勤フェロー（9名），客員フェロー（2名），所長（1名），理事（4名），審査委員（5名），事務局（5名） 合計 69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， エクスカーション　など		





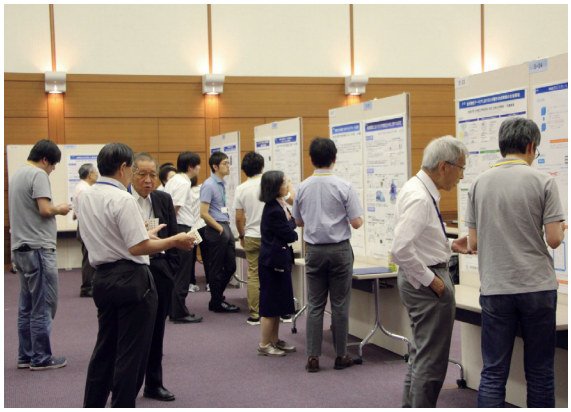



写真 8　豊田理研異分野若手交流会
左上：玉尾所長挨拶，右上：研究紹介プレゼンテーション（共に井口洋夫記念ホール）
左中：車座研究会（宿泊ホテル），中央：フェロー特別講演，右中：ポスターセッション（共にトヨタ産業技術記念館）
下：集合写真（トヨタ産業技術記念館）

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，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立ち上げを支援します．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．

2019年度はPhase 1として表9に示す4テーマが採択されました．4テーマ共2018年度と2019年度のスカラー間の共同研究で，狙い通りスカラー間の年度を超えた縦の繋がりが始まっています．また2018年度Phase 1で実施したテーマの中から，Phase 2として表10に示す3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	九州大学　教授　池ノ内順一*	ナノ気液界面場における脂質膜の変形ダイナミクス
	大阪大学　助教　大塚　洋一**	
2	東京大学　特任助教　秋山みどり*	箱型分子フルオロキュバンを用いた新しい電荷移動錯体の合成とその電子物性評価
	北海道大学　助教　柳瀬　隆**	
3	岐阜大学　助教　高井　千加*	バイオ—有機—無機複合触媒システムのマルチスケール設計
	名古屋大学　助教　中　寛史**	
	京都大学　助教　佐藤　喬章*	
4	京都大学　准教授　菅瀬　謙治**	励起状態解析に基づく機能性分子の物性評価
	京都大学　准教授　三木　康嗣*	

*2019年度，**2018年度豊田理研スカラー

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	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	同一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	

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．2019年度は，表11に示す3名の講師をお招きし，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22回	2019年6月4日	染谷　隆夫　先生 東京大学　教授 国立研究開発法人 理化学研究所 主任研究員	ウェアラブルエレクトロニクスと柔軟電子素材 （聴講者数：170名）
第23回	2019年10月10日	佐藤　文隆　先生 京都大学　名誉教授	アインシュタインはなぜ量子力学を嫌ったか？ ── 自然・科学・人間 （聴講者数：147名）
第24回	2020年1月24日	香取　秀俊　先生 東京大学　教授 国立研究開発法人 理化学研究所 主任研究員	時空のゆがみを見る時計 （聴講者数：127名）






写真9　豊田理研懇話会
（左上：会場の様子，右上：染谷隆夫先生と榊裕之理事，左下：佐藤文隆先生，右下：香取秀俊先生と玉尾皓平所長）

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．2019年度は表12に示す8回の談話会を開催し，通算の開催回数は2020年3月末で408回になりました．

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	2019年6月7日	東北大学金属材料研究所 教授　塚﨑　敦　氏	トポロジカル物質群の薄膜工学と物性研究	50名
2	2019年6月13日	東京大学生産技術研究所 准教授　古川　亮　氏	ガラス化と協同性：密度揺らぎのダイナミクスからの探索	21名
3	2019年6月20日	大阪大学附属極限科学センター 教授　清水　克哉　氏	超高圧力下の水素化物～室温にせまる高温超伝導の研究	78名
4	2019年10月2日	東京大学 教授　小形　正男　氏	線形応答理論に基づく低温巨大ゼーベック効果：$FeSb_2$への応用	20名
5	2019年10月23日	大阪大学 教授　浜屋　宏平　氏	Ⅳ族半導体スピントロニクスデバイス研究について	23名
6	2019年11月22日	電気通信大学 i-パワードエネルギー・システム研究センター 特任教授　早瀬　修二　氏	ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向 ―界面制御とPb-free化に向けて―	20名
7	2019年11月27日	大阪府立大学 教授　Kosmas Prassides　氏	Superconductivity and quantum magnetism in *p*-electron systems: a personal ongoing voyage into the unexpected	20名
8	2020年1月8日	東京大学 教授　石坂　香子　氏	遷移金属ダイカルコゲナイドにおけるトポロジカル物性の研究	40名

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．2019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2020年3月末で124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	2019年5月17日	東京工業大学 教授　村上　修一　氏	新しい物質科学が拓くスピントロニクス
2	2019年10月18日	豊田理化学研究所 所長　玉尾　皓平　氏	『一家に1枚周期表』に込めた思い
3	2019年12月13日	分子科学研究所 教授，研究主幹　大森　賢治　氏	量子力学に残された100年の謎に迫る
4	2020年1月24日	東京工業大学 教授　宍戸　厚　氏	自然の力を借りてみよう 動く光を使って分子を自在に並べる方法の開発

4．新規事業

2019年度，豊田理研はこれまでの研究事業，研究助成事業，学術談話会の3つの事業に加え，新たに「若手人材育成事業」を開始しました．この事業は「海外大学院進学支援制度」，および「寄付制度」の2つから構成されています．

4-1. 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．初年度に当たる2019年度は，表14に示す内容で募集，選考を行いました．選考委員会での審議の結果，最終的に表15に示す1名が採択されました．

表14　海外大学院進学支援制度の概要

	海外大学院進学コース	海外大学院進学準備コース
応募資格	国際科学オリンピック出場経験者	
募集対象	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	2021年以降の海外大学院入学を目的に，先行的に準備，調査等を行う者
支援内容	・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） ・入学後最長2年	・支援決定後： 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）

表15　海外大学院進学支援制度　2019年度採択者

氏　名	髙橋　拓豊（Hiroto TAKAHASHI）
応募時在籍大学	東京大学理学部物理学科 4年
コース	海外大学院進学コース
留学先	University of Oxford (Physics) — Max Planck Graduate Center for Quantum Materials
留学開始	2020年10月～
国際科学オリンピック実績	国際物理オリンピック（2015年インド・ムンバイ大会）銅メダル

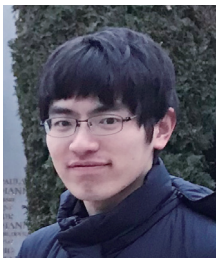


写真10　髙橋拓豊氏

4-2. 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．2019年度は下記2機関に，総額2,300万円の寄付を実施しました．

表16　2019年度実施の寄付の内容

対象機関	公益財団法人 刈谷少年少女発明クラブ	公益社団法人 日本化学会
寄付金用途	クラブの活動，発展に必要な，設備導入および再整備費用の一部	学会設置の「国際周期表年実行委員会」が主催するメンデレーエフの周期律発見150周年行事費用の一部

５．建築，工事関係

5-1. 研究棟実験室改造工事

2020年1月から2020年2月までの間，研究棟3階東側実験室の改造工事を行いました．この実験室は床面積約240 m^2の共用実験室でしたが，近年のフェロー増員に伴い実験室が不足してきたため，南側エリアを2つの独立タイプの実験室に変更しました．

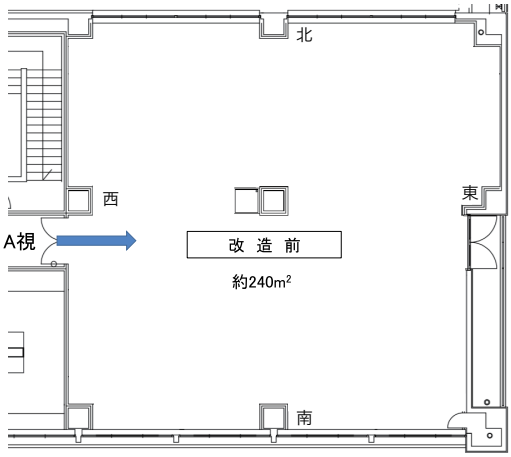


図１　改造前実験室



写真 11　改造前実験室（A 視）

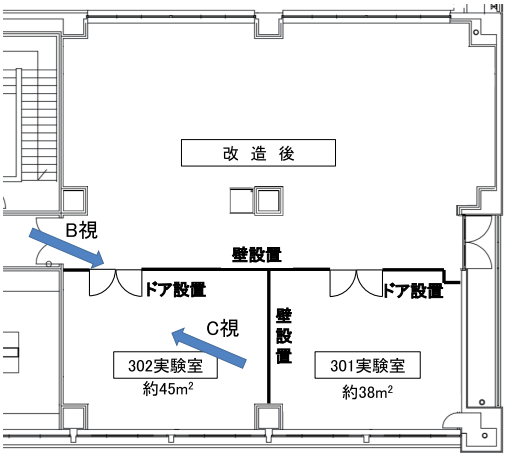


図２　改造後実験室



写真 12　改造後実験室（左：B 視，右：C 視）

5-2. 井口洋夫記念ホール

2018年2月に完成した井口洋夫記念ホールは，これまでに記述したように2019年度もフェロー研究に関連した発表会，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しています．

また，井口洋夫記念ホールは建築だけでなく，深田池周辺のランドスケープに対しても優れたデザインが認められ，2019年度は以下3件の表彰を受けました．

- 第13回愛知建築士事務所建築賞（会長賞）
- 第51回中部建築賞（入選）
- 日本造園学会ランドスケープ作品選集

2018年度の5件に加え，受賞件数は合計8件になりました．



写真 13　井口洋夫記念ホール，研究棟とランドスケープ



写真 14　中部建築賞表彰式

6．研修行事

2019年6月11日，豊田理研創始者である豊田喜一郎の系譜をたどる，心と体をリラックスさせる，の2つの目的で研修を行いました．当日は天気にも恵まれ，普段とは異なる貴重な経験をすることができました．

表 17　研修概要

日　時	2019年6月11日　8:45 ～ 16:30	
参加者	常務理事，常勤フェロー，事務局職員　総数 18名	
内　容	臨済宗方広寺（静岡県浜松市） ・座禅 ・写経 ・散策	トヨタ鞍ヶ池記念館（愛知県豊田市） ・旧豊田喜一郎邸訪問 ・トヨタ創業展示室見学 ・アートサロン見学





写真 15–1　研修の様子①（左：臨済宗方広寺，右：座禅が終わってホッと一息）




写真 15−2 研修の様子②（左：写経，右：旧豊田喜一郎邸の前で）

7. 広報活動

7-1. 豊田研究報告

2019年5月に豊田研究報告第72号を発行しました．研究論文，報告は常勤フェロー 8件，客員フェロー 3件，特任フェロー 1件，特別寄稿2件，豊田理研スカラー 36件，スカラー共同研究1件，特定課題研究1件で，合計52件となりました．交換雑誌として広く大学，図書館等に配付すると共に，豊田理研ホームページでも公開しています．

7-2. ホームページ

2018年にリニューアルしたホームページを活用して，財団概要，事業紹介，豊田理研フェローの研究内容や成果を掲載したフェロー紹介等をはじめ，公募や講演会のお知らせ等，研究所の活動をタイムリーに発信しています．

8．人　　事

8-1. 役員人事

2019年度は理事，評議員の改選期でした．2019年6月11日付で大峯巖理事，庄子哲雄理事，髙橋実理事，山本尚理事の4名が退任し，新たに石田清仁理事，鵜飼裕之理事，立花貞司理事の3名が就任しました．また，同日付で網岡卓二評議員，荒島正評議員，齋藤明彦評議員，新宮威一評議員，新美篤志評議員，藤森文雄評議員，森田章義評議員，安田善次評議員の8名が退任し，安形哲夫評議員，市橋保彦評議員，奥平総一郎評議員，加藤光久評議員，増井敬二評議員，宮﨑直樹評議員の6名が就任しました．

8-2. フェロー人事

2019年4月1日付で今田正俊，大門寛，西川惠子の3名が常勤フェローに，また喜多村舜，菅原洋子の2名が客員フェローに，それぞれ就任しました．一方，2020年3月31日付で末元徹，平田文男，石政勉の3名の常勤フェローと，前田雄一郎客員フェローが退任しました．

8-3. 事務局人事

2019年6月30日付で，嘱託職員で主査の太田孝夫が退職しました．また，2019年7月1日付で事務局職員主査として阿知波幹夫を豊田中央研究所から出向として受け入れました．

金属における超高速発光の研究

末　元　　徹*



*末元 徹　フェロー

Study of Ultrafast Luminescence in Metals

Tohru SUEMOTO*

The ultrafast infrared luminescence spectra, decay profiles and excitation power dependences for group 10 (Pt, Pd, Ni) and 11 (Au, Ag, Cu) elemental metals have been investigated by means of up-conversion luminescence spectroscopy. The effect of surface roughness on the luminescence spectra has been investigated in detail for Ag surfaces with various roughness and the internal luminescence spectra are successfully retrieved by correcting the observed spectra with emissivity spectra obtained from calorimetric measurements. Comparison of the emissivity corrected spectra for these six metals shows that the peak position is lower in energy for group 10 metals than for group 11 metals. The luminescence lifetime is shorter for group 10 than for group 11 metals. These systematic differences in two groups can be related to a difference in density of states near the Fermi surface, strength of electron-phonon interactions, and/or diffusivity of electrons. In this report, comparison among Au, Ag, Pt and Pd is discussed in detail. In the last part, the development of a compact one-box type up-converter is briefly described.

アップコンバージョン分光法を用いて，10族（Pt, Pd, Ni）と11族（Au, Ag, Cu）金属元素について超高速赤外発光のスペクトル，寿命，励起強度依存性を調べた．いろいろな表面粗さを持ったAgについて，発光スペクトルを，熱的測定で求めた放射率スペクトルで規格化することにより，内部的な発光スペクトルを復元できることを示した．上記の6元素について放射率補正を施したスペクトルを比較したところ，10族金属ではピーク位置が11族よりも低エネルギーにあること，発光寿命が短い事が分かった．これら2つの族での系統的な差異は，フェルミ面近くの状態密度，電子格子相互作用，電子の拡散係数の大きさと関係していると考えられる．この報告では，Au, Ag, Pt, Pdの結果について詳しく議論する．最後に，開発した可搬型のアップコンバータについて簡単に述べる．

1．は　じ　め　に

1.1. 貴金属における発光と表面形状効果

金属における発光に関する研究の背景については，過去の豊田研究報告[1]に詳しく書いているので，本稿では，今年度の主な課題である，表面ラフネスの効果と，金以外の金属の発光を中心に簡単にその研究の歴史を概観する．金と銅における発光は，約半世紀前にMooradian[2]によって報告され，バンド間遷移に起因すると同定された．ラフネスによる発光増強の効果は，後にBoyd[3]らによって詳しく研究され，モデルによるスペクトルの再現が試みられた．さらに，2003年にバンド内遷移による赤外発光を報告したBeversluis[4]は，なぜ表面ラフネスによってバンド内遷移による発光が増強されるのかについて，電磁波とプラズモンとの結合に基づいた議論を展開している．彼らは，表面ラフネスを持つ金属における発光は，（1）局所場による高波数電磁場の発生，（2）それによって運動量保存則を満たした電子遷移，そして（3）光学遷移からプラズモンの共鳴を通しての放射という3ステップで理解できるとしている．しかしこの段階では実験的な情報が少なかったために，ラフネスがバンド内遷移に起因する発光のスペクトルにどのような影響を与えるかという点には，踏み込んでいない．

今年度のもう一つの課題である，金以外の金属の発光について歴史を振り返ると，金と同じ11族である銅，銀などの貴金属についてはBoyd[3]の時代から報告があり，可視発光はいずれもdバンドの関係するバンド間遷移に帰属されている．しかし，バンド内遷移による赤外発光の報告は金[4]以外にはないようである．また，それ以外のバルク金属については，可視，赤外を問わず発光の報告は見当たらない．一方，金属ナノ粒子における発光の研究は比較的進んでおり，特に金[5–7]，銀[8]の研究が

2020年3月2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

盛んである．また最近では，白金ナノ粒子における量子効率の高い可視発光の報告[9]があるが，この場合は，バルク金属というよりは，分子的な描像が適当ではないかと考えられている．

このようにバルク金属全般の発光の研究は，未だ初期段階にあると言える．

1.2. 昨年度までの経緯と問題点

われわれはこれまでに，紙やすりやサンドブラストによってラフネスを与えた金表面からの赤外発光について，発光の時間波形や時間分解スペクトル，励起強度依存性を詳細に調べ，これらの基本的な振舞いを理解するために，非熱化電子と熱的電子（Fermi-Dirac分布に従う）を考慮した半現象論的なモデルを提案し，実験結果がほぼ再現可能であることを示した[1, 10]．また，発光強度が励起波長における吸収率の2乗に近い依存性を持つことから，表面ラフネスによる発光の増強は，ほぼ吸収率と放射率の増大に帰着できることを示した．

表面にサブミクロン程度のラフネスをもつ金属表面の場合でも，電子のダイナミクスとして見えているのは，バルク金属の特性であるという考えは，文献4に示されている．我々もこの立場をとっているが，ラフネスの効果をもっぱら吸収率と放射率，即ち物質内部と外部の電磁場の結合効率だけに負わせている点で，我々のモデルは，より単純化されている．スペクトル形状の再現において，運動量の保存則，遷移行列の大きさ，状態密度スペクトルなどの詳細を一切考慮していない点で，単純すぎる解釈かもしれないが，実験結果との整合性は悪くないので，本質はとらえているものと考えている．

時間分解スペクトルの情報があれば，瞬時の電子分布の全体像をとらえることができるというのが，発光分光の長所である．昨年度は，放射率のエネルギー依存性は無視できる仮定して解析を行っていたが，この仮定は必ずしも適当でないということが，しだいに明らかになってきた．

放射率スペクトルによる発光スペクトルの変形を補正することによって，初めて理論と比較し得るスペクトルの情報が得られると考えられるので，今年度はいろいろな表面ラフネスを持つ銀において放射率スペクトルと発光スペクトルの関係を系統的に調べた．

もう一つの課題は，各金属の個性は発光現象のどこに現れるかである．昨年度までにAu, Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Al, Sn, Zn, Tiなどで赤外発光を確認したが，系統的な比較を行うには至らなかった．発光分光が金属の物性研究に役立つためには，少なくとも，物質の個性が実験的に識別できなければならない．今回は，この点を明らかにするために，原子番号の隣接する金，銀，白金，パラジウムについて集中的に検証実験を行った．

2．金属における発光過程の基本的な描像

金属に光子エネルギー E_{exc} を持つ超短パルスを照射すると，電子がフェルミ面の下から上の非占有部分に励起され，その直後には図1(a) のハッチングで示すような，非熱的な電子分布ができると考えられる[11–13]．時間が経過するにつれて，電子—電子衝突によってエネルギー交換が行われ，次第にFermi-Dirac分布で表される熱的な分布（図1(a) の赤線）が形成され，さらに，フォノンの放出や試料内部へのエネルギー拡散によって冷却され，元の冷えた電子の分布に戻る．その過程で生じる再結合発光の強度 I は，

$$I(E_{\mathrm{L}}) = A(E_{exc})\,\varepsilon(E_{\mathrm{L}})\,W E_{\mathrm{L}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,[1-f(x-E_{\mathrm{L}})]\,D(x)\,D(x-E_{\mathrm{L}})\,dx \qquad (1)$$

と与えられると考える[10]*．ここに E_{L} は発光の光子エネルギー，$\varepsilon(E_{\mathrm{L}})$ は E_{L} における放射率，$A(E_{exc})$ は励起光子エネルギー E_{exc} における吸収率（=放射率）** である．図1(b) に示すように，励起光のうち試料に侵入したものだけが電子励起に使われ，金属内部で発生した発光のうち表面を通過できたものだけが観測されるので，これらの係数が必要になる．

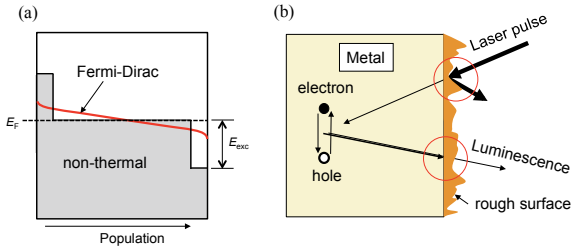


図1 （a）光励起された金属における電子分布．ハッチング部分は $f_{NT}(x)$，赤線は $f_{FD}(x)$ に対応する．
（b）金属の発光過程における表面の効果．

W は輻射再結合の確率，$D(x)$ はエネルギー x における状態密度である．状態密度は，フェルミ面付近のバンド構造に依存するが，ここでは簡単のために一定と仮定する．遷移確率 W は，遷移の種類（バンド内遷移，バンド間遷移），運動量保存則の破れなどで変わってくるが，これもフェルミ面近傍で一定と考える．電子の分布は，非熱化成分とFermi-Dirac成分の和 $f(x)=f_{NT}(x)+f_{FD}(x)$ で表す．昨年度は，さらに放射率 $\varepsilon(E_{\mathrm{L}})$ のエネルギー依存性は無視するという近似の下で，金における時間分解発光スペクトルの振舞いが，定性的に説明できることを報告した．しかし $A(E_{exc})$ の値は表面ラフネスによって大きく変化（数十倍）するので，同時に放射率スペクトルの形状もかなり変化していると考えるべきであろう．実際，高温の金属から発せられる熱放射が赤外領域でPlanckの式で与えられる黒体輻射スペクトルからずれてくることは古くから知られており，長波長での放射率の

低下に起因する[14–16]と言われている．したがって，金属本来の発光スペクトルを得るためには，放射率補正を施す必要がある．

電子のダイナミクスについては現象論的に2つの時定数τ_1, τ_2を導入した．非熱化分布n_{NT}の減衰（熱化）については，

$$n_{NT}(t) = n_0\, e^{-t/\tau_1} \qquad (2)$$

電子温度の時間発展については，電子比熱が温度に比例すると仮定し，さらに非熱化電子の熱化によるエネルギーの流入と，フォノン放出，拡散などによるエネルギーの流出を考慮して，

$$T(t) = \left[\left(T_p^2 + (T_0^2 - T_p^2)\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right)\right)e^{-t/\tau_2} + T_{RT}^2\right]^{1/2} \qquad (3)$$

と仮定する．ここにn_0は非熱化電子の初期分布数，T_{RT}, T_0, T_pはそれぞれ環境温度，名目最高温度，予熱温度である．T_pの導入により実験との不一致が改善された[10]．

3．発光に対する放射率の影響

3.1. サンドブラスト法による表面ラフネスの作製

昨年度は，紙やすりで金属表面を叩くことにより等方的で比較的均一な凹凸を作れることが分かったので，この手法で作製した各種金属の発光を調べたが，この方法ではE_{exc} = 1.19 eV（波長1036 nm）における放射率は30%程度が限界であり，また手作業のため，均一性と再現性に問題があった．そこで，今年度はこの手法を発展させ，細かい研磨砂を圧縮空気で吹き付ける「サンドブラスト法」を用いることにした．この方法により，どんな金属でも70%を超える放射率を持つ均一な面を比較的再現性良く作製することが可能になった．また，加工時間の調整で，放射率を系統的に調整することができる．粒径6μmのアルミナを用いてブラスト加工した加工面の45度傾斜SEM像を図2に示す．（a）は加工時間の短いもので，基本的に平面に近く，粒子が衝突した時にできたと思われる多数の穴が見える．（b）は最も加工時間の長いもので，塑性変形を繰り返したためにできたと思われる複雑で深い構造が見えている．いずれも数ミクロンからサブミクロン程度の構造ができていることがわかる．SEM観察と同時に行ったEDX分析により，アルミ（アルミナ研磨粉に起因する）とフッ素（ノズルの材料テフロンに起因する）の存在が確認されているが，いずれもフェムト秒発光は示さないことを確認したので，発光の測定結果には影響を与えていないものと考えられる．

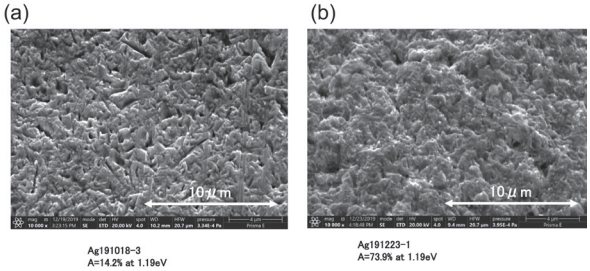


図2　Ag表面の45°傾斜SEM像．
（a）は加工が浅いもの，（b）は加工の進んだもの．
1.19 eVにおける吸収率は，それぞれ14.2%, 73.9%である．

3.2. 赤外放射率スペクトルの評価

キルヒホフの法則により，放射率は吸収率に等しいので，吸収率測定によって放射率を評価することができる．吸収率は5 mm角の金属片にレーザー光を照射し，そのときの温度上昇をサーミスタによって測定することで評価した．光源としてはYbファイバーレーザーからの1.19 eVとOPA（Optical parametric amplifier）からの0.6, 0.42, 0.3 eVの光[***]を用いた．図3（a）に加工時間の異なる数個の試料についてその結果を示す．加工の深いものから順にA, B, ･･･と標識している．何れも低エネルギー側で大幅に吸収率が減少しているが，加工の進んだものほど全体的に吸収が大きくなっていることが分かる．0.5 ～ 1 eVに重ね書きした破線は，拡散反射率[****]から求めた吸収率で，熱的な測定とほぼ一致している．スペクトル形状を比較するために最大値で規格化したものが（b）のスペクトルである．加工が浅いものほど0.6 ～ 1 eVの傾斜が急になっていることがわかる．

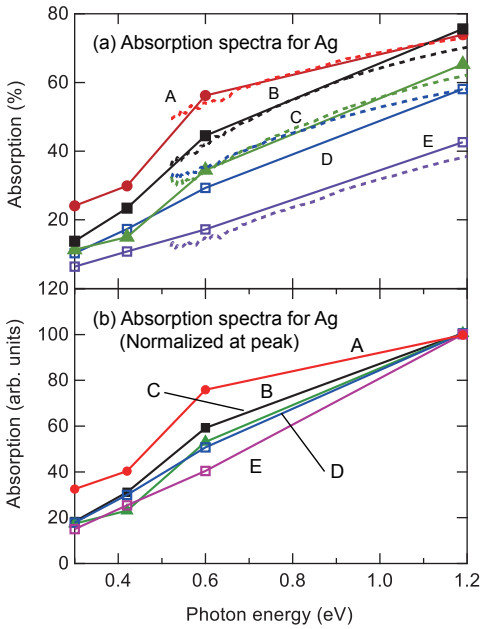


図3　（a）熱測定によって求めた各種Ag試料における吸収スペクトル（実線）と拡散反射から求めた吸収スペクトル（破線）．
（b）ピークで規格化した吸収スペクトル．
A, B, C, D, Eの順に加工が浅くなっている．

3.3. 内部発光スペクトルの復元

発光の励起にはモードロック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の光を使用し，発光測定には昨年度までに開発したフェムト秒発光スペクトロメータを用いた[1]．試料表面での励起光強度は最大120 mWで，これを励起強度100%と記述している．スポット径は約20 μmである．

前節で放射率を評価した試料において測定した0 psにおける発光スペクトル（最大値で規格化したもの）を図4(a)に示す．加工の浅いものほど高エネルギー側が強調されていることがわかる．この傾向は，図3(b)の吸収率スペクトルと同様であり，発光スペクトルが放射率スペクトルによって変形されていることが示唆される．観測された発光スペクトルを$\varepsilon(E_L)$で規格化すれば，本来の発光スペクトルが得られると期待される（式(1)参照）．図3(a)の吸収スペクトルを折れ線で表し，これを用いて規格化したスペクトルを図4(b)に示す．規格化後はピーク位置が低エネルギーに移動する．吸収率の小さいD, Eは放射率補正を行っても他のデータとの乖離が大きいが，比較的吸収率の大きいA, B, Cはかなり近い形に収束している．したがって，A, B, Cについては放射率補正により本来の発光スペクトルに近いものが得られたと考えられる．

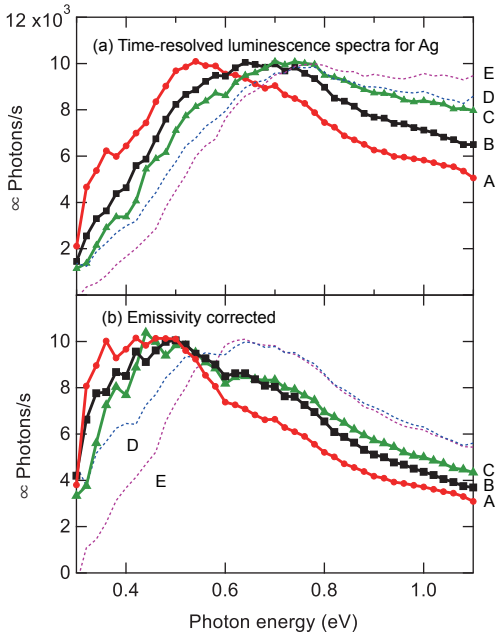


図4　励起強度50%で測定した0 psにおけるAgの時間分解発光スペクトル．何れもピーク値で規格化してある．
（a）放射率補正前，（b）補正後．
A ～ Eのラベルは図3と同じ．

加工の浅いもの（D, E）でスペクトル形状が一致しない原因として，①赤外吸収スペクトルの測定精度，②吸収率と放射率の空間的な不均一性，③吸収率，放射率以外のラフネス効果，が考えられる．凹凸のある金属表面における電磁波と電子状態の結合にはプラズモン共鳴が関係していると考えられている[4]．共鳴振動数は凹凸の幾何学的形状や特徴的なサイズに依存するので，励起波長（1036 nm）における結合が強い場所と発光波長（1100 nm ～ 4100 nm）における結合が強い場所は必ずしも一致しない．もし両者が空間的に一致（励起エネルギーの伝達距離以内）する場合は，発光強度は$A(E_{exc})$と$\varepsilon(E_L)$の積に比例するが，共鳴振動数がE_{exc}–E_Lに依存するある相関を持って独立に分布している場合には，単純な積にはならないであろう．加工の浅い表面でこのような不均一性があると考えれば，補正後のスペクトル形状の不一致が理解できる可能性がある．しかし，現状ではどれが主因であるか特定することはできない．

上述の考察に基づき，なるべく深くブラスト加工を施して，1036 nmにおける吸収率を概ね70%以上に高めた試料を用いて発光測定を行い，かつ放射率補正を加えたものをスペクトル形状の解析や異なる物質間のスペクトルの比較に用いる事とした．これにより，物質による加工性の違いに起因する表面ラフネスの違いを排除して，異なる金属間の公平なスペクトル形状の比較を行うことができると考えられる．

4．発光における物質の個性

4.1．時間分解スペクトル

これまでに合金を含む10種類以上の金属で発光を観測したが，今回はその中で，系統的な比較を行いやすい元素群を取り上げる．一つは11族貴金属のAu, Ag, Cuであり，発光が強いという特徴がある．比較の対象として，原子番号がそれぞれ1少ない10族遷移金属Pt, Pd, Niを取りあげる．本稿では紙面の都合上，これらの中で最もデータの整っているAu, Ag, Pt, Pdに絞って報告する．

図5にこれら4元素の放射率補正を施した時間分解発光スペクトルを示す．まずAu(d)とAg(b)を例にとって，スペクトルの特徴を説明する．Auのスペクトルが

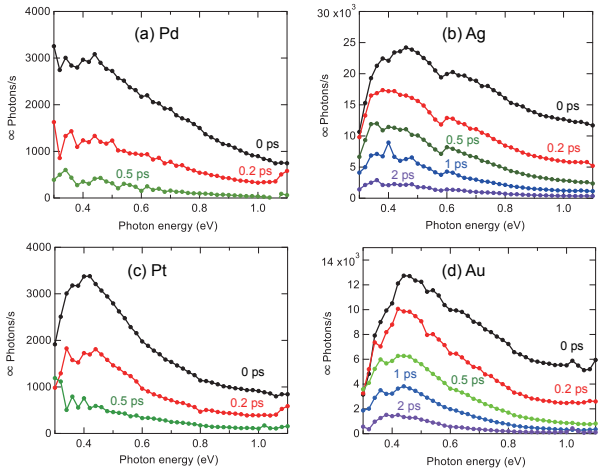


図5　4元素Pd(a), Ag(b), Pt(c), Au(d)における時間分解発光スペクトル（放射率補正済）．
t = 0, 0.2, 0.5, 1, 2 psのスペクトルを示す．

昨年度の報告とかなり異なっているが，これは主に放射率補正のためであり，今回の方がより本来の姿に近いと考えている．スペクトルが0.3から1.1 eVまで広がっているのは，フェルミ面付近の状態密度が連続的であることの帰結であり，金属の特徴である．Au, Agではフェルミ面の近傍に他のバンドはないので，この発光はバンド内遷移に対応すると解釈される．Auにおけるモデル解析の結果[10]を踏まえれば，ピーク位置が代表的な電子温度を表していると考えてよい．時間とともにピークが低エネルギー方向へ移動するのは，熱化した電子の冷却のためである．また，0 psでスペクトルが高エネルギー側へ大きく裾を引いているが，これは非熱化電子の分布に対応している．

次に(a) Pd，(c) Ptの結果と比較してみると，いくつかの特徴に気が付く．まず，いずれも対応する11族金属と比べて減衰が速い．またスペクトルのピークは低エネルギー方向へシフトしている．さらに0 psと0.2 psのスペクトルの差を見ると，PdとPtでは0 psにおける高エネルギー裾がそれぞれAg, Auより小さくなっており，非熱化電子の寄与が少ないことが読み取れる．

4.2. 時間波形

図6に4元素の0.9, 0.6, 0.4 eVにおける時間波形を示す．最も特徴的なのは0.9 eVにおける減衰波形で，10族（Pd, Pt）は1成分であるのに対し，11族（Ag, Au）は2成分的な振舞いを見せている．長寿命成分で比較すると，Pd：170 fs，Pt：230 fsに対してAg：760 fs，Au：709 fsと大きく異なる．また，10族では減衰曲線が，発光光子エネルギーにほとんど依存しないのに対して，11族では低エネルギーほど短寿命成分が少ないという特徴がある．

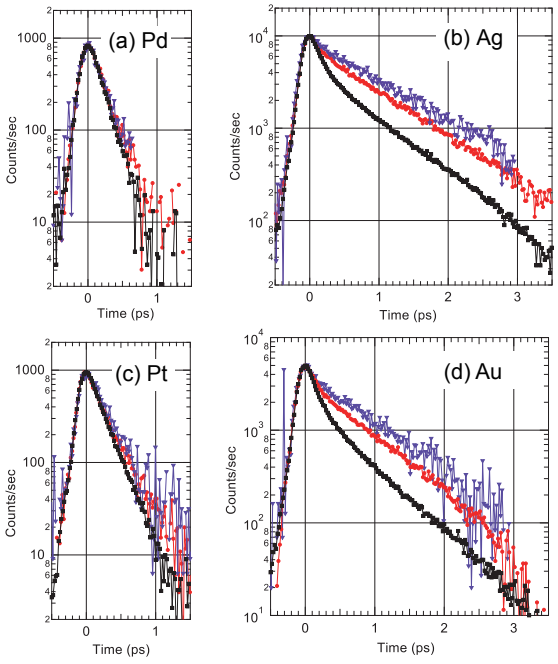


図6　4元素Pd(a), Ag(b), Pt(c), Au(d)における発光の時間波形．
いずれもピーク位置を揃えてプロットしてある．発光の観測エネルギーは，0.9（黒），0.6（赤），0.4 eV（紫）である．
0.9 eVにおける発光寿命は，Pd：170 fs，Pt：230 fs，長寿命成分の寿命は，Ag：760 fs，Au：709 fsである．

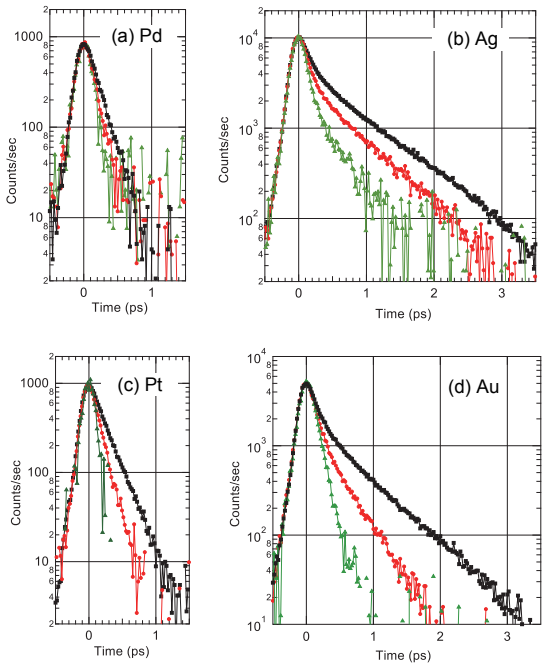


図7　4元素Pd(a), Ag(b), Pt(c), Au(d)における発光時間波形の励起強度依存性．
いずれもピーク位置を揃えてプロットしてある．
観測発光エネルギーは0.9 eV，励起強度は100%（黒），50%（赤），20%（緑）である．

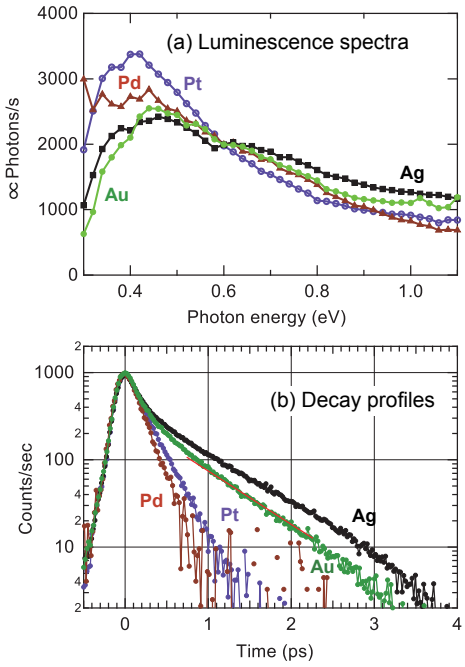


図8　4元素Pd, Ag, Pt, Auにおける発光特性の比較．
（a）0 psにおけるスペクトル（0.6 eVにおける値で規格化），
（b）0.9 eVにおける時間波形（ピークで規格化）．

図７は時間波形の励起強度依存性である．何れも弱励起ほど寿命が短くなっている．これは励起を弱めると到達電子温度が下がるためと考えられる．４元素の結果をまとめて比較したのが図８である．図8(a) より10族ではスペクトルの重心が11族より低エネルギーにあることが分かる．図8(b) より，11族の短寿命成分と10族の波形がほぼ一致する事から，熱化過程の速さは同程度であることが分かる．一方，長寿命成分は，Ag, Auのみに現れており，11族では冷却が遅いことを示している．

4.3. モデルによる実験結果の再現と現象の理解

AgとPdにおけるフィッティング結果を図９と図10に示す．Agにおける時間分解スペクトル（図9(a)）では，時間とともに重心が低エネルギーへ移っていく様子が再現できている．また，図9(b) の減衰波形では，0.9 eVでの２成分的な形状と，低エネルギーで長寿命成分の寿命が長くなり，短寿命成分が減少している傾向が再現されている．このモデルに基づけば，0.9 eVで短寿命成分が顕著になるのは，高エネルギー側ほど非熱化電子の比率が大きいことで理解できる．また，低エネルギーほど寿命が長いのは，低エネルギーの電子ほど後まで残っていることで説明できる．

Pdでは，dバンドがフェルミ面近傍にあるため，赤外領域でバンド内遷移のほかにバンド間遷移も可能であり，フェルミ面近傍での状態密度もdバンドの影響で一定とは言い難いが，あえて同じモデルで解析してみた結果が図10(a), (b) である．時間波形にやや不一致が見られるものの，スペクトル形状はおよそ再現されていると見てよいだろう．フィッティングに用いた最適パラメーターの値を表１に示す．６個のパラメーターを一義的に決定するのは難しく任意性が残るが，Pdにおける冷却時間がAgの約1/4，非熱化成分の大きさが約1/4という差異は明らかに読み取れる．

冷却速度の違いの原因として，

（1）フェルミ面近傍の状態密度

（2）電子格子相互作用の大きさ

が考えられる．Pdではフェルミ面にdバンドが重なるので，状態密度は，Agより１桁程度大きい．また電子格子相互作用$\lambda\langle\omega^2\rangle$は，３倍ほど大きい[17]．状態密度が大きければ，電子—電子散乱や電子フォノン散乱における終状態の数が増えるので，散乱確率が高くなり，熱化も

表１　PdとAgにおけるフィッティングパラメーターの値

	Pd	Ag
τ_1	0.1	0.15 ps
τ_2	0.3	1.3 ps
n_0	0.012	0.05
T_0	2600 K	2600 K
T_p	2400 K	2000 K
T_{RT}	600 K	1000 K

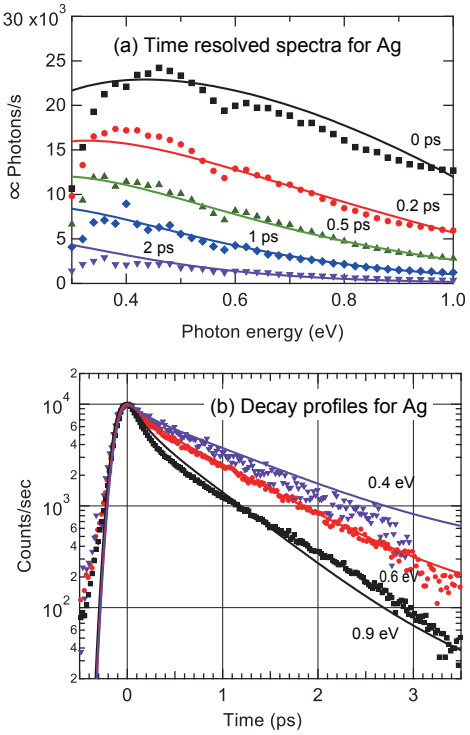


図９　Agにおけるモデル解析の結果．
（a）は時間分解発光スペクトルへのフィッティング，（b）は時間波形へのフィッティング結果（ピークで規格化）である．

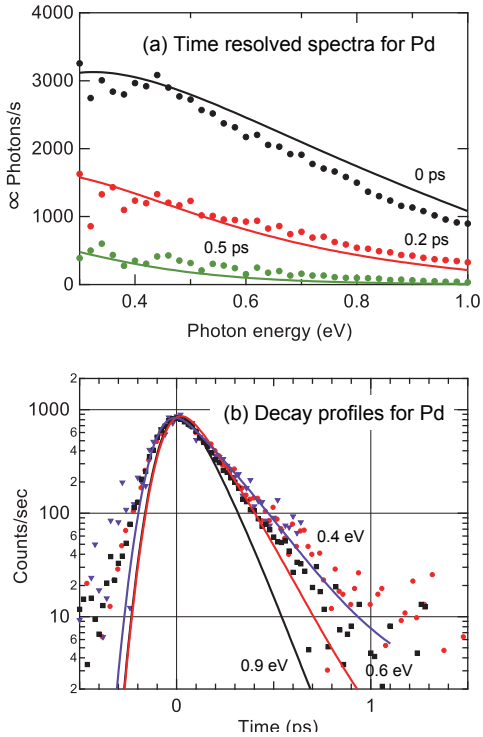


図10 Pdにおけるモデル解析の結果．
（a）は時間分解発光スペクトルへのフィッティング，（b）は時間波形へのフィッティング結果（ピークで規格化）である．

冷却も速くなると考えられる．また，電子格子相互作用が大きければ，フォノンの放出確率が上がり，冷却が速くなると予想される．(1), (2), 何れも冷却を速める方向に働くが，どちらが原因か，あるいは両方が影響しているか，現段階では判定できない．また，試料深部の冷たい電子へのエネルギー拡散が冷却過程に関与している可能性もある．

電子—電子散乱については，フェルミ面より高いエネルギーでの電子の寿命についての情報が時間分解光電子分光から得られており[18]，$E_F + 0.5$ eVにおいてAgで約100 fs，Pdで約8 fsと報告されている．我々の測定ではここまで区別する時間分解能はないが，大小関係は整合している．Pdの非熱化成分n_0が小さいのは，熱化が速いので，発光測定の時間分解能（200 fs）では過小評価されるためと思われる．

5．金属発光のまとめと展望

以上述べて来たとおり，放射率スペクトルの補正を施すことにより，本来の発光スペクトルと信じられるものが得られ，それを使って，各種金属のスペクトル形状を比較議論することが可能になった．10族と11族の金属における発光の振舞いには系統的な差異があり，バンド構造や電子格子相互作用の大きさと関係していることが示唆された．すなわち物質の個性が発光現象を通して捉えられていることが分かった．今後は，他の金属元素や合金における励起電子ダイナミクスへと研究を展開することが可能と思われる．

発光増強のメカニズムについてみると，「吸収率」と「放射率」という現象論的パラメーターで整理することができたが，増強のミクロなメカニズムは不問に付している．プラズモンの役割などは人工的なナノ構造を利用することで，理解が進むと期待される．

近年，金属ナノ粒子の発光が，生体のイメージング材やトレーサーとして注目を集めているが[19, 20]，その発光機構の理解は必ずしも進展していない．その理由の一つは，エネルギーレベルの離散化，表面準位の寄与などナノサイズ特有の現象とバルク金属本来の特性の切り分けができていないことであると考えられる．本研究で対象としたサブミクロン表面ラフネスを持つ金属は，基本的にバルクの特性を反映していると考えられるので，ナノ系の理解の基盤となるものと期待している．また，非平衡電子系のダイナミクスは，超短パルスによるレーザー加工など工学的な観点でも，現代の重要な課題の一つである．超高速発光からこの問題の理解のために有用な情報が得られるのではないかと期待される．

本研究では，金属発光の基本的な振舞いを理解するために極限的に簡単化したモデルを提案したが，光の侵入，電子励起，光の放出に至る光学過程を実際の表面形状に即してミクロに理解する必要がある．またダイナミクスについては，非熱化電子と熱的電子の分布を独立に考えるのではなく，電子—電子衝突，電子—フォノン衝突，拡散などの時空間ダイナミクスを第一原理に立ち返って記述し，議論すべきであろう．

6．超高速赤外発光分光技術の展望

6.1．超高速発光スペクトロメータ

本研究の中核となる実験手法は，アプコンバージョン法による時間分解発光測定であった．そのために豊田理研において開発したのが，小型で安定性の高い「超高速発光スペクトロメータ」である．この装置の設計コンセプトやフィルター式分光器による検出効率の向上については過去の豊田研究報告[1]で報告した．前節までで報告した金属発光の研究は最初に製作した1号機によって行われたが，これと並行して，さらに小型化，高感度化した2号機の構築もすすめた[23]．その光学系の概略と外観を図11に示す．大きな改良点は，1号機では，光学系を光学定盤上に直付けし，55 cm×43 cmの面積を占めていたものを，30 cm×30 cmまで小型化して筐体に収め，可搬型としたこと，検知器としてAPD（Avalanche Photo Diode）を採用することで，量子効率を向上させたことである．これにより，測定時間が格段に短縮される．2

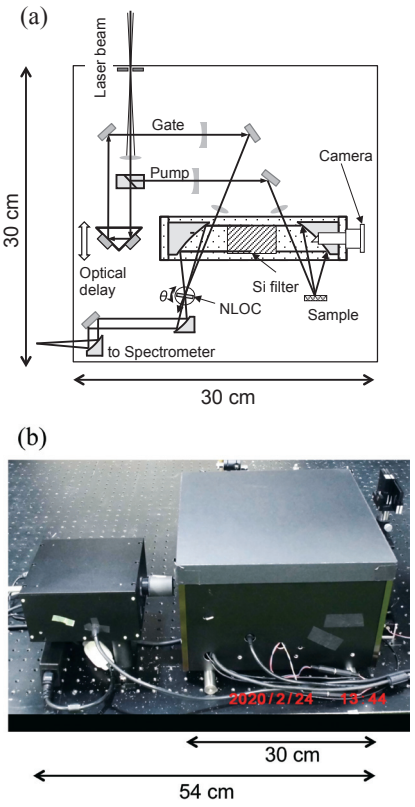


図11 可搬型小型アプコン装置．
（a）アプコンバータ内部の光学配置図，
（b）アプコンバータ（右）と分光器（左）を含めた全景．

号機は最初の調整さえ丁寧に行えば，長期間安定に動作し，超高速分光実験に経験がなくても使いこなせるので，何らかの方法で普及させ，金属発光以外の研究分野での利用も促進して，「超高速赤外発光分光」の裾野を広げたい．

6.2. 広帯域多チャンネル測定の可能性

今回開発したスペクトロメータでは，波長の掃引と同時に，常に位相整合条件を満たすように非線形光学結晶の角度を同期して動かし，スペクトルの自動測定を可能にした点に大きな特徴があったが，2号機製作の過程で，ゲート光と発光のなす角度を適切に選べば，ほとんど結晶を回転する必要がないことが，明らかになってきた．結晶の角度を固定した場合，0.3 eV ～ 0.9 eVの間で2倍程度の効率の増減はあるものの，実用的な感度を持つことが確かめられた．これまでにも，広帯域でアプコンの位相整合条件を満たすという試み[21–22]はあるが，光子エネルギーのダイナミックレンジは1.8倍程度であり，3倍という広帯域は著者の知る限り初めてである．さらに最適化を進めれば3.5倍程度まで広帯域化が実現可能と予想している．結晶を回転せずに広帯域のアプコン信号が得られれば，多チャンネル検知器によるスペクトルの一括取得ができ，測定時間の大幅な短縮が期待できるのみならず，シングルショットの測定が可能になる．これにより，例えばレーザーアブレーションなどの不可逆過程における赤外スペクトルの解析から，瞬時の電子温度を求めるなど，応用展開も考えられる．

謝　辞

当初より本研究の共同研究者として加わっていただいた，豊田中研の山中健一氏，杉本憲昭氏，稲垣伸二氏に感謝いたします．理論的な考察に関しては，岐阜大学工学部の小野頌太氏，大阪大学大学院基礎工学研究科の石原一教授，余越伸彦准教授にお世話になりました．OPAを用いた赤外吸収測定に関しては，名古屋大学大学院工学研究科の岸田英夫教授，小山剛史准教授に感謝いたします．豊田理研のテクニカルスタッフには，SEM観察，元素分析，機械工作，回路作成など多方面でお世話になりました．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」（2017–2019年度，課題番号17K05505）を充てています．

NOTES:

* 豊田研究報告72号の式（1）における係数E^3は誤りで，Eが正しい．

** キルヒホフの法則により，熱平衡状態において吸収率は放射率に等しいので，$A(E_{exc}) = \varepsilon(E_{exc})$である．

*** 名古屋大学にて測定．

**** 分光光度計Jasco, V-670に積分球を装着して測定．

文　献

1) 末元　徹，*豊田研究報告*，**70** (2017) 75；*豊田研究報告*，**71** (2018) 59；**72** (2019) 33.
2) A. Mooradian, *Phys. Rev. Lett*., **22** (1969) 185.
3) G. T. Boyd, Z. H. Yu and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 7923.
4) M. R. Beversluis, A. Bouhelier and L. Novotny, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 115433.
5) J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman and D. F. Kelley, *J. Chem. Phys*., **108** (1998) 9137.
6) O. Varnavski, R. G. Ispasoiu, L. Balogh, D. Tomalia and T. Goodson Ⅲ, *J. Chem. Phys*., **114** (2001) 1962.
7) S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 3410.
9) J. G. Fernández, L. Trapiella-Alfonso, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro and A. Sanz-Medel, *Nanotechnology*, **26** (2015) 215601.
10) T. Suemoto, K. Yamanaka and N. Sugimoto, *Phys. Rev. B*, **100** (2019) 125405.
11) W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom and J. Bokor, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 13592.
12) M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl and M. Wolf, *Appl. Phys. A*, **78**, 165 (2004).
13) V. E. Gusev and O. B. Wright, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 2878.
14) J. C. De Vos, *Physics,* **20** (1954) 690.
15) S. Roberts, *Phys. Rev*., **114** (1959) 104-115.
16) W. Li and S. Fan, *Opt. Exp*., **26** (2018) 15995.
17) Shota Ono, *private communications.*
18) M. Bauer, A. Marienfeld and M. Aeschlimann, *Progress in Surface Science*, **90** (2015) 319-376.
19) 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.
20) J. Zheng, C. Zhou, M. Yu and J. Liu, *Nanoscale,* **4** (2012) 4073.
21) M. Gerecke, G. Bierhance, M. Gutmann, N. P. Ernsting and A. Rosspeintner, *Rev. Sci. Instrum*., **87** (2016) 053115.
22) X.-X. Zhang, C. Würth, L. Zhao, U. Resch-Genger, N. P. Ernsting and M. Sajadi, *Rev. Sci. Instrum*., **82**, (2011) 063108.
23) 末元　徹，*分光研究*，**68(4)** (2019) 156.

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

平　田　文　男*



*平田文男　フェロー

Statistical Mechanics Theory to Control the Structural Fluctuation of Protein in Aqueous Solution

Fumio HIRATA*

This was the final year of the four-years appointment of the fellow at Toyota Riken. Therefore, the report includes not only that concerned with the research carried out in the final year, but also a review of the entire research program for the four years. In section I, the reserch carried out this year, concerned with an “enzymatic reaction,” is reported. It is a work collaborated with Prof. Irisa (Kyushu Institute of Technology) and Prof. Yoshida (Kyushu University). The problem is intimately related to the research title “structural fluctuation of protein in aqueous soution.” The section Ⅱ is devoted to a review of the research project carried out during the four-years appointment. It also includes the results of the work with respect to the computational algorithm for evaluating the variance-covariance matrix of the structural fluctuation, which plays a crucial role in the actual application of the theroy to life phenomena.

It is the primary mission for a Toyota-Riken fellow to make compilation of his life work. The fellow has published a book entitled “Exploring Life Phenomena with Statistical Mechanics of Molecular Liquids” from CRC Press recently. The book is introduced briefly in Section Ⅲ.

本フェローは表記の課題の元に豊田理研における研究を進めてきたが，本年度で最終年度を迎えた．したがって，本報告では最終年度に行った研究の報告とともに，豊田理研フェローとして行った過去4年間の研究のまとめを行う．まず，第Ⅰ節において，本年度行った「酵素反応」に関する研究の報告を行う．この研究は九州工業大学（入佐准教授）および九州大学（吉田准教授）と共同でフェロー就任以前から継続して行ってきた研究であるが，豊田理研での課題である「蛋白質の構造揺らぎ」と溶液の密度揺らぎが密接に絡み合った問題である．第Ⅱ節では，表記課題に基づいて豊田理研で行って来た研究のまとめを行うとともに，具体的な計算アルゴリズムに関する本年度の成果を報告する．

豊田理研フェローに課せられたひとつのミッションは研究の「集大成」を行うことであるが，本フェローはそのミッションを果たすべくフェロー就任と同時に単行本の執筆を開始した．その本がこの2月末に出版されたので第Ⅲ節で紹介を行う．

Ⅰ．制限酵素EcoRVによるDNA加水分解反応におけるMg^{2+}イオンの役割

［I. Onishi, S. Sunaba, N. Yoshida, F. Hirata and M. Irisa, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 9061］

マグネシウムイオンを始めとする小さなイオンは酵素反応において「補助因子」として重要な役割を演じていることが知られている．しかもその影響はイオンの種類に極めて敏感であり，例えば，本研究の対象であるEcoRV（加水分解反応によってDNAを分解するⅡ-型制限酵素のひとつ）の場合，Mg^{2+}をCa^{2+}で置き換えただけで反応は進行しなくなる．これはこの補助因子の影響が「クーロン相互作用」という一般的な相互作用によって説明できるものではなく，活性部位内における原子レベルの結合位置（分布）およびその揺らぎに極めて特異的であることを示唆している．しかも，イオンの分布およびその揺らぎは蛋白質の構造揺らぎと密接に相関（共役）しており，反応の進行に伴って，当然，その結合位置（分布）は変化していかなければならない．これまで，制限酵素による加水分解反応の研究においてはX線結晶解析などの手法を通じて反応の諸段階における小イオンの位置を決定する研究が活発に行われているが，未だ，コンセンサスは得られていない．その主な原因は蛋白質—DNA複合体の構造揺らぎとイオン分布が互いに密接に共役していることにある．本研究では3D-RISM/KH理論および分子動力学（MD）シミュレーションを

2020年3月18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

用いて，加水分解反応の前駆体におけるMg^{2+}イオンの位置（分布）を決定した．さらに，その前駆体から出発する加水分解反応の経路をQM/MM法に基づいて決定したので，以下に報告する．

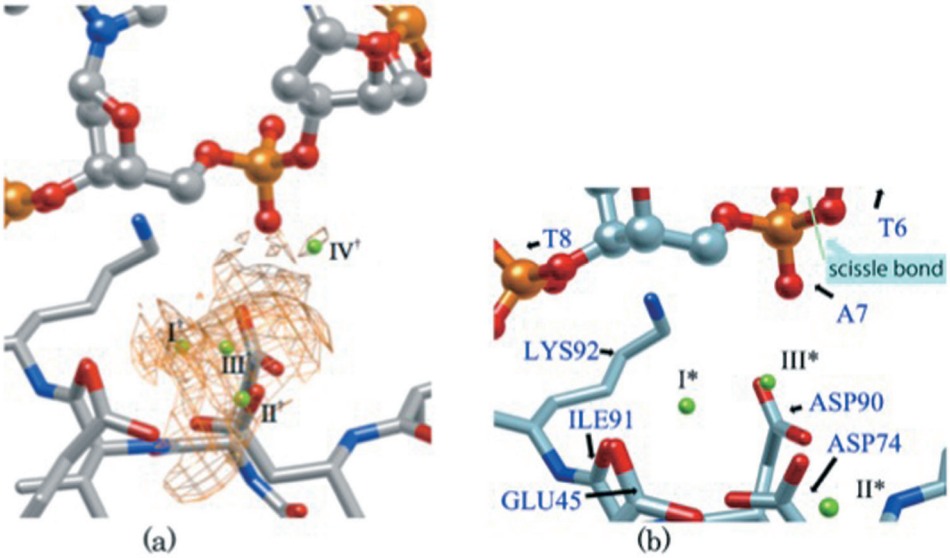
（1）EcoRVの反応前駆体におけるMg^{2+}イオンの位置（分布）および役割

3D-RISM/KH理論を用いて決定されたEcoRV-DNA複合体中のMg^{2+}イオンの分布を図1(a)に示す．図中，オレンジ色の網目構造で示してあるのがMg^{2+}イオンの分布である．この結果をX線結晶解析に基づく実験結果（図1(b)）と比較すると興味深いことがわかる．まず，実験で決定されたMg^{2+}イオンの位置，I^*，II^*，III^*に関しては，3D-RISM計算の結果にもほぼ対応する位置に分布のピーク（$I^\dagger$, $II^\dagger$, $III^\dagger$）が見られる．一方，3D-RISM/KHの計算結果にはX線結晶解析では検出されなかったもうひとつ分布のピーク（$IV^\dagger$）が見られる．このピークの高さは他のピークに比べて約1/2の高さであり，その結果，X線解析では検出できなかった可能性がある．

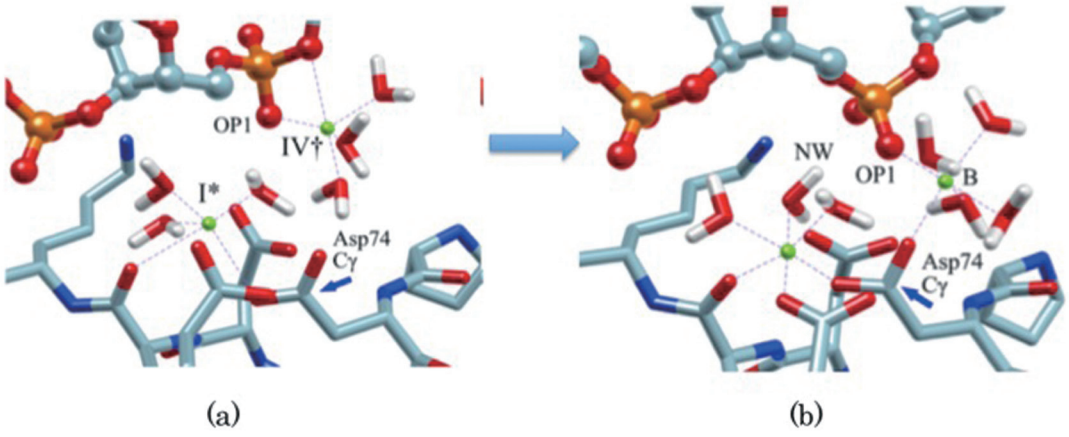
そこで本研究では，$IV^\dagger$の位置にあるMg^{2+}イオンの役割を明らかにする目的で，この位置に1個のMg^{2+}イオンを置いた構造を初期構造としてMDシミュレーションを行った．その結果を図2に示してある．図2(a)にはMDシミュレーション初期構造をしめしてある．（初期構造には3D-RISM/KH計算で求めた水分子の配置も示されている．）図2(b)には1ナノ秒後の構造を示してある．

このMDシミュレーションの結果，EcoRV-DNA複合体の構造及び溶媒の（水およびイオン）配置に次の変化が生じた．

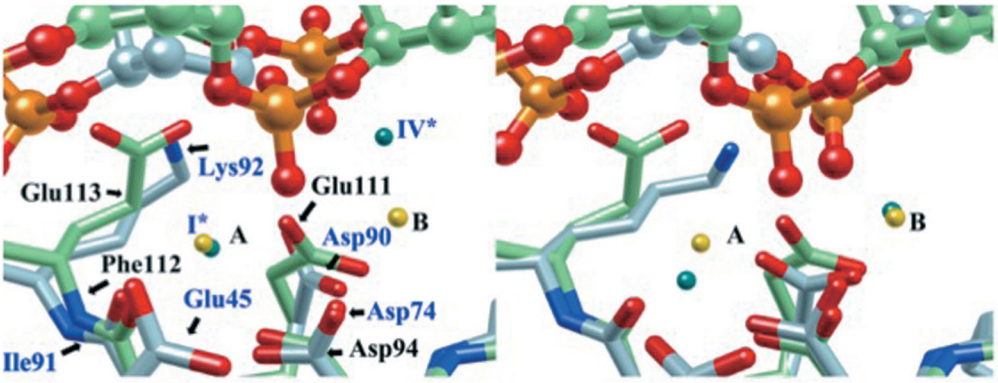
（1）DNAの切断に関わるリン酸基（scissileリン酸基）に捻れが生じ，求核攻撃に適した配置に移動した．



図I-1　EcoRV-DNA複合体中のMg^{2+}イオンの分布：
(a) 3D-RISM/KH計算，(b) 実験結果（Ref. 1）．



図I-2　MDシミュレーション：
(a) 初期構造，(b) 1ナノ秒後の構造（平衡構造）．



（a）初期構造　　（b）平衡構造（M構造）

図I-3 EcoRV-DNA複合体のMD初期構造および平衡構造（M構造）とBamHI-DNA構造の比較
（DNA，ball & stick：Protein，stick：EcoRV，green：BamHI，blue：EcoRV内のMg^{2+}の位置（3D-RISM），green sphere：BamHI-DNA内のCa^{2+}の位置，yellow sphere）

（2）$IV^{\dagger}$の位置にあったMg^{2+}イオンが図中Bの位置に移動し，基質と成る水分子を配位した．
（3）1個の水分子の位置と配向が変化し，求核試薬となり得る配置に移動した．

本研究ではこのMDシミュレーションで得られた平衡構造をM構造（Structure M）と名付けた．興味深いことに，このM構造は（蛋白質—DNA複合体の構造およびイオンの結合位置ともに）X線結晶解析で得られたBamHI-DNAの構造と良く似ている．（図I-3）特に，EcoRVのM構造におけるMg^{2+}の位置は，ほぼ，BamHIのCa^{2+}の位置（B）と重なっている．

BamHIはECoRVに類似の蛋白質であるが，Mg^{2+}イオンがCa^{2+}によって置き換えられており，加水分解反応に対する触媒活性をもたない．このため，BamHIは加水分解反応が起きる直前の構造に比定されており，本研究の結果はこの実験的仮説に符合するものである．そこで，我々はM-構造を反応始状態として，量子化学計算によって加水分解反応の反応経路を解析した．

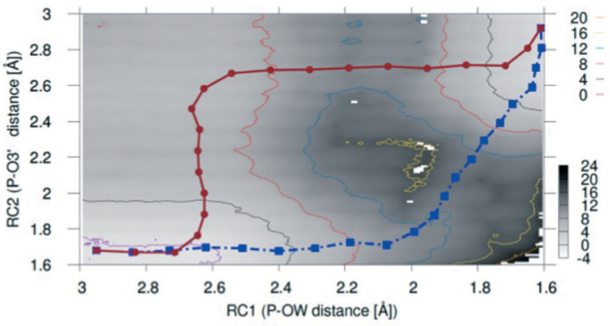
（2）EcoRVによる加水分解反応の経路

ここでは上に述べたM-構造を反応始状態とするQM/MMメタダイナミクス計算の結果を報告する．（EcoRV-DNA複合体はホモダイマーであり，ふたつのサブユニットから構成されるが，ここではひとつのサブユニットに関する結果のみを報告する．）

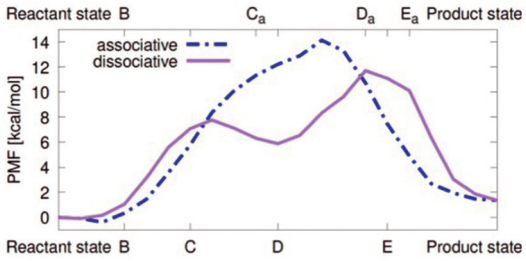
QM計算にはAmberに実装されている半経験的手法（DFTB3/3OB）を用いた．反応座標としては，下記の二つの原子間距離を選んだ．

（1）scissileリン酸基のPと求核剤の水分子のOの距離（RC1）
（2）scissile結合の長さ（RC2）

この反応には多くの役者（化学種）が関与している．もちろん，主役は化学反応に直接関わるDNA鎖と基質の水分子であるが，その他に求核剤として働く水分子，マグネシウムイオン，活性部位のアミノ酸残基（Asp90, Lis92），などである．これらの化学種間の一連のプロトン移動によって反応が進行する．まず，求核剤および基質の水分子はプロトン移動に適した配置に置かれていなければならない．その位置を定義するのが二つのMg^{2+}イオンである．求核剤の水分子はM-構造内のAに位置するMg^{2+}のひとつの配位子になっている．一方，基質の水分子はBの位置にあるMg^{2+}に配位している．これらの水分子の位置は3D-RISM計算およびMD計算から求めたものである．この反応には二つの反応機構が予想される．（図I-4）そのひとつは解離型（Sn1型）機構であり，この場合はP-O3結合の解離が起きた後に，水分子との反応が起きる．（図I-4の「赤」の実線）もうひとつは会合型（Sn2型）機構であり，この場合は基質の水分子がリン酸基に結合した後に，P-O3の結合が切れる．（図I-4の「青」の一点鎖線）この二つの反応経路に沿った自由エネルギー（平均力ポテンシャル）の変化を図I-5に示す．会合型の反応機構（「青」一点鎖線）の場合，平均力ポテンシャルは反応経路に沿って，一つの障壁をもっている．この障壁は基質である水分子とリン酸基との結合活性種形成に伴うエネルギー障壁である．一方，解離型（「紫」実線）の場合，平均力ポテンシャルは二



図I-4 加水分解反応の二つの経路．
「赤」の実線：解離型機構，「青」の一点鎖線：会合型機構．



図I-5 加水分解反応の二つの経路に沿った自由エネルギー（平均力ポテンシャル）変化

つの障壁を持っている．詳細な解析の結果，これら二つのうち“C”の位置にある障壁は二つのアミノ酸残基（Asp90, Lys92）間のプロトン移動に伴う障壁であることが分かった．このプロトン移動により，Lys92が塩基性に変わり，求核剤水分子からプロトンを引き抜き，OH^-イオンを作り出す．このOH^-イオンがリン酸基を求核的に攻撃するのである．一方，“E”の位置にある障壁は基質であるOH^-イオンがプロトンを受け取って水分子となる際のエネルギー障壁であることが分かった．これら一連の反応において求核剤および基質の水分子はMg^{2+}イオンの配位子として留まった．

以上，九州工業大学（入佐正幸准教授）および九州大学（吉田紀生准教授）と共同で行った制限酵素（EcoRV）によるDNA加水分解反応に関する3D-RISM，MD，およびQM/MMに基づく研究の結果をかいつまんで報告したが，この研究を通じていくつかの結論が得られたので以下に述べる．

（1）酵素反応に於いて「補助因子」としての金属イオンが多岐にわたる役割を演じる．本研究においては少なくとも二つの役割を演じている．そのひとつは，蛋白質—DNA複合体の構造に対する影響である．二つのMg^{2+}イオンが作る強い静電場の影響によってDNA鎖に捻れが生じ，それが化学反応の反応始状態（前駆体）の構造を準備する結果になっている．同時に，二つのMg^{2+}イオンに配位された水分子は反応の基質および求核剤として的確な位置に配置されている．

（2）酵素反応においては補助因子としてのイオンや水分子と蛋白質構造の共役した揺らぎが重要な役割を演じる．本研究において$\mathrm{IV}^\dagger$の位置におけるMg^{2+}イオンの存在確率は$\mathrm{I}^\dagger$の位置に比べて約1/2であった．すなわち，この位置のイオンは系の平衡状態ではなく，「揺らいだ」状態である．しかし，この揺らいだ状態こそが反応の始原系として重要な役割を演じていることが本研究を通じて明らかになった．

（3）上に述べた結論は実験や計算科学に基づいて行われた従来の酵素反応解析に重要な疑問を投げかける．従来，酵素反応の解析においては，X線結晶解析によって決められた蛋白質構造と水やイオンの位置に関する座標が使われてきた．しかし，それらの座標は最高の「分解能」をもつものであっても，平衡構造に関するものである．それらの平衡構造が酵素反応の始原系としてはほとんど意味をなさないことを本研究は明らかにした．

（4）3D-RISM 理論は揺らいだ状態にある酵素（蛋白質）や「補助因子」の構造（座標）に関する情報を与える．

Ⅱ．蛋白質構造揺らぎの分散・共分散行列（$\langle\Delta\mathbf{R}\Delta\mathbf{R}\rangle$）の計算アルゴリズムの開発

Ⅱ-1. 過去の研究のレヴュー

溶媒（水やイオン）の密度揺らぎと共役した蛋白質の構造揺らぎはその機能発現において本質的役割を演じる．本フェローは3D-RISM理論と一般化ランジェヴァン理論を組み合わせることにより，溶媒の密度揺らぎと共役した蛋白質の構造揺らぎを記述する新しい理論を提案し，その計算科学的方法論の構築を目指して研究を進めてきた．この理論は下記のランジェヴァン型方程式によって記述される．［B. Kim and F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **138** (2012) 054108-1 に既報］

$$M_\alpha \frac{d^2\Delta\mathbf{R}_\alpha(t)}{dt^2} = -k_BT\sum_\beta \left(\mathbf{L}^{-1}\right)_{\alpha\beta}\cdot\Delta\mathbf{R}_\beta(t) - \int_0^t ds\sum_\beta \Gamma_{\alpha\beta}(t-s)\cdot\frac{\mathbf{P}_\beta(s)}{M_\beta} + \mathbf{W}_\alpha(t) \qquad (1)$$

（1）式において，$\Delta\mathbf{R}_\alpha(t)$は蛋白質内の$\alpha$番目の原子の揺らぎ（平衡構造からの変位）を表し，$\Delta\mathbf{R}_\alpha(t)\equiv\mathbf{R}_\alpha(t)-\langle\mathbf{R}_\alpha\rangle$で定義される．この式において右辺第一項は変位に比例する（Hook型の）復元力であり第二項は記憶項（摩擦項），第三項は熱運動に由来する揺動項である．第一項に含まれる$\mathbf{L}$は分散・共分散行列であり，その要素は下記の式によって定義される．

$$L_{\alpha\beta} = \langle\Delta\mathbf{R}\Delta\mathbf{R}\rangle_{\alpha\beta} \qquad (2)$$

（1）式はその右辺第二項，第三項を無視すると，いわゆる調和振動子の形式をしている．従って，（1）式はこの調和振動子の運動が熱運動に由来するランダムな力によって駆動され，速度に比例する摩擦力によって減衰するという物理的描像を表している．

ところで，（1）式の第一項における$k_BT\left(\mathbf{L}^{-1}\right)_{\alpha\beta}$は，もし，蛋白質が真空中に置かれていればいわゆる力の定数（Hessian）であり，ポテンシャルエネルギーの座標（変

位）に関する二階微分で表現される．しかし，実際の蛋白質は水溶液中にあるため，それは単なる分子内原子間相互作用の力学的ポテンシャルエネルギーではない．溶媒和自由エネルギーを含めた平均力ポテンシャル（自由エネルギー）の二階微分でなければならない．すなわち，

$$k_BT\left(\mathbf{L}^{-1}\right)_{\alpha\beta}=\frac{\partial^2F\left(\{\mathbf{R}\}\right)}{\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha\partial\Delta\mathbf{R}_\beta} \tag{3}$$

$$F\left(\{\mathbf{R}\}\right)=U\left(\{\mathbf{R}\}\right)+\Delta\mu\left(\{\mathbf{R}\}\right) \tag{4}$$

(4) 式において，$\{\mathbf{R}\}$は蛋白質の構造（原子座標）をあらわし，$F(\{\mathbf{R}\})$，$U(\{\mathbf{R}\})$および$\Delta\mu(\{\mathbf{R}\})$は，それぞれ，蛋白質の平均力ポテンシャル（自由エネルギー），力学的ポテンシャルエネルギー，および溶媒和自由エネルギーである．すなわち，(1) 式で記述される蛋白質の構造揺らぎは溶媒を含めた自由エネルギー曲面内の揺らぎでなければならない．そして，(3) 式を座標の変位に関して2階積分を行うとわかるように，その自由エネルギー曲面は二次形式になっている．ただし，その二次曲面は蛋白質内の原子数のオーダー（~10^4）の変数によって張られた多次元空間内の二次曲面である．

$$F\left(\{\Delta\mathbf{R}\}\right)=\frac{1}{2}k_BT\sum_{\alpha,\beta}\Delta\mathbf{R}_\alpha\cdot\left(\mathbf{L}^{-1}\right)_{\alpha,\beta}\cdot\Delta\mathbf{R}_\beta \tag{5}$$

このことはまた (5) 式で定義される自由エネルギー曲面内の構造揺らぎがガウス分布をとることを意味する．すなわち，

$$w(\Delta\mathbf{R}_1,\Delta\mathbf{R}_2,...,\Delta\mathbf{R}_N)=\sqrt{\frac{\|A\|}{(2\pi)^{3N}}}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_\alpha\sum_\beta A_{\alpha\beta}\Delta\mathbf{R}_\alpha\Delta\mathbf{R}_\beta\right] \tag{6}$$

ここで，$A_{\alpha\beta}$は次式で表される．

$$A_{\alpha\beta}=\frac{\partial^2F(\{\mathbf{R}\})/k_BT}{\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha\partial\Delta\mathbf{R}_\beta} \tag{7}$$

蛋白質の構造揺らぎの分布に関する (6) 式の結果はX線や中性子の小角散乱実験の結果と符号している．(6) 式をフーリエ変換すると左辺は散乱実験の強度（構造因子）に対応するが，右辺はやはり波数ベクトルに対するガウス関数になる．したがって，両辺の対数をとり，波数ベクトルに対してプロットすると負の傾きをもつ直線になる．このようなプロットはX線小角散乱実験の分野でGinierプロットと呼ばれているが，(6) 式はそのような実験と完全に符号している．

蛋白質の構造揺らぎを規定するHessianに関する (3) 式の表現は，熱力学的摂動に対する構造応答やそのダイナミクスを記述する上で大きな可能性を与える．何故なら，それに含まれる溶媒和自由エネルギー曲面は本フェロー等がこれまで開発してきた3D-RISM/RISM理論によって求めることができるからである．「温度」，「圧力」，「変成剤」，「アミノ酸置換」などの熱力学的摂動に対する蛋白質の構造応答を記述する線形応答理論は下記のように導かれる．まず，熱力学的摂動による自由エネルギーの変化を下記の式で表す．

$$F\left(\{\Delta\mathbf{R}\}\right)=\frac{1}{2}k_BT\sum_{\alpha,\beta}\Delta\mathbf{R}_\alpha\cdot\left(L^{-1}\right)_{\alpha,\beta}\cdot\Delta\mathbf{R}_\beta-\sum_\alpha\Delta\mathbf{R}_\alpha\cdot\mathbf{f}_\alpha \tag{8}$$

(8) 式右辺第一項は (5) 式で表される非摂動系の自由エネルギーである．一方，第二項は摂動による自由エネルギー変化であり，摂動力（$\mathbf{f}$）とそれによる構造変位（$\Delta\mathbf{R}_\alpha$）で表現されている．この式に変分原理（$\partial F/\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha=0$）を適用すると熱力学的摂動に対する蛋白質の構造応答を表す次の方程式を得る．

$$\left\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\right\rangle=\left(k_BT_0\right)^{-1}\sum_\beta\left\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\Delta\mathbf{R}_\beta\right\rangle_0\cdot\mathbf{f}_\beta \tag{9}$$

(9) 式によると，$\mathbf{f}_\beta$という熱力学的摂動を加えると蛋白質の平均構造（原子座標）は$\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\rangle$だけ変化（応答）するが，その応答関数は非摂動系の分散・共分散行列（$\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\Delta\mathbf{R}_\beta\rangle_0$）になっている．(9) 式はさらに「解析接続」の考えを適用することにより，「非線形」領域に拡張することができる．このためには，まず，(9) 式の摂動（$\mathbf{f}_\beta$）をいくつかの大きさに分割し，その個々の摂動が線形の範囲に留まるようにする．そのj番目の摂動を$\mathbf{f}_\beta^j$とすると，それに対する応答$\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\rangle_{j+1}$は次式によって表現される．

$$\left\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\right\rangle_{j+1}=\left(k_BT_j\right)^{-1}\sum_\beta\left\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\Delta\mathbf{R}_\beta\right\rangle_j\cdot\mathbf{f}_\beta^j \tag{10}$$

(9) 式および (10) 式に含まれる応答関数（$\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha\Delta\mathbf{R}_\beta\rangle$）は (7) 式によって蛋白質の自由エネルギーと関係づけられ，また，自由エネルギーは3D-RISM理論によって蛋白質の構造（原子座標）の関数として与えられるので，熱力学的摂動に対する蛋白質の構造応答を計算することが可能となるのである．

以上，本フェローが豊田理研に赴任する前に行った「蛋白質の構造揺らぎ」に関する研究の簡単なレヴューを行ったが，以下では，赴任後に行った主な研究についてまとめる．

Ⅱ-2. 中性子非干渉性弾性散乱

蛋白質の構造揺らぎは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230K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．本研究ではⅡ-1節でまとめた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．［F. Hirata, *J. Mol. Liquid*, **270** (2018) 218 に既報］

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．

$$S^{EISF}(Q,\omega=0)\equiv\int w^{inc}\left(\{\Delta\mathbf{R}\}\right)\exp\left(-i\mathbf{Q}\cdot\Delta\mathbf{R}\right)d\Delta\mathbf{R} \tag{11}$$

その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．(11) 式において，$w^{inc}(\{\Delta\mathbf{R}\})$は本質的には (6) 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，次の式を得る．

$$w^{inc}(\{\Delta\mathbf{R}\})=\left(2\pi L_{\alpha\alpha}\right)^{-3n/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_\alpha^n\frac{\Delta\mathbf{R}_\alpha^2}{L_{\alpha\alpha}}\right] \tag{12}$$

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，次式で与えられる．

$$L_{\alpha\alpha}=\langle\Delta\mathbf{R}_\alpha^2\rangle \tag{13}$$

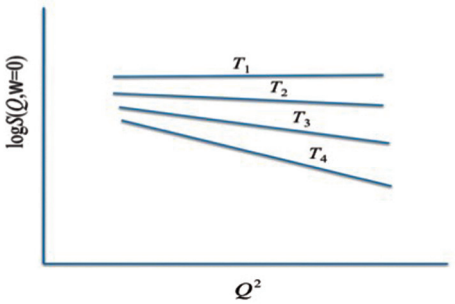
(12) 式を (11) 式に代入し，揺らぎの「等方性」を考慮すると (12) 式の積分は解析的に行うことができ，中性子の干渉性散乱因子に対する次の式を得る．

$$S^{EISF}(Q,\omega=0)=\prod_\alpha^n\exp\left(-\frac{L_{\alpha\alpha}}{2}Q^2\right) \tag{14}$$

あるいは対数をとって，

$$\log S^{EISF}(Q,\omega=0)=-\frac{1}{2}\left(\sum_{\alpha=1}^n L_{\alpha\alpha}\right)Q^2=-\frac{1}{2}MQ^2 \tag{15}$$

(15) 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，実験結果を予測している．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，図Ⅱ-1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Ⅱ-1　中性子散乱因子の波数および温度依存性（$T_1<T_2<T_3<T_4$）

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)]

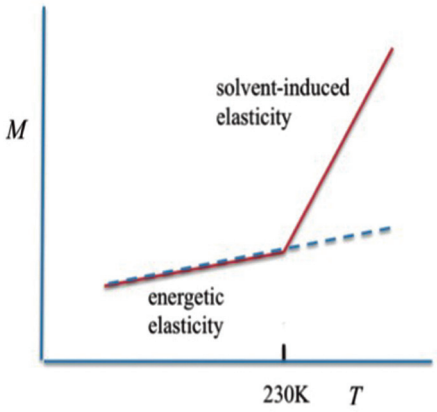
$$M=k_BT\sum_\alpha\left(\frac{1}{K_{\alpha\alpha}^E+K_{\alpha\alpha}^W}\right) \tag{16}$$

(16) 式中の$K_{\alpha\alpha}^E$および$K_{\alpha\alpha}^W$は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次式で定義される．

$$K_{\alpha\beta}^E=\frac{\partial^2U(\{\mathbf{R}\})}{\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha\partial\Delta\mathbf{R}_\beta},\quad K_{\alpha\beta}^W=\frac{\partial^2\Delta\mu(\{\mathbf{R}\})}{\partial\Delta\mathbf{R}_\alpha\partial\Delta\mathbf{R}_\beta}\quad, \tag{17}$$

力の定数に対する水和からの寄与（$K_{\alpha\beta}^W$）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，「$K_{\alpha\alpha}^E$と$K_{\alpha\alpha}^W$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 (16) 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Ⅱ-2にその仮説を概念的に描いてある．［F. Hirata, *J. Mol. Liq.*, **270** (2018) 218に既報］



図Ⅱ-2　平均自乗変位の温度依存性の概念図

Ⅱ-3. 蛋白質のフォールデイングとアンフィンセンの仮説

本研究で開発している「構造揺らぎ」の理論はいわゆる「蛋白質フォールデイング」問題に対しても新しい理論（方法論）を提供する．

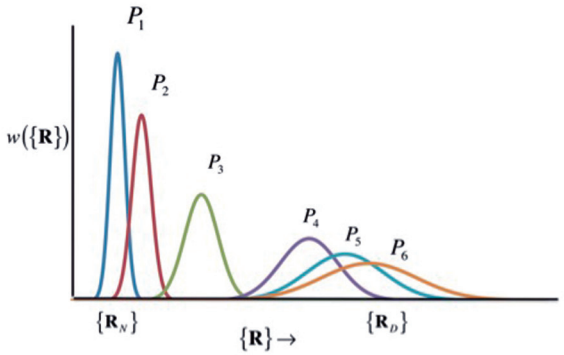
蛋白質は一定の熱力学条件（溶媒環境）のもとで，ランダムコイル状態からそのアミノ酸配列（一次構造）に固有の特異な天然構造（三次構造）に可逆的に巻戻る（フォールデイング）．この現象はその発見者の名前をつけて「アンフィンセンのドグマ」と呼ばれている．蛋白質は天然構造のもとにおいてのみその固有の機能を発揮することができるため，「フォールデイング」機構は生命現象の素過程として生物物理分野の最重要問題のひとつに位置づけられている．本フェローはこれまで述べた来た「蛋白質構造揺らぎ」の理論をこの問題に適用し，フォールデイングに対する新しい描像と方法論を提案した．

本稿Ⅱ-1節で述べた理論から得られた蛋白質フォールデイングに関する新しい方法論および描像は次のとおりである．

（A）蛋白質の構造はある熱力学条件のもとでその平衡構造の周りでひとつの分布をとっている．その分布は（6）式で記述されるガウス分布であり，その分布を特徴付ける分散・共分散行列は（2）式で表現される．

（B）熱力学条件の変化に伴う蛋白質の構造変化はこのガウス分布の平均値（平衡構造）および拡がり（分散・共分散行列）の変化もたらすが，その変化は「線形応答理論」あるいは「非線形応答理論」によって（9）式または（10）式で記述される．

蛋白質フォールデイングに関して（10）式から予想される描像を図Ⅱ-3に概念的に示す．（ここで「概念的に」と断りをつけたのは，この図が実際の計算結果を示したものではなく，さらに，このガウス分布がこの図で表されたような単純なものではなく，蛋白質の原子数（~10^4）ほどの自由度をもつ多次元空間内の超曲面だからである．）



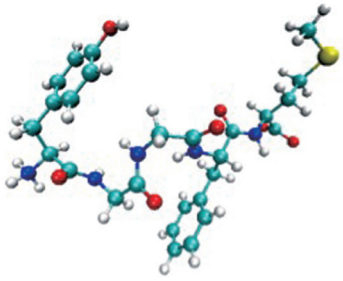
図Ⅱ-3　蛋白質の構造転移を表す概念図．
$\{\mathbf{R}_N\}$および変性状態$\{\mathbf{R}_D\}$はそれぞれ天然構造および変成状態を意味する．$P_i\,(i=1\sim6)$は熱力学条件（圧力，温度，変成剤濃度等）に対応している．

図Ⅱ-3は熱力学条件の変化（P_i）に伴う蛋白質の構造転移に関する二つのポピュラーなモデル（二状態モデルおよび中間状態モデル）を含んでいる．もし，構造分布（$w(\{\mathbf{R}\})$）が熱力学条件（例えば，圧力）の変化に伴って天然構造（$\{\mathbf{R}_N\}$）および変性状態（$\{\mathbf{R}_D\}$）にのみピークをもつガウス分布であれば，それは二状態モデルと看做すことができる．その中間の状態はいわば遷移状態であり，その状態の確率分布は無視できるほど小さい．一方，天然構造および変性状態の中間に顕著な分布があれば，その構造転移は中間状態を経由して起きると考えることができる（中間状態モデル）．どのような構造変化が起きるかを知るためには，蛋白質水溶液の原子間相互作用モデル（ハミルトニアン）を与えて，（10）式を解く必要がある．（10）式において，摂動（$\mathbf{f}_j^{\beta}$）は変化させる熱力学条件に応じたいわばインプットであるが，分散・共分散行列$\langle\Delta\mathbf{R}\Delta\mathbf{R}\rangle_{\alpha\beta}$は蛋白質の自由エネルギー曲面の原子座標に関する2階微分として（3）式に従って求めることができる．［F. Hirata, *et al., J. Chem. Phys.*, **148** (2018) 020901に既報］

Ⅱ-4. 分散・共分散行列の計算アルゴリズムの開発

上に述べたように，蛋白質の構造揺らぎが関わる物理において分散・共分散行列$\langle\Delta\mathbf{R}\Delta\mathbf{R}\rangle_{\alpha\beta}$の評価が鍵となる．しかしながら，蛋白質の構造の自由度が莫大（~10^4）で

あるため，実際の数値計算はそれほど容易ではない．現在は，ジペプチドやエンケファリン（図Ⅱ-4）のような小さな「蛋白質（ペプチド）」を対象にその計算アルゴリズムの開発に取り組んでおり，その予備的な結果を以下に報告する．



図Ⅱ-4　エンケファリン

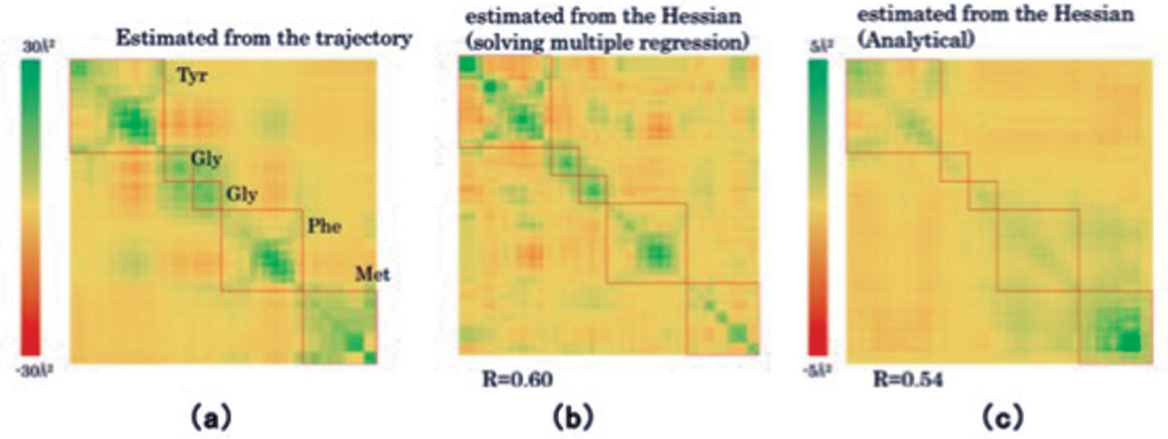
分散・共分散行列の計算には次の3つのアルゴリズムが考えられる．(1) 3D-RISM/MDシミュレーション（自由エネルギー曲面上のMDシミュレーション）を行って，そのトラジェクトリから，直接，分散・共分散行列を求める方法．(2) 3D-RISM/MDシミュレーションを行って，そのトラジェクトリの多重回帰解析（multiple regression analysis）からHessianを求め，その逆行列を計算する方法．(3) (7) 式に従って蛋白質の自由エネルギー曲面の二次微分からHessianを求め，その逆行列を計算する方法．三つの方法によって求めた分散・共分散行列およびHessian行列を図Ⅱ-5および図Ⅱ-6に示す．（図中，“Analytical”と記したのは上記（3）の方法）

この結果に関するいくつかの特徴を以下に述べる．

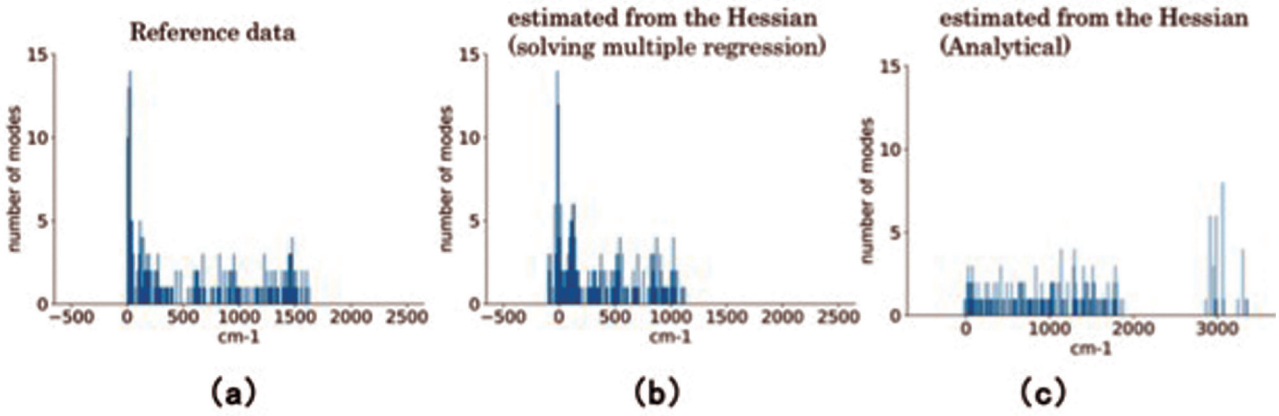
（A）図Ⅱ-5において，「緑」の領域は順位相の揺らぎの相関を表し，「赤」の領域は逆位相の相関を表す．異なるアミノ酸の間で順位相の相関が見られるのは興味深い．このような小さなペプチドでも集団的モードがあることを意味している．

（B）図Ⅱ-6において，(b) および (c) のスペクトルには「負」の固有値が見られる．この「負」の固有値はペプチドの遅い揺らぎが自由エネルギー曲面の極大点（または鞍点）を経由することを意味する．

（C）3D-RISM/MDのトラジェクトリを介する二つの方法で求めた分散・共分散行列およびHessianは良く対応している．($R = 0.60$)



図Ⅱ-5　構造揺らぎの分散・共分散行列



図Ⅱ-6　構造揺らぎのスペクトル

（D）自由エネルギー曲面の二次微分から解析的に求めた分散・共分散行列およびHessian行列は少し一致が悪い．（$R = 0.54$）

これらの結果はまだpreliminaryなものであるが，現在，論文にまとめているところである．

Ⅲ．単行本 “Exploring Life Phenomena with Statistical Mechanics of Molecular Liquids（CRC Press）”の出版

豊田理研就任に前後して，本フェローはCRC出版社（Taylor & Francisグループ）から単行本執筆のオファーをもらった．研究所におけるフェローの第一義的ミッションは「研究の集大成」であると聞いていたので，ちょうど良いタイミングと考え，執筆を引き受けた．その本がこの2月の終わりに出版された．以下にその裏表紙の「宣伝文」を転載し報告に代える．

“In a living body, a variety of molecules are working in concerted manner to maintain its life, and to carry forward the genetic information from generation to generation. A key word to understand such processes is “water,” which plays an essential role in life phenomena. This book sheds light on life phenomena, which are *woven* by biomlecules as *warp* and water as *weft,* by means of statistical mechanics of molecular liquids, the RISM and 3D-RISM theories, both in equilibrium and non-equilibrium. A considerable number of pages are devoted to basics in mathematics and physics, so that students who have not been majored in physics may be able to study the book by themselves. The book will be also helpful to those scientists seeking better tools for the computer-aided drug discovery.”

同型置換による準結晶及び近似結晶の探索：新たな価数揺動系をめざして

石　政　　勉*



*石政 勉　フェロー

Search for Quasicrystal-related Phases by Isostructural Substitution: Towards a New Valence Fluctuating System

Tsutomu ISHIMASA*

Isostructural substitution is an effective way to search for new phases related to icosahedral quasicrystals. In this study, this method has been successfully applied to find new quasicrystal-related phases containing Yb, which are candidates of valence fluctuating systems. The first half reviews the current stage of this research field. The second half shows recent experimental results on Zn-based systems. The formation conditions and structural properties are described with respect to the quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants, that are formed in Zn-Au-Yb alloys. The current state of research on their valence fluctuating properties is also mentioned. In addition, a 1/1 approximant in Zn-Au-Tb is reported. The discovery of new quasicrystal-related phases indicates possibility of isostructural substitution of Cd in Tsai-type by Zn/Au.

同型置換法を用いると準結晶関連相を効率的に探索することができる．本研究においては，価数揺動系の候補としてYbを含む新物質を探索した．前半では，この研究分野の現状についてまとめ，後半ではZn基合金における実験結果を報告する．特に，最近Zn-Au-Yb系で見出した正20面体準結晶，2種類の近似結晶（1/1と2/1）について形成条件，構造の特徴と価数揺動研究の状況について述べる．さらに，類似点の多いZn-Au-Tb 1/1近似結晶についてもふれる．これらの準結晶関連相は，既知Tsai型準結晶／結晶におけるCdをZn/Auで同型置換したものとみなすことができ，今後の新物資探索の手がかりとなる．

1．は　じ　め　に

D. Shechtmanらによって発見された準結晶[1]は，周期性とは異なる長距離秩序（準周期性）で特徴付けられる固体である．周期性が等差数列的な秩序であるのに対して，準周期性は黄金比τなどの無理数を公比とする等比数列的な長距離秩序である．周期性による制約がないので，結晶では許されない回折対称性を示す．すでに発見後30年以上が経過し，このような特異な長距離秩序を「現実の原子配列としてどう実現しているか？」という問題はかなり理解されてきた．しかし，準結晶が合金中に「平衡相として形成するのはなぜか？」，「電子状態は結晶とは異なるのか？」，さらに準結晶だけが示す「固有の物性は何か？」などの重要な問題が未解決のまま残っている．ここでは研究の現状を整理したのち，これらの問題に関わる実験結果を報告する，

2020年2月21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．準結晶研究の現状

2.1. 正20面体準結晶と近似結晶の構造

準結晶の研究は近似結晶をヒントとして進んできた．近似結晶[2]は，準結晶と類似した組成と近距離構造を持つ周期的な結晶であり，新準結晶探索の出発物質として，また準結晶構造理解の手がかりとして，さらには，準結晶に固有の物性を調べるための参照物質として重要な役割を果たしてきた．現在では，準結晶と近似結晶が「近距離的には類似した原子配置を持ちながら，異なった長距離秩序を満たす」という相違は，「同じクラスターを内包する枠組の違い」として理解されている．具体的なクラスターとして，Mackay型，Bergman型，Tsai型の3種類が知られている．それらのなかで，本研究ではTsai型を研究対象とした．

高次元解析法によれば，正20面体準結晶のもつ特別な長距離秩序（準周期性）は，周期的な6次元超立方格子を無理数の傾きの3次元空間$S_{//}$（物理空間）に射影したものとして理解される[3]．以下に示すように，近似結晶の構造も同じ6次元格子から得られるが，射影の前に6次元格子を少し歪ませることが必要である，

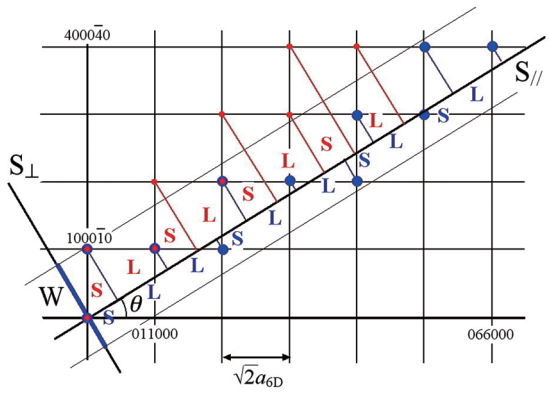


図1　6次元周期格子から射影によって準格子を得る作図法.

ここでは，図1を使って準結晶と近似結晶の関係を説明する．図1では，6次元超立方格子（格子定数a_{6D}）の断面の例として，2つの直交するベクトル[011000]と[1000$\bar{1}$0]で張られる平面（2回対称面）を示している．この平面において，格子点は一辺$\sqrt{2}a_{6D}$の正方形を形作る．準格子は，「選んだ格子点」を物理空間$S_{//}$上に射影して得られる．物理空間$S_{//}$は正方格子に対して無理数の傾き（$\tan\theta=\tau^{-1}$）で設定されているので，射影された点列は準周期的になる．（τは黄金比である．）ただし，全ての格子点を物理空間$S_{//}$に射影すると，$S_{//}$は埋めつくされてしまうので，格子点を予め選択しておく必要がある．ここでは，格子点の補空間（$S_{\perp}$）成分によって選択する（図1の青丸の格子点）．詳しく言うと，格子点をまず補空間$S_{\perp}$に射影して，それが窓Wに入ったものだけを採用して物理空間$S_{//}$に射影する．このように物理空間$S_{//}$に2種類の間隔，短い線分Sと長い線分L，からなる準格子モデルが導かれる．一方，格子点の選び方を変えるだけで，SとLの周期配列（近似結晶）を作ることもできる．図1の赤文字のSとLがこれに対応する．窓Wで格子点を選択して近似結晶を得るためには，予め正方格子を補空間方向に歪ませておけばよい（青丸でなく赤丸の格子点が採用されるように歪ませる）．別の言い方をすれば，格子点の選択を傾きτ^{-1}ではなく，近似分数F_n/F_{n+1}の直線に沿って行なう．従って，正20面体準結晶を特徴付ける無理数τは，連続するFibonacci数の比F_{n+1}/F_nで近似され，この結晶をF_{n+1}/F_n近似結晶と呼ぶ（図1の例は，1/1近似結晶）．図1から近似結晶の格子定数aと6次元格子の格子定数a_{6D}の間には，以下の関係式が成り立つことが分かる[2]．

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

本報告で取り扱う立方晶の場合には3辺の長さが等しいので，一つの比F_{n+1}/F_nで近似結晶を表す，

高倉らは2元合金Cd-Ybに生じる2種類の近似結晶との関連性に基づいてTsai型準結晶の構造解析を行った[4]．これについては昨年度の報告でも説明したので[5]，ここでは長距離秩序を実現する「枠組」について述べる．図1でみた2種類の線分からなる準格子は1次元であるが，これに対応する3次元準格子は，Ammannタイリング（3次元Penroseタイリング）と呼ばれるもので，2種類の黄金菱面体（辺長$a_{6D}/\sqrt{2}$）のタイル張りである．準結晶研究の初期段階では，これを枠組とみなして構造モデルが考えられた．しかし，この方針では，近似結晶に見られるクラスターを部分的には再現できるが，多くは断片となる．そこで，高倉らの構造モデルでは，クラスターを完全な形で内包するように枠組が工夫されている[4]．

図2に2種類の近似結晶と準結晶の枠組を示した．図2aは体心立方の1/1近似結晶，図2bは単純立方の2/1近似結晶，図2cは正20面体準結晶である，ここでは，triacontahedronと呼ばれる多面体からつくられた枠組が描いてある．この多面体（辺長$a_{6D}/\sqrt{2}$）は正20面体対称性を満たしており，5回軸方向に12個の頂点，さらに3回軸方向に20個の頂点を持つ．従って，正20面体対称のクラスターを収容するのに適している，

図2に示した枠組では，triacontahedronが2つの方法でつながっている．それを1/1近似結晶（図2a）で見てみる．一つは立方晶の<100>方向に面を接してつながるもので，このようにtriacontahedronの2回軸方向につながるものをb-linkageと呼ぶ，もう一つは，<111>方向にoverlapしてつながるもので，c-linkageと呼ばれる[6]．図2bに示した2/1近似結晶は単位胞に8個のtriacontahedronを含み，それらはやはりb-及びc-linkageでつながっている．さらに，2/1近似結晶では，図2bに黄緑線で示した菱面体が単位胞あたり4個含まれている．この菱面体は黄金菱面体の一つであるprolate 菱面体（acute菱面体）である，

図2cに示した正20面体準結晶の枠組は，近似結晶と同様b-とc-linkageで接続されている．ただし，この図にみられるように，かなりの隙間が残る．この隙間は2種類の黄金菱面体で埋めることができるが，内部に原子が含まれているのはprolate菱面体だけである．もう一つの菱面体（oblate）は頂点と辺上にだけ原子が配置される．従って，原子配置はtriacontahedronとprolate菱面体だけで決まる．prolate菱面体の配置を図2dに示した．prolate菱面体は20個の頂点を持つ星型多面体や，その一部を形作る傾向が見られる．図3bにprolate菱面体の構造モデルを示した．

このように正20面体準結晶の構造理解は格段に進んだが，回折強度に基づいて構造解析が行われたものは，今の所$Cd_{84}Yb_{16}$[4]と$Zn_{88}Sc_{12}$[7]に限られている．3元系合金には，Zn-Mg-Scのように構造完全性の高いものも知

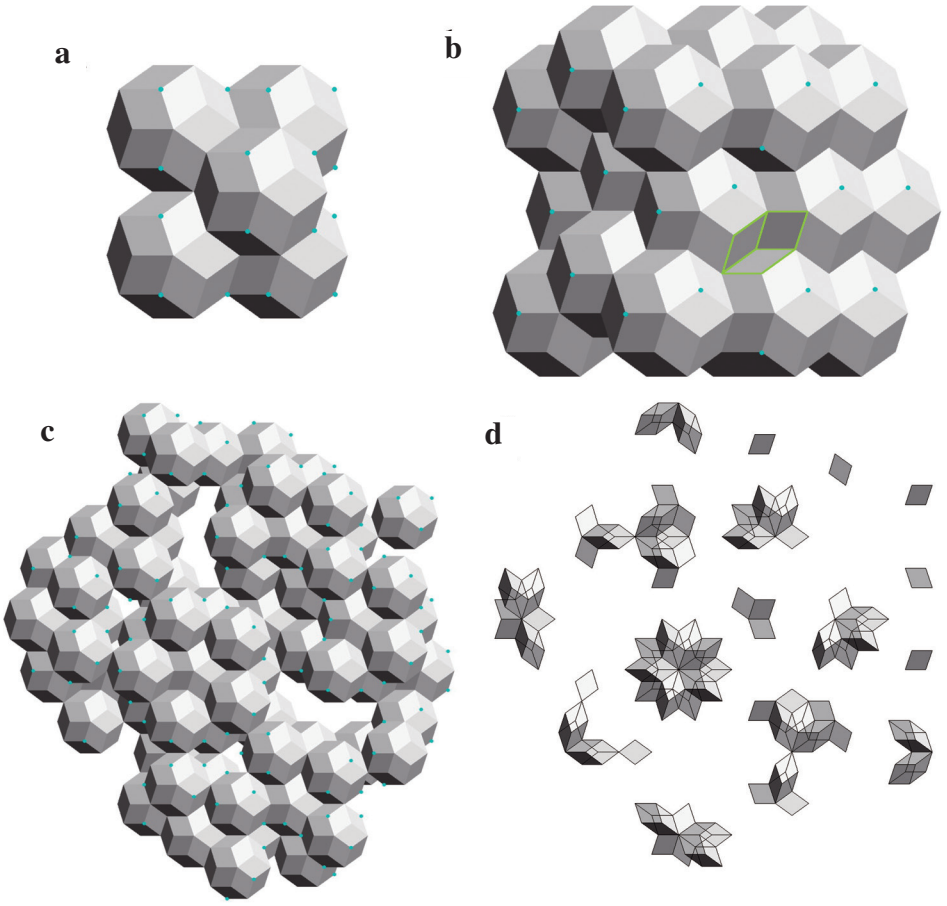


図２　近似結晶と準結晶における triacontahedron の枠組.
（a）1/1 近似結晶，（b）2/1 近似結晶，（c）正 20 面体準結晶，（d）隙間を埋める prolate 菱面体.
triacontahedron の一辺は Cd-Yb 合金の場合約 5.70 Å である．（a）～（c）の青点は，*c*-linkage による triacontahedron の重なりが生じる頂点を示す.

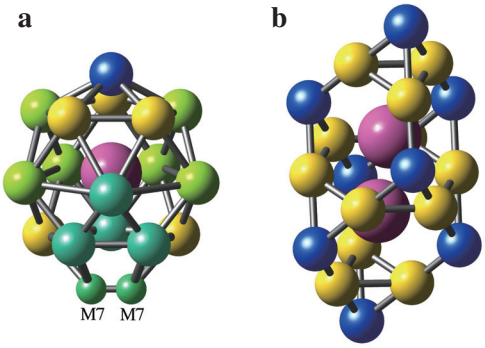


図３　近似結晶，準結晶における希土類原子 Yb の局所環境.
（a）正 20 面体を構成する Yb
（b）prolate 菱面体に含まれる Yb
Au-Al-Yb の場合，赤紫：Yb，青：Al，黄：Au，緑：Al または Au．菱面体辺上の配置は，triacontahedron の辺上の規則配置からの推定.

られているが構造解析は成功していない．さらに，良質な単結晶が得にくい準安定相 Au-Al-Yb 準結晶などをどう取り扱っていくかは，今後に残された重要な課題である．

2.2.　準結晶の形成条件

合金としての準結晶の形成条件については，研究の初期段階から Hume-Rothery 則の適用性が指摘されてきた[8]．Hume-Rothery 則は，もともと *sp* 金属合金結晶の安定性について提案された経験則であり，構成元素の原子半径比，平均価電子濃度 *e*/*a*，電気陰性度の関係などからなる．その後，Mott と Jones[9] によって電子論的な解釈が提案された．これは，結晶の周期性を反映した Bragg 反射がつくる Brillouin zone とフェルミ面の整合により電子系エネルギーで利得を生じるとする考え方である．正 20 面体準結晶の場合，周期性は持たないが，準周期性によって Bragg 反射が生じる．しかも，逆空間における対称性は極めて高く（正 20 面体対称の位数は 120），それに対応する Pseudo-Brillouin zone は，球に近い形状を取る傾向がある．このような Pseudo-Brillouin zone が擬ギャップを形成し，結晶と同様に電子系エネルギーの利得を生じると考えられる[10, 11]．

さらに，*d* 電子を含む場合には，フェルミエネルギー付近の *d* 電子と *sp* 電子の混成が生じて，それが状態密度

に擬ギャップを生み出すとも考えられる．実際，正20面体準結晶の合金は*sp*金属を基とする合金で遷移金属（または希土類）を10～17 at.%程度含んでいる．これらの準結晶に対応する1/1近似結晶を使ったバンド計算では，フェルミエネルギー付近に生じる擬ギャップの形成が報告されており，実験結果と整合しているように見える[10–12]．しかし，次の節で述べるように準周期性に基づく電子状態の理論は今後の重要な課題として残っている．さらに別の観点として，価数揺動状態にあるYbなどの希土類元素を含む準結晶についてのHume-Rothery則適用性にも疑問が残る．このような系においては，4*f*電子がフェルミ準位近傍に状態密度をもつと考えられ，擬ギャップの概念とは相容れないように思えるからである．

過去20年の研究によって多くの合金でTsai型準結晶が見出された[13, 14]．それらは典型的にはⅡb族のZnやCdを基とする合金であり，12～17 at.%の希土類元素かCaを含む．さらに，ZnやCdをIb族（Cu, Ag, Au）とⅢA族（Al, Ga, In）との組み合わせで置き換えることによって多くの新合金が見出された．原子半径の小さなScの場合は，基となる元素はZn，Cu/Ga，Cu/Al，Pd/Gaなどで，大きなランタノイドの場合には，Cd，Ag/In，Au/Alなどとの合金になっている．すなわち，希土類元素（A）と基となる元素（B，場合によっては2元素の平均）の原子半径比は，ほぼ一定で，r_A/r_Bが1.11～1.38となっている．基となる金属Bの価数は2もしくは，平均として約2になっているので，合金としての価電子濃度*e/a*はほぼ一定となる（2.00～2.15）[13, 14]．これらがTsai型準結晶に関するHume-Rothery則であり，同型置換の基礎となる．ただし，近似結晶も同じような形成条件を満たすので，新準結晶探索には実験が必要である．

2.3. 準結晶の電子状態，固有の物性

一方，準結晶の電子状態についての理論研究は，初期段階からあまり進歩していないように見える．これは，従来の結晶電子論のベースであるBloch定理を置き換える基本的な考え方が欠如している為である．ただし，初期の1次元準周期系の理論計算から，電子状態は，結晶ともアモルファスとも異なっていると期待される[15]．1次元準周期系では状態密度は特異連続性を示し，波動関数は広がってもいず局在もしていない臨界状態にあるとされている．また，大きな2次元近似結晶を使ったシミレーションによれば，波動関数はconfined stateを生じる[10]．

これらに対応するように，3*d*遷移金属を含む一部のAl基準結晶は，大きな比抵抗，その負の温度依存性など通常の金属とは異なる振る舞いを示した[16]．しかし，これらの物性は，乱れた合金結晶やアモルファス合金でも観察されるものであり，準結晶に固有の物性とは言い難い．さらに，$Cd_{84}Yb_{16}$などのTsai型準結晶は，Al基準結晶ほど比抵抗は大きくなく，しかも正の温度依存性を示すものも報告されている[17]．従って，現時点では電気伝導について，これが準結晶に固有の物性と言えるものは無い．

一方で，Au-Al-Yb準結晶[18]において最近見いだされた電子物性は極めて特異である．この準結晶のYbの価数は2.61で中間価数をもつ[19]．すなわち，4*f*電子が局在状態と遍歴状態の中間にある初めての価数揺動準結晶である．低温における磁化率と比熱係数の温度依存性（0 Kに向かっての発散）は，この準結晶が量子臨界状態にあることを示していた[20]．この磁化率の発散は，べき乗則（2）にしたがっている．

$$\chi(T)^{-1} - \chi(0)^{-1} \propto T^{\zeta}, \quad \zeta \simeq 0.5, \quad \chi(0)^{-1} = 0. \qquad (2)$$

磁化率の発散は磁場の印加によって抑制されるが，圧力下では常圧から1.5 Gpa程度まで（2）に従うことから，量子臨界状態が相として存在すると考えられている．圧力の印加は，*cf*混成を強めると考えられる．それにも関わらず量子臨界性が維持されるので，圧力によって影響をうけないもの，すなわち準周期的な並進対称性や回折対称性が量子臨界状態の発現に関わっていることを示している．一方，類似組成において形成するAu-Al-Yb1/1近似結晶は常圧下で「重い電子」であり，（2）式において$\zeta \simeq 0.5$ではあるが，正の$\chi(0)^{-1}$を持つ．圧力を印加すると$\zeta \simeq 0.5$が維持されたまま，$\chi(0)^{-1}$が減少し，2 GPa付近において量子臨界状態が現われる．それ以上の圧力では，低温でスピングラスまたは反強磁性が生じているように見える．このような準結晶と近似結晶の明確な違いは，準結晶に生じる量子臨界状態が初めての「準周期性に起因する物性」である事を示しているように見える[20]．

3．本研究の目的

本研究では，新たな「価数揺動準結晶」を実現し，Au-Al-Yb準結晶でみられた量子臨界現象が「他の準結晶においても生じるか？」を確かめる事が目的である．具体的には，Tsai型準結晶の持つ同型置換性を利用して，価数揺動Ybを含む新合金をめざした．以下ではZn基合金を調べる背景を述べたのちに，具体例としてZn-Au-Yb合金に関する実験結果を報告する．なお，構造的に共通する所が多いZn-Au-Tb合金についても報告する．

4．Ybを含むZn基合金における準結晶と近似結晶の探索

Ybを含む準結晶としては，$Cd_{84}Yb_{16}$[21]の他に$Cd_{65}Mg_{20}Yb_{15}$[22]，$Zn_{76}Mg_{10}Yb_{14}$[23]，$Ag_{42}In_{42}Yb_{16}$[24]，$Pd_{30}Al_{54}Yb_{16}$[25]などが報告されている．しかし，常圧下で中間価数の

Ybを含むと確認されているものは$Au_{49}Al_{34}Yb_{17}$（2.61価）[19]と$Au_{60}Sn_{27}Yb_{13}$（2.18価）[26]だけである．したがって，Ybを含むだけでなく中間価数を実現することが一つの課題となる．綿貫らのCd-Mg-Ybの実験によれば，圧力を加えることでYbの価数は2から増加し，57.6 GPaで2.71価に達する[27]．これは，圧力の印加によって，*cf*混成が強まって原子半径の大きい2価（$4f^{14}$）から小さな3価（$4f^{13}$）側に変化したものと解釈できる．同様の効果を化学圧力によって実現しようとすると，原子半径の小さい主元素とYbを合金化するのが良いように見える．

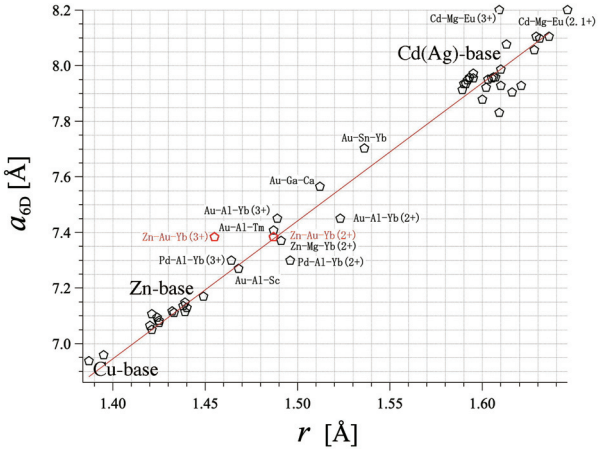


図4　準結晶の6次元格子定数a_{6D}と平均原子半径rの比例関係．Au-Al-Yb，Pd-Al-Yb及び本研究で見つかったZn-Au-Ybについては，Ybの原子半径として2価と3価の場合をプロットした．赤の直線は比例関係$a_{6D} = 4.962\ r$を示す．

実際，Au-Al-Yb準結晶が図4の中間領域にプロットされることは化学圧力効果を示唆している[18]．図4は，Tsai型準結晶の6次元格子定数a_{6D}[Å]と構成元素の平均原子半径r[Å]をプロットしたものである．平均的に大きな原子から構成された準結晶の格子定数が大きいのは当然であるが，一つの直線によくのる事実は，「これらの準結晶が同型である」ことを示している．平均原子半径$1.38 < r < 1.45$の領域にはScを含む準結晶が，$1.58 < r < 1.66$にはランタノイドあるいはCaを含むものが分類される．その中間に入る準結晶は少数で，Ybと小さめの主元素の合金などが位置する．すなわち，この領域においてYbが化学圧力を受けることが期待できる．

本研究では，中間領域に位置する準結晶を目指してYbを含むZn合金を探索対象とした．具体的には，1/1近似結晶Zn_6Yb[28]を出発物質とし，Znの一部を他の金属で置換することによって準結晶が形成するか調べた．Scを含むZn基準結晶[14]を参考に組成を$Zn_{77}M_7Yb_{16}$に固定し，*M*=Al，Ni，Cu，Ag，Auで合金を試作したところ，*M* = Auにおいて未知の2/1近似結晶の形成が確認された．そこで，Auを含むZn基合金に対象を絞って合金探索を行った．以下では，今回見つかったZn-Au-Yb合金の準結晶と近似結晶，さらにZn-Au-Tb合金の1/1近似結晶について述べる，

4.1.　実験方法

原材料として，Zn（ニラコ99.999%），Au（田中貴金属；99.99%），Tb（レアメタリック；99.9%）およびYb（レアメタリック；99.9%）を用いた．秤量した材料を高純度アルミナルツボ（長さ5 cm）に入れ，それを石英管中に入れ，1.0×10^{-6} Torr程度まで真空引きして封入した．材料の合計質量は3.2～7.4 gであった．ゲッターとして100 mg程度のTiワイヤーをアルミナルツボの下部（石英管との間）に入れた．熱処理においては，Znの蒸発を防ぐために，温度分布制御された電気炉を用いた．（詳細については文献[29]参照）．Zn-Au-Yb合金については，まず590℃で5時間，続いて850～880℃で10–15時間溶解した．溶解後，急冷または焼鈍を行った．前者においては，溶解温度から取り出した石英管の下部（試料が入っている部分）だけを水中に入れて冷却した．なお，この操作においては，試料は石英管とアルミナルツボを通して間接的に冷却された．後者においては，試料を530℃へ–16 K/hの速度で徐冷したのち，この温度で数十時間焼鈍した．Zn-Au-Tb合金の場合には，先の2段階溶融の後，さらに950℃で5時間保持し，冷却速度–22 K/hで505℃へ徐冷，この温度でさらに数十時間焼鈍を行った．

試料の評価は，Cu-Kα線を用いた粉末X線回折（Rigaku RINT-2200）と電子回折（日本電子JEM-200CS，加速電圧160kV）により行なった．組織観察及びEDX（EDS）組成分析は，豊田理化学研究所に新たに設置された走査電子顕微鏡Prisma E（Thermo Fisher，ANAX-30P-3装備）により行った．リートベルト構造解析には，ソフトウェアRIETAN-2000[30]を，また構造描画にはBalls & Sticks[31]を用いた．

4.2.　Zn-Au-Yb合金における準結晶と近似結晶の形成

この合金系では，2元系で形成するZn_6Yb型1/1近似結晶の他に新たに2/1近似結晶（安定相）及び正20面体準結晶（準安定相）の形成が確認された[32]．これらの形成条件と構造の特徴を以下に述べる．

4.2.1.　Zn-Au-Yb準結晶

この準結晶は$Zn_{100-x-y}Au_xYb_y$において，$9 \le x \le 11$，$14 \le y \le 16$の組成領域で，784～885℃からの焼き入れ試料に形成した．特に$Zn_{74.5}Au_{10.5}Yb_{15.0}$の組成においては，図5aに示したように，ほぼ単相の準結晶試料が得られた．全てのピークは，準結晶のBragg反射として指数付された（$a_{6D} = 7.378(2)$Å）．指数に特別な反射条件が見られないことから，この準結晶はP型（単純型）と同定された．5回軸入射の電子回折図形を図6に，2回軸と3回軸入射のものを図7eとfに示した．回折対称性は

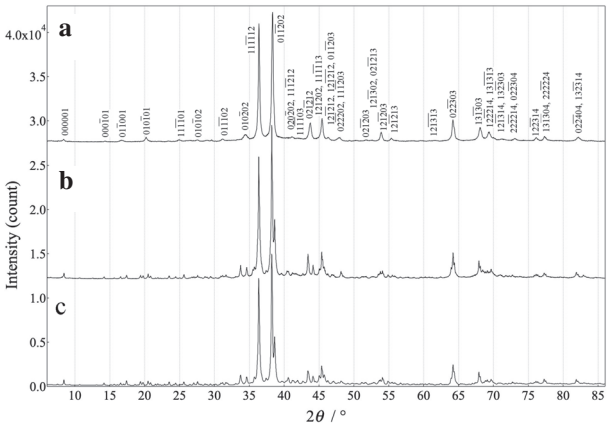


図5　Zn-Au-Yb準結晶と2/1近似結晶の粉末X線回折パターン（Cu-Kα）.
（a）$Zn_{74.5}Au_{10.5}Yb_{15.0}$準結晶
（b）$Zn_{76.0}Au_{9.0}Yb_{15.0}$の2/1近似結晶
（c）シミレーションによる2/1近似結晶のパターン
準結晶の反射指数を（a）に記入した.

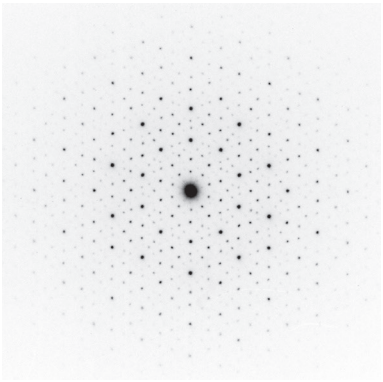


図6　$Zn_{74.5}Au_{10.5}Yb_{15.0}$正20面体準結晶の電子回折図形（5回軸入射）.

$m\bar{3}\bar{5}$である．また，回折点の配置は，一見黄金比τのスケーリングに従っているように見えるが，図7eの5回軸方向（矢印の方向）に明瞭に見られるように，全体としてはτ^3スケーリングに従っている．このスケーリング則も，Zn-Au-Yb準結晶がP型であることを示している．EDX組成分析によれば，準結晶の組成は$Zn_{72.8(4)}Au_{10.6(2)}Yb_{16.6(3)}$であり，仕込み組成とほぼ一致していた．この準結晶は，600℃ 100時間の熱処理の後にも主相として残っていたが，徐冷試料中には形成しなかったので，準安定相と考えられる．また，第2相として以下の結晶相が観察された．ZnAuYb型（空間群：*Pnma*），$Zn_{58}Yb_{13}$型（空間群：$P6_3/mmc$），1/1近似結晶（空間群：$Im\bar{3}$），2/1近似結晶（空間群：$Pa\bar{3}$）.

4.2.2.　Zn-Au-Yb2/1近似結晶

465～530℃において50時間以上焼鈍した$Zn_{100-x-y}Au_xYb_y$合金（$7 \le x \le 16$，$14 \le y \le 16$）に2/1近似結晶の形成を確認した．液体からの徐冷とそれに続く長時間焼鈍を施した試料中に形成していることから，2/1近似結晶はこの3元系における安定相と考えられる．$Zn_{76.0}Au_{9.0}Yb_{15.0}$合金の粉末X線回折図形を図5bに示したが，強度分布は準結晶のものと類似している．粉末X線回折から求めた格子定数は$a_{2/1} = 23.271(2)$ Åであった．上述の（1）式に$F_2 = 2$，$F_1 = 1$を代入することによって，この格子定数$a_{2/1}$とa_{6D}を関係付けることができる.

図7cとdに2/1近似結晶の電子線回折図形を示した．電子回折図形の強度分布も準結晶のものに似ている．ラウエクラスは$m\bar{3}$であり，空間群は$Pa\bar{3}$と決定された[32]．2/1近似結晶では，850，352，583などMiller指数が隣り合うFibonacci数から構成されるBragg反射が強い傾向

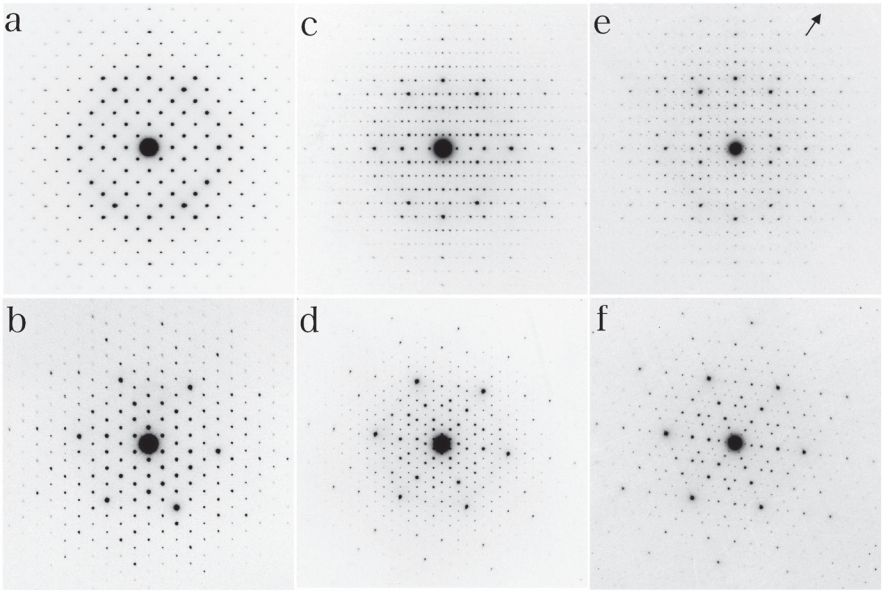


図7　近似結晶と準結晶の電子回折図形．上3枚は2回軸入射，下3枚は3回軸入射.
（a）と（b）：1/1近似結晶，（c）と（d）：2/1近似結晶，（e）と（f）：正20面体準結晶.
（e）の矢印は入射線に垂直な5回軸方向の例を示す.

があり，これが強度分布類似の一因となっている．EDXによって測定された合金組成は$Zn_{76.5(2)}Au_{8.5(1)}Yb_{15.0(2)}$であり，仕込み組成とほぼ一致していた．

2/1近似結晶は単位胞に約700個の原子を含み，部分占有のサイトも多いため構造解析は容易ではない．特に通常の粉末X線回折計で測定された回折データからの構造解析は不可能である．そこで，LinとCorbett[33]によって提案されたZn-Sc2/1近似結晶の構造モデルをもとに回折強度をシミレーションした．その結果を図5cに示した，Zn-ScのZnをZn/Auの平均で，またScをYbで置き換えた．ここで用いた構造モデルは，基本的には図2bの枠組にTsai型クラスターを埋め込んだもので，単位胞にはクラスターを8個含む．測定値とシミレーション強度の類似から，$Zn_{76.0}Au_{9.0}Yb_{15.0}$合金の2/1近似結晶はTsai型に分類されることがわかる，

4.2.3. Zn-Au-Yb1/1近似結晶

2元合金Zn-Ybには1/1近似結晶が形成するので，Auを少量含む3元合金でも同様の近似結晶が期待できる．実際，465℃で焼鈍したYb組成14.5 at.%の合金では，Au組成4.5，5.5と6.0 at.%において1/1近似結晶の形成を確認した．その電子回折図形を図7aとbに示した．この近似結晶の反射条件は，$h+k+l$＝偶数であり，ラウエクラスは$m\bar{3}$である．図8に$Zn_{81.0}Au_{4.5}Yb_{14.5}$合金のCu-K$\alpha$線による粉末X線回折図形を示す．格子定数は$a_{1/1}$＝14.300(2) Åであり，(1)式に$F_2=1$，$F_1=1$を代入することによって準結晶の6次元格子定数と関係付けることができる．空間群$Im\bar{3}$を仮定したリートベルト解析の結果を表1と図9上段に示した．信頼性因子はR_{wp}＝6.91%，R_I＝0.98%，R_F＝0.59%であった．この構造は，図9cに示した3重殻のTsai型クラスターが体心立方の枠組（図9d）に埋め込まれたものとして理解できる．この枠組は，図2aと同等である．クラスターの第1殻はZnの作る12面体（図9b），第2殻はYbの20面体（図9cの赤紫），第3殻はZnのicosidodecahedron（図9cの外側の青）である．図9aに示したように，クラスター中心（Yb2サイト）には約50%の確率でYb原子が存在するが，Yb原子が無い場合には，Zn/Au原子がランダムにM7サイト（48h）を8.3%の確率で占めている．これ

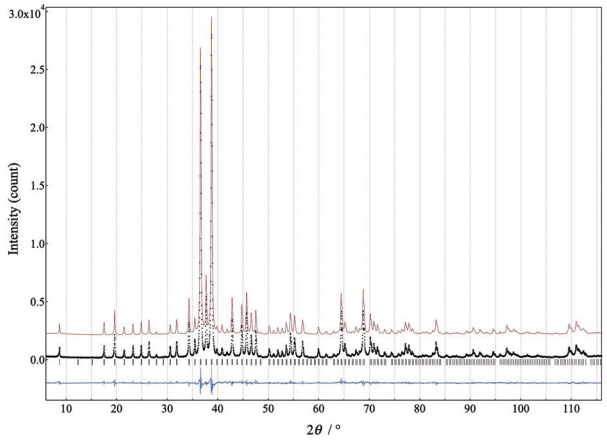


図8　$Zn_{81.0}Au_{4.5}Yb_{14.5}$合金の1/1近似結晶．
上から，計算強度，実測強度，1/1近似結晶の反射位置，残差を示す．

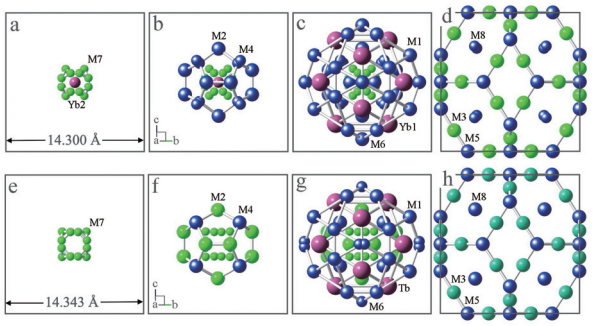


図9　2種の1/1近似結晶の構造モデル．
上4枚は$Zn_{81.0}Au_{4.5}Yb_{14.5}$，下4枚は$Zn_{70.5}Au_{15.5.5}Yb_{14.0}$．
(a)と(e)：クラスター中心部の構造，(b)と(f)：中心部を含む第1殻の12面体，(c)と(g)：希土類元素の20面体（第2殻）を含むTsai型クラスター，(d)と(h)：<111>方向が欠けたtriacontahedron．「欠け」は隣のtriacontahedronとの重なりによる（c-linkage）．

表1　Zn-Au-Yb 1/1近似結晶（空間群：$Im\bar{3}$，a＝14.300 Å）の結晶構造．
単位胞に含まれる原子数172.97個．合金の仕込み組成$Zn_{81.0}Au_{4.5}Yb_{14.5}$．モデルの組成$Zn_{80.1}Au_{5.4}Yb_{14.5}$．

Site	Atom	Set	x	y	z	B(Å^2)
M1	0.98Zn+0.02Au	48h	0.3450(2)	0.1944(2)	0.1051(2)	1.1(1)
M2	0.92Zn+0.08Au	24g	0	0.2421(3)	0.0880(3)	1.6(1)
M3	0.77Zn+0.23Au	24g	0	0.5952(2)	0.6506(2)	0.18(7)
M4	0.48Zn	16f	0.158(2)	—	—	1.5(5)
M4'	0.52Zn	16f	0.139(2)	—	—	0.6(5)
M5	Zn	12e	0.1940(3)	0	1/2	0.56(8)
M6	Zn	12d	0.4108(5)	0	0	1.8(1)
M7	0.064Zn+0.019Au	48h	0.032(2)	0.067(2)	0.097(2)	3(1)
M8	0.50Zn	16f	0.242(1)	—	—	1.8(3)
Yb1	Yb	24g	0	0.1898(1)	0.3005(1)	0.46(3)
Yb2	0.51Yb	2a	0	0	0	0.2(4)

はクラスター中心の構造に2種類あり，中心にYb原子が1個，そうでない場合には4個のZn/Au原子が4面体的に配置しているものと解釈できる[5, 13]．Zn/Au 4面体の方向に対応するようにM4サイトが分裂している．すなわち，M2とM4で形作る第2殻の12面体の<111>方向に窪みが生じている場合がある（図9b）．また，クラスターを<111>方向につなぐ中間にあるM8サイトも分裂している（図9d）．

4.3. 関連するZn-Au-Tb 1/1近似結晶

上記の実験結果は，Zn-Au-(Yb以外の希土類）における準結晶関連構造の可能性を示している．そこで，Tbを例として実験を進めたところ，$Zn_{70.5}Au_{15.5}Tb_{14.0}$（504℃，30時間焼鈍）において1/1近似結晶が形成した[32]．1/1近似結晶はZn-Tb2元合金には形成しないので，Znを Auで置換した効果と考えられる，なお，この組成周辺で合金を作製したが，準結晶や2/1近似結晶はみつからなかった．粉末X線回折実験の詳細は文献32に譲って，以下では，1/1近似結晶の構造について述べる，

この構造は，格子定数$a_{1/1}$ = 14.343(2) Åの体心立方晶（空間群$Im\bar{3}$）である（図9e～h），Zn-Au-Yb合金の1/1近似結晶と類似しているが，クラスターセンターにTb原子が存在しない点が異なる．M4とM8サイトの分裂も見られない（ただし，M6サイトがわずかに分裂している）．Zn-Au-Yb 1/1近似結晶に比べて，M2サイトには多めのAuが含まれている．この構造は，M6サイトの分裂を除くと典型的なTsai型1/1近似結晶である[13, 14]．構造モデルの組成とEDX分析組成は，それぞれ$Zn_{69.5}Au_{16.9}Tb_{13.6}$と$Zn_{68.9(4)}Au_{16.3(1)}Tb_{14.8(3)}$であり，仕込み組成と合っている．なお，この1/1近似結晶は液相からの徐冷に続く焼鈍試料中に形成しているので，安定相と考えられる．

5．考察と今後の展望

本研究では，1/1近似結晶Zn_6Ybから出発して，Zn-Au-Yb合金において安定な2/1近似結晶と準安定な準結晶を，さらにZn-Au-Tb合金に安定な1/1近似結晶を見出した．前述したように，Zn-Tb合金には対応する1/1近似結晶は存在しない．一方，希土類を含むCd合金には，Cd-Yb系に1/1，2/1と準結晶が，さらにCd-Tbに1/1近似結晶がそれぞれ安定相として形成する．従って，今回の実験結果は，「Cd–希土類合金に生じる準結晶関連構造のCdをZn/Auで置換できる」ことを示している．Cd–希土類合金の準結晶関連構造は多いので，さらなる新合金の発見に結びつくものと期待される．

Cdに比べてZn/Auの平均価数は2よりも小さいので，今回見つかった新物質の平均価電子濃度e/aは従来のTsai型よりも小さい傾向にある．しかもZn/Auの平均原子半径はCdよりもかなり小さい（r_{Zn} = 1.394 Å，r_{Au} = 1.442 Å，r_{Cd} = 1.568 Å）．従って，Zn/AuによるCdの置換は，従来の典型的なTsai型準結晶，近似結晶の形成条件を広げるものと考えられる．（実際，$Zn_{74.5}Au_{10.5}Yb_{15.0}$準結晶は，図4の中間領域にプロットされる．）

次に，YbやTbなどの希土類原子の局所環境について考えたい．1/1近似結晶においては，希土類原子は図9cのように一辺約5.4 Åの正20面体配置をとる．合金によっては，一部の希土類原子が図9aのようにクラスター中心を占める．前者の周囲は，M7サイトの部分占有を除くと，図3aに示したようにほぼ5回対称である．前者と後者のサイト数の比は，Zn-Au-Yb1/1近似結晶で24 : 2（原子数は24 : 1），Zn-Au-TbやAu-Al-Ybにおいて24 : 0である．さらに2/1近似結晶と準結晶では，図3aの環境に加えて，prolate菱面体に含まれるサイト（図3b）が現れる．2/1近似結晶においては，両者の比率は96 : 8，準結晶では約70 : 30[19]である．2/1近似結晶と準結晶においても，クラスター中心問題を生じる可能性があるので状況はさらに複雑である．このような局所環境の違いによってYbの価数が異なる現象が1/1近似結晶Au-Ge-Yb[34]において報告されているので，今後の詳細な研究が必要である．

以上述べてきたことから，Zn-Au-Yb準結晶と近似結晶が示す物性が注目される．特に，本研究の目的である「価数揺動は生じているのか？」，「準結晶における量子臨界性はどうか」が注目される．以下に，これらに関する研究の現状を紹介する．最近行われた高分解能X線吸収実験によれば，Zn-Au-Yb準結晶と2/1近似結晶は類似したスペクトルを示し，両者ともYbは中間価数（約2.5）をとるようである[35]．また，Zn-Au-Yb準結晶の磁化率χはAu-Al-Ybに比べて一桁以上小さいが，低温側で0Kに向かっての発散がみられる．この発散は，Au-Al-Yb準結晶と同様なべき乗則（2）式に従っている（ζ = 0.41～0.45[36]）．しかし，磁化率の大きさが小さいため，結論に至るには，不純物として含まれているYb_2O_3の反強磁性転移（Néel点：2.25 K）の影響やYb素材中の不純物希土類の影響などを減少させることが必要であり，共同研究を継続中である，

6．ま　と　め

本研究では，新物質探索の古典的手法である同型置換法を用いて新規準結晶，近似結晶を探索し，YbまたはTbを約15 at.%含むZn基合金の準結晶，1/1と2/1近似結晶を見出した．Ybを含む準結晶は，平均価電子濃度e/aと原子半径比の観点で，従来から知られていたTsai型の枠から少しはみ出ており，今後の準結晶探索に手がかりを与えるものと考えられる．準結晶に固有の物性として最も有力な候補である量子臨界性に関しては，Zn-Au-Yb合金だけでなく今後の新物質も含めて，さらに研

究を進めることが必要である．そこでは，1/1や2/1などの近似結晶と準結晶の比較研究が重要な役割を果たすと考えられる．比較を通して「準周期性・周期性の違い」と物性の関係が明らかになることを期待したい，

謝　辞

ここで報告した電子回折実験は，北海道大学工学研究院に設置されている透過型電子顕微鏡を使って行ったものです．また，共同研究の過程で議論していただいた名古屋大学の佐藤憲昭，出口和彦，井村敬一郎氏に感謝します．この研究は，科学研究費17K05524および19H05818の援助を受けています．

文　献

1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett*., **53** (1984) 1951.
2) V. Elser and C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett*., **55** (1985) 2883.
3) M. Duneau and A. Katz, *Phys. Rev. Lett*., **54** (1985) 2688.
4) H. Takakura, C. P. Gómez, A. Yamamoto, M. de Boissieu and A. P. Tsai, *Nature Materials*, **6** (2007) 58.
5) 石政　勉，*豊田研究報告*，(2019) 45.
6) C. L. Henley, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 797.
7) T. Yamada, H. Takakura, H. Euchner, C. P. Gómez, A. Bosak, P. Fertey and M. de Boissieu, *IUCrJ*, **3** (2016) 247.
8) J. Friedel, *Helvetica Physica Acta*, **61** (1988) 538.
9) N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys* (Clarendon Press, Oxford, 1936; Dover 1958).
10) T. Fujiwara, *Physical properties of quasicrystals*, edited by Z. M. Stadnik (Springer-Verlag, Berlin, 1999) Chap. 6.
11) U. Mizutani, *Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases* (CRC Press, Boca Raton, 2011).
12) Y. Ishii and T. Fujiwara, *J. Alloys and Comp.*, **342** (2002) 343.
13) A. P. Tsai and C. P. Gómez, *Quasicrystals* (Handbook of Metal Physics, Elsevier, Amsterdam, 2008) 75.
14) T. Ishimasa, *Quasicrystals* (Handbook of Metal Physics, Elsevier, Amsterdam, 2008) 49.
15) M. Kohmoto, L. P. Kadanoff and C. Tang, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1870.
16) K. Kimura and S. Takeuchi, Quasicrystals: *The state of the art*, edited by D. P. DiVincezo and P. J. Steinhardt (World Scientific, Singapore, 1991) Chap. 11.
17) R. Tamura, Y. Muro, S. Takeuchi, K. Tokiwa, T. Watanabe, T. J. Sato and A. P. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys*., **40** (2001) L912.
18) T. Ishimasa, Y. Tanaka and S. Kashimoto, *Phil. Mag.*, **91** (2011) 4218.
19) T. Watanuki, S. Kashimoto, D. Kawana, T. Yamazaki, A. Machida, Y. Tanaka and T. J. Sato, *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 094201.
20) K. Deguchi, N. K. Sato, T. Hattori, K. Ishida, H. Takakura and T. Ishimasa, *Nature Materials*, **11** (2012) 1013.
21) A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura and T. J. Sato, *Nature*, **408** (2000) 537.
22) J. Q. Guo, E. Abe and A. P. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) L770.
23) T. Mitani and T. Ishimasa, *Phil. Mag.*, **86** (2006) 361.
24) J. Q. Guo and A. P. Tsai, *Phil. Mag. Lett*., **82** (2002) 349.
25) Y.-G. So, T. Yoshikawa, F. Saruhashi, K. Edagawa and R. Tamura, *Materials Trans*., **52** (2011) 2011.
26) T. Yamada, Y. Nakamura, T. Watanuki, A. Machida, M. Mizukami, K. Nitta, A. Sato, Y. Matsushita and A. P. Tsai, *Inorg. Chem*., **58** (2019) 9181.
27) T. Watanuki, D. Kawana, A. Machida and A. P. Tsai, *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 054207.
28) M. L. Fornasini, P. Manfrinetti, D. Mazzone and S. K. Dhar, *Z. Naturforsch*., **63b** (2008) 237.
29) T. Ishimasa, *The science of complex alloy phases*, edited by T. B. Massalski and P. E. A. Turchi (TMS: The minerals, metals and materials Society, 2005) 231.
30) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198.
31) T. C. Ozawa and S. J. Kang, *J. Appl. Cryst*., **37** (2004) 679.
32) T. Ishimasa, *Phil. Mag. Lett*., **99** (2019) 351.
33) Q. Lin and J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc*., **128** (2006) 13268.
34) M. Matsunami, M. Oura, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Ideta, K. Tanaka, T. Takeuchi, T. Yamada, A. P. Tsai, K. Imura, K. Deguchi, N. K. Sato and T. Ishimasa, *Phys. Rev. B,* **96** (2017) 241102(R).
35) 井村敬一郎，米山祐樹，安藤秀行，出口和彦，山岡人志，平岡　望，石井啓文，石政　勉，佐藤憲昭，*日本物理学会第75回年次大会*，(2020) 17pPSB-83.
36) 井村敬一郎，米山祐樹，出口和彦，石政　勉，佐藤憲昭，*日本物理学会2019年秋季大会*，(2019) 11pD12-3.

チエノチオフェン系の高移動度有機半導体における キャリア波動関数の空間広がり

黒　田　新　一*



*黒田新一　フェロー

Spatial Extent of Wave Functions of Charge Carriers in a Thienothiophene-Based High-Mobility Molecular Semiconductor

Shin-ichi KURODA*

Thienothiophene-based molecules are the typical building blocks of high-mobility organic transistors exhibiting band-like transport behaviors. The spatial extent of the charge carrier wave functions is one of the most fundamental quantities for characterizing such transport properties microscopically. Here, we investigate the ESR of hole carriers generated by the iodine doping of thin films of an alkylated thienothiophene derivative, C_8-BTBT. The observed hyperfine-determined linewidth yields the spatial extent of wave functions over 100 molecules. The spatial extent is nearly an order of magnitude more than that in pentacene, which supports the band-like transport and is consistent with the high crystalline order of the present system.

チエノチオフェン系の分子性半導体は高移動度有機トランジスタ用の材料として代表的なものである．トランジスタ特性やホール効果などのマクロな測定により電荷キャリアはバンド的な伝導性を示す．これに対して，電荷キャリアの波動関数の空間広がりはミクロな観点からバンド的伝導性を解明する上で最も基本的な物理量である．ここでは，アルキル鎖を有するチエノチオフェン系分子として盛んに研究されているC_8-BTBT分子を対象に，ヨウ素ドープをおこなった薄膜材料中に生成されるホールキャリア（正孔キャリア）のESR研究について報告する．4 Kで観測される超微細相互作用による不均一ESR線幅から，100分子におよぶ波動関数の空間広がりを明らかにした．この広がりは，代表的な分子性半導体材料であるペンタセンにおけるキャリア波動関数の広がりと比較して約一桁大きな値であり，バンド的伝導性を支持するとともに，C_8-BTBT系における高い結晶秩序とも符合することが示される．

1．は　じ　め　に

近年，π共役系の低分子や高分子材料を用いた有機半導体デバイスは，軽量，フレキシブルなデバイスとして注目される[1, 2]．その中で，有機トランジスタはアモルファスシリコンの移動度を超える1–10 cm^2/Vsの高移動度が実現し，高性能化が進んでいる[3–6]．有機トランジスタ材料の中でもチエノチオフェン系低分子は，代表的な高移動度分子材料として知られる[7–9]．チエノチオフェン核に含まれる硫黄原子を介した強い分子間相互作用と，さらにアルキル側鎖を有する誘導体では側鎖による分子ファスナー効果により[8, 10]，高い結晶性とそれにもとづく高移動度が得られ，多結晶薄膜材料を用いたデバイスでも1 cm^2/Vs以上の移動度を示すことから盛んに研究されている．

2020年3月3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

高移動度材料の開発の観点からは，このような結晶性の高い分子性半導体における伝導機構として，バンド的伝導性が実現しているかどうかを確認することは，さらに移動度の高い材料の設計指針を確立してゆく上で重要な課題である．チエノチオフェン系低分子材料（図1）では，単結晶材料における移動度の温度依存性や[11]，100 K付近から室温にかけての比較的高い温度域でのホール効果の観測結果より[12, 13]，バンド的伝導性が示されている．一方で低温領域になると，多結晶材料ではキャリアのトラッピングが生じ，また，単結晶材料では基板と材料の熱膨張の違いからクラッキングが生じやすくなるため，伝導測定は一般に困難となることが多い．このため，キャリアの状態をミクロに低温領域まで直接検出できる手法が伝導機構を解明する上で重要となる．

電子スピン共鳴（ESR）は，不対電子のスピンを高感度に検出するミクロ手法であり，有機半導体中のキャリアを直接低温域まで観測することが出来る優れた手法で

ある[14]．有機半導体の研究では，導電性高分子における代表的なスピンや電荷担体であるソリトンやポーラロンの研究に用いられ，それら波動関数の空間広がりやキャリアダイナミクスを明らかにして来ている[14–17]．一方，有機トランジスタの研究では，我々はデバイスに注入されたキャリアのスピンを高感度（10^{11}スピン）で検出できる電場誘起ESR法（Field-induced ESR，FI-ESRと略）を開発することに成功した[18, 19]．多結晶試料でもグレイン境界の影響を受けずに結晶子内部の不対π電子をもつ電荷キャリアの電子状態や局所構造などを明らかにできる手法として発展してきている[20–27]．

チエノチオフェン系分子でも電場誘起ESRの研究が報告され，図1に示すようなアルキル側鎖を有するチエノチオフェン系分子であるC_8-BTBTやC_{10}-DNTTのトランジスタでは，結晶子内部では4 Kでもキャリアが運動していることが明らかにされた[28–30]．また，いずれの分子系でもデバイス界面では，分子長軸が基板垂直方向に配向した高秩序のend-on分子配向が見出され，高移動度を示すこれら分子薄膜のX線回折による構造解析の結果[7]ともよく一致し，すぐれた膜質の材料が形成されていることが示される．これらのキャリアダイナミクスや局所構造の顕著な特徴は，これら分子系のトランジスタが示す高移動度をミクロな観点から裏付けるものである．一方で，キャリア波動関数の空間広がりの観測は，バンド的な伝導特性を裏付ける上で極めて基本的で重要な情報である．代表的な高移動度材料の一つであるペンタセンの電場誘起ESR研究では，ゲート電界により注入されたキャリアの超微細相互作用による不均一ESR線幅と，ペンタセンのカチオンラジカルの溶液ESRにおける線幅との比較から，波動関数の空間広がりが約10分子であることが明らかにされ，バンド的な伝導機構がはじめてミクロに裏付けられた[20]．一方，チエノチオフェン系分子の場合はデバイスにおけるバンド的な伝導特性から，空間的に広がった波動関数が予想されるが，その評価のために必要な不均一ESR線幅はキャリア運動が凍結した状態でなければ観測することが出来ない．しかし，上記のように4 Kでも存在するキャリア運動のため不均一線幅の観測は困難であり，これまでこれらの系における波動関数の空間広がりは明らかになっていなかった．

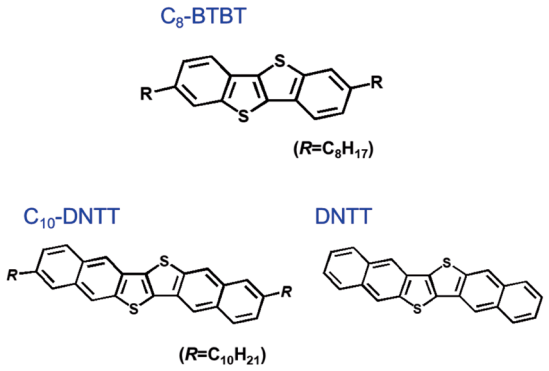


図1　チエノチオフェン系分子の分子構造．

ここでは，この問題に対して，ヨウ素ドープをおこなったC_8-BTBT薄膜中に生成するC_8-BTBT分子のホールキャリア（正孔キャリア）のドーピング誘起ESR（Doping-induced ESR，DI-ESRと略）信号による研究について紹介する[31]．以下で詳しく述べるように，DI-ESR信号は顕著な角度依存性を示し，それがFI-ESR信号のそれと非常によく一致することがわかった．この一致は，ドーピング誘起キャリアと電場誘起キャリアが本質的に同じ電子状態を有するキャリア（すなわち正孔キャリア）であることを示している．一方で，DI-ESR信号は50 K以下でFI-ESR信号と異なり，顕著な線幅の増加を示し，キャリアのトラッピングが強く示唆される．4 KでのDI-ESR信号の不均一線幅とC_8-BTBTのカチオンラジカルの溶液ESR信号線幅を比較することにより，正孔キャリアの波動関数の100分子に及ぶ大きな空間広がりが明らかとなった．以下では，ESRによるキャリア波動関数の広がりの観測原理について簡単に説明した後，実際のC_8-BTBT系におけるDI-ESRの観測と解析について，すでに報告したFI-ESR信号との比較をまず紹介し，次に，DI-ESRの極低温ESR信号とC_8-BTBTカチオンラジカルのESR信号の比較によるキャリア波動関数の空間広がりの決定について述べる．

2．ESR法と波動関数の空間広がり

π共役系の低分子や高分子における常磁性のキャリアは不対π電子を有する．不対電子は炭素原子の$p\pi$軌道に入る（図2(a)）．不対π電子を持つキャリアのESRスペクトルは以下のスピンハミルトニアンでよく記述される[17, 32]．

$$\mathcal{H} = \mu_B S \cdot g \cdot H + \Sigma_i I_i \cdot A_i \cdot S \qquad (1)$$

式（1）の右辺の第1項はゼーマン項，第2項は超微細相互作用を表わす．ここで，第1項のμ_Bはボーア磁子，Sは電子スピン，gおよびHは，それぞれ，gテンソルおよび外部磁場を表わす．また第2項で，I_iおよびA_iはそれぞれi番目の核スピンとその超微細結合定数を表わす．

図2(a)に示すような$p\pi$軌道に存在する不対電子密度をρとすると，炭素原子に結合する水素核との超微細相互作用の大きさは，$-A\rho$であたえられる．ここでAはπ電子に特有の定数（正確には異方的なテンソル量）である．従って不対電子の波動関数が固体中で広がりをもって分布した場合，超微細相互作用の大きさの分布を決定することにより，波動関数の空間広がりを決定すること

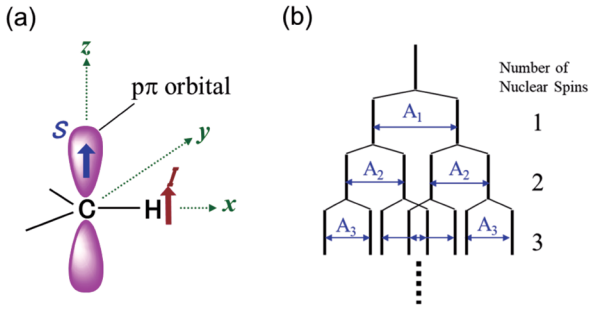


図2（a）炭素原子の$p\pi$軌道.
（b）複数の水素核スピンによる超微細分裂.

が出来る．このような観点から，超微細相互作用の大きさを直接決定できる電子核二重共鳴（Electron Nuclear Double Resonance, ENDOR）法により，導電性高分子のスピンや電荷のキャリアであるソリトンやポーラロンの波動関数の広がりが実験的に求められ，導電性高分子の電子状態の解明に大きく寄与した[14–17]．ENDORはこのように，超微細相互作用の決定に有用であるが，その観測はESR信号の微小な変化を検出する必要があり，不対電子数が限られている有機半導体デバイスのスピンや，本稿で紹介する微少な濃度で化学ドープした試料では適用がむずかしい．そのかわりに有効な手法が，ESR信号の超微細線幅の解析であり，有機半導体デバイス中のペンタセンの波動関数の空間広がりの決定で適用され，バンド的な伝導の解明に寄与した[20]．本稿では，この手法を，高移動度材料であるチエノチオフェン系へ適用する．そこで，ESR信号の超微細線幅の解析手法の原理を以下に簡単に説明する．

不対電子が一個の水素核（$I = 1/2$）と相互作用している場合は，よく知られているようにESR信号は2本の吸収線に分裂し，超微細分裂と呼ばれる．もし核スピンが複数ある場合の超微細分裂を考えると（図2(b)），核スピンの数が一個増加するたびに，各超微細分裂線がさらに2本に分裂するので，n個の核スピンがある場合は，分裂の本数は2^n本となり，多数の分裂線が現れる．もしn個の等価な核スピンがある場合は，超微細分裂線の強度分布は2項分布であらわされることが知られている．したがって多数の核スピンによる超微細分裂線が重なり合って1本の共鳴線となった場合，その包絡線の線幅は超微細分裂の統計的な性質から$1/\sqrt{n}$に比例して狭くなる．実際の有機半導体中のキャリア波動関数は多数の炭素原子にわたって広がりを持ち，スピン密度の分布が生じ，超微細相互作用の大きさも分布を生ずる．今，キャリアの波動関数がN個の分子に広がっている場合，上記の超微細分裂の統計的な性質を利用すると，Nが大きな場合は，電荷キャリアの超微細線幅は$1/\sqrt{N}$に比例して狭くなることが示される[20]．そこで，キャリアの運動が凍結した状態のESR信号を観測しその不均一に広がった超微細線幅を，孤立した1分子のESR信号を示す，溶液中のカチオンラジカル分子の超微細相互作用によるESR線幅と比較することにより，Nの大きさが決定される．

3．チエノチオフェン系の高移動度分子性半導体におけるESR

アルキル側鎖をもつチエノチオフェン系の代表的な高移動度分子半導体，C_8-BTBTおよびC_{10}-DNTTについての電場誘起ESR（FI-ESR）の結果[28, 29]については，これまで研究報告でも紹介している[30]．ここでは，C_8-BTBT系に焦点を当て，そのドーピング誘起ESR（DI-ESR）から，ホールキャリア波動関数の空間広がりの決定について具体的に紹介する[31]．この際に，DI-ESRとFI-ESR信号の角度変化が詳細に一致することから，ドーピング誘起および電場誘起キャリアが同一の電子状態を有するホールキャリアであることが確かめられる．その意味で，以下では，これまでのFI-ESRの結果の要点をまず簡単に3.1で紹介する．そして3.2では，DI-ESRの信号の特徴として，特に角度依存性および温度依存性についてFI-ESRの結果と比較しながら示し，低温でのDI-ESR信号からキャリア運動が凍結した状態での不均一な超微細線幅が得られることを示す．そして3.3で，その線幅とカチオンラジカルの溶液ESR信号を比較することにより，キャリア波動関数の空間広がりを決定する．

3.1. C_8-BTBTの電場誘起ESR

図3(a)は，C_8-BTBT分子の分子構造を，アルキル側鎖の水素を含めて立体的に示したものである．また図3(b)は薄膜材料のab面内の結晶構造を示し，硫黄原子を介した分子間相互作用が働く結果，ヘリンボーン型の結晶パッキングが実現する．また，図3(c)は，FI-ESRから明らかとなった基板上の分子配向を示す．分子長軸が基板垂直方向とほぼ平行となる，end-on型の高秩序の分子配向が得られ，薄膜のX線回折で得られている結晶構造ともよく一致する．ただし，ESRでは角度の分解能が非常に高く，g値の結晶における長軸成分であるg_Y方向は，基板法線方向からわずかに傾いていることまで明らかになっている．θ_0を基板法線とY軸とのなす角度とすると，$\theta_0 = 5° \pm 1°$となる．このような分子配向は基板面に平行な方向の電荷輸送に有利であり，C_8-BTBTの高い結晶性と分子配向性から，蒸着法で製膜した多結晶薄膜トランジスタでも1 cm^2/Vsを超える高移動度が得られる．図4(a)には，文献28で使用した，薄膜電界効果トランジスタの構造模式図を示す．FETに使用した基板は，われわれがFI-ESR用に開発した低ドープのSiO_2/n^+-Si基板を用い，その上に蒸着法を用いてC_8-BTBT薄膜を形成した．また，移動度を向上させるために，SiO_2絶縁膜表面は自己組織化単分子膜（SAM）の一種であ

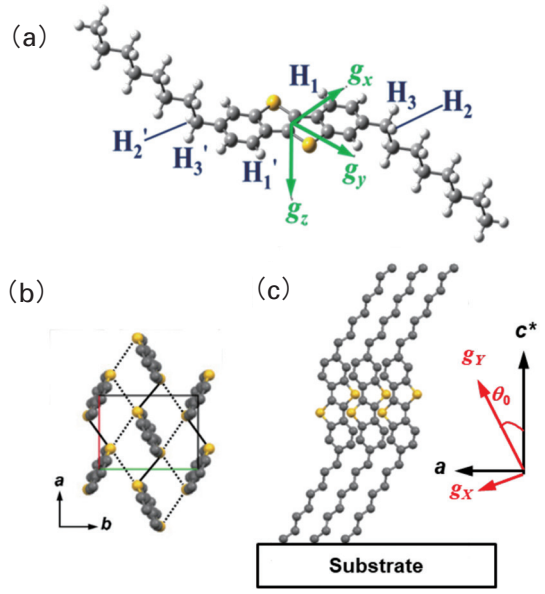


図3（a）C_8-BTBT分子の立体構造の模式図．
緑色の矢印はDFT計算により得られたg値の主軸．またH_1, H_2, H_3はDFT計算で大きな等方的超微細結合定数（2–3 G）を示す水素核の位置を示す。H_1はπコア上にあり，H_2, H_3はアルキル鎖のπコアに最も近い2つの水素核である．H_1', H_2', H_3'はこれら水素と対称性により等価な水素核を示す．
（b）C_8-BTBT薄膜の結晶構造（ab面）．
（c）基板上のC_8-BTBT分子のend-on的な分子配向．基板法線方向と分子のY軸のなす角度（θ_0）の定義．

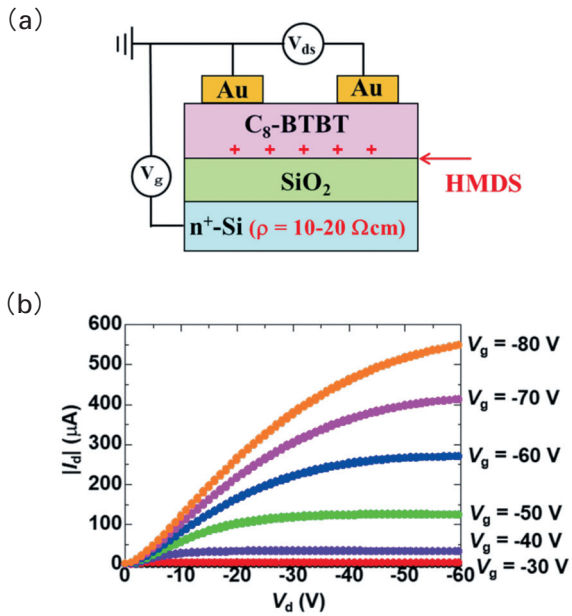


図4（a）C_8-BTBTの電界効果トランジスタの構造．
SiO_2絶縁膜表面はSAM膜としてHMDSにより化学修飾されている．
（b）C_8-BTBTのトランジスタの出力特性（室温）．

るHMDS（hexamethyldisilazane）で化学修飾を行った．図4(b)は，作製したトランジスタの代表的な出力特性を示す．トランジスタの出力特性は飽和領域では次式であらわすことが出来，観測結果から移動度μを求めることが出来る。

$$I_d = (WC_i/2L)\mu (V_g - V_{th})^2 \qquad (2)$$

ここで左辺のI_dはドレイン電流を表わす。また右辺で，チャンネル長Lおよびチャンネル幅Wはそれぞれ1 mmおよび20 mmであった．またC_iは厚さ300 nmのSiO_2絶縁膜のキャパシタンス（C_i = 11 nF/cm^2）をあらわし，V_gおよびV_{th}はそれぞれゲート電圧とthreshold電圧を示す。今回のデバイスでは，V_{th}として–20～–30 Vの値となった。このような特性を示すデバイスから，電界効果移動度μは最大で4.3 cm^2/Vs，平均で1.2 cm^2/Vsとなった．これらの値は，C_8-BTBT薄膜トランジスタの移動度として報告されている値のもっとも優れた値の部類に属し，作製された薄膜が高品質であることを示している．FI-ESR信号の具体例とその特徴は，次の節でDI-ESRと比較しながら示す．

3.2. C_8-BTBTのドーピング誘起ESR

DI-ESR用の薄膜試料は，真空蒸着法でPET（polyethylene terephthalate）基板上に，約100 nmの膜厚で作製した．蒸着はFI-ESR用のデバイスに使用した蒸着膜を作製した時と同じ装置を用い，同様の成長条件で作製した．作製した薄膜のヨウ素ドーピングは，ESR試料管にヨウ素の入った容器をつないで，コックを一定時間空けてドープした．ESR信号はヨウ素導入後にすぐ増加し，測定時間中ほぼ一定の信号強度が保たれた．

図5(a)は，50 Kにおける微分型のDI-ESR信号の角度変化を示す．Θは基板垂直方向と外部磁場のなす角度を示す．DI-ESR信号は，π電子のg値の異方性を反映する明瞭な角度変化を示す．観測された角度依存性は，赤線で示すように，ESR信号のシミュレーションによりよく再現される．フィッティングに用いられたパラメータはg_X = 2.0052，g_Y = 2.0110，g_Z = 2.0031，およびY–軸の傾きがθ_0 = 6.0° ± 1°である．観測されたC_8-BTBTのg値の異方性はDFT計算でよく再現され，同様な異方性がC_{10}-DNTT[29]やDNTT[33]のFI-ESR信号でも観測されている．特にg値の主値の最大値g_Y = 2.0110は，それ以前にFI-ESRで観測されたペンタセンやルブレンなど，炭素や水素だけから成る分子のg値が2.002 ～ 2.004近傍であることと比較すると大きなgシフトを示している．これは，チエノチオフェン系分子に含まれる重元素である硫黄原子の大きなスピン軌道相互作用の寄与であることで理解される．ここで，観測されたESR信号形の顕著な特徴を説明すると，Θ = 0°方向の1本のシャープな吸収線は，磁場が基板法線方向を向いている場合

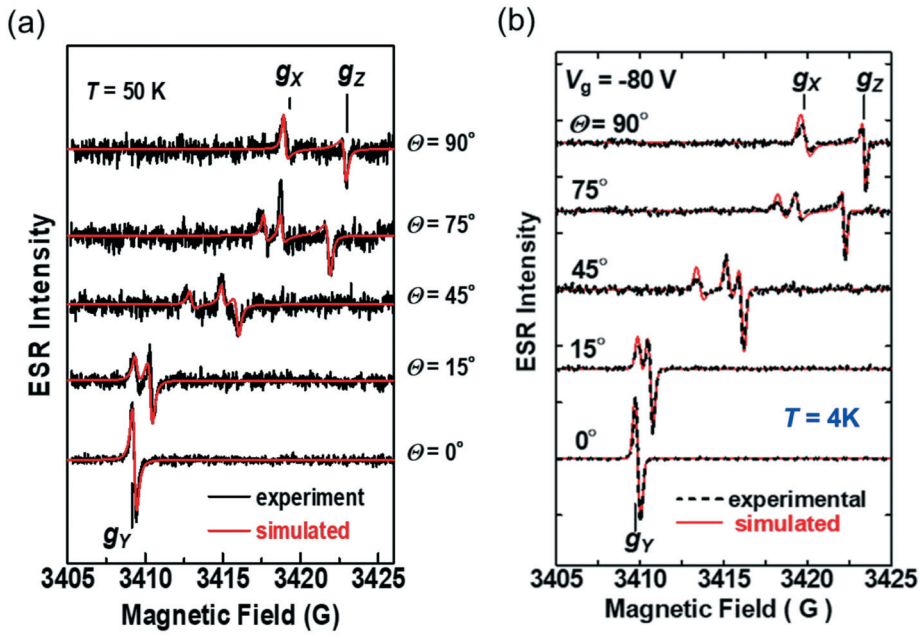


図5（a）ヨウ素ドープしたC_8-BTBT薄膜におけるドーピング誘起ESR（Doping-Induced ESR，DI-ESR）信号の角度依存性[31]．信号は磁場変調による微分型スペクトル．測定温度は50 K．Θは基板法線方向と外部磁場のなす角度を示す。ESR信号（黒線）とシミュレーション（赤線）．
（b）C_8-BTBTのトランジスタの電場誘起ESR（FI-ESR）信号の角度依存性[28]．測定温度は4 K，ゲート電圧はV_g = –80V．ESR信号（点線）とシミュレーション（赤色の実線）．

に，薄膜のすべての結晶グレインが磁場と同一な角度をなす結果として，共通に示すg成分（g_Y）に起因する．一方，Θ = 90°方向の信号は，g_Y以外の他の2つのg値の主成分であるg_Xおよびg_Zにピークを持ち，これは，結晶グレインが基板面内でランダム配向している場合に特徴的な2次元の粉末ESRスペクトル形状を示しており，試料が蒸着による多結晶薄膜であることと符合する．ただし，顕著な特徴として中間角度では，3本に分裂した信号形となっており，これはg_Y軸がわずかに法線方向から傾いていることを示している．その結果，観測されたESR信号の角度変化は，図3(c) に模式的に示すように，C_8-BTBT分子のほぼ一軸的な配向を明らかにしている．

このような特徴的なESR信号の角度変化は，FI-ESRですでに報告したもの[28]と非常によく一致する．図5(b) は，文献28で報告したFI-ESRの角度変化を示す．各角度における信号形はDI-ESRの場合とほぼ一致しており，ESR信号のフィッティングに使用したg_X，g_Y，g_Z，やθ_0のパラメータ値もほぼ同一であることがわかった．このようにDI-ESRとFI-ESRでg値とその角度変化が詳細に一致することは，ドーピング誘起キャリアと電場誘起キャリアが同じ電子状態を有するホールキャリアであり，それらが高い分子配向秩序を有する結晶性領域に存在することを示している．このことは，DI-ESR信号の場合，キャリアは結晶表面またはその近傍領域に存在することを示唆する．図5(a) のDI-ESR信号から得られるスピン数は約4×10^{-2}% spins/C_8-BTBT monomerであり（スピンはすべて結晶表面にあると仮定），このような希薄な濃度では，線幅を広げる原因となるスピン間の双極子相互作用などのスピン相互作用は無視できる．このような考察から，Θ = 0°のESR信号は低温で不均一に広がった超微細線幅がもし観測出来れば，ホールキャリの波動関数の空間広がりを解析するための基本量を与える．この観点から重要となるのが，DI-ESR信号線幅の低温における温度変化である．

図6(a) は，外部磁場が基板垂直方向の場合のDI-ESR信号の温度変化を示す．また，比較として図6(b) にはFI-ESR信号の同様な温度変化[28]を示す．図6(a) のESR信号の線幅や線形は温度域によって特徴的な変化を示している．70 K以上では，線幅は昇温と共に顕著に増加し，微分形のピーク線幅（ΔH_{pp}）の温度変化は図7の青丸で示されている．昇温によるブロードニングは図6(b) のFI-ESR信号でも同様に見られ，図7の赤丸で示すように，FI-ESRのΔH_{pp}の温度変化はDI-ESRのそれと非常によく一致している．このような昇温に伴う線幅の増加は，スピン格子緩和時間T_1が短くなることによる緩和線幅である．線幅のT_1ブロードニング（$\Delta H_{pp} \propto 1/T_1$）が顕著に観測されるのは，硫黄原子のスピン軌道相互作用による大きなg値のシフトがされていることからよく理解される．また，T_1ブロードニングの領域のDI-ESRおよびFI-ESRの線幅の温度変化はT^2に近い．このような温度依存性は，硫黄原子を含む高移動度分子性半導体C_{10}-DNBDT-NWの単結晶のFI-ESRでも最近報告

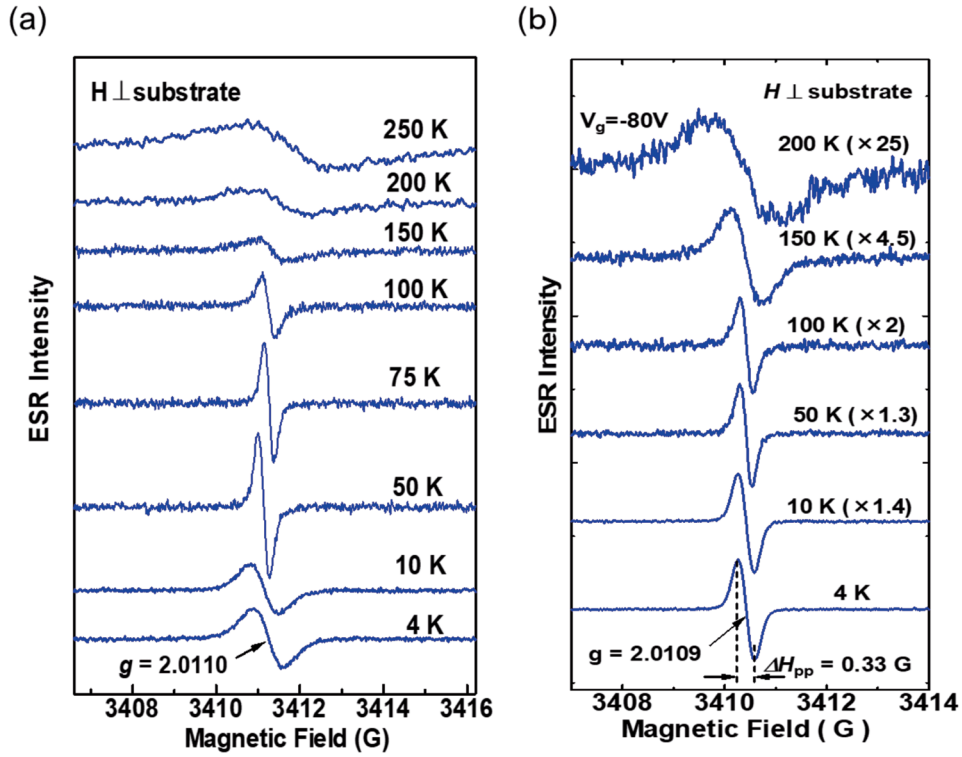


図6　（a）ヨウ素ドープしたC_8-BTBT薄膜におけるドーピング誘起ESR（DI-ESR）信号の温度依存性[31]．外部磁場は基板面に垂直方向．（b）C_8-BTBTのトランジスタの電場誘起ESR（FI-ESR）信号の温度依存性[28]．外部磁場は基板法線方向．ゲート電圧は$V_g = -80$V．

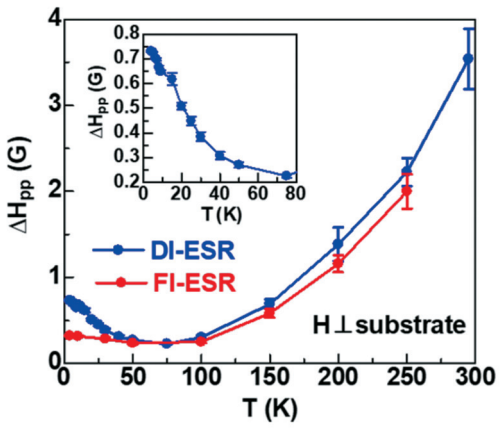


図7　DI-ESRの微分型ESR信号におけるピーク線幅の温度依存性（青線）[31]とFI-ESR信号のピーク線幅の温度依存（赤線）[28]の比較．磁場は基板法線方向．挿入図はDI-ESR信号の80 K以下における拡大図．

されており[26]，バンド的なキャリアによるスピン緩和であることが報告されている．したがってこの実験事実は，本稿でのべる波動関数の100分子に及ぶ広がりから予想されるバンド的な電荷輸送とも符合している．

一方，図7に示されるように，50 K以下の温度では，C_8-BTBTのDI-ESRとFI-ESRの温度依存性は際立った違いを示す．いずれの場合もESR線幅は温度上昇と共に先鋭化し，いわゆる運動による先鋭化（motional narrowing）効果が生じていることを示す．しかしFI-ESRの場合は，4 KでもESR線幅はかなり先鋭化しており，結晶子内では4 Kでもキャリアが運動してることを直接示している[28–30]．これに対して，DI-ESRの場合には図6の挿入図にも示すように50 Kから4 Kにかけて温度を下げてゆくと明瞭な線幅のブロードニングが生ずる．それと共に，図6(a)に示すESR信号線形が，高温側ではキャリアが運動している場合に特徴的なローレンツ型であったものが，最低温度では，キャリアの運動が凍結した状態に特有のガウス型へと変化している．このような振る舞いは，低温でのキャリアが，おそらくドーパントのヨウ素イオンからのクーロンポテンシャルを受け，強くトラップされた状態へと変化していることを示し，4 KにおけるESR線幅は，不均一に広がった超微細相互作用による線幅であることがわかる．そこで，2章で述べたように，観測された線幅は，キャリア波動関数がN個の分子に広がっている場合，1分子の線幅の$1/\sqrt{N}$になっていると予想される．これらをふまえ，DI-ESR信号の積分形の半値全幅（Full Width at Half Maximum, FWHM）として得られる値，0.9±0.1 Gは，溶液中の1分子の，すなわちカチオンラジカルの溶液ESRの超微細線幅と比較することにより，キャリア波動関数の広がりを決定できる．

3.3.　C_8-BTBTのキャリア波動関数の空間広がり

図8は，ジクロロメタン中に酸化剤として$SbCl_5$を用いて生成したC_8-BTBTカチオンラジカルの室温におけ

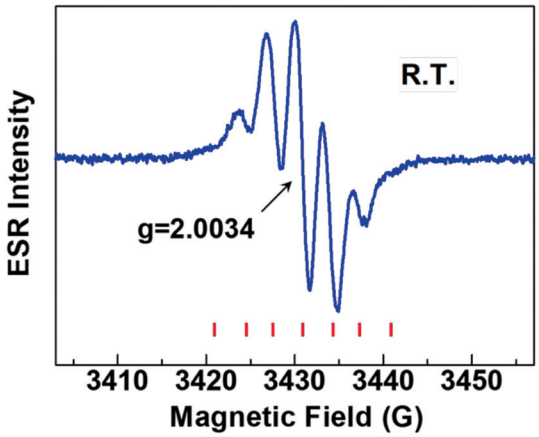


図8　ジクロロメタン溶液中のC_8-BTBTカチオンラジカルの室温における微分型ESR信号．ラジカルの生成には酸化剤として$SbCl_5$を使用．7本線からなる超微細構造（外側の一対の超微細構造線の強度は他の構造線に比べるとかなり弱い）の共鳴磁場は，文献34の結果と中心磁場の違いを考慮すると，図下部の赤線で示すように非常によく一致する．

る溶液ESR信号を示す．観測された信号のg値は2.0034であり，スペクトルの信号形は7本の超微細構造線によって特徴づけられるが，特に外側の一対の超微細構造線の強度は他に比べてかなり弱くなっていることも特徴である．このような7本線の超微細構造は，Schottらにより行われたC_8-BTBTカチオンの溶液ESRの解析では，π電子コアの炭素に結合する水素核に加えて，アルキル側鎖のπコアに最も近い2個の水素核を加えた複数の水素核によることが議論されている[34]．ただし，彼らの研究では具体的な量子化学的な計算による超微細相互作用の検討はなされていない．我々はDFT計算により，図3（a）に示す孤立したC_8-BTBT分子の構造において，πコアの炭素に結合する水素核H_1が分子中では最も大きな超微細相互作用の値，約3 Gを示し，つぎに側鎖のπコアに最も近い炭素に結合した2個の水素核H_2，H_3（ESRではβ-protonと呼ばれる[32]）がH_1と同程度の相互作用を有することを明らかにした．これらの研究から，観測された超微細構造を持つ溶液ESRスペクトルは，C_8-BTBTカチオンのESR信号であることが確認される．そして図8のESR信号の積分形から半値全幅として，FWHM = 8.5 ± 0.5 Gが得られる．

ここで我々の得た溶液ESRスペクトルと他の研究を比較する．図8のESRスペクトルとg値は，酸化剤として$AlCl_3$を用いたC_8-BTBTカチオンのESRスペクトル[34]とよく一致した．図8の下部の赤線は，文献34で報告された7本線の位置を示す．これらの吸収線の位置は，装置に由来する中心磁場の違いを考慮するとよく一致している．文献34の結果と若干異なる点は，7本の超微細構造線の幅が少し広がり，それらに付随する細かな超微細構造がはっきり分解されていない点で，これらの違いは本研究の溶液に残留する酸素分子が原因の可能性がある．ただ，広がりの程度はわずかであり，文献34における細かな超微細構造と対応して，図8のメインの超微細構造線でも変曲点が残っている．図8のスペクトルでもう一点注意するべき点として，本来溶液のESRでは分子運動の結果異方性が平均化され，等方的なESRパラメタによる左右対称なスペクトル形状が期待されるのに対して，若干の非対称性が存在する点である．これについては，文献34でg値の小さな第2種のラジカル種が存在することが報告されており，それによる寄与で非対称性が出ていると考えられる．

最後に，C_8-BTBTのホールキャリア波動関数の空間広がりを上記の$1/\sqrt{N}$の関係を用いて決定する．すなわち，$N = (\Delta H_{cation}/f_{aniso}\,\Delta H_{solid})^2$となり，ここで，$\Delta H_{cation}$は溶液ESRの線幅である8.5 G，$\Delta H_{solid}$は固体におけるDI-ESRの4 Kにおける線幅0.9 Gを示す．またf_{aniso}は異方的なDI-ESR信号線幅と等方的な溶液ESRスペクトルを比較するための補正因子を表わし，次の節で述べるように0.92と見積もられる．これらの値を代入することにより，$N \cong 105$が得られる．100分子を超える値は，大きく広がった波動関数を示し，C_8-BTBTデバイスにおけるバンド的な伝導特性と符合するものである．

f_{aniso}の見積もりは次のように与えられる．この値は，不均一に広がった超微細線幅の3つの主軸方向の平均値とY軸のそれとの比として定義され，図5に示した50 Kにおける DI-ESR信号の角度変化のシミュレーションに用いられた線幅の成分から計算できる．線幅の異方性は不対π電子の異方的な超微細相互作用に起源をもつ[17, 20]．50 Kでは，線幅は運動による先鋭化を受けており，このため，各主軸に対する線幅は次式，$\Delta H_i \propto \gamma H_i^{d2}\,\tau_c$に従う[28, 35, 36]．ただし，$i = X, Y, Z$であり，$H_i^d$は$i$番目の主軸の不均一な超微細線幅成分をあらわす．またγは回転磁気比，τ_cはキャリアのトラップ時間を表わす．このことは，50 Kの信号のフィッティングにおける線幅成分が不均一線幅の2乗に比例することを示している．その結果，図6や，図7における平均の不均一線幅とY軸のそれとの比が，$\sqrt{(\Delta H_X + \Delta H_Y + \Delta H_Z)/3}/\Delta H_Y = 0.92$で与えられる．ここで，図5でのフィッティングパラメータ，$\Delta H_X = 0.20$ G，$\Delta H_Y = 0.28$ G，および$\Delta H_Z = 0.23$ Gを使用している．

上記のC_8-BTBTに対して得られたNの大きさは，代表的な高移動度分子性半導体であるペンタセンで得られた値，$N \cong 17$に比べてかなり大きい．この違いは，C_8-BTBT結晶におけるヘリンボーン型の結晶パッキングでの短い硫黄原子—硫黄原子距離により実現した高い結晶秩序に帰着される．この点で，C_8-BTBTのようにアルキル鎖を有するチエノチオフェン系分子では，アルキル鎖のファスナー効果によりチエノチオフェン核のパッキ

ングがタイトとなる結果，結晶の熱振動が非常に抑制されるという報告[10]は注目される．これに対して，ペンタセンの場合は熱振動の抑制は比較的におさえられ，いわゆるdynamic disorderとよばれる熱揺らぎが存在し[37]，キャリア波動関数の広がりが制約される．これらのことを考慮すると，高移動度の分子性半導体の一つの設計指針として，硫黄原子を含む平面性の高いπコアにアルキル鎖を結合させるデザインの有効性が示唆される．

4．まとめと今後の展望

アルキル側鎖を有するチエノチオフェン系分子C_8-BTBTを用いた有機薄膜を作製し，薄膜のヨウ素ドープにより生成するホールキャリアのドーピング誘起ESR（DI-ESR）測定を行った。4 Kにおけるキャリアの運動が凍結した状態での超微細相互作用による不均一なESR線幅の観測に成功し，それを溶液中のカチオンラジカル分子の超微細相互作用によるESR線幅と比較することにより，100分子にひろがったホールキャリアの波動関数の空間広がりを明らかにした。観測された大きな広がりはC_8-BTBTデバイスのバンド的な伝導特性と符合し，またアルキル側鎖を有するチエノチオフェン系分子の結晶における熱振動が抑制された高い結晶秩序ともよく符合した。チエノチオフェン系の代表的な分子としては，アルキル側鎖を有するC_{10}-DNTTとアルキル鎖のないDNTTがあり，これまでFI-ESR信号と溶液ESRの比較からおおよそ同程度の波動関数の広がりを予想しているが，今回示したようなより精密な議論により，分子構造に依存した波動関数の広がりがさらに明らかになることは興味深い課題であろう。また今回得られた結果は，平面性の高いπコアとアルキル側鎖を有効に結合させた分子構造が，波動関数の広がった高移動度の分子性半導体の設計・開発指針として有用であることを示唆している。

謝　辞

ここに紹介したチエノチオフェン系分子C_8-BTBTを用いた薄膜のヨウ素ドープによるESR研究は，田中久暁（名大），下位幸弘（産総研），瀧宮和男（東北大，理研）の各氏との共同研究であり，またチエノチオフェン系分子の溶液ESRについては，Sam Schott，Henning Sirringhaus（以上，Cambridge大）両氏と有益な議論を行いました。これらの方々に感謝申し上げます．使用した分子の一部は日本化薬より提供を受けました．あわせて感謝いたします．またJSPS科研費25287073および17K05506の助成を受けています．

文　献

1) M. Pope and C. W. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1999).
2) 黒田新一，*応用物理*，**76** (2007) 795.
3) H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 1319.
4) Z. Bao and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors* (CRC Press, Boca Raton, 2007).
5) T. Hasegawa and J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10** (2009) 024314.
6) M. E. Gershenson, V. Podzorov and A. F. Morpurgo, *Rev. Mod. Phys.*, **78** (2006) 973.
7) T. Izawa, E. Miyazaki and K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 3388.
8) K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka and E. Miyazaki, *Adv. Mater.*, **23** (2011) 4347.
9) H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, *Nature*, **475** (2011) 364.
10) S. Illig, A. S. Eggeman, A. Troisi, L. Jiang, C. Warwick, M. Nikolka, G. Schweicher, S. G. Yeates, Y. H. Geerts, J. E. Anthony and H. Sirringhaus, *Nat. Commun.* **7** (2016) 10736.
11) C. Liu, T. Minari, X. Lu, A. Kumatani, K. Takimiya and K. Tsukagoshi, *Adv. Mater.*, **23** (2011) 523.
12) M. Yamagishi, J. Soeda, T. Uemura, Y. Okada, Y. Takatsuki, T. Nishikawa, Y. Nakazawa, I. Doi, K. Takimiya and J. Takeya, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 161306(R).
13) T. Uemura, K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Uno, W. Li, M. Yamagishi, Y. Okada and J. Takeya, *Curr. Appl. Phys.*, **12** (2012) S87.
14) K. Mizoguchi and S. Kuroda, in *Handbook of Conductive Organic Molecules and Polymers,* ed. H. S. Nalwa (Wiley, Chichester, 1997) Vol. 3, p. 251.
15) S. Kuroda and H. Shirakawa, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 9380.
16) 黒田新一，*日本物理学会誌*，**51** (1996) 273.
17) S. Kuroda, *Int. J. Mod. Phys. B*, **9** (1995) 221.
18) K. Marumoto, Y. Muramatsu, S. Ukai, H. Ito and S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73** (2004) 1673.
19) 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.
20) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 256603.
21) S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L792.
22) H. Matsui, T. Hasegawa, Y. Tokura, Y. Hiraoka and T. Yamada, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 126601.
23) K. Marumoto, N. Arai, H. Goto, M. Kijima, K. Murakami, Y. Tominari, J. Takeya, Y. Shimoi, H. Tanaka, S. Kuroda, T. Kaji, T. Nishikawa, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 075302.

24) H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe, K. Kaneko, K. Marumoto, T. Takenobu, Y. Iwasa and S. Kuroda, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 045309.
25) H. Tanaka, S. Nishio, H. Ito and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett*., **107** (2015) 243302.
26) J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kubo, R. Häusermann, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe and J. Takeya, *Nat. Phys*., **13** (2017) 994.
27) H. Tanaka, A. Wakamatsu, M. Kondo, S. Kawamura, S. Kuroda, Y. Shimoi, W. Park, Y.-Y. Noh and T. Takenobu, *Commun. Phys.,* **2** (2019) 96.
28) H. Tanaka, M. Kozuka, S. Watanabe, H. Ito, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 081306(R).
29) Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett*., **105** (2014) 033301.
30) 黒田新一，*豊田研究報告*，**71** (2018) 81.
31) S. Kuroda. H. Tanaka, Y. Shimoi and K. Takimiya, *Appl. Phys. Express*, **13** (2020) 041004.
32) A. Carrington and A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics* (Harper & Row, New York, 1967) Chap. 6.
33) H. Matsui, D. Kumaki, E. Takahashi, K. Takimiya, S. Tokito and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 035308.
34) S. Schott, E. R. McNellis, C. B. Nielsen, H.-Y. Chen, S. Watanabe, H. Tanaka, I. McCulloch, K. Takimiya, J. Sinova and H. Sirringhaus, *Nat. Commun.*, **8** (2017) 15200.
35) R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9** (1954) 888.
36) P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9** (1954) 316.
37) A. Troisi, G. Orlandi and J. E. Anthony, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 5024.

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*

Mass spectrometry techniques are now used extensively in various research fields. Since this method gives information only on mass number, the structures of the parent molecular ions are analyzed with an aid of the computer simulations for the fragment ions. On these backgrounds an extension of the nuclear magnetic resonance (NMR) technique to gas-phase molecular ions, which enables us to obtain rich information on the structure of target ions with a mass-spectral sensitivity, becomes increasingly important in both fundamental and applied sciences. To develop the NMR detection technique for the gas-phase molecular ions, we are constructing a gas-phase NMR apparatus based on a Stern-Gerlach type experiment in a strong magnetic field. We describe the experimental procedures for the key techniques to detect the NMR by the present method such as the preparation of cold ions in a strong magnetic field, and a RF magnetic field excitation of these ions. In the last part of this report, recent progress in the development of this apparatus is described.

1．は　じ　め　に

質量分析法は非常に感度の高い化学分析法として生命科学や医療科学を含めた広範な分野で重用されるようになってきている．しかし，この方法は質量数の情報しか与えず，親分子の構造解析に種々の課題が山積している．このため気相分子イオンにも適用できる核磁気共鳴（NMR）分光法のような一般的な構造解析法の出現が期待されている．NMR法は物質の構造と物性の研究手法として広く利用されてきているが，測定感度が低く，その応用は溶液や固体試料に限定されてきた．気相分子イオンに適用できるNMR法が出現すると，上記の化学分析の発展が促進され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進展すると考えられる．著者は気相分子イオンのNMR分光を実現するため，超電導磁石内で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用いら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並置して動作でき，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．ここでは気相イオンの新しい極低温冷却法の開発を進めきており，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．

2020年2月28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化学分析法として物質科学，生命科学や医療科学等の広い分野で重用されている．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なため，研究進展の大きな障害となっている．この気相分子イオンの構造解析の課題解決のために一般的な構造解析法として気相イオンに適用可能なNMR分光法の新たな導入が望まれる．

凝縮系のNMR分光法は1946年頃に初めて核磁気共鳴が観測されて以来[3, 4]大きく発展し，今では分子構造の解析に不可欠な手段として広範に利用されている．ここで対象とする気相イオンに凝縮系のNMR分光法を適用する場合，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．他方，NMR分光法は歴史的にはRabiによる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[5]．彼らは2つの強力な楔形磁石を並置し，その中をビーム径を精密に制御した分子線を通過させるとともに，中間に設置した静磁場内で分子をRF磁場励起し誘起する分子線の偏向変調を観測することにより，原子・分子の磁気モーメントの測定を行った．この方法は中性分子にしか適用で

きないが，気相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方法が最適と考えられる．またこの相互作用を利用した単一プロトン粒子の磁気モーメントの測定も報告されている．[6)]

本研究ではRabiの方法を気相イオンに拡張するために，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，高磁場下で共鳴実験により質量分析を行うイオンサイクロトロン共鳴（ICR）法[7)]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，質量分析機能を備えたNMR分光装置として将来的には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前年度までの報告書で詳しく紹介した．ここでは後述の今年度の研究経過報告と関連してその概要に触れる．

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．図1aはイオン源とNMRセルに相当し，図1bに示す磁場分布をもつ超電導磁石のボーアの上流と下流側から挿入して装置が構築される．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[7)]．NMRセルはイオン源に近い上流端と検出器に近い下流側の捕捉電極（円筒電極対）で構成される．両電極対の内側には，9.4 Tと3.1 T仕様の2種の核磁気共鳴用RFコイルが，それぞれの均一磁場中心に合わせ傾斜磁場域を挟むように設置されている．NMR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の目的で2枚のメッシュ電極が組み込まれている（図2b）．イオン源に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，生成イオンを減速するように減速器が設置されている．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ながら磁気共鳴を検出するが，そのままでは速度分布幅が広すぎるためセル内で冷却操作を行う．ここでは後述の速度選別法で速度分布の一部を切り出し，さらに図1aの速度分散補償器で速度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減速される．この過程で核スピン状態の異なるイオンの速度増分（Δv）に差が生じるため，図1aで模式的に示すようなイオン束の空間的な分離状態（核スピン分極）が誘起される．この核スピン分極は適当な往復回数後に捕捉電極の電圧を下げて下流側にイオン束を開放し，MCP検出器で飛行時間を測定することにより検出する．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，Δvを種々の周波数で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ので，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．このため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，質量数が100程度のイオンについては試料イオンの初期速度v_0と初期速度分布幅Δv_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NMRセル内で極低温イオン束を発生させ，往復運動させながら非常に弱い核磁気共鳴相互作用を観測するために，セル内でのイオンの透過率を高く保つ必要があり，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．

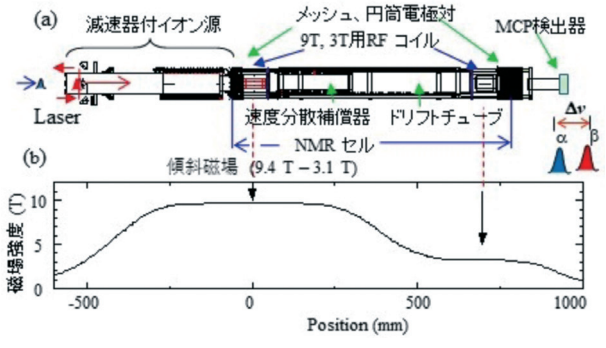


図１（a）気相NMR装置の概略図と（b）超電導磁石の磁場分布

2.2.2. 気相NMR分光装置の開発

本研究で用いる超伝導磁石[8)]と真空装置は科学技術振興機構の支援で設計・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，受託研究として分子研で開発を継続した．

気相NMR分光装置の概略図（図１）で示すように．本装置の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．浮遊電場の発生原因として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，後述の超電導磁石の小内径のボーア内で作動するセルのベーキングシステムを開発した．

イオン源は，通常用いられているポテンシャルスイッチ（PSW）や改良を加えたパルスPSWの他，より定量的な減速が可能な進行波型多段減速器（Traveling Potential Well；TPW）を開発してきたが，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加速器も含め詳しく研究されてきているが，[9]本装置に必要な低エネルギーイオンについての研究はまだ限られている．また超高真空中でのNMR検出の研究例もほとんど無く，これらの機能は独自に開発を進めた．次にこれらの開発についての概略を述べる．

2.2.2.1. 気相イオンの極低温冷却法の開発

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，分子線による冷却だけでは並進温度は2 K程度と高く，要請されるmK以下に相当する狭い速度分布幅は得られない．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．詳細は昨年度の報告書でも記載しており，実験例も後ほど述べるので，ここではその方法の概略に触れるに留める．図2は開発したNMRセルと冷却方法の仕組みの模式図をまとめて示している．分子線冷却により速度分布幅は数十m/sと狭くなるが，さらに狭帯化するために速度選別を行う．この目的でNMRセルの入口に2枚のメッシュ電極を組み込んでいる．NMRセルに導入したイオン束は初期速度分布をもち飛行時間とともに急激に広がるので，数回の往復の後に入口側の捕捉電極の電圧を0 Vに下げ，イオンを上流側に開放する．イオン束の中心部がメッシュ電極対を通過する時点で上流側のメッシュに100 μs程度の時間幅で数Vの電圧を印加する．この操作で速度分布の中心部のイオンをセル内に戻す．その後捕捉電圧をもとに戻すことにより，広がったイオン束の一部が速度を保ったまま切り出されてセルに捕捉される．この操作でイオン束の速度分布幅は±2 m/s（～50 mK）程度に狭まり冷却される．

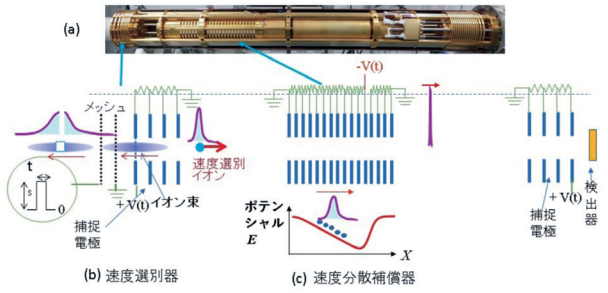


図2（a）NMRセル，（b），（c）速度選別法と速度分散補償法の仕組み

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，図2cで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．この速度分散補償操作では印加するパルス電圧と遅延時間が制御因子となり，数十mVの負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イオン束の速度分布が圧縮できる．上記の速度選別と異なり，補償後はイオン束のピーク強度が数倍以上に増大する．このためその後の実験でイオンの観測がより容易になる．この方法により速度分布幅は±0.3 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法が完成された．

2.2.2.2. NMR検出系の開発

本方法を用いた磁気共鳴の検出では，セル内を往復運動する充分速度の揃ったイオン束にRF磁場を照射し，磁気共鳴したイオンが傾斜磁場との相互作用で加減速されて誘起される核スピン分極を観測する．RF磁場励起では共鳴周波数の核を有するイオンの磁気モーメントをπパルス励起で反転させる．同様のパルス磁場励起は溶液NMRで広く使われているが，市販のNMRプローブは利用できない．本研究では新たに超高真空中で動作するRFコイルと真空外から調整可能な同調回路からなるプローブを独自に開発した．RFコイル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．コイル内を低速イオンが通過できるようにするために，コイル内外面にチャージアップし易い絶縁体は使用できない．またコイルと同調回路は機械的振動に極めて敏感なので機械的強度を充分に考慮する必要がある．ここでは銅パイプ（内径26 mm，2.5 mm厚）から切り出し金（1 μm）／銀（3 μm）メッキを施して製作したもの（図3b）を図1のNMRセルの9.4 Tと3.1 Tの磁場中心に設置した．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2個のコイルに隣接して組み込む必要がある．トリマーの静電容量（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容易に容量が変化するため，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．

このRFコイルを駆動し磁場励起を行うシステムを図3aに示す．本装置ではイオンの発生と制御部及び9.4 Tと3.1 T仕様のコイルを同期をとって動作させる必要がある．ここでは図の400 MHzと132 MHz付近で動作する特別仕様のRF周波数発生器と電力増幅器をサムウエイ社から導入し，磁場発生システムを開発した．気相イ

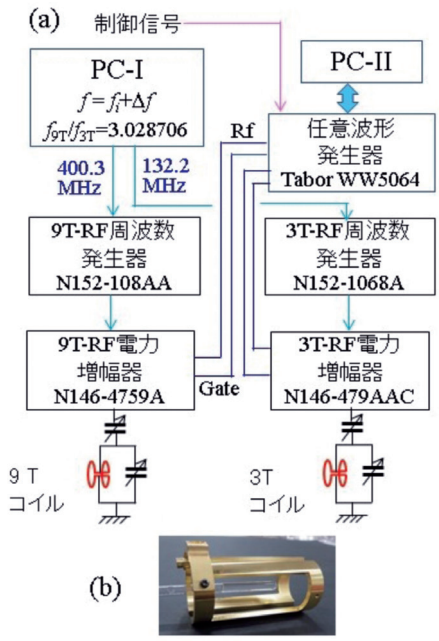


図3（a）RF磁場励起システムと（b）RFコイル

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非常に時間と手間を要したが，NMRセルに設置したコイルに水試料を入れたNMRチューブを挿入してNMRスペクトルを測定することにより行った．原理検証実験と関連したこのシステムによるイオン束の磁場励起の詳細は3章で述べる．

3．令和1年度の開発経過

前年度までの研究で気相NMR装置の開発はほぼ完了し，装置の維持管理と関連した極低温環境の整備とNMRスペクトル測定を課題として研究を遂行した．

上記のように核スピン分極の観測により高感度でNMRを検出するには，イオンの速度分布の狭帯化と同時に並進速度を下げ傾斜磁場内での相互作用時間を長くする必要がある．この際，NMRセル内での低速イオンの透過率を最適化するためにイオン光学系の浮遊電場の抑制が重要となる．今年度は課題となっていた下記の異種金属間に発生する接触電位差を解消すると共に，イオン源に新たにベーキングシステムを導入することにより残留水分に由来する浮遊電場の問題を解決した．またNMR検出で要となる磁場励起システムを整備し，磁場励起実験のルーチン化を行って装置を完成させた．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．また開発を進めてきたNMR装置の特性をシミュレーション計算で評価するため，市販のイオンの軌道計算ソフトウエアーに改良を加えて計算の準備を進めた．

3.1. 低速イオンの極低温捕捉環境の改良

本研究では前記のように上流側に設置したイオン源内で光イオン化により生成したイオンを減速し，下流のNMRセルに導入して捕捉する．このイオンをNMRセル内で速度選別して冷却した後，RF磁場励起により核スピン分極を誘起する．これまでの研究で核スピン分極の検出の要件となる非常に速度分布幅が狭い極低温イオンを発生することが可能になった．またもう一つの要素技術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．

本装置では外部電源に繋がっていない電極類は支持枠を通してSUS製の真空単管にアースされる電気回路となっており，通常の1 eV以上の運動エネルギーのイオンではNMRセル内でのイオンの透過率は非常に高く問題はない．しかしNMR検出のためにイオン（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，イオン源とNMRセルからなるイオン光学系に残存する浮遊電場を数mVまで下げる必要がある．本研究のような開発途上の装置では，頻繁に真空を切って大気下で改良作業を行うが，その度に装置の一部に浮遊電場が残存し，その除去作業が必要となる．浮遊電場の原因として（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が，（3）と（4）の影響はイオン光学系の電極類に金メッキを施して最小限に抑えられるように工夫している．（1）の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書でも触れたが，仕事関数の異なる異種金属で装置を構築していることが主な原因となっており，装置製作上で不可避な問題である．この接触電位差による浮遊電場の発生原因を最小限に減らすため，これまでに部品類を非磁性のステンレス（SUS 316L）製に置き換え改良してきた．また装置全体を非磁性の同種金属材料で製作することは不可能なため，イオン源とNMRセル間に発生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改良してきた．しかし，下記のような異種金属間の接触電位差に由来した浮遊電場は想定外のもので，発生原因を試行錯誤により探索し抑制する他なく，発見までに時間を要した．この問題は装置開発上は一見些細とも思われるが，超低速イオンを扱う装置の維持管理で重要な浮遊電場の制御の観点で不可避な問題でもあるので，少し詳細に述べる．またイオン光学系は多数の円筒電極とメッシュ電極から構成されており，（2）の電極表面への水の吸着が浮遊電場の発生原因となる．低速イオンの高透過率を維持・管理するためにベーキングによる残留水分の除去は重要である．このベーキングに伴う浮遊電場発生の問題も下記の改良により大きく改善された．

3.1.1. 異種金属間の接触電位差に由来する浮遊電場の抑制

NMRセルはイオン束の捕捉と制御機能を持たせるため，メッシュ電極対の他に40枚程度の円筒電極で構成されている（図2a）．このため電極間隔は5 mm以下と狭く，2×1 mmサイズの非磁性チップ抵抗で電極間を連結し電場勾配を発生させている．前年度の報告書でも触れたように，この抵抗はベーキングの際の温度上昇に伴うNMRセルの伸縮で剥離し易く，実験の大きな障害となっていた．この問題を回避するために図4bの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で固定する方法を導入した．この結果，取り付けが非常に簡単になりまたベーキングに伴う抵抗剥離の問題も同時に解消された．しかし，その後のベーキングの際に原因不明の新たな浮遊電場が出現するようになり，原理検証実験の速やかな進行の妨げとなった．図5はトリメチルアミンイオン（TMA^+）についてポテンシャルスイッチの電圧（OFS）を順次に下げ，減速した場合の飛行時間スペクトルの結果を示す．この図はNMRセルを直接通過し検出器に到達したイオン束（$N=0$）と1回往復後に到達した結果（$N=1$）を重ねて示しており（図5a），2つのピークの時間差からセル内でのイオンの速度と運動エネルギーが正確に求まる．イオン源のオフセット電圧を下げて減速し運動エネルギーを50 meV以下に下げていくと6 ms付近に新たなピーク（$N'=1$）が出現する（図5c）．さらに下げると$N'=1$のピークが非常に強くなると共に$N=0$と$N=1$のピークが弱くなり（図5d），イオンの透過率が急激に低下する．条件を変えて実験を繰り返すことにより，このピークは図5aで模式的に示すようにセル内に50 mV程度の浮遊電場が残存し，イオンの一部が通常の上流側の捕捉電極で反射される（$N=1$）前に，手前で反射されて検出器に到達したものと判明した（$N'=1$）．この場合$N=0$のピークと$N=1$および$N'=1$のピークの時間差からNMRセル内で発生している浮遊電場障壁の位置が推定できるが，イオンの減速

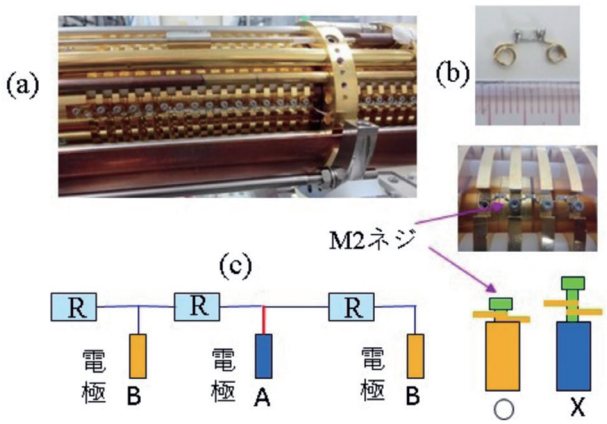


図4　(a),(b) 電極対とバネ式抵抗固定，(c) 浮遊電場の発生原因の模式図

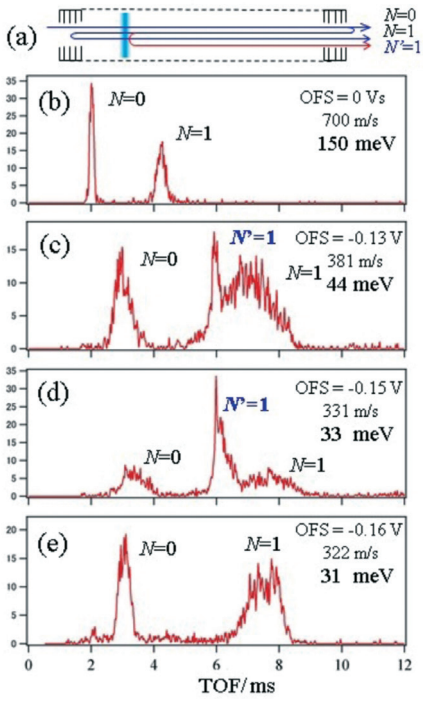


図5　TMA^+のTOFスペクトルと浮遊電場による透過率低下

によるTOF分布幅の広がりのため発生源となっている電極の特定は困難である．試行錯誤により問題の電極を探索し原因を確認した結果，図4cに示すような異種金属間の接触電位差に起因することが明らかになった．上記のバネ部の導線は0.5 mm径の金メッキの銅線を用いており，この導線が固定用のM2ネジ溝（材質：SUS 316L）にはまり込む場合があり，この図で示す両側の抵抗の導線が電極と直接でなく仕事関数の異なるネジを介して接触する．このため接触が不安定になり，接触電位差が発生して外部から電圧の補償が出来なくなることが明らかになった．ここではM2銅ワッシャー（非売品）を自作して導入し，締め付けを強化することにより接触電位差が解消され，図5eのように浮遊電場によるピークが消失し透過率が大きく改良された．

3.1.2. イオン光学系のベーキングシステムの改良

これまでの一連の改良と上記の接触電位差問題の解消により，本装置に残存する浮遊電場の発生原因が残留水分に限定されてきたため，目標の10 mV以下に抑制する方針が絞られてきた．通常，残留水分を除去する方法として真空槽全体を200°以上の高温でベーキングする方法がとられる．しかし，本装置では図6aの概略図のように超電導磁石のボーア内で超高真空中にNMRセルを設置するために，約2 m長の単管内にNMRセルを設置して両端をクライオポンプで排気する構造となっている．磁石のボーア内径は150 mmと限られており，また通常行われている単管外部からの加熱でNMRセルをベーキングすることは磁石保護のためできない．また

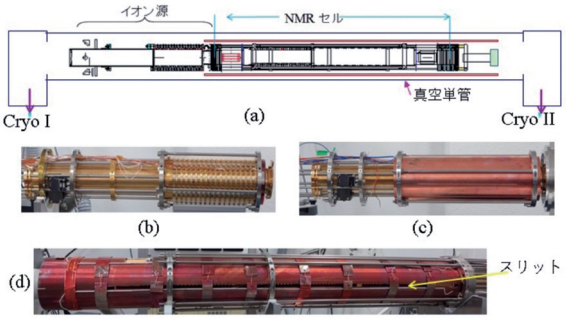


図6　（a）気相NMR装置の概略図，（b），（c）PSW減速器とベーキングシステム，（d）NMRセルベーキングシステム

NMRセルのイオン光学系は電極表面を清浄に保つために金メッキされており，温度上昇で金は基板の銅に容易に拡散し金メッキが損傷するため，長時間の高温加熱に耐えがたい．このような実験上の制約のため，前年度の報告書でも述べたように，非磁性のヒーター線を巻き付けた銅パイプでNMRセルを覆い，この銅パイプの加熱による輻射熱を用いたベーキングシステムを開発した（図6d）．この加熱方式によりNMRセルの水分は除けるが，蒸発した水分の一部は温度の低いイオン源に移動し，NMRセルとの間で数百mVの電位差が発生するため，外部からバイアス電圧を掛けて補償する方法を採っていた．しかし，この補償値は実験ごとに大きく変動し，浮遊電場を精度よく定量的に抑制することが困難であった．この問題を回避するため，イオン源とNMRセルを同時に加熱しイオン光学系から水分を排除できるように，イオン源にも同方式のベーキングシステムを製作した．図6b, 6cはポテンシャルスイッチ型のイオン源と銅パイプの装着後の写真を示す．イオン源を電気的に浮かせバイアス電圧が掛けられるようにするために工夫と時間を要したが，この方式でイオン源の電極をNMRセルとほぼ同じ温度まで加熱できるようになった．また加熱時に電極から蒸発した水分の排気効率を改善するために，図6dに示すようにNMRセル用の銅パイプの側面に6 mm幅のスリットを切り，側面からの排気を可能にした．この改良に加えイオン源とNMRセルの同時加熱により，上記の電位差発生が大きく抑制されると共に補償電圧値も小さくなり，ベーキング操作の信頼性が格段に向上した．

図7はトリエチルアミンイオン（TEA^+）についてこの改良経過を示したTOFスペクトルの結果である．通常，大気露出後に真空排気したNMRセルについてイオンの透過率を測定すると，100 mV以上の浮遊電場が残存する．図7aはベーキング（120℃，24時間）後の結果で，40 mV程度まで浮遊電場は下がるが，ベーキング操作をさらに重ねても加熱温度が低いため大幅に改善できない．図7bはベーキング後1週間程度，真空排気を続けた結果で，$N=0$と$N=1$ピークの時間差（往復時間）が

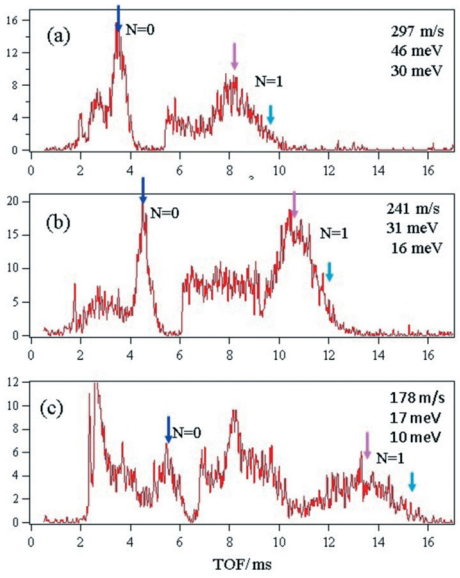


図7　TEA^+のTOFスペクトル：（a）ベーキング後，（b）+1週間の真空排気，（c）ベーキング＋Ar置換

延び，速度が低下する．この結果，浮遊電場は20 mV程度まで下ってくるが，NMR検出実験の実施に要するさらに高いイオンの透過率を得るために，排気をさらに長期間継続する必要がある．この実験経過から本装置の浮遊電場の発生原因を残留水分のみに絞り込む技術が確立されてきたが，装置の維持管理で真空槽を開ける必要もあり，短期間で残留水分を効率よく除去できる方法の出現が望まれた．

ここでは問題となる浮遊電場が電極表面の微小な窪みに残留する水滴に由来することを想定し，複雑に込み入り加熱に弱いイオン光学系の乾燥の観点からソフトな乾燥方法を探索した．この結果，乾燥気体の封入という一般的な乾燥方法を試み，非常に効率の良い浮遊電場の抑制法となることを再発見した．図7cはベーキング後，温度が下がった状態で真空槽に1気圧のAr気体を封入して約10時間放置の後に真空排気を行って得た結果である．乾燥Arの封入の結果，図7aと図7cで見られるようにイオンの透過限界が30 meVから11 meVに下がり，浮遊電場が大きく抑制されて目標値に到達したことを示している．Ar封入による浮遊電場の大きな抑制効果の仕組みは幾つか考えられるが，ベーキングで除去できない水分として，電極表面の微小な窪みに残留する水滴のAr気体の衝突によるソフトなスッパッタリングが考えられる．室温でのAr気体の速度分布の内，速い速度成分が電極表面からの水分子の脱離に寄与していると予測される．またさらに浮遊電場を効率よく抑制する方法として，NMRセルを60度程度に加熱しながらAr封入し排気する方法が考えられる．この一連の改良により，大きな課題となっていたイオン光学系の浮遊電場の抑制と制御法の開発がほぼ完了した．

3.2. RF磁場発生システムの整備

本方法による磁気共鳴検出はRF磁場励起で誘起する核スピン分極を観測することにより行う．ここではイオン束をセル内で往復運動させ，RFコイルを通過する際に磁場照射して核スピンを順次180°反転させる（πパルス励起）．この結果，磁気共鳴したイオンのみが傾斜磁場との相互作用で加算的に加減速され，核スピン分極が誘起される．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，

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

で表される．本装置ではΔTはイオンのコイル通過時間に相当し，イオンの速度で決まる．前記のように，9.4 Tと3.1 T磁場域に設置したコイルのB_1はイオンの核スピンを反転させるために，予め水のNMRスペクトル強度で校正して決めた電力値をRF電力増幅器に入力して設定する．実際の核スピン分極測定ではイオンの速度調整に時間を要するので，ここでは速度条件が決まればすぐに磁場励起して観測が始められるように，磁場励起システムの整備を行った．2つのコイルの励起周波数は，サムウエイ社製の周波数発生器の制御プログラムを改良して設定した（図3a）．この場合，周波数比は静磁場の強度に比例するので，3.1 T用コイルの周波数は9.4 T用コイルの値に予め2つの磁場域で測定した水のNMRスペクトルの共鳴周波数の比（$f_{3.1T}/f_{9.4T}$ = 132.161942 MHz/400.279747 MHz = 0.330174）を掛け合わせて求めた．磁場励起はNMRセル内に導入されたイオンがコイルを通過するタイミングに合わせて行うため，正確に同期をとる必要がある．ここでは速度分散補償後，イオン束の時間幅が最も狭くなる3 T側の捕捉電極で到達時間を測定し，この時間（T_0）を基準にしてイオン束のNMRセル内での位置を特定する方法を採用した．磁場励起は，T_0を基にした2個のコイルの配置とイオンの速度で決まる遅延時間をプログラミングして任意波形発生器を駆動し，発生する方形波パルスをゲート信号として電力増幅器をON/OFF制御することにより行った．図8は5回往復させた場合のRF励起を模式的に示している．本装置ではイオンに数百mGのRF磁場を照射するが，この際に磁場を発生するためにコイルに数百$V_{p\text{-}p}$のRF電場を印加する．イオンの磁場内でのサイクロトロン運動の周波数は5 MHz以下であり磁気共鳴周波数は数百MHzと非常に高いため，RF電場はイオンの運動に影響を与えないことを実験でも確かめているが，RF電場の立ち上がりと立下り時間域では周波数が変動することが予測される．この影響を避けるためにイオンがコイルから離れている時点でRF磁場パルスを立ち上げることにし，前記のようにΔTはイオンのコイル通過時間として設定した．この場合イオンの速度が変化した際にこれらの変数の設定が煩雑になるため，任意波形発生器のプログラミングを工夫し，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個のコイルの往復回数分の励磁タイミングが同時に容易に設定できるように磁場励起システムを整備した．

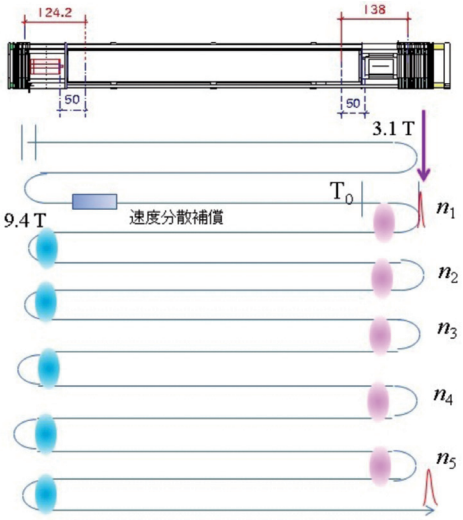


図8　RF磁場励起の模式図

3.3. 原理検証実験

上記のイオンの極低温環境の整備を含めた気相NMR装置の要素技術の開発がほぼ完了し，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エチルアミン（TEA）を用いた実験を行った．TEA^+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る．気相イオンのNMR実験は皆無でTEA^+のプロトン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@9400 Gと報告されている．[11]

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TEA^+(–CH_2–)のRF共鳴周波数を設定した．

図9aはKrFレーザー（248 nm）で光イオン化した後，264 m/sまで減速したTEA^+のNMRセル内での往復運動を示すTOFスペクトルに相当する．図9bは2回往復後のイオン束に前記の速度選別と速度分散補償法を適用し冷却した後のTOFスペクトルに相当し，この操作により速度分布幅は52 m/sから4 m/sに圧縮され冷却される．図10は図8に示す励起方式で5回のRF磁場照射を行った結果をまとめて示している．図10aは比較のため圧縮した図9bの結果を示しており，図10bはRF磁場の無い場合の5回往復後のTEA^+のTOFスペクトルを示す．また図10cは5回のRF磁場照射後のTOFスペクトル（赤）を示す．図で青色の曲線はガウス関数を用いたフィティングの結果を示している．この結果より，RF磁場励起によりスペクトル幅（FWHM）は約10%の拡が

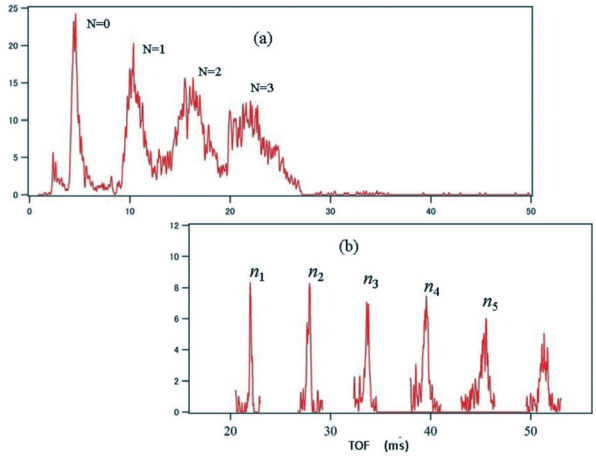


図9（a）NMRセルに導入後のTEA$^+$イオン束，（b）速度選別と速度分散補償法による狭帯化を行った結果

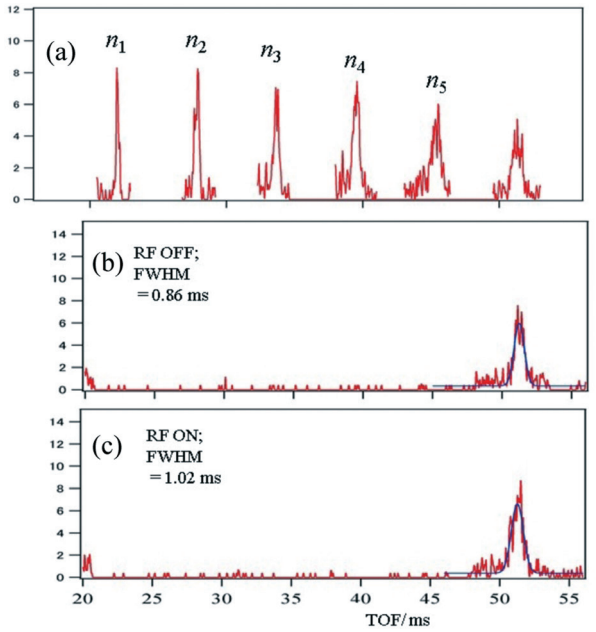


図10 RF磁場励起実験の結果：（a）RF OFF，（b）RF ON

りを示しているが，イオンの速度が速い点と積算時間が未だ短く実験誤差を含むことが予測されため，この結果から原理検証の成否の判断はできない．本研究では実験継続が困難となったため今回の単一周波数での実験結果に留まったが，今後，さらに減速したイオンについて周波数の掃引も含めて核スピン分極の観測を重ね，原理検証とスペクトル測定を充分に検討することが必要である．

3.4. シミュレーション計算を用いた開発装置の特性評価

本装置のイオン光学系の開発では，光学系の各部分についてシミュレーション計算を併用しながら設計・製作を進めてきた．ここではNMR装置の特性評価を行うため，イオン光学系全体の中でのイオンの軌道計算を行いその特性を詳細に検討することを計画している．実験では25 mm径のMCP検出器に入るイオンの情報からしか冷却法等の評価が出来ないが，この計算ではイオン光学系の各電極部位でのイオンの損失も含めた総合的な検討が可能となり，実験結果と装置の機能の理解をより深めることが期待される．また質量選別したイオンのNMR分光を実現するために，前記のようにイオン源としてICRセルを用いたNMR分光装置を提案している．この場合もNMR検出に際し試料イオンの極低温冷却が課題となり，ICRセルとNMRセルを組み合わせた新しい極低温冷却法を開発する必要がある．ここではICR技術を発展的に利用した方法を開発するため，シミュレーション計算でこの方法の検証を行う．これらのイオンの軌道計算は市販の計算ソフトウェア “SIMION” を利用する．SIMIONを用いることにより，与えた境界条件に対して有限要素法で電場を計算し，4次のRunge-Kutta法で運動方程式を解いて，イオン束の軌道を計算することが可能である．軌道計算は磁場を含めて行うが，磁場ポテンシャルは超電導磁石の設計・製作時に計算され，磁場測定により確認された磁場ベクトルの値を用いる．磁場データは1 mm間隔で7×10^6個のグリッド点の磁場ベクトルの値からなっており，磁場を含めた場合は計算時間が非常に長くなるのが難点である．

本装置ではイオン束の運動を制御するため，イオン光学系の電極で発生する電場をイオン束の運動と同期して時間変化させている．このイオン束の軌道の時系列発展過程を計算に反映させるため，電極の過渡電圧制御を行うサブルーチンプログラムを作成してSIMIONに組み込み詳細に計算する準備を進めた．

4．まとめと今後の研究計画

以上のようにして令和1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，本装置の維持管理と関連した重要課題として残っていた浮遊電場の定量的な制御法の確立をほぼ達成した．また磁気共鳴検出の要となる核スピン分極の検出実験を円滑に進めるために，周波数掃引と励起法を整備し磁場励起システムを確立した．これらの結果を基にして気相NMR検出の原理検証実験として，極低温冷却したトリエチルアミンイオン（TEA$^+$）の磁場励起実験を行った．しかし，本研究の実験継続が困難となり，限られた時間の中で核スピン分極の観測実験を進めたが，条件を変えた実験が出来ず原理検証の成否を判断しうるに至らなかった．周波数の掃引も含めて核スピン分極の観測を重ね，原理検証とスペクトル測定を充分に検討することが必要である．

今後は開発した本装置の特性評価と質量選別した気相イオンの分光NMRにむけた課題について，シミュレーション計算を用いた検討を進めていく．

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) I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.,* **55** (1939) 526.
6) S. Ulmer, *et al*., *Phys. Rev. Lett.,* **106** (2011) 253001.
7) S. Guan and A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **146** (1995) 261.
8) K. Kominato, M. Takeda, I. Minami, I. R. Hirose, O. Ozaki, H. Ohta, H. Tou, H. Ishikawa, M. Sakurai and K. Fuke, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity,* **20** (2010) 736.
9) I. G. Brown, ed, "*The physics and technology of Ion Sources*", Wiley-VCH, 2004.
10) D. M. Ginsberg and M. J. Melchner, *Rev. Sci. Instrum.,* **41** (1970) 122.
11) A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.,* **79** (1957) 5361.

カーボンナノチューブ電界放出陰極に生成する一次元炭素鎖

齋　藤　弥　八*



*齋藤弥八　フェロー

Linear Carbon Chains Formed in Carbon Nanotube Field Emission Cathode

Yahachi SAITO*

Long linear carbon-chains (LCCs), so-called carbyne, have attracted much interest, and recently the presence of LCCs, being confined stably inside carbon nanotubes (CNTs), has been reported. We found a novel method to produce long LCCs in a sheet of CNTs which was used as a cathode of field emission. In this report, Raman scattering spectroscopy and transmission electron microscopy of LCCs formed by vacuum electric discharge of CNT sheets were presented. Long LCCs were encapsulated in single-wall CNTs as well as double-wall and triple-wall CNTs. The length of LCCs is longer than 30 nm (i.e., more than 230 carbon atoms). Not only a single LCC but also two or three LCCs in parallel inside a CNT were found. Raman spectra showed prominent peaks, called “LCC bands”, in a region from 1790 to 1860 cm^{-1} originating from longitudinal optical phonons of LCCs. The observation of strong LCC bands are due to resonance Raman scattering, i.e., the excitation photon energies between 1.85–2.54 eV match with energy gaps of the long LCCs inside CNTs.

これまで大きな関心を集めていた長い一次元炭素鎖（LCC），いわゆるカルビンがカーボンナノチューブ（CNT）の中に閉じ込められて安定に存在することが報告されている．我々は，電界放出の陰極として用いたCNTシートの中に長いLCCを生成する新しい作製法を見出した．ここでは，真空放電により生成されたLCCのラマン散乱分光および透過電子顕微鏡法による評価結果を解説する．LCCは二層および三層CNTのみならず単層CNTにも内包されていた．LCCの長さは30 nm（炭素原子数で230）を越えるものもあった．1つのCNTの中心空洞に，2本ないし3本のLCCが互いに平行に内包されている場合もあった．ラマンスペクトルには，1790から1860 cm^{-1}の範囲にLCCの縦光学フォノンに起因するピーク（LCCバンド）が観察された．励起光のエネルギーが1.85–2.54 eVにおいて共鳴ラマン効果によりLCCバンドが強く観察されることから，CNTに内包されたLCCのエネルギーギャップがこのエネルギー範囲にあることが分かる．

1．は　じ　め　に

1.1. 炭素の多彩な同素体

炭素は，その*s-p*混成軌道の多様性により，多彩な同素体を形成する．3次元のsp^3ダイヤモンドと擬似2次元のsp^2グラファイトは古くから知られる安定な同素体であるが，1985年以降，新しい炭素である擬似0次元の$sp^{2+\delta}$ C_{60}フラーレン，擬似1次元の$sp^{2+\delta}$ナノチューブ，2次元のsp^2グラフェンが続々と発見，合成されて来た（**Fig. 1**）．しかし，真に1次元の炭素鎖，いわゆるsp^1カルビン（carbyne）については，130年以上前から興味を持たれ，合成の試みや実在の真偽が議論されてきた．

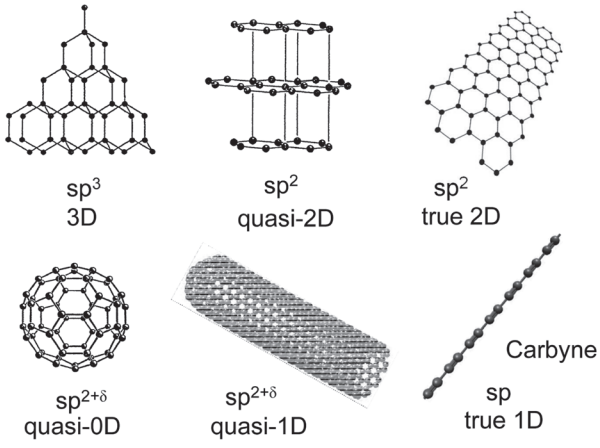


Fig. 1　Allotropes of carbon.

2020年2月24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

しかし，その合成に成功し，存在が実際に確認されたのは，最近のことである．先ず，そのカルビンの歴史を手短に辿ってみる．

1.2. カルビン研究の歴史寸描

Polyacetylene（tetraacetylene）の合成がAdolf von Baeyerによって1885年に初めて試みられたが，目指す一次元物質を得るに及ばず，著名な化学者をもってしてもその合成が困難であることが示されたことで，合成研究が一時停滞する事になる[1]．一方で，自然界には炭素の1次元同素体が存在するとの指摘が，未確認のものを含めて，なされていた．例えば，隕石の落下あとのクレーター（ドイツ バイエルン州のRies Crater）に見出された“chaoite”と称する炭素同素体に関する1968年の報告[2]は激しい論争を生んだことで有名である．星間空間には，短い1次元炭素鎖polyynylcyanides，H-(C≡C)$_n$-CN（n = 2–4）が漂っていることは，電波天文学により明らかにされている[3]．この炭素鎖を地球上の実験室で生成する野心的な研究からC_{60}フラーレンが発見されたことは良く知られている[4]．さらに，カビ，酵母菌，キノコ類など菌類は，polyyne誘導体を含んでいるとも言われる[1]．

一方で，カルビンの人工的な合成も試みられてきた，その手法は大きく2つに分類される：一つは高エネルギーのプロセスを利用して炭素を改変する物理的方法，もう一つは炭化水素の重合を利用する化学的手法である．物理的方法には，プラズマ中での炭化水素ガスの熱分解，グラファイトのレーザーやアーク放電による蒸発，炭素膜の堆積とイオン照射の交互処理などがあるが，得られた生成物の同定は説得力に欠けるようであった．しかし，次節で述べるように，2003年に炭素のアーク放電，2013年にカーボンナノチューブ（CNT）の熱処理という物理的方法により，実際にカルビンがCNT内に内包されていることが疑いなく示された[5, 6]．

化学的方法においては，アセチレンの脱水素重合などによるpolyyne H-C$_n$-Hの合成が1959年以降，ロシアの研究グループなどにより行われてきた[1]．しかし，炭素原子数が10あたりを越えると，1次元構造は不安定でクロスリンクなどを起こして壊れてしまう．長い1次元構造を安定化させるために，鎖の両端に空間的に大きな原子団を結び付けて[7]，44個の炭素原子からなるpolyyneが合成されている[8]．

1.3. CNTに包まれて生成するカルビン

究極の1次元ナノワイヤーであるカルビンは反応性が高く非常に不安定であるが，CNTの中では安定に生成，保存されることが2003年にX. Zhaoらにより報告された[5]．彼らは，水素ガス中でのアーク放電法で作製された多層カーボンナノチューブ（multiwall carbon nanotube，MWCNT）の透過電子顕微鏡（TEM）観察により，炭素数が100個程度から成る一次元炭素鎖（linear carbon chain，LCC）がCNTの中心空洞に内包されていることを発見した．その後，液体窒素[9, 10]，アルゴンガス[11]，ヘリウムガス[12]中でのアーク放電法によりLCC内包MWCNTの存在が示された．熱化学的に非常に安定なCNTが，その内部空間に1次元ナノワイヤーを生成し，保護しているのである．また，予め合成した$C_{10}H_2$分子をメタノール中で二層CNT（double-wall carbon nanotube，DWCNT）に内包して，それを高真空中で加熱（800から1000℃）することにより$C_{10}H_2$分子をCNT内で融合させて分子を長くすることも行なわれた[13]．さらに，2011年にShiらは単層CNT（single-wall carbon nanotube，SWCNT）とDWCNTを主成分とするCNT試料を高真空で高温加熱（1400–1450℃）することにより，炭素数が100 ～ 6000個程度からなるLCCの生成に成功した[14]．

1.4. カルビンの物性予測

LCCが近年非常に注目されているのは，直径が原子の大きさの究極の1次元ナノワイヤーであることに加えて，以下に示す優れた物性が理論的に予見されているからである．まず，LCCは破断強度（~67 GPa）[15]と熱伝導率（~80 kW/K·m）[16]はCNT（それぞれ45 GPa，3.5 kW/K·m）[17, 18]よりも大きく，直接遷移型のバンドギャップを持つ半導体で，そのギャップは長さにより制御できる[19]．また，柔軟性に関してはグラフェンナノリボンや導電性ポリマーのポリアセチレンと同等であり，水素に対する有効表面積はグラフェンの4倍であることも予想されている[20, 21]．このように優れた物性を持つと期待されているLCCの応用分野はナノエレクトロニクスやスピントロニクスデバイス，高強度複合材料そして水素貯蔵材料などがある．

1.5. 本研究の目的

1次元炭素鎖カルビンは，1次元物質のモデル物質として非常に興味深いにも拘わらず，単体では不安定であることから，炭素の他の同素体に比べて，その物性はほとんど知られていない．化学的合成法により，polyyneの長さを2原子から44原子に伸ばすのに1世紀以上も掛かった事からわかるように，その合成は困難を極めている．従って，カルビンを安定に大量に合成する新しい手法の探索が望まれる．我々は，CNTの電界放出電子源の研究の過程で，カルビンがCNT内に閉じ込められた状態で安定に存在することを偶然に見出した[22]．本報告では，CNT電界放出膜に生成したカルビンの構造，化学結合ならびに電子構造についてラマン散乱分光法および透過電子顕微鏡（TEM）により評価した結果を解説する．特にラマン散乱法は，本研究の対象である*sp*配位炭素の構造的特徴，化学結合，原子配位，電子構造に関する情報を得るのに極めて強力な計測法である．

2．SWNT膜を陰極とする電界放出と放電

本研究で用いた電界放出陰極は，改良直噴熱分解合成（enhanced Direct Inection Pyrolytic Synthesis；eDIPS）法[23]により生成されたCNT束を厚さ約60 μmのシートに加工されたCNT膜（名城ナノカーボン社製）である．このeDIPSシートには含まれるCNTはSWCNTとDWCNTが主成分で，三層CNT（triple-wall CNT；TWCNT）も若干含まれている．不純物カーボンや欠陥が少なく，高純度であり結晶性が高いことが特徴である．炭素純度は>90%，SWCNTの直径は1から3 nmまで広く分布し，DWCNTの内側チューブの直径は0.8から1.8の範囲に分布する[24]．以後，このeDIPS法により作製されたCNTシートを単にCNTシートと呼ぶ．

Figure 2にFE実験用の電極構造の模式図を示す．CNTシートを2 mm角から5 mm角程度の大きさに切り出し，アルミニウムまたはステンレス鋼製の角を丸めた円柱（直径10 mmまたは5 mm）の上面に導電ペーストで接着し，電界放出の陰極とした．**Figure 3**に金属円柱に貼り付けたFE測定前のCNTシートの走査電子顕微鏡（SEM）写真を示す．低倍像（**Fig. 3**(a)）では多少の凹凸が見られるが，全体としては平坦な表面を持っていることが分かる．拡大したSEM像（**Fig. 3**(b)）から，CNTのバンドルが絡み合って膜を形成していることがわかる．陽極にはタングステン製グリッドを用い，電極間距離を約1.6 mmとして，真空中（~10^{-4} Pa）で放電が起こるまで高電圧（最大3 kV）を印加した．**Figure 4**(a)はCNTシートから電界放出（FE）電子の電流—電圧特性の一例で，この場合，×印において放電が起きた．放電が生じた瞬間の静止画を**Fig. 4**(b)に示す．放電が生じた際は陰極と陽極との間で鋭い発光が観測される．

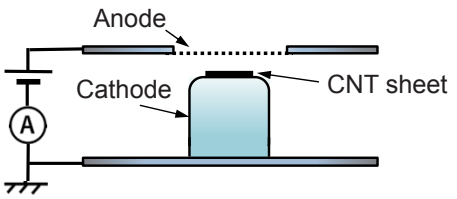


Fig. 2　Schematic of a diode-type field emission setup with a CNT sheet cathode.

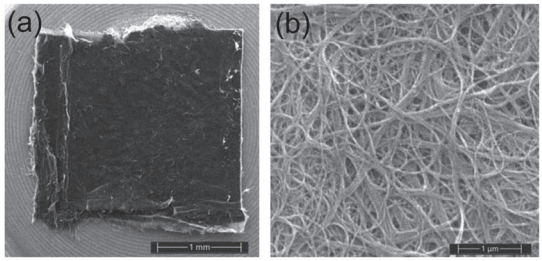


Fig. 3　SEM images of a pristine CNT sheet with (a) low and (b) high magnifications before field emission experiment.

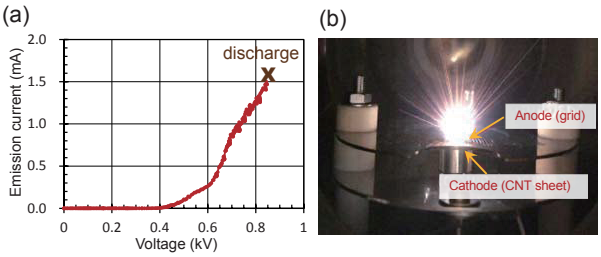


Fig. 4　(a) Current-voltage characteristic of field emitted electrons from a CNT sheet. (b) Photo of a discharge event between the CNT cathode and anode.

3．放電後のSWNT膜のラマン分光

放電後のCNT膜表面のSEM写真を**Fig. 5**(a)に示す．無傷の領域もあるが，表面がめくれ上がり激しく荒れた領域が観察される．無傷の部分（**Fig. 5**(a)の上部領域）と損傷を受けた部分（**Fig. 5**(a)の下部領域）からのラマン散乱スペクトル（励起波長532 nm）を**Figs. 6**(a)と(b)にそれぞれ示す[25]．無傷領域からのスペクトル（**Fig. 6**(a)）は，SWCNT/DWCNTからの典型的なラマンスペクトルの特徴を示している．すなわち，卓越した強

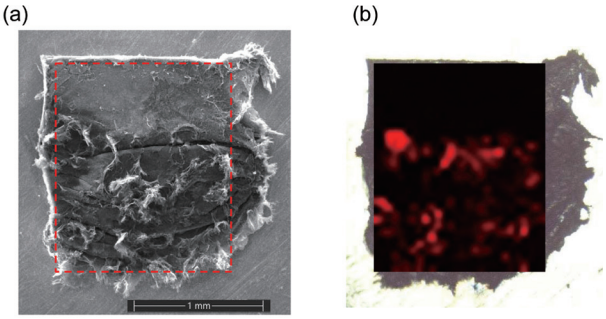


Fig. 5　(a) SEM image of a CNT sheet after electric discharge. The region of Raman mapping is outlined with the red dotted rectangular. (b) Raman mapping showing a distribution of the LCC band on the surface of a CNT sheet after discharge. Brighter red color represents stronger LCC band.

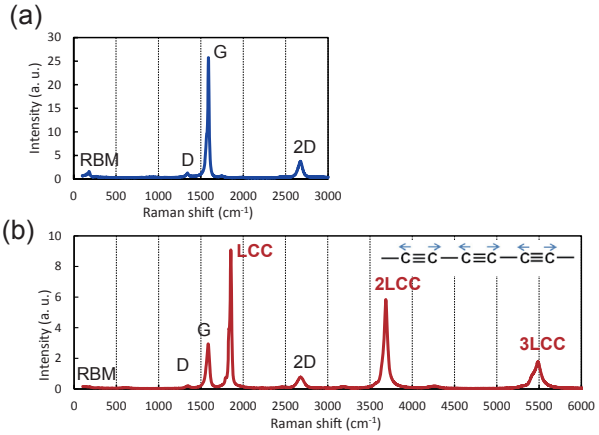


Fig. 6　Raman scattering spectra of (a) an intact and (b) a damaged region of the CNT sheet, measured with 532 nm laser excitation at room temperature[25]. An intense LCC band at 1857 cm^{-1} is observed from the damaged region, while no LCC is observed from the intact regions.

度のGバンドと細いCNTに特有のRBM（radial breathing mode），さらに六員環構造の乱れに起因するDバンド，二重共鳴ラマン散乱による2Dバンド（G'バンドとも呼ばれる．Dバンドを作るフォノンの倍音モードで欠陥の関与する信号ではない）が観察される．他方，損傷を受けた領域からのスペクトル（**Fig. 6**(b)）には，1850 cm^{-1}附近に新しいピークが観察される．炭素物質において，1800から2200 cm^{-1}附近の振動モードは，*sp*配位の炭素の三重結合の振動数に対応し，1次元炭素鎖（カルビン）の一重および三重結合の伸縮振動に起因する縦光学フォノンモードである（**Fig. 6**(b)の挿入図）．このラマンバンドを“LCC”バンドと呼ぶことにする．**Figure 5**(b)に，放電後のCNT陰極表面のLCCバンドのラマンマッピングを示す．赤色の濃いほどLCCバンドの強度が強い．同じ領域のSEM像（**Fig. 5**(a)）と比較して分かるように，放電により損傷を受けた部分でLCCバンドが強く現れ，無傷の部分はLCCバンドが現れていない．LCCの存在領域は，一様ではなく，細かいサイズ（10から100 μmオーダー）の起伏がある．

Figure 6(a)のスペクトルでは，LCCバンドはGバンドよりも強く，更に，倍音も明瞭に観察されることから，入射フォトンのエネルギーが電子遷移と一致した共鳴ラマン散乱が起きていることが示唆される．共鳴ラマンを利用することにより，炭素鎖の長さ，エネルギーバンドギャップに関する情報を得る事ができる．

LCCバンドのラマンシフトと強度の励起光依存性を見るために，波長355，488，532，633，671および785 nmの励起レーザーを用いてラマン散乱スペクトルを測定した．その結果を**Fig. 7**に示す[25]．LCCバンドは励起

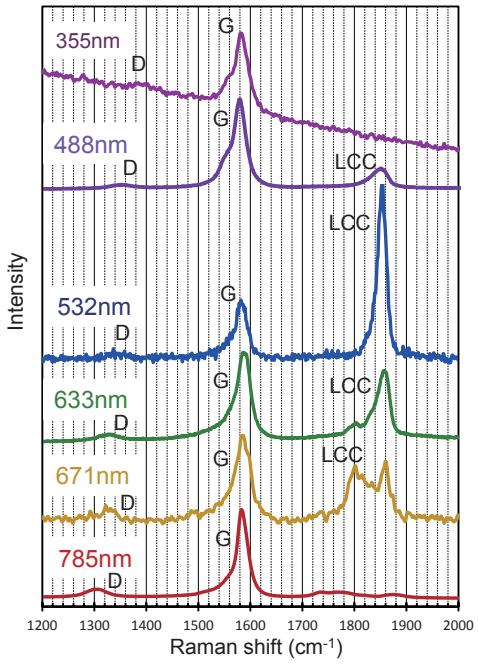


Fig. 7　Raman spectra depending on excitation wavelength[25].

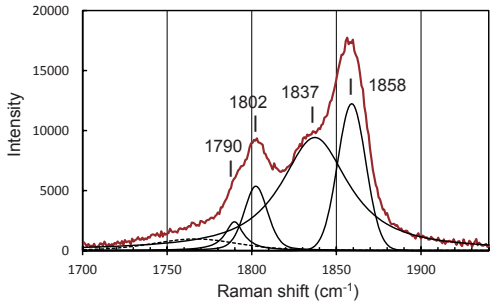


Fig. 8　Peak separation of a LCC band observed with 633 nm excitation.

波長488，532，633および671 nmにおいて観察されるが，355と785 nmでは現れない．LCCバンドの強度とピーク形状は励起光波長に依存し，532 nm励起において最大強度を示し，633と671 nmではバンド幅が顕著に広がり，ピーク分裂が明瞭に認められる．LCCバンドのピーク分離の一例を**Fig. 8**に示す．励起フォトンエネルギーによるLCCバンドのラマンシフトと強度の変化を**Fig. 9**に図示する．この図ではLCCバンドの強度が図の丸の大きさで概略表現されている．LCCバンドのラマンシフトはフォトンエネルギーの増加と共に高波数側に移動する傾向を示す．例えば，2.54 eV（488 nm）励起ではLCCバンドの中央値は1855 cm^{-1}附近，2.33 eV（532 nm）励起では1850 cm^{-1}附近にあるが，より低い励起エネルギーの1.96 eV（633 nm）と1.85 eV（671 nm）ではバンドの低周波数側は1790 cm^{-1}まで下がっている．LCCモードの周波数は，カルビンの長さに依存し，長くなるほど低周波数に変移し，炭素数が1000を越えると，1790 cm^{-1}附近で飽和することが報告されている[26]．

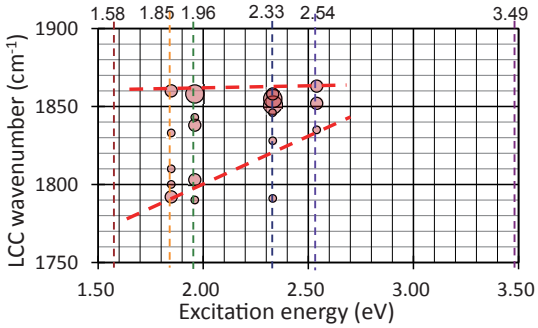


Fig. 9　LCC peak positions and intensity versus excitation energy. Size of circles represents the intensity of LCC peaks; larger circles show higher intensity.

上で見たLCCバンドの励起エネルギー依存性は，共鳴ラマンによるものである．励起エネルギーが1.85–2.54 eVの範囲でLCCバンドが観察されることから，CNTシート内に形成されたLCCの電子エネルギーギャップはこの範囲にある事が分かる．エネルギーギャップの広がりは，LCCの長さの分布のほか，次節で述べるようにLCCを内包するCNTの直径や隣接する

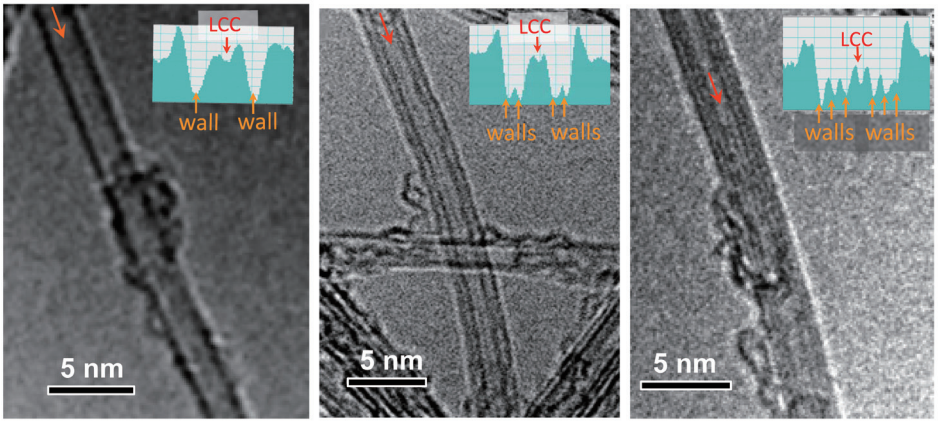


Fig. 10 TEM images of a LCC encapsulated in (a) SWCNT, (b) DWCNT and (c) TWCNT. Inset in each TEM image is a contrast profile across the CNT axis; dips in each profile correspond to dark parts. Red arrow indicates the position of a LCC.

LCCの有無などのLCCを取り巻く周囲の環境の違いも影響していると推測される．

Gバンドは，元来のCNTシートでは1589 cm^{-1}にピークを示すのに対して，LCCを含むCNTシートでは平均して1584 cm^{-1}に観察され，約5 cm^{-1}だけ低波数側にシフトしていた．CNTのGバンドのピークのシフトは格子歪または電荷ドープにより起こることが知られている．CNTに歪が加わるとGバンドは低波数側にシフトし[27]，他方，電荷がドープされると極性によらず高周波数側にシフトすることから[28]，今回観測されたGバンドの赤方シフトは，LCCの内包および放電損傷によるCNTの歪が原因と考えられる．ラマンスペクトルのG/D強度比（DバンドのGバンドに対する強度比）は，元来のCNTシートでは38に対して，LCCを含むCNTシートでは16に下がっていた．放電によるCNTの損傷は，ラマンスペクトルのG/D強度比にも現れている．

4．カルビン内包CNTの透過電子顕微鏡観察

放電後のCNTシート表面から剥がしたCNTの塊をイソプロパノールの中で超音波拡散し，その分散液をTEM用グリッドに滴下して，TEM観察の試料とした．TEM観察から，カルビンはSWCNT，DWCNT，TWCNTのいずれにも内包されていることが分かった．**Figure 10**にそれぞれの代表的なTEM写真とコントラストの横断プロファイルを示す．ここに示された1本のカルビンを内包するSWCNT，DWCNTおよびTWCNTの内径はそれぞれ1.5，1.1および0.8 nmである．内径の大きいSWCNTにおいてもカルビンは空洞のほぼ中央に位置している．また，興味深いことに，2本あるいは3本のカルビンが一つのCNTの中に平行に内包されている場合も観察された（**Fig. 11**）．2本のカルビンを内包した**Fig. 11**（a）のDWCNTの内径は1.1 nmで，内部のカルビンの間の間隔は0.35 nmで，炭素のπ電子軌道の広がりに相当し

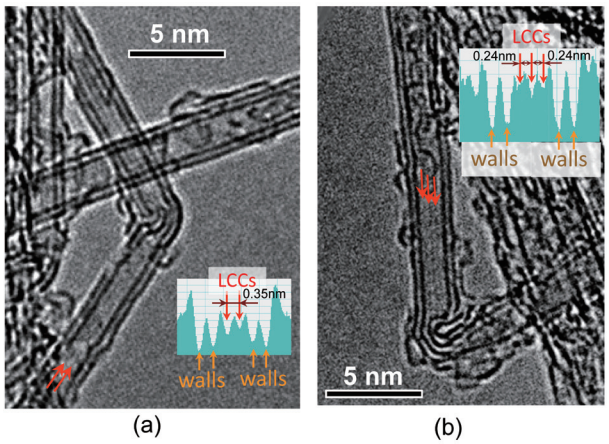


Fig. 11 TEM images of (a) two and (b) three LCCs in parallel with each other inside a CNT. Red arrows indicate the positions of LCCs.

ている．他方，3本のカルビンを内包した**Fig. 11**（b）のDWCNTの内径は1.2 nmで2本内包の場合と同程度であるが，内部のカルビン間の間隔は0.24 nmと異常に狭い．これは，3本のカルビンが同一平面に並んでいるのではなく，互いに上下方向に変位しているためと考えられる．

内包されているカルビンの長さに関しては，TEM観察では全長を端から端まで捉える事は困難であるが，長いものでは30 nm（炭素原子の数で~230）を越えている．ラマン散乱分光からは，LCCモードの観察範囲（1860から1790 cm^{-1}）から，カルビンの構成炭素原子数は数十から千個以上の範囲に分布していると考えられる．

5．本手法により生成するLCC@CNTの特徴

CNTに内包されたLCCの収率（LCCを内包するCNTの割合）を正確に測定することは困難であるが，ラマンスペクトルのLCCバンドとGバンドの強度比（I_{LCC}/I_G）から大雑把であるが，見積もってみる．本研究では，

I_{LCC}/I_G比の最大値は約2.2であった．他方，Shiらの報告によると，DWCNTがLCCによって完全に満たされた1本のDWCNTからのラマン散乱ではI_{LCC}/I_G比は6.1である[14]．この値を，全てのCNTがLCCを内包している（すなわち，収率100%）時のI_{LCC}/I_G比とすれば，本研究で得られたCLL@CNTの収率は，最も高い領域でおよそ36%となる．しかし，TEM観察においては，LCC@CNTが見出されるのは，10本から20本に1本程度である．TEMでは，観察用の試料作成のためにCNTシートから試料を剥がす際に，およそ1 mm四方のCNTが固まってサンプリングされるため，LCC@CNTの密度の低い領域（あるいは存在しない領域）からもCNTが取り込まれてくる．Ramanでは励起レーザーのビーム径でサンプリングできるので，局所的なLCC@CNTの高密度の領域を検出できるが，TEMでは，高密度と低密度が平均化されるために，Ramanの評価よりも収率がかなり低い値になると推測される．

これまでのLCC内包CNTの事例では，LCCが安定に内包されるCNTはDWCNTとMWCNTに限られていた[5, 6]．特に，Shiらは，LCCの内包はDWCNTに限られると報告している[14]．この従来の結果とは対照的に，本研究ではDWCNTやTWCNTのほかにSWCNTにも内包され得ることが示された．1本のLCCを内包するSWCNTの直径は1.22から1.9 nmの範囲にあり，既報[4, 13]のDWCNTやMWCNTの内部空洞の直径（0.7–0.85 nm）に比べて広い．1つのCNTに内包されるLCCの数についても，既報では1本に限られていたが，本方法では，2本あるいは3本のLCCが互いに平行に並んで内包されているのが見つかった．複数本のLCCを並列に内包するCNTの内部空洞は，1本内包の場合よりも広くなると予想される．実際には，1本のLCCを内包するDWCNTやTWCNTの内部空洞の直径は0.83–1.3 nmであるが，2本のLCC内包するCNTでは1.1–1.2 nm，3本のLCCでは1.4 nmであった．1本のLCCを内包するCNTと2本を内包するCNTでは，内部空洞の直径はそれほど変わらないが，LCCを3本内包するCNTの内部空洞は明らかに大きい．

6．カルビン内包CNTの形成機構に関する考察

LCCのCNT内への内包の機構は，明らかではなく，ここでの考察も推測の域を出ない．本報告の方法の他に，MWCNT合成時のアーク放電[5, 29]，DWCNTの熱処理（1400–1450℃）[6, 14]，X線照射したSWCNTの熱処理（450–500℃）[30]が知られている．LCC@CNTを生成するいずれの物理的方法においても，高温や高エネルギー粒子などを伴うラディカルな処理が使われている．これは，CNTの炭素六員環の破壊と修復がLCC@CNT生成に係わっていることを示唆する．アーク放電法においてMWCNT内にLCCが形成されるには，中心空洞の直径が細い（およそ0.7 nm）必要がある．LCCがMWCNTの中心にトラップされる機構として，アーク放電の陰極で最初，溶融状態にあった炭素が，MWCNTを形成する過程で外側から固化が始まり，最後に中心に残った炭素が細長い狭い空洞に一次元鎖を形成する，というモデルが提案されている[29]．

今回の生成法やDWCNTの熱処理，X線照射では，CNTが溶融するほど高温にはなっていないので，別の機構が働いていると予想される．すなわち，CNT合成／精製時にCNTの空洞内に残された炭素含有分子あるいは炭素クラスターが，放電に伴う高温により互いに融合して，空洞内の狭い1次元空間で長い直鎖を形成したと推測される．あるいは，CNTの外部に残存していた炭素分子/炭素クラスターが，放電により損傷をうけたCNTの壁や破れた先端から内側に入り，空洞内で融合することも考えられる．

7．まとめと展望

炭素原子数が100を越える長いLCCが高密度（ラマンスペクトルでLCCバンド強度がGバンドを超える場合を指すことにする）で生成する手法として，これまでに水素中アーク放電[5, 31]，大気中アルゴンアーク放電[29]およびDWCNTの熱処理[6, 14]が知られていたが，今回eDIPS-CNTシートの真空放電によっても得られることを見出した．CNTシートを出発物質としてカルビン生成する本手法の新規性として，（1）従来の物理的化学的方法にはない電界放出に伴う放電を利用していること，（2）従来のDWCNTやMWCNTへの内包とは異なり，SWCNTに直接内包されていること，（3）複数本のカルビンが平行して1本のCNTに内包され得ること，が挙げられる．

ラマン散乱を用いた振動分光法は，物質の構造的特徴，化学結合，原子配位を調べる有力な計測手段であるが，カルビンがCNTに内包されている事により，カルビンが環境から受ける影響がラマンスペクトルに反映されている可能性がある．カルビン固有の電子・振動構造を観察し，CNTの影響を知るためにも，CNTからカルビンを抽出して，物性測定することが望まれる．これを目的に，LCC@DWCNTからLCC内包内層チューブの抽出も試みられたが，抽出前は炭素数が数百～数千個のLCCが抽出後には炭素数30個程度に減少し，大幅に短くなったと報告されている[32]．CNTから内部物質を抽出するために，超音波照射（tip-ultrasonication）により外側のCNT壁を壊す処理が施されるが，DWCNTは超音波照射に対してかなり頑健なため，強力な処理を必要とする．このために，抽出されたカルビンは損傷を受け短くなったと推測される．そこで，本方法で得られる

SWCNTに内包されたカルビンを用いれば，カルビンの損傷を抑えながら，外側のSWCNTを壊しカルビンを抽出することが可能かもしれない．

また，これまでの知見から，カルビンのCNT内での安定形成の新たな方法として，CNTシートのイオン照射/その後の熱処理，CNT撚糸を用いた通電加熱などが有効であろうと予想される．これらの手法についても試行の価値があると考える．

謝　辞

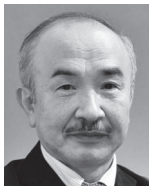
カルビン内包CNTの試料作製とTEM観察では名古屋大学の當間郷史君（2019年修士課程修了）と安坂幸師講師に協力して頂いた．ラマン分光と評価では近畿大学の若林知成教授および法政大学の緒方啓典教授に教示を受けた．671 nmおよび355 nm励起のラマン測定はそれぞれナノフォトン㈱およびレニショー㈱の好意による．なお，今年度共通設備として本研究所に導入された顕微ラマン装置およびSEMは本研究の遂行に大いに役立った．

参 考 文 献

1) Y. P. Kudryavtsev, *et al*., in "*Chemistry and Physics of Carbon*", vol. 25, ed. P. A. Thrower, (CRC Press, 1996) Chap. 1.
2) A. E. Goresy and G. Donnay, *Science,* **161** (1968) 363.
3) H. W. Kroto, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **31** (1992) 111.
4) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318** (1985) 162.
5) X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett*., **90** (2003) 187401.
6) L. Shi, P. Rohringer, P. Ayala, T. Saito and T. Pichler, *Phys. Status Solidi B*, **250** (2013) 2611.
7) R. Eastmond, T. R. Johnson and D. R. M. Walto, *Tetrahedron*, **28** (1972) 4602.
8) W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski, *Nat. Chem*., **2** (2010) 967.
9) S. Scalese, V. Scuderi, S. Bagiante, F. Simone, P. Russo, L. D'Urso, G. Compagnini and V. Privitera, *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 14304.
10) V. Scuderi, S. Scalese, S. Bagiante, G. Compagnini, L. D'Urso and V. Privitera, *Carbon*, **47** (2009) 2134.
11) N. F. Andrade, T. L. Vasconcelos, C. P. Gouvea, B. S. Archanjo, C. A. Achete, Y. A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M. S. Dresselhaus and A. G. S. Filho, *Carbon*, **90** (2015) 172.
12) E. Cazzanelli, M. Castriota, L. Caputi, A. Cupolillo, C. Giallombardo and L. Papagno, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 121405R.
13) C. Zhao, R. Kitaura, H. Hara, S. Irle and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 13166.
14) L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala and T. Pichler, *Nat. Mater.*, **15** (2016) 634.
15) X. Liu, G. Zhang and Y.-W. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 24156.
16) M. Wang and S. Lin, *Sci. Rep.*, **5** (2015) 18122.
17) D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 3803.
18) E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson and H. Dai, *Nano Lett.*, **6** (2006) 96.
19) S. Tongay, R. T. Senger, S. Dag and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett*., **93** (2004) 136404.
20) M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu and B. I. Yakobson, *ACS Nano*, **7** (2013) 10075.
21) P. B. Sorokin, H. Lee, L. Y. Antipina, A. K. Singh and B. I. Yakobson, *Nano Lett*., **11** (2011) 2660.
22) S. Toma, K. Asaka, M. Irita and Y. Saito, *Surf. Interface Anal.,* **51** (2019) 131.
23) T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura and S. Iijima, J. *Nanosci. Nanotechnol*., **8** (2008) 6153.
24) 當間郷史，名古屋大学工学研究科2018年度修士論文.
25) K. Asaka, S. Toma and Y. Saito, *e-J. Surf. Sci. Nanotech*., (2020) *to be published.*
26) S. Yang, M. Kertesz, V. Zolyomi and J. Kurti, J. *Phys. Chem. A*, **111** (2007) 2434.
27) S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus and M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett*., **93** (2004) 167401.
28) J. C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol*., **2** (2007) 725.
29) C.-S. Kang, K. Fujisawa, Y.-I. Ko, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, H. J. Kim, D. Lim, J. H. Kim, Y. C. Jung, M. Terrones, M. S. Dresselhaus and Y. A. Kim, *Carbon*, **107** (2016) 217.
30) T. Murakami, M. Matsuda, K. Kisoda and C. Itoh, *AIP Advances*, **6** (2016) 085303.
31) M. Jinno, Y. Ando, S. Bandow, J. Fan, M. Yudasaka and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **418** (2006) 109.
32) L. Shi, K. Yanagi, K. Cao, U. Kaiser, P. Ayala and T. Pichler, *ACS Nano*, **12** (2018) 8477.

バナジン酸ビスマス薄膜の光電気化学反応における助触媒および電位効果

松　本　吉　泰*



*松本吉泰　フェロー

Co-catalyst and Electric Potential Effects on Photoelectrochemical Reactions of Bismuth Vanadate

Yoshiyasu MATSUMOTO*

In the heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor particles, the dynamics of photo-generated charge and the electrochemical reactions at catalyst surfaces are involved in a complex manner, and it is not easy to elucidate the overall reaction mechanism. In this study, we conducted experiments and analyzed photocatalytic reaction rates using photoelectrochemical techniques in which the potential of a working electrode can be used as one control parameter. The target photocatalytic reaction system is the oxidation of water by bismuth vanadate ($BiVO_4$). In general, oxygen generation reaction is the rate-determining step in the complete water splitting. Thus, it is vital to accelerate this step to increase the efficiency of hydrogen generation. Here, cobalt oxide (CoO_x) was loaded as a co-catalyst to accelerate this step under various potentials. Raman spectroscopy suggested that the co-catalyst was almost in the oxidation state of Co_3O_4. Moreover, the photocurrent and the transient absorption of holes were measured simultaneously as a function of potential of the working electrode upon the excitation with a 405 nm light pulse (time duration 1 s). These measurements provided the oxidation reaction rate and the hole concentration accumulated in the working electrode. It was found that the reaction rate was approximately doubled by loading the co-catalyst. Analysis of the results obtained using a simple kinetic model showed that shifting the potential to a more noble direction increased the fraction of holes transported toward the surface; this was found to be the most important factor in accelerating reaction. The reaction mechanism was discussed in terms of the correlation between the reaction rate and the concentration of holes accumulated in the working electrode.

無機半導体粒子を用いた不均一光触媒反応には，光励起により生成された電荷のダイナミックスと触媒表面反応が複雑に関与しているため，全体の反応機構の解明は容易ではない．本研究では，電極電位を一つの制御パラメータとして反応速度論の立場から光触媒反応に関する実験と解析を行なった．対象とした光触媒反応系はバナジン酸ビスマス（$BiVO_4$）による水の酸化反応である．一般に，水の酸化による酸素発生は水の完全分解における律速段階となっており，水素発生の効率を上げるためにもこの過程を加速することが重要である．本研究では，コバルト酸化物（CoO_x）を助触媒として担持した作用電極を用い，水の光酸化反応における助触媒および電位効果を定量した．まず，ラマン分光により担持した助触媒はほぼCo_3O_4の酸化状態にあることが示唆された．一方，光電気化学実験として，試料を405 nmの光パルス（時間巾1 s）で励起したときの光電流と正孔の過渡吸収を電位の関数として同時計測し，反応速度と作用電極に蓄積される正孔濃度を推定した．この結果，助触媒担持により反応速度は約2倍の増強がみられた．得られた結果を単純な速度論モデルにより解析したところ，触媒を担持した作用電極の電位をより貴の方向にシフトさせることにより，バルクで生成された正孔が表面に輸送される割合が増加し，これが反応速度を加速する上での最も重要な因子であることがわかった．また，作用電極内に蓄積される正孔の濃度と反応速度との相関から反応機構について考察した．

2020年2月25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

1．は　じ　め　に

光触媒粒子を用いたヘテロ界面で進行する水の光分解は，太陽光を利用して水を分解し将来のエネルギーキャリアとして有望な水素を発生させるための方法として注目され，活発な研究がなされている．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界面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興味深い．水の光分解は光触媒のバンドギャップを越えるエネルギーを持つ光吸収により開始されるが，以下のような過程が複雑に絡みあって反応は進行する．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多段階の時間階層をもち，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．このように，光触媒反応はきわめて複雑な現象であり，この機構解明はチャレンジングな課題である．

光触媒粒子による反応は，上記のように光照射により生成された電子と正孔により触媒粒子が分極し，作用電極と対極が一体化したいわば微小電池となり，その表面で電気化学反応である水の電気分解が起きるといったモデルでしばしば説明される．したがって，原理的には水の電気分解のように外部からの電圧を印加する必要はないし，また実用的にはそのような余分なエネルギーを消費することは望ましくない．しかし，反応機構解明という立場からは外部から電圧を印加することのできる，いわゆる光電気化学反応実験が有用である．なぜなら，この方法では光触媒粒子を担持した電極に電位を印加することにより，半導体バルク内の価電子帯や伝導帯のバンドを水の酸化・還元電位に対して制御して変化させることができるし，また生成された電子と正孔の再結合を抑制することもできるからである．したがって，電極の電位を一つの制御パラメータとして，これに反応速度等がどのように依存するかを知ることにより反応機構の詳細に迫ることができる．すなわち，水中に分散された光触媒反応系では不可能な電位という新しい変数を使うことができる．

本研究が対象とした光触媒はバナジン酸ビスマス（$BiVO_4$）である．この物質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年に工藤らにより可視光による水酸化能があることが初めて報告された[1]．バンドギャップは2.4 eVと比較的小さい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に位置するため水素発生は困難であるが，光吸収で生成された正孔は高い酸化能を有する．したがって，水の酸化時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有力な酸素発生型の光触媒と位置づけられている[2–6]．また，可視光吸収で水素発生が可能な光触媒を組合せた，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[7–9]．

昨年度は$BiVO_4$粒子の薄膜を担持した作用電極と対電極からなる二極の電気化学セルを用いて，光照射で誘起された正孔の過渡吸収波形が外部から印加する電圧に対してどのように影響されるかについての予備実験を行なった．その結果，印加電圧とともに電子・正孔再結合速度が変化することが明らかになった．しかし，この実験では作用電極の電位を決定できず，単に二極間の電圧が定義されていただけであった．また，実際に反応が起きているかどうかや酸化反応の反応速度を測定することができなかった．そこで，本年度は基準電極を設けた三極からなる本格的な電気化学セルにより，励起パルス光照射により誘起される過渡吸収から電極内での正孔濃度を，また回路を流れる光電流から水の酸化反応速度の時間変化を同時測定することにより反応機構の解明を目指した．さらに，同じ測定を助触媒担持した試料においても行ない，助触媒担持によりどのように反応が加速されるかについて研究を行なった．

2．実　　験

試料としては$BiVO_4$を薄膜成長させた透明基板（ITO）を用いた．まず，担持した$BiVO_4$薄膜の形状を光学顕微鏡像により観察し，その厚さ分布をマッピングした．特に，助触媒（CoO_x）を担持した試料においては助触媒が凝集している様子を観察した．また，共焦点ラマン顕微鏡（Renishaw Qontor）によりラマンスペクトルを取得した．この場合，100倍の対物レンズを用い，試料表面をラスタースキャンすることにより，特徴的なラマン線ごとの2次元マッピングを得た．励起波長は532, 785 nmの二種類である．

光電気化学実験のために，$BiVO_4$/ITO電極を作用電極，白金細線を補助電極，銀—塩化銀電極（Ag/AgCl）を基準電極とした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．その模式図を図1に示す．電解質としてはpH 9.1のホウ酸緩衝溶液を用いた．作用電極の電位はポテンショスタット（Gamry Interface 1010）にて制御した．照射実験の前にはサイクリックボルタンメトリー，および，リニアスイープボルタンメトリーにより作用電極の電気化学特性を評価した．

励起光には405 nmのLED光源を用い，これを矩形波（光オン時：1 s，繰り返し周波数：0.2 Hz，デューティ比：20%）として強度変調し，対物レンズ（5×）により集光しITO基板側から薄膜試料の一部を照射した．励起光の強度は53 mW/cm^{2}である．作用電極の電位を基

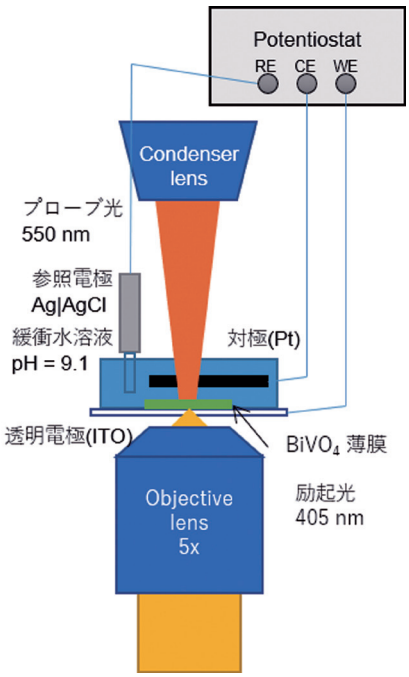


図1　光電気化学測定に用いたセットアップの模式図.

準電極に対して0.0から0.6 V（RHE基準で0.74から1.34 V）の間に固定し，励起矩形波により誘起される正孔の吸収[10]を550 nm（半値全幅50 nm）のバンドパスフィルターを通したハロゲンランプ（連続光）の透過吸収量として測定した．また，回路を流れる光電流をポテンショメータで同時測定した．過渡吸収と光電流の波形測定においては200回の積算をすることによりノイズの軽減をはかった．

3．ラマン分光

図2(c)に助触媒未担持の$BiVO_4$試料で得たラマンスペクトルを示す．励起レーザー波長は532 nmである．825, 705, 367, 327, 210, 128, 55 cm^{-1}の$BiVO_4$の特徴的なバンドが観測された．これは既報のスペクトル[11–16]をよく再現している．825, 705 cm^{-1}のバンドはVO_4^{3-}ユニットのV-O非対称，および対称伸縮振動，367, 327 cm^{-1}はV-O対称，および非対称変角振動，210, 128, 55 cm^{-1}の低波数バンドはBi^{3+}とVO_4^{3-}ユニット間の振動モードのバンドと帰属することができる．ラマン振動スペクトルはVO_4^{3-}ユニットの局所的な歪みに敏感であり，これらのラマンスペクトルから用いた試料は単斜系シーライト構造を持つ$BiVO_4$であることがわかる．

図2(a)にCoO_x助触媒を担持した試料の反射光学顕微鏡像を示す．試料にはこの像にあるように白っぽく見える突起した島状部分が存在していた．突起がない平坦な部分でのラマンスペクトルは図2(b)の(i)であり，図2(a)の未担持試料とまったく同じスペクトルである．これに対して，島状部分のスペクトルは図2(b)の(ii)で

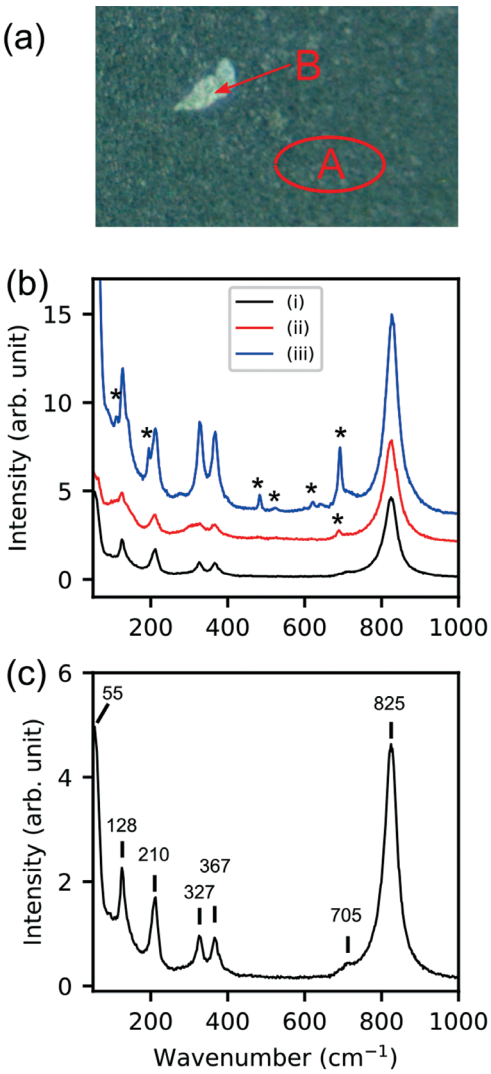


図2　(a) 助触媒CoO_xを担持した薄膜試料の反射光学顕微鏡像．左上方に助触媒が多く含まれる島状の部分が見える．
(b) CoO_xを担持した$BiVO_4$薄膜電極におけるラマンスペクトル．(i) 島状でない平坦部分（A部分），励起光波長は532 nm．(ii) 島状部分（B部分），励起光波長は532 nm．(iii) 島状部分（B部分），励起光波長は785 nm．星印はCoO_x由来のバンド．
(c) CoO_xを未担持の$BiVO_4$薄膜電極におけるラマンスペクトル．励起光波長は532 nm.

あり，低波数側のバンドが幅広になり，また，689 cm^{-1}に新たなピークが出現している．これらは励起波長532 nmで得られたものであるが，励起波長を785 nmとしたところ，図2(b)の(iii)に星印で示したように689 cm^{-1}の他に616, 520, 480, 194, 125 cm^{-1}の新たなバンドが顕著に現れた．これを純物質であるCo_3O_4，およびCoOのラマンスペクトルを測定し比較したところ，これらのバンドはCo_3O_4のものとほぼ一致した．したがって，この島状部分にはCo_3O_4が多く存在していることがわかる．Co_3O_4は広く連続した吸収帯を有し，532, 785 nm

の光は両方ともよく吸収される．しかし，より長い波長である785 nm励起によりこれらのバンド強度が増強されるのは興味深い．これは，連続した吸収バンドではあるがそれに関与している励起状態が異なり，785 nm励起に共鳴する電子状態において強い電子・格子相互作用が働いていると推測される．

4．過渡吸収と光電流の電位依存性

405 nmの矩形波パルス励起光を照射し，それによって誘起される過渡吸収と光電流波形を同時観測した．その結果を図3に示す．図の(a)と(c)が助触媒未担持試料，(b)と(d)が担持試料の結果である．過渡吸収は励起光照射と同時に立ち上がり，増加するが徐々にその増加速度は低下する．パルス波形がより長い光オン時の時間巾を持っていれば過渡吸収は飽和し定常値となるはずであるが，ここでの1秒の照射時間では飽和には至っていない．これに対して光電流は励起光照射により鋭い過渡的なピークを示し，それが50 ms程度で減衰した後ほぼ定常値となる．また，助触媒を担持した試料の結果を未担持試料のものと比べると，同電位，かつ同じ励起光強度において，助触媒担持試料の過渡吸収信号はより小さいが，光電流はより大きな値をとることがわかる．これから助触媒担持の結果，試料中の正孔密度は減少するが，反応速度を反映する定常光電流値が増加していることがわかる．

電位依存性に注目すると，どちらの試料においても電位とともに過渡吸収量，光電流量が増加することは明らかである．これは，電位をより貴の方向にシフトさせると空間電荷領域でのバンドの曲りがより強くなるため，試料薄膜内での電子・正孔再結合速度が低下し，その結果，水の酸化反応に関与する正孔濃度が増加していくためであると推測される．また，助触媒担持効果は顕著で，同電位の光電流を未担持の試料に比べると光電流が著しく大きくなっており，酸化反応が加速されていることがよくわかる．ただし，より詳細にこれらの結果を観てみると，どちらの試料においても過渡吸収の電位による増加傾向は徐々に飽和していくのに対して光電流はほぼ直線的に増加していることがわかる．この観測結果のより定量的な比較は次節にて行なう．

この一連の測定では励起光は約1 mmの直径の円形範囲のみに集光している．したがって，図2(a)に示したようなCoO_xが多く含む島状でない平坦な部分を選んで照射している．前節で述べたように，平坦な部分のラマンスペクトルは未担持のものと同一であり，一見，助触媒が存在しないかに思える．しかし，このような場所でも助触媒担持試料は未担持のものに比べてより大きな光電流信号，すなわち酸化反応速度の加速効果を与えている．したがって，CoO_xは島状部分にのみ担持されているのではなく，光学顕微鏡像で観察できず，またラマンスペクトルでは検出できない程度に少量担持されている

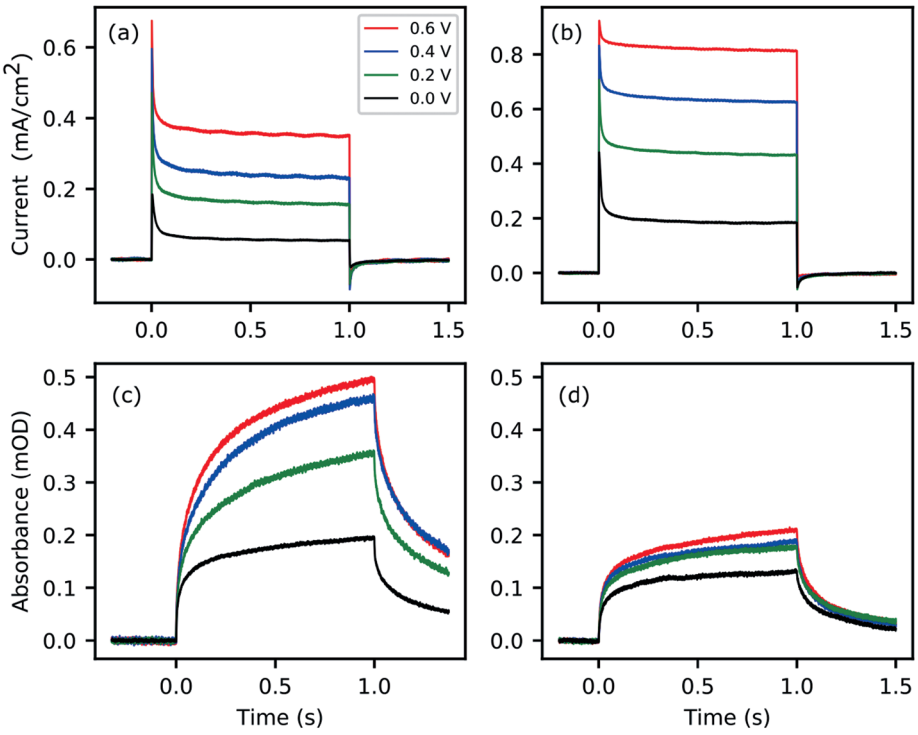


図3　405 nmの矩形波（パルス幅：1 s）で励起したときの（a, b）光電流，（c, d）プローブ波長550 nmにおける過渡吸収の電位依存性．電位は0.0（黒），0.2（緑），0.4（青），0.6 V（赤）vs Ag/AgCl．（a, c）助触媒未担持試料，（b, d）助触媒担持試料．

が，それだけで十分な助触媒効果を発揮することがわかった．

5．速度論モデルによる解析

5.1．速度論モデル

測定された過渡吸収や光電流波形には光照射で生成された電荷の再結合，輸送，電解質との界面での電荷移動などの過程の情報が含まれている．そこで，これを以下のような速度論モデルを用いてより定量的な解析を行なった．

速度論モデルの概要を図4に示す．$BiVO_4$薄膜では図のように空間電荷層においてバンドが湾曲しており，次の3種類の正孔状態を考える．すなわち，光吸収により生じたバルク内の正孔（n_0）や，これが電解質との界面まで輸送された正孔（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）である．それぞれの密度を$[n_i]$（$i = 0, 1, 2$）とする．まず，光励起によりn_0状態の正孔がi_0の速度で生成され，これはバルクでの電子・正孔再結合により一部消失するが，一部は表面へと輸送される．表面の価電子帯のトップに到達した正孔は，界面での電解質へ電荷移動（酸化反応）を起すか，バンドギャップ内のトラップ状態（n_2）に捕捉される．そして，トラップ状態にある正孔n_2は界面での電解質へと電荷移動を起すか，n型半導体中の多数キャリアである電子と再結合する．これらの素過程はすべて一次反応であるとすると次のような一連の微分方程式で表わすことができる。ここで，i_0は時刻$t = 0$にて瞬時に立ち上がるヘビサイド関数で表わされるとする．

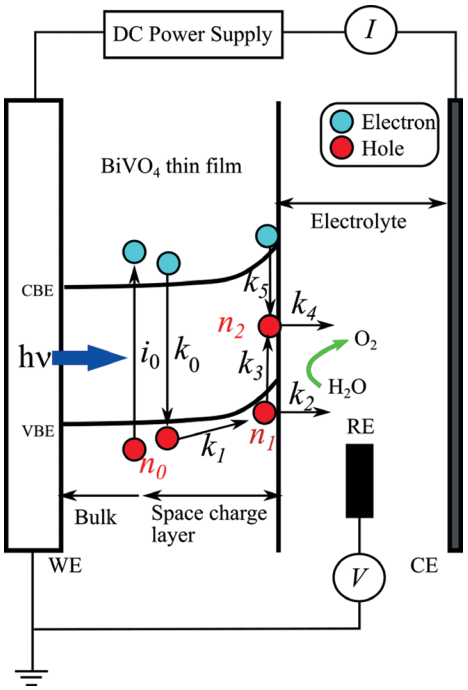


図4　$BiVO_4$薄膜電極における光触媒反応の速度論モデル．
正孔の種類としてはn_0（バルク内），n_1（表面），n_2（表面トラップ準位内）の3種類，速度定数としてはk_0（バルクにおける電子・正孔再結合），k_1（バルクから表面への輸送），k_2（表面から電解質への正孔移動），k_3（n_1正孔のn_2へのトラップ過程），k_4（表面トラップ準位から電解質への正孔移動），k_5（n_2トラップ状態での電子・正孔再結合）の5つの過程を考える．また，WE（$BiVO_4$薄膜を担持した透明作用電極），RE（Ag/AgCl基準電極），CE（補助電極），VBE：$BiVO_4$の価電子帯上端，CBE：伝導帯下端を表わす．

$$\frac{d[n_0]}{dt} = i_0 - (k_0 + k_1)[n_0] \tag{1}$$

$$\frac{d[n_1]}{dt} = k_1[n_0] - (k_2 + k_3)[n_1] \tag{2}$$

$$\frac{d[n_2]}{dt} = k_3[n_1] - (k_4 + k_5)[n_2] \tag{3}$$

これに半導体薄膜における空間電荷層の電荷をQ_{SC}，電解質側のヘルムホルツ電気二重層にある電荷をQ_H，回路を流れる電流をj，空間電荷層とヘルムホルツ電気二重層の静電容量をそれぞれC_{SC}，C_H，回路の外部抵抗をRとすると電荷に関しては次の連立方程式が成立する[17–19]．

$$\frac{dQ_{SC}}{dt} = -j - k_0[n_0] - k_5[n_2] + i_0 \tag{4}$$

$$\frac{dQ_H}{dt} = -j + k_2[n_1] + k_4[n_2] \tag{5}$$

$$\frac{Q_{SC}}{C_{SC}} + \frac{Q_H}{C_H} = jR \tag{6}$$

式（1）から（6）の6つの連立微分方程式を解くことにより，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．その結果，正孔密度に比例する過渡吸収強度$I(t)$と光電流$J(t)$は

$$I(t) = A_p(1 - e^{-(k_0+k_1)t}) + B_p(1 - e^{-(k_2+k_3)t}) + C_p(1 - e^{-(k_4+k_5)t}) \tag{7}$$

$$J(t) = A_j\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \frac{B_j}{(k_0 + k_1)\tau - 1}\left(e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-(k_0+k_1)t}\right) + \frac{C_j}{(k_2 + k_3)\tau - 1}(e^{-t/\tau} - e^{-(k_2+k_3)t}) + \frac{D_j}{(k_4 + k_5)\tau - 1}(e^{-t/\tau} - e^{-(k_4+k_5)t}) \tag{8}$$

と表わすことができる。ここで，A_i, B_i, C_i, D_j（$i = p, j$）は速度定数（k_i, $i = 0$–5）を含む定数で，この系の充放電の時定数であるτは

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{R}\left(\frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}\right) \tag{9}$$

と表わされる．ここで，式（8）の第1項が$t \to \infty$で定常的な光電流を与える．これに対して，第2項以上はすべて励起光が$t=0$で突然オンになることによる光電流の過渡的な応答であり，図3(a, b) に示されている$t=0$直後の鋭いピークとその減衰にかかわるものである．

そこで，実験データのフィッティングを以下のように行った．まず，過渡吸収波形を式（7）によりフィットし，k_0, k_1, k_2, k_3, k_5を決定する．ここで，n_2トラップ状態の正孔は酸化力をすでに無くしているため水の酸化はできない，すなわち$k_4=0$と仮定した．次に，このフィットで定まった速度定数を用いて光電流波形を式（8）によりフィットし，A_j, B_j, C_j, D_j, τを決定した．このステップでは，k_0からk_5の値は固定してフィットした．

過渡吸収と光電流波形のフィッティング結果の一例を図5に示す．特に，光電流波形は過渡的信号が大きな寄与をする初期の部分を拡大し，式（8）の各項の寄与をそれぞれA, B, C, D項として示した．これからも式（8）の第2から5項まではすべて過渡的な応答であり第1項が定常的な酸素発生反応に関わる光電流であることがわかる．

5.2.　速度定数の電位依存性

前記の速度論モデルでフィットした結果得られたパラメータについて考察する．図6(a) に定常状態における反応速度を示すA_jを電位に対してプロットした．これより改めてこの電位窓の中では助触媒を担持した試料の方が未担持のものに比べて光電流が大きい，つまり反応速度が約2倍程度速いことがわかる．また，反応速度は電位に対してほぼ線形に増加している．

図6(b) には反応に関わる速度定数（k_0, k_1, k_2）の電位依存性をプロットした．まず，バルクでの電子・正孔再結合速度（k_0）は助触媒未担持の試料の方が大きいのに対して酸化反応速度（k_2）は担持試料の方が大きい．ただし，バルクから表面への正孔輸送速度（k_1）には両者で大きな違いはない．この電位窓内でk_2~30 s^{-1}であるので，界面における酸化反応の時定数は~30 msと推定できる．

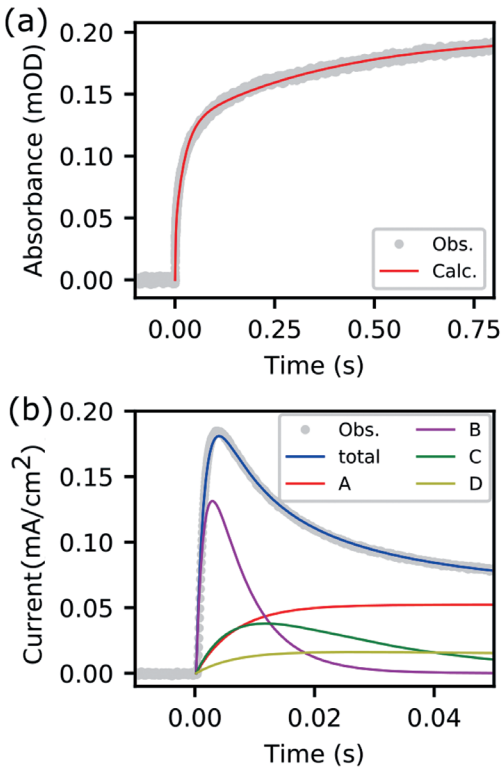


図5　未担持試料における電位0.0 V（vs Ag/AgCl）での実験結果とフィッティングの結果．
（a）正孔による過渡吸収，（b）光電流．

反応効率における電位や助触媒担持効果を検討するには，それぞれの速度定数の値よりはその比を比べることが有用である．すなわち，$k_1/(k_0+k_1)$は光吸収で生成した正孔が再結合を免れて表面へ輸送される割合であり，

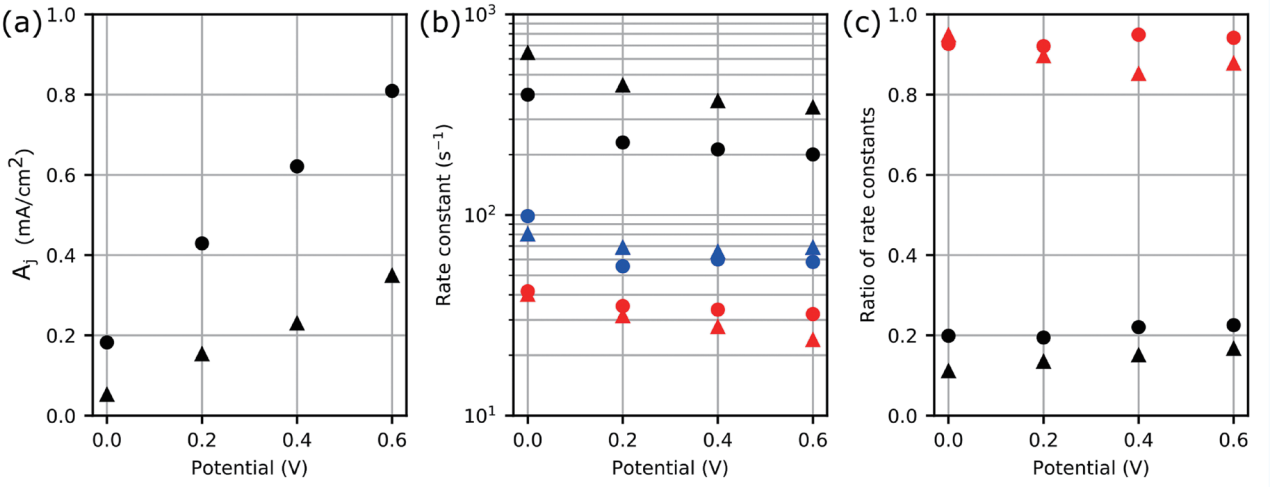


図6　反応速度などの電位依存性．丸は助触媒担持，三角は助触媒未担持試料．
（a）A_j因子，（b）k_0（黒），k_1（青），k_2（赤），（c）反応速度定数比．$k_1/(k_0+k_1)$（黒），$k_2/(k_2+k_3)$（赤）．

また$k_2/(k_2+k_3)$は界面で価電子帯トップに存在する正孔の内，反応に消費される正孔の割合を示す．これらを図6(c) に示した．まず注目したいのは$k_2/(k_2+k_3)$~0.9と高い値を示していることである．これは表面まで正孔が輸送されればその大部分が反応に消費されるということを意味する．次に，この比が実験した電位窓内でほぼ一定であることである．すなわち，表面の価電子帯トップに蓄積され，酸化力が高い正孔は電位を貴の方向にふっても水の酸化反応に向う割合は大きな影響を受けない．

これに対して，$k_1/(k_0+k_1)$~0.2と低いが，電位にほぼ比例して増加している．まず，この比は見掛け上のものであることに留意する必要がある．実験に使用した励起パルスの立ち上がりやプローブ光の検出器の時定数がどちらも1 μs程度であることや，フェムト秒パルスを用いた過渡吸収実験結果[20, 21]を考慮すると，この比は実際にはもっと小さいはずである．すなわち大部分の正孔は電子とのきわめて速い再結合で消失している．しかし，重要なことは，それでも電位を貴にふることにより再結合を免れて表面まで輸送される割合は増加すること，また，特にこの傾向は未担持試料において顕著であることである．これは電位を貴の方向にふることにより空間電荷層におけるバンド湾曲の度合いが増し，再結合による正孔のロスが減少することに由来すると考えられる．これに対して助触媒担持試料ではこの比は電位に対して微増であり，電位効果はそれ程顕著ではない．ただし，その比はこの電位窓内ではすべて未担持試料を凌駕している．これは，助触媒担持によってすでに空間電荷層におけるバンド湾曲がより大きくなるような影響を受けているためかもしれない．

以上のことをまとめると酸化反応加速における電位効果としての大きな要因は，再結合を免れて表面に輸送される正孔の割合を増加させるということである．また，助触媒担持効果は表面での酸化反応を促進させることが最大の効果であり，これは電位には大きな影響を受けない．CoO_xは金属的な電子状態を持っているため導電性に優れており，水の酸化反応の真の触媒作用を果していると考えられる．もし酸化反応に関与する表面の正孔が$BiVO_4$の価電子帯トップにあるものだとすると，フラットバンド電位の低下が起きない限り，その酸化力は電位に依存しないはずである．つまり酸化反応速度が電位により加速される効果は小さいということになる．逆に考えるとこの解析結果は，CoO_x助触媒担持した試料では本実験で用いた励起光密度や電位窓内でフラットバンド電位をシフトさせるようなことは起きていないと推測される．

5.3. 吸光度，正孔密度との相関

過渡吸収測定における吸光度は薄膜内の正孔濃度に比例する．そこで，光電流が定常状態に到達した時点での反応速度と吸光度の相関を図7(a) に示す．ここで，吸光度はフィッティングで得られた3つの指数関数を用い，$t\to\infty$でのこれらの和として推定している．このプロットから助触媒担持試料のほうが少ない吸光度でも大きな反応速度を示していることは明らかである．これは正孔がより速く酸化反応に消費されると薄膜内に蓄積されている正孔濃度が低下することを意味している．

興味深いのは助触媒の有無にかかわらず吸光度，すなわち薄膜内に蓄積された正孔濃度に反応速度が非線形に増加する点である．特に，これは未担持試料の場合に顕著である．このような非線形な相関は$BiVO_4$やヘマタイトにおける酸素発生反応においても報告されている[22, 23]．この現象は，酸化反応における正孔濃度に対する反応次数は正孔濃度が小さい領域では1次であり，正孔濃度が増えると3次へと変化していると理解されている．すなわち，正孔濃度に応じて酸化反応機構が異なるとされている．水の酸化による酸素発生反応は4電子酸化過程で進行するため，反応が有効に加速されるためには正孔濃度を高める必要があり，この次数変化はこの事情を反映していると解釈されている．しかし，この議論は薄膜に

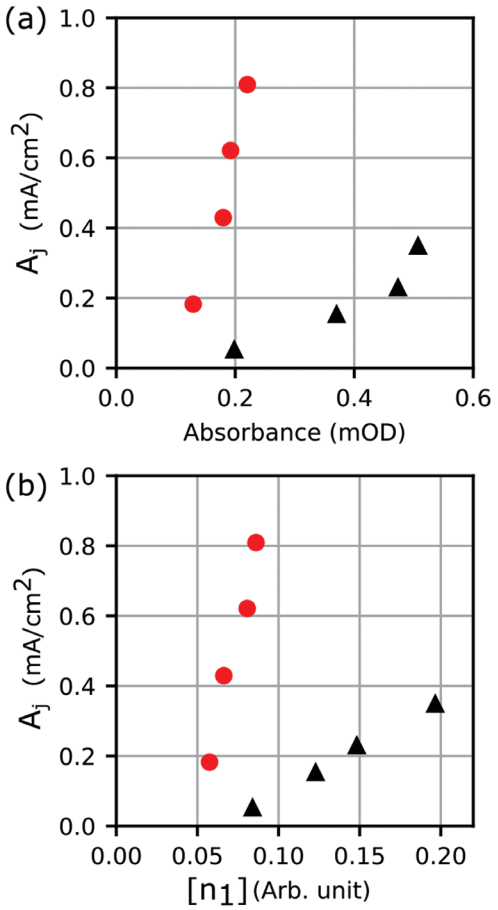


図7　反応速度と正孔濃度との相関．赤丸は助触媒担持，黒三角は未担持試料．
(a) 対過渡吸収における吸光度，(b) 対正孔濃度 [n_1].

蓄積された正孔がすべて同等に反応に関与することを暗黙に仮定している．しかし，本当にそのような仮定が成り立つだろうか．定常光による照射下では短寿命ではあるが酸化力の高いものからエネルギー緩和して価電子帯トップ近傍のポーラロンとして存在するものや，さらに緩和して表面の深いトラップに捕捉され水を酸化するのに十分な酸化力を有していない長寿命の正孔も存在するはずである．また，このような多様な正孔が薄膜といえどもバルクから界面までの空間に分布している．これらの正孔種は必ずしも明瞭に区別できるほどの鋭い吸収バンドを有していないので，過渡吸収はこれらの正孔をすべて検知しているはずである．

本研究で用いた速度論モデルではn_0, n_1, n_2の3種類の正孔を考えており，実験結果の解析によりそれぞれの種類の正孔濃度を計算することができる．そこで，図7（b）に反応速度を$[n_1]$に対してプロットしたものを示す．これは吸光度との相関と異なり，反応速度は$[n_1]$に線型に依存する．すなわち，n_1状態の正孔のみが反応に関与すると仮定した速度論モデルでは，測定した正孔濃度の範囲では反応速度は関与する正孔濃度に線形で比例する．したがって，吸光度に対して反応速度が一見非線形に依存するように見えるのは反応に関与しない正孔濃度までを考慮しているためではないかと考えられる．この仮説を確認するためには電位をある値に固定した条件において励起光強度を系統的に変え，生成する正孔濃度に対して光電流がどのように増加するかを測定する必要がある．

6．まとめと今後の展望

今年度の過渡吸収と光電流波形の同時測定実験とその速度論的解析により，$BiVO_4$作用電極における水の酸化反応機構解明へ一つの前進が見られた．反応速度と正孔密度は単純な比例関係にあるのではなく，反応速度が加速されるにつれて正孔濃度の増加は抑制されることがわかった．これは反応により正孔が消費されるため電極内に定常的に蓄積される正孔濃度が低下することを意味している．重要な知見としては次の2点を挙げることができる．（1）電位を貴にふることにより正孔を表面へ輸送する効率が増加し，これが全体としての水酸化反応速度を増加させるもっとも重要な点であること．（2）CoO_x助触媒担持により確かに界面での水酸化反応速度は促進されている．この2つの要因から全体として助触媒担持により酸化反応は約2倍加速された．

正孔濃度と反応速度の相関から，反応速度が正孔濃度に非線形に依存する結果を得た．これは既報の結果と一致する．しかし，速度論モデルで解析をしてみると反応速度は反応に実際に関与する正孔濃度に対しては今回の実験での電位窓内ではほぼ線形に依存性する．この点は重要で反応機構に直接関係する部分である．ただし，今回の実験では異なる電位で測定した結果を基にしているので，まだこの点には不確かな部分が残る．したがって，今後作用電極の電位を一定に保った条件下で励起光強度を変化させることにより，正孔密度と反応速度がどのよに相関するかを確認する予定である．また，この点を明らかにするとともに，本来の目的である顕微分光による反応の空間分解観測を行なっていきたい．

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の研究室で製作，提供されたものであり，また実験結果について同氏と京都大学の渡邊一也教授との間で有用な議論をおこなった．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（B）「光誘起電位のオペランドマッピングによる光触媒反応機構の解明」（課題番号19H02681）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) A. Kudo, K. Omori and H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 11459.
4) S. Tokunaga, H. Kato and A. Kudo, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 4624.
5) A. Iwase and A. Kudo, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 7536.
6) A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, *J. Sol. Energy Eng.*, **132** (2010) 021106.
7) H. Kato, M. Hori, R. Konta, Y. Shimodaira and A. Kudo, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 1348.
8) Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato and A. Kudo, *J. Catal.*, **259** (2008) 133.
9) Q. Jia, A. Iwase and A. Kudo, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 1513.
10) Y. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. Le Formal and J. R. Durrant, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 2964.
11) M. S. Jang, H. L. Park, J. N. Kim, J. H. Ro and Y. H. Park, *Japanese Journal of Applied Physics*, **24** (1985) 506.
12) L. P. Avakyants, A. V. Chervyakov, V. S. Gorelik and P. P. Sverbil, *Journal of Russian Laser Research*, **25** (2004) 535.
13) M. Gotic, S. Music, M. Ivanda, M. Soufek and S. Popovic, *Journal of Molecular Structure*, **744-747** (2005) 535.
14) J. Yu and A. Kudo, *Adv. Funct. Mater.*, **16** (2006) 2163.
15) Y. Hermans, A. Klein, K. Ellmer, R. van de Krol, T. Toupance and W. Jaegermann, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 20861.

16) T. S. Dabodiya, P. Selvarasu and A. V. Murugan, *Inorg. Chem*., **58** (2019) 5096.
17) E. A. Ponomarev and L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem*., **397** (1995) 45.
18) E. A. Ponomarev and L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem*., **396** (1995) 219.
19) L. M. Peter, *Chem. Rev*., **90** (1990) 753.
20) N. Aiga, Q. Jia, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 9881.
21) 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.
22) 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.
23) C. A. Mesa, L. Francàs, K. R. Yang, P. Garrido-Barros, E. Pastor, Y. Ma, A. Kafizas, T. E. Rosser, M. T. Mayer, E. Reisner, M. Grätzel, V. S. Batista and J. R. Durrant, *Nature Chemistry*, **12** (2020) 82.

強結合超伝導の物理

今 田 正 俊*

Physics of Strongly Coupled Superconductivity

Masatoshi IMADA*



*今田正俊 フェロー

We summarize recent development in studies on superconductivity in strongly correlated electron systems. We focus on unprecedented concepts revealed by recent numerical studies including solutions of *ab initio* effective Hamiltonians. The numerical results show severe competitions of superconductivity with charge inhomogeneity due to the strong attractive interaction emergently generated by strongly repulsive Coulomb interaction. This leads to a bistable structure of carriers, which induces the fractionalization of electrons. The dark fermion thus emerges and plays the key role in enhancing the superconductivity.

1．は じ め に

電子間の相関が大きいとき，物質は質的に異なった多様性を示す．その中には種々の磁性や超伝導などがあるが，強い電子相関は理論的な手法や，計算科学的な手法に質的な困難をもたらすため，多くの挑戦が続いている．豊田理研における私の研究では，電子相関の強い系に見られる現象の多様性（個性）と普遍性を次の3つの過程で理解しようとしている．1）任意パラメタなしに定量的に理解することによって予言力につなげていこうとする研究（第一原理的研究と呼ぶ），2）実験データだけから，理論模型に依拠せずに，しかし実験で直接測定できない理論的に重要な物理量を機械学習によって推定することによって，現象の本質をとらえようとする研究，3）物質に即した研究の中から導かれる洞察をもとに，普遍的な概念に結びつける研究．また，手法の困難を克服していくために，第一原理的計算手法の開発や非平衡とダイナミクスの計算手法の開発なども進めている．対象とする現象は a）強結合超伝導，b）電子が元の電子としてのアイデンティテを失って，電子が分裂（分数化と呼ぶ）して生じるような特異な磁性などである．本報告では紙数の制限もあるので，上記の3），対象としてはa）を中心に報告する．

物質を構成する原子，電子が原子や分子が莫大な数の粒子集団となって初めて現れる巨視的性質（磁性や誘電性，超伝導，電気伝導性など（これを創発性と総称する））とそれらが持つ普遍性や法則，個別性を，ミクロな要素（原子や電子）が持つ基本定数（質量，電荷等）と基本法則（量子力学等）だけから理解することは，基礎科学である物理学の最重要分野の一つである．巨視的物質が示す金属や半導体などの性質について，量子力学と統計力学によって理解を深めることで，物質科学の礎が築かれたことはその一例である．一方，解明された学理が次の世代の産業革命や国民の生活に資することは半導体産業や情報通信の発達が示してきた．その中にあって20世紀後半以降現在に至るまで，巨視的物質とは何か？ という問いは，終始基礎物質科学の根源的な問いである．この問いを絶えず革新し続けている，重要なテーマの中に，超伝導がどうやって生み出されるのか？ という問いと量子力学的な流体とは何か？ という問いがある．

わけても，超伝導は凝縮系物理学の中心的な研究テーマの一つである．このことはカメリン-オネス[1]による超伝導の発見（1911年）から1世紀以上，1957年にBCS（Bardeen-Cooper-Schrieffer）理論[2]が世に出て，従来型の超伝導の基本的理解に達してから半世紀以上，そして1986年に常圧で顕著に臨界温度が高く，BCS理論では説明のできない銅酸化物高温超伝導体が発見[3]されてからでも30年以上経つ今まで続いている．南部陽一郎らによるゲージ対称性の自発的な破れの概念が素粒子の質量の起源の理解に貢献した際に，BCS理論にヒントを得た例が示すように[4]，今に至るまで基礎科学の概念形成に超伝導現象が寄与し続けていることも，さまざまな超伝導が多くの物理学者の興味を引き続けている理由の一つである．

一連の銅酸化物高温超伝導体がこの分野の研究を一新し，2008年に発見された鉄系高温超伝導体が多様性を加えて，探究が活発化している．しかしながら，これらの高温超伝導体と呼ばれる物質群は電子間クーロン相互

2020年3月9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：物性物理学理論

作用の効果が大きい，強相関電子系と呼ばれる物質に属しており，強相関電子系の理解に必要な，量子多体問題を数値的に解くことの困難さもあって，超伝導が生じる機構も発見から30年以上を経ても，まだ十分には解明されていない．

このように長い歴史を持つ超伝導研究であるが，超伝導が本格的に第一原理的な研究の遡上に上ったことは，一部[5]を除いては20世紀にはなかったと言ってもよいだろう．実際，超伝導体の発見の歴史の中で理論的な予測によって超伝導が発見された例はほとんどない（最近の超高圧下の硫化水素の超伝導は例外のひとつ[6]）．第一原理的かつ定量的な本格研究対象となったのはほぼ今世紀に入ってから，ここ10年ほどのことである．その中でも転移温度の高い，いわゆる高温超伝導体は，応用可能性と基礎科学的重要性が高いが，第一原理研究は最近始まったばかりである．計算科学の大きな発展によって，この問題を現実の物質に即して第一原理的に解明することが最近ようやく可能になってきた．少数の典型物質のみに対してではあるが，鉄系超伝導体[8]や銅酸化物超伝導体[9]の超伝導を含む物性を第一原理的かつ定量的に再現するということも可能になってきている．

2．超伝導にまつわる新たな概念と普遍性

2.1．引力の起源

鉄系超伝導体や銅酸化物の第一原理ハミルトニアンによる研究により，これらの強結合超伝導体には，電荷不均一（相分離ないしストライプ状の電荷のムラ）への強い傾向が共通していることがわかってきた[8, 9]．この不均一発生は裸の電子同士は強いクーロン斥力で反発しているにもかかわらず，キャリア間に強い有効引力が働くことに由来する（引力が不均一を生じることは分子間の引力が液体への凝集を生むことからすぐにわかるであろう）．また超伝導の前提である電子によるクーパー対の形成にも引力が必要であり，強い有効引力が強結合超伝導も生み出している．つまり高温超伝導にとって強い有効引力は必要だが，あまり強すぎると実空間での電荷不均一状態が生まれて超伝導を抑制するという，ジレンマがあることがわかる．このような傾向は普遍的であり，バンド構造の詳細にそれほど依存しないと考えられる．

普遍的に見られる強い有効引力の原因を考えてみよう．キャリア間に引力が働いているということはキャリア間の有効相互作用を表す，電子の全エネルギーEのキャリア濃度（δ）依存性の2次の項，すなわち$E = E_0 + a\delta + b\delta^2 + \cdots$とあらわすときに$b < 0$であることを意味する．このときエネルギーの曲率が負になるが，そうすると必然的に相分離や，電荷の不均一への不安定が生じる．（図1の接線（点線）がエネルギー曲線と交わる（接する）両端がマクスウェル則での相分離領域となる．）ただし，$b < 0$であっても，クーロン長距離斥力のために，マクロな相分離は禁じられるから，不均一はストライプ状の電荷のムラのような，短い長さスケールでの不均一として現れる．エネルギーを運動エネルギー部分と相互作用部分に分けてみると，この負の曲率（上凸の曲線）の原因の大部分は運動エネルギーがドーピングとともに急激に（非線形に）低下するためであることがわかる（図1）．この急激な低下は銅酸化物の場合は強相関電子系のいわゆるモット性（Mottness）に他ならない．モット絶縁体のときには電子の運動エネルギーは強く抑制されているが，キャリアドープが進むとともに絶縁体が金属化し，キャリアが急速にコヒーレンスを得る（自己エネルギーが減少するといってもよい）ことによって，運動エネルギーが非線形に（上凸に）低下する．これが必然的にキャリア間の有効引力を生む．

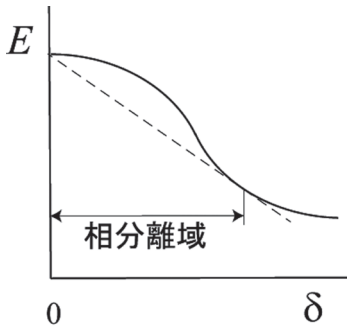


図1 強い電子相関が生む「モット性」を表すエネルギーEのキャリア濃度δ依存性に見られる非線形な低下．この曲線に引いた図の点線のような接線が，相分離域を決める．

鉄系超伝導体の第一原理ハミルトニアンの解の場合も運動エネルギーは上に凸な曲線を描いてドーピングとともに低下する．この引力の起源には，モット性以外の要素がある．3d電子全体がハーフフィリングである$3d^5$の電子濃度に比べて，鉄系超伝導体の母物質は$3d^6$であり，$3d^5$で実現する強固なモット絶縁体に比べて平均のドーピング濃度が鉄原子の一つにある5つの3d軌道当たり1/5 = 0.2である．このドーピング濃度は1に比べて小さいから，モット性が見られる．実際に母物質からのホールドープに比べてFeをCoに置き換え，ドーピング濃度を0.2よりさらにずっと大きくして，図1の逆S字領域の外になれば，もはや上記の非線形に運動エネルギーが低下する領域を超えてしまうので，電子ドープ側の電子相関は弱まる[10]．

しかし引力の発生にはそれだけではない要素も多軌道性から生まれる．母物質がフント則のために$S = 2$に近い高スピン状態であるのに対して，電子ドープすると急速にスピンが縮み低スピン状態に遷移し，反強磁性も失われることで，伝導電子のコヒーレンスが急速に回復する．この結果運動エネルギーが非線形に低下し，引力が

生まれて，不均一性（相分離）と超伝導が誘起されることを変分モンテカルロ計算の結果は示している．これはモット性に加えて，フント性（Hundness）が働いていることを示している．ニクトゲンやカルコゲン原子の方向に伸びたワニエ軌道を持つ，3d軌道の一つであるX^2-Y^2軌道の電子相関が他軌道に比べて秀でて強いために，軌道選択的モット絶縁体の様相を持ち，いわゆるフント金属[11]と呼ばれる伝導のコヒーレンスが抑えられた状態が母物質で生じる．他の軌道がフント則を通じてX^2-Y^2軌道に引きずられて生じた母物質の高スピン状態が，電子ドーピングでX^2-Y^2軌道にキャリアが入り始める時点で急速に崩壊することで，上に凸なドーピング依存性を持つ運動エネルギーとなり，強い引力が実現する．さらに誘起されているネマティック秩序の崩壊もコヒーレンスの増大を副次的に増幅するであろう．

本来フェルミ粒子はパウリの排他律のために，相互作用がないときにも実質上の斥力が働いており，エネルギーは顕著に下凸である．エネルギーが上凸になるのは相当に強い有効引力が働いていることになる．実際，BCS超伝導の場合も引力は働くが，同時刻に働くというよりは遅延的であり，引力の働くエネルギー範囲はデバイ振動数程度までに限られ，エネルギーそのものが上凸になったり，電荷均一への不安定性を表す電荷感受率の発散[12]などの状況は想定されていない．強結合超伝導近傍になって初めて生じる様相である．

2.2. 隠れたフェルミオンと電子の双安定性

電荷不均一というのは2種類のキャリア濃度が双安定になることを意味する．（例えば液相気相相転移における液相と気相への不均一化は，気相の自由エネルギーと液相の自由エネルギーが二重井戸（double well）構造を示すことによって起きる．）その結果この2つの濃度へと不均一化する．双安定になる2つのキャリア濃度でのキャリアの性格が異なり，両者の間を1次転移的に飛ぶことが不均一の原因と理解できる．しかしもとをただせばキャリアの起源は電子のみであり，特に銅酸化物では単一な種類の電子（単純化していえば，銅の3dx^2-y^2軌道の電子）が超伝導を担っており，ハバード模型と呼ばれる銅酸化物の典型的な理論模型では1種類の電子しかない．キャリア濃度が大きい時に安定なキャリアは確かに電子が衣を着た普通の準粒子であろう．不均一化が生じるのはモット絶縁体に近い低キャリア濃度側（アンダードープと呼ぶ）であるから，アンダードープ側で通常の準粒子で記述されるフェルミ液体とは異なる性格のキャリアが支配していることを不均一化は示唆する．では準粒子とは異なるキャリアとは何だろうか？

この双安定化と関係するかもしれない「隠れたフェルミオン」のアイデアが，動的平均場近似という全く異なる数値手法から浮かび上がっている[7, 13]．ハバード模型に

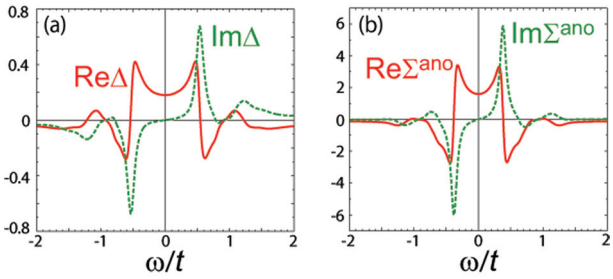


図2　ハバード模型をクラスター動的平均場近似で解いたときに得られるギャップ関数Δ(a)と自己エネルギーの異常部分Σ^{ano}(b)．いずれも虚部（緑点線）は顕著なピーク構造を持つ[13]．

クラスター拡張した動的平均場近似（cluster dynamical mean field theory，cDMFT）と呼ばれる手法を適用すると，電子のグリーン関数や電子の自己エネルギーを正常状態と超伝導状態で詳細に解析することができる[13, 14]．超伝導秩序は運動量kおよび振動数ωに依存するギャップ関数$\Delta(k,\omega)$によって特徴づけられる．超伝導の秩序パラメタ（ギャップ）はギャップ関数の実部の$\omega=0$での値に他ならない．この虚部をcDMFTと本質的に似た方法で計算したところ，ギャップエネルギーに対応する振動数より少し大きな振動数に顕著なピークを持つことがわかった[15]（図2）．秩序パラメタ$\mathrm{Re}\Delta(\omega)$はクラマース・クローニッヒの関係式によって虚部の振動数に関する積分であらわされるので，虚部の各振動数からの寄与を計算して区別することができる．その結果，図の虚部の顕著なピークの秩序パラメタへの寄与が実部の$\omega=0$の値で与えられるギャップ全体の80%にも及ぶことがわかった．すなわち虚部の顕著なピークが超伝導の主因ということになる．かつて強結合のBCS超伝導の時にもこのようなピークがあり[16, 17]，そのピーク構造が，フォノンの状態密度の構造と一対一対応で一致したことが，PbなどのBCS超伝導を引き起こしている主因が電子格子相互作用であるという証拠となった．ハバード模型には電子格子相互作用はないから，このピークの主因が何かということが問題になる．

ところでギャップ関数は電子のグリーン関数の自己エネルギーの異常部分Σ^{ano}（超伝導に由来する非対角部分）に比例している．このことを反映してΣ^{ano}の虚部にも顕著なピークがみられる（図2(b)）．しかし驚いたことに，BCS超伝導の時にはなかったことだが，自己エネルギーの正常部分Σ^{nor}の虚部にも同じ振動数に同様な顕著なピークがあることがわかった．さらに超伝導相での電子の1粒子グリーン関数は

$$G(\mathbf{k},\omega)=[\omega-\varepsilon(\mathbf{k})-\Sigma^{tot}(\mathbf{k},\omega)]^{-1}, \tag{1}$$

$$\Sigma^{tot}(\mathbf{k},\omega)=\Sigma^{nor}(\mathbf{k},\omega)+W(\mathbf{k},\omega), \tag{2}$$

$$W(\mathbf{k},\omega)\equiv\frac{\Sigma^{ano}(\mathbf{k},\omega)^2}{\omega+\varepsilon(\mathbf{k})+\Sigma^{nor}(\mathbf{k},-\omega)^*} \tag{3}$$

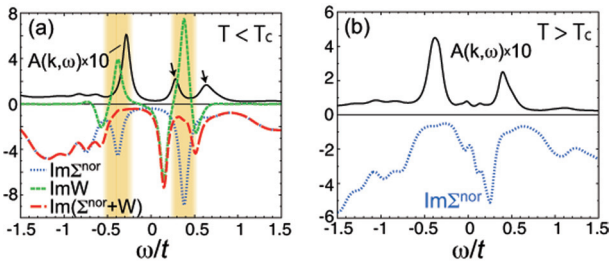


図3 ハバード模型をクラスター動的平均場近似で解いたときに得られる自己エネルギーの異常部分Σ^{ano}と正常部分Σ^{nor}．両者はスペクトル関数$A(\mathbf{k},\omega)=(\mathrm{Im}G)$においては相殺して消えている[13]．

で与えられるが，このグリーン関数には自己エネルギーの正常部分と異常部分にみられる顕著なピークの影響が見られないこともわかった．正常部分の自己エネルギーΣ^{nor}と超伝導に由来する異常部分の寄与であるWの振動数依存性が相殺して，グリーン関数Gでは構造が消えているのである（図3）．

このような相殺があるために，光電子分光であれ，トンネル分光であれ，電子の1粒子グリーン関数の虚部（すなわちスペクトル関数A）を観測する実験手段では，Σ^{ano}の虚部のピーク構造は観測できないことになる．銅酸化物超伝導の発見以来，超伝導機構のかぎを握る最も重要なこのピークが見過ごされてきた所以である．同時にこれから実験で究明すべき課題として，電子の自己エネルギーの正常部分と異常部分の寄与を分離して観測する方法を開発することが，超伝導解明にとって本質的に重要であることがわかる．

また図3(b)は臨界温度以上での結果であるが，ここでは当然のことながら，Σ^{ano}はゼロとなるが，Σ^{nor}は残る．相殺する相手がいないからこの正常部の寄与はスペクトル関数$A(\mathbf{k},\omega)$にギャップを作ることになる．これが実験的に観測される擬ギャップ（電子の状態密度があたかもギャップを持つかのように，帯磁率，核磁気共鳴，光学伝導度，光電子分光が超伝導転移温度以上でふるまう現象）の原因であるということがわかる．

2.3. 機械学習による角度分解光電子分光データの解析

前節の研究はハバード模型という理論模型による考察であったが，ハバード模型が銅酸化物をどこまで忠実にあらわしているのかについては，議論が絶えない．従って実験データから直接電子の自己エネルギーを抽出できれば，相補的にはっきりしたことが言えるようになる．しかし，光電子分光やトンネル分光のような実験で測定できるのは(1)式で与えられる一体グリーン関数の虚部（スペクトル関数）か(2)式で与えられる全自己エネルギーであり，自己エネルギーの正常部分Σ^{nor}と異常部分Σ^{ano}をただちに分離して直接測定することはできない．しかし，正常部と異常部は理論的には全く異なる役割を果たしており，異常部分のみを分離抽出できないと超伝導機構も議論できない．角度分解光電子分光で直接得られるスペクトル関数$A(\mathbf{k},\omega)=\mathrm{Im}G(\mathbf{k},\omega)$のデータのみを使って，$\Sigma^{nor}$と$\Sigma^{ano}$を分離して決める問題は劣決定問題（方程式の数よりも未知数のほうが多い問題）であり，この逆問題を決定論的に解くことはできない．しかしグリーン関数や自己エネルギーには，クラマース・クローニヒ関係式や振動数依存性に関する対称性，値がある振動数領域が限定されるなどの，物理的に要請される条件があるので，これを利用することにより，劣決定問題を機械学習の方法を用いて解くことができる．このようにして，銅酸化物の角度分解光電子分光データ[18,19]に機械学習を適用した結果，やはり超伝導相で正常部と異常部の自己エネルギーがどちらも顕著なピークを持ち，全自己エネルギーではこの二つが相殺している解がもっとも妥当な推定になっていることがわかった[20]．

2.4. 2成分フェルミオンによる記述

このような完全な相殺は，ピーク構造の原因がスピンゆらぎのような電子とカップルするボソンであると考えたのでは説明できない．さらに驚くべきことに，電子（準粒子）cが，ある別の隠れたフェルミオンdと混成し，以下のような2成分フェルミオンの有効ハミルトニアン

$$\begin{aligned} H_{eff} = &\sum_{\mathbf{k}\sigma}[\varepsilon(\mathbf{k})c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}c_{\mathbf{k}\sigma}+\varepsilon_d(\mathbf{k})d^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}d_{\mathbf{k}\sigma} \\ &+V(\mathbf{k})(c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma}d_{\mathbf{k}\sigma}+\mathrm{H.c.})] \\ &-\sum_{\mathbf{k}}[D_c(\mathbf{k})c_{\mathbf{k}\uparrow}c_{-\mathbf{k}\downarrow}+D_d(\mathbf{k})d_{\mathbf{k}\uparrow}d_{-\mathbf{k}\downarrow}+\mathrm{H.c.}], \end{aligned} \tag{4}$$

に従うならば，この相殺を完全に説明できることがわかった[7,13]．超伝導転移温度以上で観測される擬ギャップも，上記の$D_c(\mathbf{k})=D_d(\mathbf{k})=0$とおいて得られる2成分ハミルトニアンに生じる混成ギャップとして説明できる．

混成によるギャップ形成がギャップの起源であるというのは量子多体系のギャップ形成機構としては普遍的なものである．例えば，反強磁性秩序や電荷秩序によって対称性が破れるとハートリーフォック近似で相互作用項は$\langle m\rangle c^{\dagger}_{k,\sigma}c_{k+Q,\sigma}$（ただし$Q$は秩序の周期を表す波数$\langle m\rangle$は秩序パラメタ）の形の平均場項を獲得するが，この平均場項は$c_{k,\sigma}$と$c_{k+Q,\sigma}$の混成項に他ならない．この場合は「隠れたフェルミオン」dは隠れたものではなく波数の異なる準粒子$c_{k+Q,\sigma}$に他ならない．このようなギャップ形成のメカニズムは物理学に普遍的なものであり，超伝導によるギャップ形成も同じ範疇のものとして理解でき，このときはシングレット超伝導では$d_{k,\sigma}=c^{\dagger}_{-k,-\sigma}$である．

超伝導の自発的対称性の破れとギャップ形成の概念にヒントを得て，南部-Jona Lasinioは素粒子の質量（励起ギャップ）獲得の原因として，カイラル対称性の破れに

よって，混成項が創発的に生じ，質量が生まれる機構を提唱した[4]．その後，対称性の破れで自発的に生じる混成項が物質の質量の起源となるという考え方は一般的普遍的なものと認められることとなった．量子色力学（quantum chromodynamics，QCD）でも強い相互作用をするクォークとアンチ・クォークのペアが凝縮してカイラル対称性が破れることで，強い相互作用から混成項が生まれ，質量が生じると考えられている．クォークの質量の起源はヒッグス機構にあるが，核子の質量の大半（したがって我々の身の回りの世界を構成する質量の大半）は，この混成から生まれる[21]．さらに弱い相互作用の場合も含めて$q^{\dagger}q(\psi+\psi^{\dagger})$のようにフェルミオン$q$とボソン$\psi$が相互作用しているときに，ボソン$\psi$が凝縮してフェルミオンに創発的な混成項が生まれるという機構も一般的であり，QCDではボソンであるグルーオンの凝縮によってクォークの質量形成に貢献しうるし，弱い相互作用ではWボソンやZボソンの凝縮がハドロンの質量形成をもたらす．

今まで述べた機構はいずれも，物性，素粒子物理を問わず，質量やギャップの生成に自発的対称性の破れを必要とする．しかしながら，銅酸化物にはアンダードープ領域で擬ギャップ状態と呼ばれる現象が見られ，電荷とスピンの両方の自由度にギャップが生じる．擬ギャップ相では，一部でストライプやそのほかの対称性の破れに関する理論や実験があるものの，必ずしも自発的な対称性の破れがすべての銅酸化物の擬ギャップに見られるわけでもない．したがって，擬ギャップというのは有限温度でみられる現象であって，ギャップを形成する温度，ドーピング領域が他と相転移で隔てられているとは限らず，クロスオーバー現象である．このようなクロスオーバーであれば，対称性は破れていなくても，反強磁性や電荷秩序の短距離相関が非常に発達してくれば，ぼんやりとそのような兆候は見えても良いのではないか？という推測もあってよい．このような短距離相関の場合に擬ギャップを生み出す機構は，発達した短距離相関が生み出す，擬似的な南部・ゴールドストーンモードによるボソン（近似的なスピン波など）ということになる．しかしながらこのようなボソンでは，超伝導相で見られる，正常部分と異常部分の自己エネルギーがグリーン関数で相殺するという計算結果は説明できない[22]．創発的にかつ自発的対称性の破れなしに，(4) 式のような2種類のフェルミオンによる混成項が生じなければならない．

2.5. 電子の分数化

もともと1種類の電子しかなかったのに，(4) 式のように，自発的な対称性の破れが起きていないのに，2成分のフェルミオンで表す必要があるということは，電子が分数化したことを意味する．分数化は陽子や中性子のような当時素粒子と考えられていたものが，実際はクォークによる合成粒子であるという考え方が提唱されたときに遡る．物性物理においても，ポリアセチレンではもとの電子が分数化して，ソリトンの電荷がもとの電子の1/2や1/3になったり，スピンをもたない電荷ソリトンや，スピンのみを持ち電荷をもたないスピンソリトンが存在することが示された．その後，分数量子ホール効果，ハルデン模型，1次元物質における朝永ラッティンジャー液体におけるスピン電荷分離，トポロジカル物質などで，この分数化は幅広く認知されることとなっている．しかし，高温超伝導体の場合に電子の分数化がおきているのではないかということを最初に提起したのはAnderson[23]であるが，実際に分数化が起きていることを確証した実験や理論は存在しなかった．自己エネルギー解析から得られた2成分表現は，新たな角度からこの分数化について光を当てることになっている．

ギャップができる原因として，そもそもの結晶構造の周期性から一体的にギャップができるバンド絶縁体とそれに断熱的につながる場合は別にして，相互作用効果がないときにギャップがない場合に，相互作用によってギャップが生じるメカニズムとして，自発的対称性の破れの例をすでに挙げたが，分数化による混成ギャップは対称性が破れなくても，ギャップが生じることを示している．また，分数化した片割れ（隠れたフェルミオンあるいはダークフェルミオン）が，今まで通常の実験で検知できていなかったにもかかわらず，超伝導を引き起こすキープレーヤーであることが示された．高エネルギー物理学においても，ダークマターやダークエネルギーなどの未解明現象を意識して，標準模型を超える物理の追求が盛んになっているが，やはり対称性を破らずにギャップや質量が生じる機構を考えようという試みが始まっている[24]．

分数化というのはもとの粒子ではない粒子が低エネルギー励起を司るから，粒子が存在していること自体は変わらない．しかし，前節の機械学習で明らかになった，銅酸化物の自己エネルギーには顕著なピーク構造が見られるだけでなく，このピークの裾野は正常自己エネルギーの虚部に関しては，エネルギー（ω）ゼロに向かってωに比例する構造を持つように見える．ωに比例する自己エネルギーの虚部というのは，すでに実験的に銅酸化物で見出される，限界フェルミ液体（marginal Fermi liquid）と符合する様相であり，常伝導状態で電気抵抗が温度に比例するという，銅酸化物で知られている顕著な特徴と整合している．この特徴は最近，キャリアの緩和時間τが$\tau^{-1}=\Gamma k_{\mathrm{B}}T/\hbar$という式で表されるというプランク減衰，プランク減衰に従う量子流体をプランク流体と呼ぶ考え方[25]を支持している．ここにΓは1程度の無次元定数である．プランク流体では構成する粒子の運動の緩和時間の逆数が，普遍定数であるボルツマン定数とプ

ランク定数の比のみで表される比例定数を使って，温度Tや振動数ωに比例することを主張する．これは極めて単純な普遍関係式であり，次元解析だけから予測される，物質ごとの個性を含まない普遍性を持つ．また，緩和時間の逆数がその粒子の振動数（あるいはエネルギー）に比例するということは，量子振動が1回起きるか起きないうちに減衰することを意味し，量子力学的な粒子としての存在が十分に定義できなくなる瀬戸際になることを意味する．すなわち，隠れた粒子も実際は粒子として記述できるかどうか怪しくなる状況である．量子力学は今まで，基本粒子が存在して，この基本粒子がコヒーレンスをもって運動することをその基礎としてきたが，今の場合には粒子間の強い相互作用のために，あらゆる粒子描像が破綻しかけた流体という新しい流体描像を必要としていることを示しているように見える．

2.6. ダークフェルミオン（隠れたフェルミオン）と励起子

次に解明すべき問題は，では隠れたフェルミオンの実体は何かということと，それをどうやって実験的に立証するかということになる．現時点では隠れたフェルミオンを特定する段階にはなっていないが，著者の推論をここで述べる[26]．

本来1種類しかない電子から，準粒子cと隠れたフェルミオンdが創発的に生まれるということは，前節で述べた，電子の双安定性を想起させる．ドープされたモット絶縁体にはもともと電子の遍歴と局在の二面性があり，ドーピング濃度の小さな過小ドープ領域では，準粒子の繰り込み因子が小さく，元の電子の大半は準粒子ではないインコヒーレント部分に属していることが知られている．このインコヒーレント部分というのが，双安定な励起の片割れdを表すだろうと考えるのは自然である．電子をドープされた絶縁体に加えると，加えられた電子は準粒子として空間に広がって，低エネルギー励起を形作るというのが，通常のフェルミ液体の考え方であるが，これとは別の低エネルギー励起として，既に存在している空孔と束縛状態を作る励起もありうる．束縛状態を作ることによって，運動エネルギーは損をするが，強い斥力相互作用Uの損を減らすことができる．このような束縛状態は，半導体でよく知られる励起子に似ている．今ドープされたモット絶縁体では既に存在している空孔の近くに束縛された電子は，この励起子を構成する一部分（電子）であるからフェルミオンであり，束縛されることによって，電子のインコヒーレント部分の一部を形成することになる．この束縛された電子（フェルミオン）は隠れたフェルミオンの候補となる．実際，この束縛されたフェルミオンdはハバード模型のトランスファー項を通じて，ある寿命で準粒子cに遷移し，またその逆の過程も起きる．これは$c^{\dagger}d + d^{\dagger}c$というプロセス，すなわち$c$と$d$の混成が起きることに他ならない．対称性の破れを必要とする今までの混成項の生成とは異なる，新しい創発的ギャップ生成機構といえる．

またこの束縛状態は，平均として一重占有となっている大半のサイトと比較して，プラスとマイナスの電荷が分極した双極子となる．この双極子同士は双極子相互作用で強く引力相互作用する．dはホールに束縛された電子（や二重占有サイトの近くに束縛された空孔）であるから，ほぼ局在している（分散が小さい）はずであり，引力の効果も大きい．したがって引力による実空間でのペアを作るが，これは混成を通じて，コヒーレントな準粒子cのクーパー対となる．cの自己エネルギーの異常部分の虚部に見られる顕著なピークはこのプロセスで自然に説明される．

3．展　　望

本報告では強相関電子系の超伝導体の持つ性格，特徴，さらにその中から浮かび上がってくる超伝導機構への帰結と概念の基本的な考え方がわかるように，全体の流れの概略を述べた．

強相関電子系の超伝導のメカニズムの解明は，凝縮系物理学の困難な諸問題の中でも特に際立っている．さまざまな角度からの，銅酸化物や鉄系超伝導体の多様な追究からわかってきたキーワードに，モット性やフント性が生む双安定性，電荷不均一と超伝導の競合，銅酸化物における擬ギャップと超伝導の関係，隠れたフェルミオンの存在と電子の分数化などがある．その中でも今までの長い超伝導の研究の歴史の中で，ずっと見過ごされてきた，電子の自己エネルギーの正常部分と異常部分の関係についての知見は，両者を区別して観測することの重要性を示している．

最終的な超伝導機構の決定的証拠はこれらの自己エネルギー（およびギャップ関数）や隠れたフェルミオンに期待される性質と，電荷やスピンの相関の実験結果との一対一対応によって初めて示される．想定される電荷の相関の重要性から，今まで十分なエネルギー，運動量の精度のなかった，励起子も含めた電荷相関の解明が待ち望まれる．EELS（電子エネルギー損失分光法））やRIXS（共鳴非弾性X線散乱）を含め新たな実験手段の開発と発展が重要である．

今後，銅酸化物の有効ハミルトニアンを実際に解いて実験との定量的比較検証を行なうことや，種々の鉄系超伝導体の超伝導に関する個性を定量的に理解することも直近の課題として重要である．

謝　　辞

ここに述べたことは酒井志朗，Marcello Civelli，山地洋平，三澤貴宏，大越孝洋，平山元昭，只野央将，野村

悠佑，井戸康太，鈴木貴文各氏との長年の共同研究と有益な議論に負う部分がある．ここに感謝する．

文　　献

1) H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab.,* **12** (1911) 120; H. Kamerlingh Onnes, *KNAW Proceedings*, **13** (1911) 1093.
2) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.,* **108** (1957) 1175.
3) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys*., **64** (1986) 189.
4) Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, *Phys. Rev*., **122** (1961) 345; **124** (1961) 246.
5) P. B. Allen and B. Mitrovic, in *Solid State Physics,* Vol. 37 (Eds. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, New York: Academic Press, 1982) p. 1; D. Rainer, in *Progress in Low-Temperature Physics,* vol. X (Ed. by D. F. Brewer, Amsterdam: North-Holland, 1986) p. 371; L. N. Oliviera, E. K. U. Gross and W. Kohn, *Phys. Rev. Lett*., **60** (1988) 2430.
6) Y. Li, *et al*., *J. Chem. Phys*., **140** (2014) 174712.
7) 酒井志朗，今田正俊，*固体物理*，**52(2)** (2017) 79.
8) T. Misawa and M. Imada, *Nature Commun*., **5** (2014) 5738.
9) T. Ohgoe, M. Hirayama, T. Misawa, K. Ido, Y. Yamaji and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 045124.
10) N. Xu, P. Richard, A. van Roekeghem, P. Zhang, H. Miao, W.-L. Zhang, T. Qian, M. Ferrero, A. S. Sefat, S. Biermann, *et al*., *Phys. Rev. X*, **3** (2013) 011006.
11) K. Haule and G. Kotliar*, New J. Phys*., **11** (2009) 025021; P. Werner, E. Gull, M. Troyer and A.J. Millis, *Phys. Rev. Lett*., **101** (2008) 166405; L. de Medici, J. Mravlje and A. Georges, *Phys. Rev. Lett*., **107** (2011) 256401.
12) N. Furukawa and M. Imad*a*, *J. Phys. Soc. Jpn*., **61** (1992) 3331.
13) S. Sakai, M. Civelli and M. Imada, *Phys. Rev. Lett*., **116** (2016) 057003; *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 115130.
14) S. Sakai, Y. Motome and M. Imada, *Phys. Rev. Lett*., **102** (2009) 056404.
15) T. A. Maier, D. Poilblanc and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett*., **100** (2008) 237001.
16) W. L. McMillan and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.*, **14** (1965) 108; *Superconductivity*, edited by R. D. Parks (Marcel Dekker, New York, 1969) pp. 561; J. M. Rowell, W. L. McMillan and W. L. Feldmann, *Phys. Rev.*, **178** (1969) 897.
17) D. J. Scalapino, Y. Wada and J. C. Swihart, *Phys. Rev. Lett*., **14**, (1965) 102; J. C. Swihart, D. J. Scalapino and Y. Wada, *Phys. Rev. Lett*., **14**, 106; D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer and J. W. Wilkins, *Phys. Rev.*, **148**, 336 (1966) 263.
18) T. Kondo, R. Khasanov, T. Takeuchi, J. Schmalian and A. Kaminski, *Nature*, **457** (2009) 296.
19) T. Kondo, *et al., Nature Physics,* **7** (2011) 21.
20) Y. Yamaji, T. Yoshida, A. Fujimori and M. Imada, *arXiv*, 1903.08060.
21) 例えば解説として鈴木　謙，板橋健太，比連崎悟，早野龍五，*物理学会誌*，**60** (2005) 12.
22) 最近特殊な場合に臨界的なボソンとカップルしたフェルミオン系でも相殺が生じうることが指摘された．A. V. Chubukov, J. Schmalian, *arXiv*, 2002.02994. この場合この系は（4）と等価にボソンに媒介されたフェルミオンの分数化が生じることになる．
23) P. W. Anderson, "*The Theory of Superconductivity in the High-Tc Cuprates*" (Princeton University Press, New Jersey, 1997).
24) S. Catterall, *J. High Energy Phys*., **10** (2015) 015.
25) J. Zaanen, *arXiv,* 1807.10951.
26) M. Imada and T. J. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.,* **88** (2019) 024701.

孤立原子周辺の原子配列を立体視する原子分解能ホログラフィー顕微鏡Compact DELMAの開発

大　門　　寛*



*大門 寛　フェロー

Development of Atomic-resolution Holography Microscope Compact DELMA for Direct Stereoscopic Viewing Atomic Arrangement around Isolated Atoms

Hiroshi DAIMON*

The “atomic resolution holography (especially photoelectron holography)” is a powerful technique that enables the stereoscopic view of the local atomic arrangement around isolated atoms for the first time, and has been pursued in a JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas project. In particular, the knowledge of the local structure around each element having a different valence greatly contributes to elucidating the functions of active dopants and inactive dopants, which helps improvement of the functions. However, holographic measurement requires synchrotron radiation, and analysis on an industrial site has been impossible. In order to make use of this technique in society, it is necessary to develop an instrument that can measure atomic resolution holography in a laboratory. In this study, we develop an atomic-resolution holography microscope, Compact DELMA, which aims to make it possible to view the local atomic arrangement around isolated atoms stereoscopically anywhere. The analysis of isolated atoms in micro-samples and micro-areas smaller than 1μm will become possible for the first time in the world, which will greatly contribute to the elucidation of atomic-level functions in the functional materials and nanodevice industries.

「原子分解能ホログラフィー（特に光電子ホログラフィー）」は，孤立した原子の周りの局所的な原子配列の立体視を可能にする強力な手法であり，JSPS科研費新学術領域研究プロジェクトで進めてきた．特に，異なる価数を持つ各元素の周囲の局所構造の知識は，活性ドーパントと不活性ドーパントの解明に大きく貢献し，機能の改善に役立っている．しかし，ホログラフィー測定には放射光が必要であり，産業現場での解析は不可能であった．この技術を社会に役立てるためには，実験室で原子分解能ホログラフィーを測定できる装置の開発が必要である．本研究においては，原子分解能ホログラフィー顕微鏡Compact DELMAを開発し，どこでも簡単に孤立原子周りの局所原子配列の立体視ができるようにすることを目的としている．1μm以下の微小試料・微小領域中の孤立原子の解析が世界で初めてできるようになるため，機能材料・ナノデバイス産業での原子レベル機能解明に大きく貢献できるようになる．

1．原子分解能ホログラフィー

有用材料の多くは，母材に種々の元素を添加して機能を向上させているため，機能向上のためには添加元素が物質中でどのように周りの元素と結合して働いているかを知ることが必要不可欠である．しかしながら，添加元素は**並進対称性を持たない**ためにX線回折などで構造解析ができず，正確な局所構造も分からず，統一的に理解する学理も存在していなかった．これらの局所構造を選択的に狙い，添加元素周辺の三次元原子配列を正確に決定できる原子分解能ホログラフィー技術が最近日本で次々に開発され，この分野では日本が世界をリードして独走状態になっている[1)]．この機運を捉え，科研費新学術領域研究「3D活性サイト科学」[2)]を立ち上げて組織的に推進した．

「3D活性サイト科学」においては，4種類の原子分解能ホログラフィー技術を用いて，触媒，太陽電池，スピントロニクス材料，タンパク質分子等，極めて幅広い試料について「活性サイト」を解明し，それらがどのように周辺原子と協調して3次元的に機能発現しているのかを理論の助けも借りて解明した．4種類とは，①光電子ホログラフィー，②蛍光X線ホログラフィー，③表面・界面ホログラフィー，④電子回折イメージング，であ

2020年3月2日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー
奈良先端科学技術大学院大学名誉教授，理学博士
専門分野：表面科学，放射光光電子分光

る．①光電子ホログラフィーと②蛍光X線ホログラフィーは，着目原子から放射される光電子や蛍光X線を参照波，それらが周りの原子によって散乱された波を物体波とし，それらの干渉パターンの角度分布（ホログラム）から，その原子周りの3D原子配列を直接導きだすホログラフィーである．③表面・界面ホログラフィーは，基板からの回折X線を参照波，表面・界面からの散乱波を物体波とし，それらの干渉パターン（CTR：Crystal Truncation Rod）をホログラムとして表面・界面の原子配列を再生するホログラフィーである．④電子回折イメージングは，ナノ粒子からの電子回折パターンに位相回復法を適用してナノ粒子の原子配列を再生する手法である．中性子ホログラフィー[3]も，このプロジェクトの中で長足の進歩があった．それらを総合して，日本語の教科書[4]と英語の教科書[5]も出版し，新たな学理「局所機能構造科学」を創出することができた．

光電子ホログラフィーの解析に必要なデータの例を示す．ホログラムは着目する原子からの光電子の放出角度分布であるため，まず着目する原子の光電子スペクトルを測定する．図1はW(110)1×1-O表面からのW4*f*光電子スペクトルである[6]．スピン軌道分裂した$4f_{5/2}$と$4f_{7/2}$のピークが，それぞれ表面第一層のW原子からのピーク（Oxide）と，表面第二層より深いバルクのW原子からのピーク（Bulk）に分かれている．表面第一層のW原子は酸素と結合しているために結合エネルギーが大きい方に化学シフトしている．

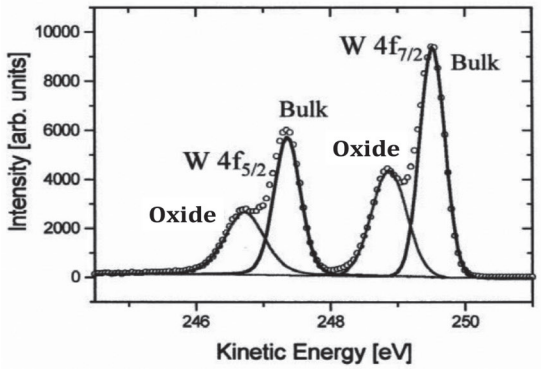


図1　W(110)1×1-O表面からのW4*f*光電子スペクトル[6]

これらのピークそれぞれの放出角度分布を測定したものが図2(a),(b)であり[7]，これらが光電子ホログラフィー解析のホログラムである．図2(a)は，表面第一層のW原子からのホログラムであり，図2(b)は表面第二層より深いバルクのW原子からのホログラムである．それぞれの図の中心が，表面垂直方向（極角$\theta = 0°$）であり，正方形の枠の辺の中点が表面の延長方向（$\theta = 90°$）であり，ステレオ投影法で描いてある．三次元の原子配列を再生するためには，二次元の(k_x, k_y)の範囲を広くとるだけでなく，k_zの範囲も広く測定する必要があるため，

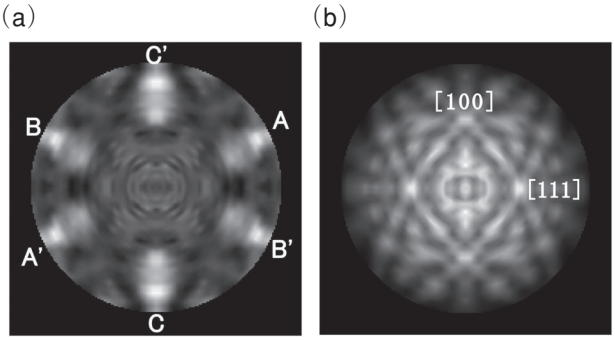


図2　W(110)1×1-O表面からのW4*f*光電子二次元放出角度分布（ホログラム）
（a）表面第一層のW原子からのホログラム，（b）表面第二層より深いバルクのW原子からのホログラム[7]

このように2πステラジアン（sr）に近い広い立体角で測定する必要がある．この測定は，実験室のX線源と立体角の小さい分析器を用いて，全ての角度を一点一点測定して，それをつなぎ合わせて二次元パターンを作っているため，測定時間は4日くらいかかっている．図2(a)，(b)を見ると，同じ試料の同じW元素からのホログラムでも，表面第一層からとバルクからではパターンが大きく異なっていて，局所構造の違いが良く表れていることがわかる．

このように化学シフトしたピークそれぞれのホログラムが測定できるため，半導体産業にとって重要な高濃度ドーピング時の不活性サイトの問題が解決された[8]．シリコンデバイスの微細化・高効率化のためには，高濃度ドーピングが必要であるが，高濃度にAsをドープすると活性度が下がる問題があり，その原因が不明であった．Asの内殻光電子スペクトルを測定したところ，3つの異なる価数のAsが存在することが分かり，それぞれの光電子ホログラムを選別して測定することに成功した．解析の結果，最も結合エネルギーの大きなAs成分は活性であり，置換サイトに入っていることが明らかになった．その他の成分は不活性サイトであり，その一つは空孔（V）周辺にAsが集まるAs_nV型と呼ぶクラスター構造を有していることが分かった．特筆すべきは，不活性Asサイトの構造が解明され，これを活性化させるための具体的な方策（Bとの共ドープ）が第一原理計算を駆使して提案された[9]ことである．

2．Display型の分析器

上記のように，原子分解能ホログラフィー，特に光電子ホログラフィーは化学シフトしたピークごとに孤立原子の周りの局所構造を立体的に解析できる強力なものであり，産業応用にも重要なものである．しかしながら，一般に広く普及するためには効率的な測定装置が必要である．上記のWやSi中のAsの例では，測定を小さな立体角ごとに行ってつなぎ合わせて二次元パターンを作っ

ているので，ホログラム全体の測定には数日かかっている．一度に広い角度の測定が行えるDisplay型の分析器が必要である．

我々は，これまでいくつかのDisplay型の分析器を開発してきた．最初に開発したのが二次元表示型球面鏡分析器DIANA（Display-type Spherical Mirror Analyzer）[10]（図３）である．これは，得られるパターンに歪が無く，±60°に渡る広い立体角の放出角度分布が一度に取れるため，大変効率が良く，これまで多数のホログラムの測定に活躍してきた[11]．しかしながら，エネルギー分解能が1%程度であるため，上記のような化学シフトごとの測定ができないという問題がある．

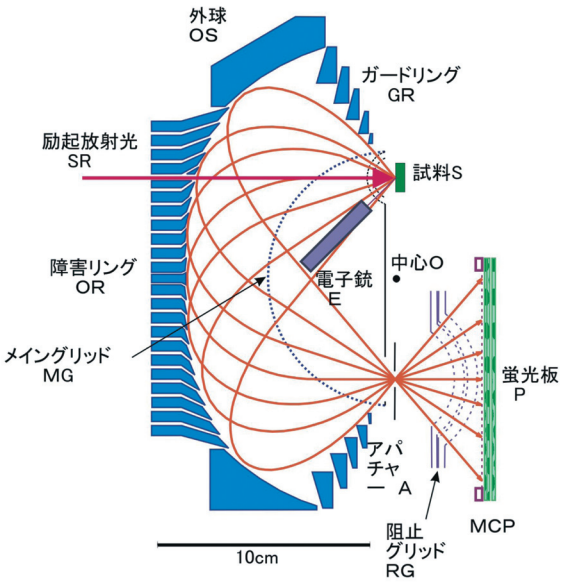


図３　二次元表示型球面鏡分析器DIANA[10]

エネルギー分解能を高めた二次元表示型分析器として開発したのが二次元表示型回転楕円メッシュ分析器DELMA（display-type ellipsoidal mesh analyzer）[12]（図４）である．通常の電子レンズは2°程度の開き角のビームしか収束できないが，ここで用いている対物レンズは±60°に渡る広角まで集束できる広角対物レンズ（WAAEL（Wide Acceptance Angle Electrostatic Lens））[13]である．回転楕円体の形状のメッシュ電極を用いると球面収差をゼロにできる技術を発明したことによって実現した．試料周りの空間を確保するため，製作は±50°の設計で行った．図４のDELMAスクリーンには，±50°に渡るホログラムが一度に表示される．このシステムでは，WAAELの後ろにレンズシステムを付けているため，試料表面の拡大像をDELMAスクリーンに映し出すことができるという顕微鏡機能を持っている．

この装置は，市販の同心半球型分析器（CHA：Concentric Hemispherical Analyzer）を用いているため，容易に高エネルギー分解能の実験が安定してできるというメリットがある反面，装置が大きく高価になり，エネルギー分解能を高めた測定の時には，後続のCHAのスリットを通して一次元の角度分布を取って，それをつないで二次元パターンとするため，他の市販の分析器よりもずっと効率的だが，やはり長い測定時間がかかってしまうというデメリットがある．

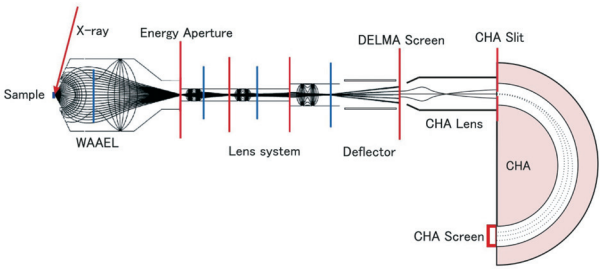


図４　二次元表示型回転楕円メッシュ分析器DELMA[12]

そこで，一度に高エネルギー分解能のパターンを二次元的に表示できる分析器として新たに開発しているのが，次に述べるVD-WAAEL Analyzerと原子分解能ホログラフィー顕微鏡Compact DELMAである．

３．VD-WAAEL Analyzerの開発

図４で用いた広角対物レンズは，入射エネルギーと出射エネルギーが等しいものであった．WAAELの集束点に小さなアパチャーを入れることによってある程度のエネルギー分解能を持つエネルギー分析器として働くが，エネルギー分解能は1%程度で，DIANAとあまり変わらないものであった．WAAELの中で減速させることによってエネルギー分解能を高めることができるため，減速比可変広角対物レンズVD-WAAEL（Variable-Deceleration-ratio Wide-Acceptance-Angle Electrostatic Lens）を発明した[14]（図５）．取り込み角度は，従来のWAAELと同じ±50°である．電子の運動エネルギーを，入射時の1/5から1/20に減速することにより，エネルギー分解能を0.3%程度まで向上することができ，取り込み角度分布やエネルギー分解能のテスト，および試料の拡大像のテストに成功した[15]．

令和元年度は，このVD-WAAEL Analyzer装置を奈良先端大から豊田理研に移転してきて，電子銃の改良，

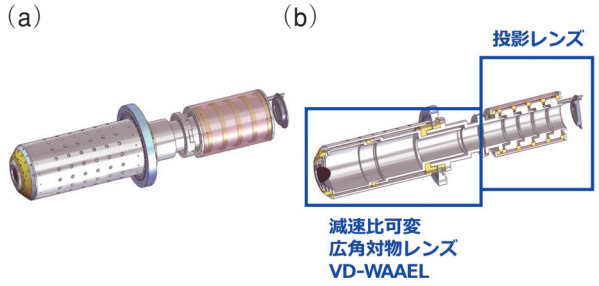


図５　VD-WAAEL Analyzer

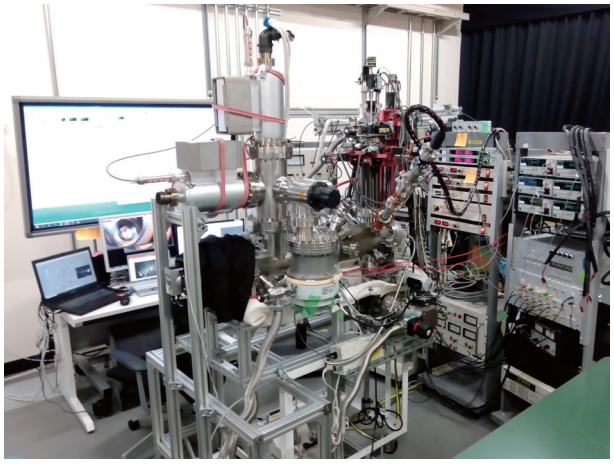


図6　VD-WAAEL Analyzer装置

ポンプの増設，マニピュレータの改良，ベーキングシステムの構築，などの改良を行った（図6）．このVD-WAAEL Analyzerおよび次のCompact DELMAは，実験室で原子分解能ホログラフィーを測定できる装置として開発しているため，試料の励起源としては放射光ではなく電子線を用いている．ホログラムの測定は，内殻光電子の代わりに内殻エネルギーロス電子を用いる．これらの装置では，試料上の電子放出領域のサイズが小さいほどエネルギー分解能と角度分解能が高くなるため，入射電子ビームのサイズを小さくしてエネルギー分解能の向上を確認する作業を行っている．電子銃を長くして新たに集束レンズを設けることにより，電子ビームサイズをこれまでの1 mmϕ程度から0.2 mmϕ程度まで小さくすることに成功した．現在は，図7(a) の角度分布と(b) の試料メッシュの拡大像が取れるところまで進展した．さらにビームサイズを小さくして1μm以下の微小試料・微小領域中の孤立原子の解析が世界で初めてできるようにするために，APCO社の走査電子顕微鏡MINI-EOCを取り付けて立ち上げている．

(a)　　(b)

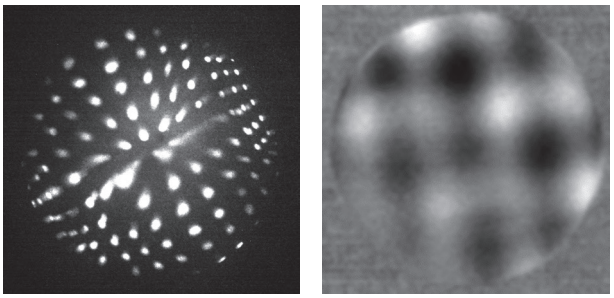


図7　測定された (a) 角度分布と (b) 試料メッシュの拡大像．

しかしながら，このVD-WAAEL Analyzerのような集束・非集束型の分析器は，光軸上では，すべてのエネルギーの電子がアパチャーを通り抜けるためにエネルギー分析できないという問題があり，放出角度が0°から20°あたりまでは高エネルギー分解能の測定ができない．しかしながら20°から50°の間は1%以下の分解能で一度に測定出来るため，二次元表示型分析器としては優秀である．

この成果をさらに発展させるものとして新たに開発しているのが，次に述べる原子分解能ホログラフィー顕微鏡Compact DELMAである．

4．原子分解能ホログラフィー顕微鏡 Compact DELMAの開発

Compact DELMAの構成を図8に示す．これは，図5のVD-WAAEL AnalyzerのVD-WAAELと投影レンズの間にエネルギー分析器を挿入したものであり，高エネルギー分解能のホログラムを全ての角度に渡って一度に表示できる究極の原子分解能ホログラフィー顕微鏡と言える．

図8(a) のμメタル製の超高真空槽と図8(b) の赤枠のエネルギー分析器の部品が令和2年3月に納入されるので，2020年度（令和2年度）はエネルギー分析器を含めた試作機の組み立て，評価，調整を行う．部品を組み立てるための簡易クリーンブースや，部品や真空槽内の磁場の測定・消去のためのガウスメーターと消磁器の準備などが整っており，部品が納入されたら速やかに部品の調整・配線・組み立てが行える．この装置は，独立した分析器であり，分析真空槽にICF203フランジがあれば種々の装置に取り付けることができるボルトオン型の装置として設計されている．現在VD-WAAEL Analyzerをテストしている装置（図6）の他，豊田理研に搬入して立ち上げた超高真空走査電子顕微鏡（図9）やスウェーデンの放射光施設MAX-IVにも搭載できるようになっている．

(a)　　(b)

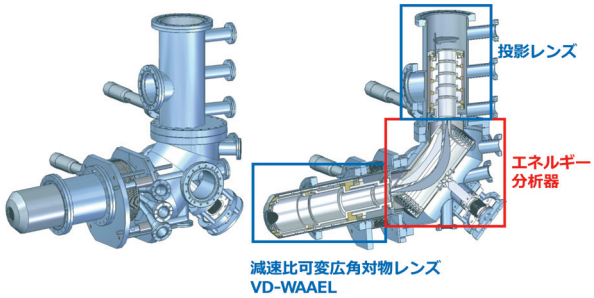


図8　Compact DELMA

この装置のエネルギー分解能と検出効率の一様性と拡大像の分解能を左右するのは，広角対物レンズの入り口にある回転楕円体メッシュ電極の形状誤差とメッシュ穴の大きさである．ミクロン精度での形状精度とミクロンレベルのサイズの穴を持つメッシュレンズの製作の検討を進めている．

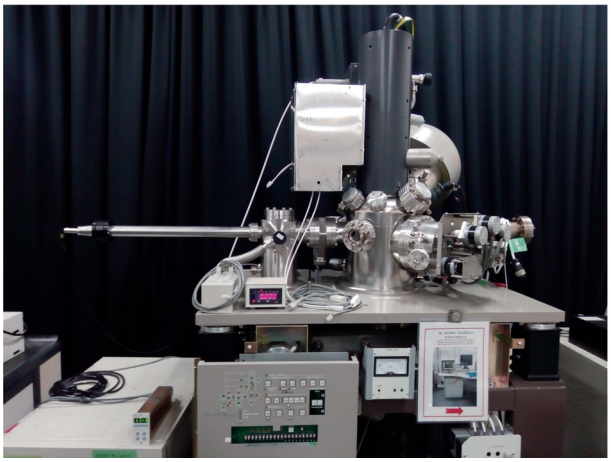


図９ 超高真空走査電子顕微鏡

謝　辞

この装置の立ち上げと改良に当たっては，奈良先端大の時から一緒に開発に携わってきた松田博之氏（現在，分子科学研究所）と桃野浩樹氏（現在，米子高専）に時々来訪していただき，大変お世話になっています．また，APCO社の小粥啓子社長と益田有氏には超高真空走査電子顕微鏡と小型走査電子顕微鏡の立ち上げに多大な協力をいただいています．また，豊田理研では，所長をはじめとして多くの方の手厚いサポートで理想的な研究環境を与えていただいて，日々楽しく研究を進めさせていただいております．特にテクニカルスタッフの松島悟氏には設計から実験設備の整備まで，また宮下政則氏には電気回路の作製など大変お世話になっております．この場を借りて心より感謝申し上げます．

文　　献

1) H. Daimon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 010504.
2) URL: http://en.3d-activesite.jp/, https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-AREA-2604/.
3) K. Hayashi, K. Ohoyama, N. Happo, T. Matsushita, S. Hosokawa, M. Harada, Y. Inamura, H. Nitani, T. Shishido and K. Yubuta, *Science Advances*, **3** (2017) e1700294.
4)「機能構造科学入門──3D活性サイトと物質デザイン」大門　寛，佐々木裕次 編，丸善，東京，2016年7月.
5) [*3D Local Structure and Functionality Design of Material*], Eds. H. Daimon and Y. Sasaki, World Scientific Pub Co Inc, Singapore, 2019.
6) R. X. Ynzunza, H. Daimon, F. J. Palomares, *et al. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,* **106** (2000) 7-28.
7) H. Daimon, R. Ynzunza, F. J. Palomares, H. Takagi and C. S. Fadley, *Surface Science,* **408** (1998) 260-267.
8) K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, *et al*., *Nano Lett.*, **17** (2017) 7533-7538.
9) K. Tsutsui and Y. Morikawa, Jpn. *J. Appl. Phys.,* **59** (2020) 010503. https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab603e.
10) H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.*, **59** (1988) 545.
11) F. Matsui, T. Matsushita and H. Daimon, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 061004. https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.061004.
12) H. Matsuda, K. Goto, L. Toth, M. Morita, S. Kitagawa, F. Matsui, M. Hashimoto, C. Sakai, T. Matsushita and H. Daimon, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **195** (2014) 382.
13) H. Matsuda, H. Daimon, M. Kato and M. Kudo, *Phys. Rev. E,* **71** (2005) 066503.
14) H. Matsuda, L. Tóth and H. *Daimon, Review of Scientific Instruments,* **89** (2018) 123105 (Published Online: 06 December 2018). https://doi.org/10.1063/1.5043317.
15) H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth and H. Daimon, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology,* **18** (2020) 1-5.

イオン液体の特異な相挙動と動的ゆらぎ（1）
― trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amideの表面融解と結晶化―

西　川　惠　子*



*西川惠子　フェロー

Unique Phase Behavior and Dynamic Fluctuation of Ionic Liquids (1)
— Surface Melting and Crystallization of Trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide —

Keiko NISHIKAWA*

Phase behavior of a representative ammonium-based ionic liquid, trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide ($[N_{1113}][FSA]$), was investigated using a laboratory-made differential scanning calorimeter (DSC). The apparatus is characterized by super high sensitivity with the stabilities of ±2 nW in thermal flux and ±1 mK in temperature and by very slow scanning rate, 0.02 mK/s in the slowest scanning speed.

Besides ordinary two signals due to crystallization and melting, a very weak exothermic peak, 1/1000 times of the main peak, was observed in a cooling process. The peak is assigned to be the crystallization of the surface-melting phase. The normal crystallization and novel one occur in the structural relaxation processes. The values of the thickness of the surface melting layer were roughly estimated to be 700～2000 Å. To study details in the melting process, DSC experiments were performed in the very slow scanning rate (0.03 mK/s). Two novel endothermic peaks were found in the usual melting curve for the sample with the surface crystallization, while no peak for the sample without the surface crystallization. It is considered that the structure of the surface crystallization phase is different from that of the bulk crystalline phase.

手作りの超高感度示差走査熱量計（DSC）を用いて，代表的アンモニウム系イオン液体であるtrimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide（$[N_{1113}][FSA]$）の相挙動を調べた．本装置の温度感度は，±1 mK，熱量感度は±2 nW，測定温度範囲は–90～90℃，可能掃引速度は0.02～3 mK/sである．ちなみに，通常の市販装置より1000倍程度高感度である．

一般的に観測される融解の吸熱ピークと構造緩和の結晶化の発熱ピークの他に，様々な実験条件においても再現性のある1/1000程度の微弱な発熱ピークを観測した．結晶化の際，bulk領域の結晶化の後にも，その表面にsurface meltingしている層が存在し，それが温度の降下とともに構造緩和により結晶化するのが微弱発熱ピークと帰属した．大まかな見積もりによると，surface melting層の厚さは700～2000 Å程度である．超遅速の掃引で融解現象を観測すると，surface crystallizationを経た場合と経ない場合で異なる融解パターンを示した．これらを総合して，surface crystallization相には，bulk領域とは異なる構造の結晶が成長していると結論した．

1．は　じ　め　に

「ゆらぎ」は平均からのズレを表す概念である．空間的な分子分布のズレ（静的ゆらぎ）や時間的変動（動的ゆらぎ）は，対象とする系の構造・物性を決め，その後の時間発展の駆動力となる．

当研究所で行う研究の最終目的は，動的ゆらぎ現象を直接観測し，「ゆらぎのダイナミクス」，その際の「熱エネルギーの出入り」，「現象の起こっている空間・時間スケール」などを解明することである．物質科学分野において，動的ゆらぎが顕在化するのは相転移時である．通常，相変化は高速で起こっているため，その現象の直接観察は不可能とされてきた．しかし，イオン液体と呼ばれる物質群の多くが，非常に遅い相変化をすることを見出した[1–4]．具体的には，イオン液体を試料として，相転移時での構成イオンあるいは相転移が起こっている局所場のダイナミクスを超高感度示差走査熱量測定（DSC）とNMRの緩和時間測定で観測し，それらのダイナミ

2020年2月27日　受理
*豊田理化学研究所フェロー
千葉大学名誉教授，理学博士
専門分野：複雑凝集系の構造化学・物性化学

クスが相転移とどのように関わっているかを解明する．

試料として取り上げるイオン液体は，イオンだけからなる物質（塩（えん））であるにもかかわらず，100℃以下に融点を持つ物質群の総称である．本稿でイオン液体と記述した場合，液体そのものではなくイオン液体となる物質群を指しているとご了解願いたい．1992年にWilkes等により空気や水に対して安定でしかも室温で液体の塩が合成され[5]，ionic liquid（日本語訳：イオン液体）と名付けられた．以来，イオン液体は大きな注目を集め，様々な分野での利用に熱い期待が寄せられている．通常の液体の概念を破るような多様でユニークな性質や現象の発現，ユニークな物性を生かした反応場・分離場・電気化学場などの新規媒体としての利用，構成イオンをデザインすることによる物性制御や新たな機能性液体の創出，置換基のデザインやアニオン／カチオンの組み合わせの多様性で何千・何万ものイオン液体を合成できること等々，まさに「液体科学の革命」と目されている[6–11]．特に，熱物性では，分子性物質にない特異性を有している．例えば，相転移においては，秒・分・時間オーダーで相転移するものもある[1–3]．相転移におけるゆらぎや乱れの動的挙動を，あたかもスローモーションモードで直接観測できる系であり，相変化のダイナミクスを直接観測する試料としてうってつけである[1–4]．

我々は，イオン液体（IL）の相挙動研究を長年に渡り続けてきた．今まで，カチオンに注目して，イミダゾリウム系[1–4, 12–16]，ピペリジニウム系[17, 18]，ピロリジニウム系[18, 19]のイオン液体の相挙動を系統的に扱ってきた．今回は，アンモニウム系イオン液体のtrimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide $[N(CH_3)_3C_3H_7]^+[N(SO_2F)_2]^-$（$[N_{1113}][FSA]$と省略）を試料として，自作の超高感度DSC測定とNMRの緩和時間測定で，融解及び結晶化を克明に追跡した．本稿では，測定がほぼ完了した前者の結果を報告する．十分な感度と変化に追随した掃引速度で現象を追跡できれば，熱測定といえども集合体のダイナミクスを熱エネルギーの観点から検知することが可能である．

2．実　　験

2.1．試　　料

$[N_{1113}]$BrとK[FSA]を当量混ぜ，塩交換を行うことで$[N_{1113}][FSA]$を合成した．精製のために蒸留水を用いて6回洗浄を行い，$AgNO_3$を用いて残留ハロゲンの確認をした．イオン液体は不純物や水分の混入によって測定結果が大きく異なることが知られている．しかし多くのイオン液体は常温で液体であるため再結晶法などによる精製は困難である．そこで一般的には，イオン液体の特徴の一つである難揮発性を利用して，真空乾燥を行うことによって精製を行っている．本研究においても，真空ラインを使用して10^{-2} Pa下で24時間以上真空乾燥を行うことで水分を除去した．真空乾燥した試料は元素分析にて，十分な純度の目的物質が得られていることを確認した．

$[N_{1113}][FSA]$の構造を図1に示す．図は量子力学計算から求めたイオンペアの安定構造の一例である．カチオン部分はプロピル基が柔軟な動きの自由度を持ち，アニオンは**N**原子を中心として（$–SO_2F$）基が容易に回転する．

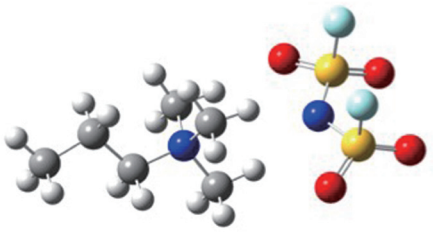


図1　イオンペアの安定構造の一例．
カチオンのブチル基はall trans体，アニオンはcisoid体を図示．灰：炭素，白：水素，青：窒素，赤：酸素，黄：イオウ，水色：フッ素．

一般にイオン液体では，構成イオンに複数の立体配座が存在し[20, 21]，この配座間を比較的自由に行き来できるフレキシビリティが，「イオン液体をイオン液体たらしめている」重要な要素である．言い換えれば，この柔軟さが結晶への相変化をしにくくしている一つの要因と言える．すなわち，液体状態では多様な配座のイオンが混在し，エントロピー項を下げる役割をしている．一方，結晶への相変化が起こる場合，一種類の配座となってイオンが配列するが，この配座の変換に時間がかかり，相変化時間を異常に長くする一要因となっている．

2.2．装　　置

測定に用いた超高感度示差走査熱量測定装置は東崎等によって構築された装置[22]をオリジナルとしている．今回は測定システムの最新化を行った．温度感度は±1 mK，熱量感度は±2 nW，測定温度範囲は–90～90℃，可能掃引速度は0.02～3 mK/sである．ちなみに，熱量感度は市販装置の約1000倍である．また実験可能な最遅速の0.02 mK/sは，1 Kの温度変化に13.9時間かかる速度である．すなわち，場合によっては，準静的に相変化を追える可能性もある．

3．結 果 と 考 察

3.1．示差熱パターン

図2に代表的なDSCパターンを示す（掃引速度：1 mK/s）．大まかな振る舞いは以下のとおりである．高温の液体状態から降温していくと，構造緩和による結晶化（ピーク**a**）が起こる（非可逆過程の構造緩和のため，実

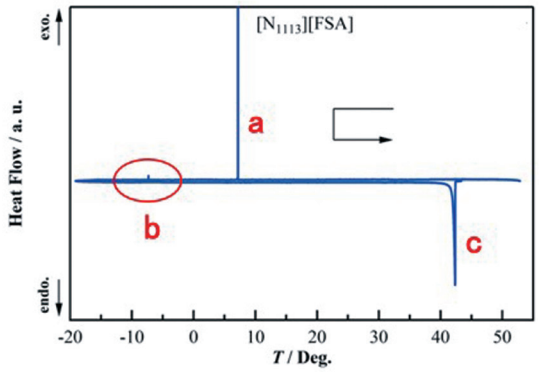


図2 DSCパターン

験のたびに出現温度は異なるが，10～–10℃の範囲で結晶化）．その後，ピーク**a**の10^{-3}倍程度の微弱なピーク**b**が常に観測される．ピーク**b**の存在を図示するため，ピーク**a**は，振り切れて図示している．低温から昇温していくと35℃付近から前駆融解現象が起こり，42.5℃で融解が完了する（ピーク**c**）．結晶化のピーク**a**およびピーク**b**はδ関数的に鋭いが，融解ピーク**c**は幅広いのが特徴である．

ピーク**b**については，その出現の再現性を調べるために詳細な実験を行った．

①空の試料セルの測定
②複数のサンプリング試料の測定
③ピーク**a**およびピーク**b**の出現後昇温し，融解（ピーク**c**）が起こる前に切り返しして降温．

①においては，ノイズレベルのベースラインの変動のみが観測された．②のすべての試料について，ピーク**b**はピーク**a**出現後5～15 K低温に常に観測された．③については，切り返した後，ピーク**a**およびピーク**b**は観測されなかった．以上の結果は，ピーク**a**は元よりピーク**b**も試料由来の発熱現象であり，また，融解が起こらなければ出現しない現象であることが確かめられた．

図3は，ノイズと試料からのシグナルとの比較および出現パターンの再現性を示す生データである．実験条件は以下の通りである．

25℃ →(1 mK/s) 62℃ →(2 h) 62℃ →(–1 mK/s) –20℃ →(2 h) –20℃

–20℃ →(1 mK/s) 52℃ →(2 h) 52℃ →(–1 mK/s) –20℃ →(2 h) –20℃

–20℃ →(1 mK/s) 43℃ →(2 h) 43℃ →(–1 mK/s) –10℃

図3の上のグラフは，測定経過時間に対する試料温度（℃単位）を示している．下のグラフは，時間に対するペルチェ素子の電圧（volt単位）変化である（ペルチェ素子で熱流量を測定．電圧が熱流量に比例.）．3サイクルの実験を行っている．上向きが発熱，下向きが吸熱である．ノイズは，$\pm 1 \times 10^{-9}$ V以下であり，微弱なピーク**b**は，有意に試料からのシグナルと言える．また，出現の再現性も見て取れる．図2は，図3の2サイクルから3サイクルにわたるパターンを温度―熱流量に書き換えたものである．

融解および構造緩和ピークの面積から融解エンタルピー（H_m）および結晶化エンタルピー（H_C）を求めることができる．電圧から熱量への変換は，α-Al_2O_3を用いて校正を行っている．結果は以下のとおりである．

T_m：42.2℃（ピーク値）
（6～7 Kにわたる前駆融解現象有り）
H_m：17.5 ± 0.6 kJ/mol
H_C：18.3 ± 0.3 kJ/mol
S_m：55 J/(K mol)

前駆融解現象が数Kにわたる広い温度領域で起こり，一方構造緩和による結晶化がδ関数的に起こる．どちらも精度良く求めることが難しいことを考えれば，H_mとH_Cは，よく一致していると言えるであろう．また，融解のエントロピー変化S_mは，目安としてH_m/T_mより求めたおよその値である．

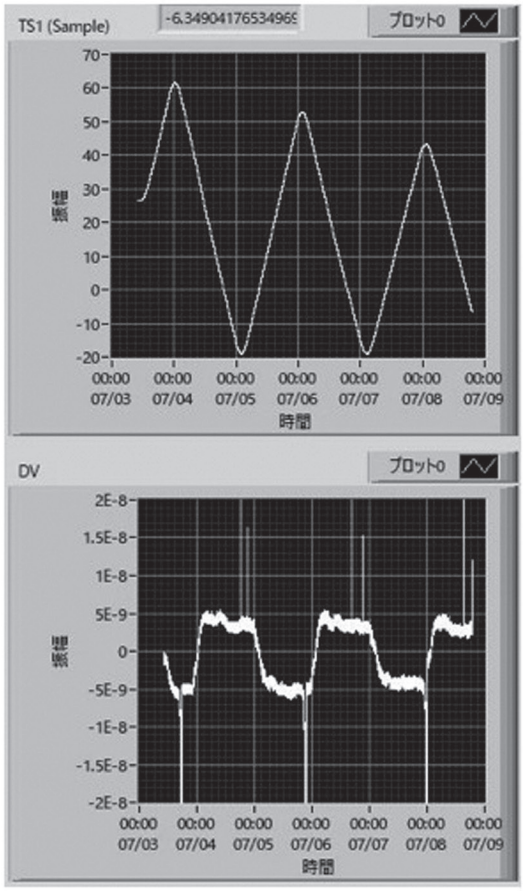


図3 経過時間に対する温度（上），volt単位で表した熱流量（下）

イオン液体の相挙動には，熱履歴が存在することがしばしば観測されている．このため，本試料でも，以下のように条件を様々に変えて実験を行った．

・異なるサンプリング
・液体状態での保持温度（例えば，図3で示すように，融点より20，10，0.5 K高温）
・液体状態での保持時間
・掃引速度（2 mK/s，1 mK/s，0.5 mK/s，0.2 mK/s，0.1 mK/sなど）

いずれの実験においても，図2で示すようなDSCパターンが得られ，試料を液体状態で十分保持することにより，懸念される熱履歴は起こらないことが判明した．

3.2. 構成イオンの立体配座

前述したように，多くのイオン液体において，その相変化は構成イオンの立体配座変化と連動していることが明らかにされている[1–4, 12–18]．本試料においても，立体配座の変化の有無を調べるために，走査熱量分析と波長分散型のラマン分光の同時測定が可能な自作装置[23]を用いて測定を行った．一般に，[FSA]はcisoidとtransoidの二つの安定構造を持つことが知られている[24]．実験の結果，本試料のアニオン[FSA]は，結晶状態ではtransoidの配座が支配的であり，液体状態ではcisoidとtransoidが共存していることがわかった．カチオン[N_{1113}]については，ラマン分光測定からは有意の情報は得られなかった．

X線単結晶構造解析に適した単結晶を得るために，長期にわたり試行錯誤を続けてきた．最近，キャピラリーに封じた融液から温度調節により単結晶が得られたので，回折実験を行った[25]．結晶学的な構造の詳細は省略するが，0℃における独立単位の構造を図4に示して，各イオンの立体配座について概説する．

①アニオン[FSA]は，わずかに歪んだtransoid.
②カチオン[N_{1113}]のプロピル基はall trans.
③[N_{1113}]は，立体配座を保ったまま，disorderが生じやすい（図4　黄色網目模様の球で示した炭素位置）.
④disorderの割合は，結晶作成条件や測定温度により異なる.

これらの結果を3.1の示差熱パターンと合わせると，液体ではアニオン［FSA］はtransoidおよびcisoidの両方の立体配座が存在し，結晶ではtrannsoidのみとなる．融解（ピークc）および結晶化（ピークa）において，「一部のtransoid⇔cisoid」の立体配座変化が連動していることが明らかになった．上記の実験からは，カチオン[N_{1113}]の相転移時の変化については解明されないが，結晶相においてはプロピル基は最も安定なall trans構造をとることが示された．

3.3. ピークbの帰属

ピークbの帰属として次の2つの可能性が考えられる．

①すべてのイオンで起こっている変化
②試料の一部分で起こっている変化

①は，イオンの小さな構造変化（例えば，プロピル基の末端などの立体配座の変化）などが想定される．①と②を区別する方法は，ピークaとピークbの強度比（Aと表記）の試料量依存性を調べることである．①の場合は，試料量によらず一定値となるはずである．一方，②の場合は，試料の量や形状などに依存する．次節の図6に示すように，試料量によって，強度比Aは変化するので，②と結論した．また，図3に示すように，同一試料であっても融解・結晶化を繰り返すうちに，ピークbの強度は減少している．これは，融解・結晶化を繰り返すうちに，結晶表面・界面が滑らかになっていると解釈して，ピークbが試料表面・界面で起こっている現象と仮定し，ピークaとピークbを以下のように帰属させた．

ピークa：主要部分の結晶化
ピークb：主要部分の結晶化以後，その表面・界面に残っている液体部分（surface melting layer）の構造緩和による結晶化

3.4. 表面融解層の厚さ

ピークbをsurface meltingが起きている層の結晶化と帰属し，その層の厚さを概算で見積もることにした．以後，ピークaに関わる領域をbulk領域（図5，半径rの球），ピークbに関わる領域をsurface領域（図5，bulk領域の球殻，厚さ（$R-r$））と呼ぶことにする．概算にあたっての仮定は以下の4点である．

①試料の形状は球形.
②bulk領域とsurface領域の密度は等しい.

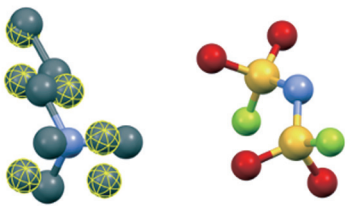


図4　独立単位の構造．水素原子は省略．黄色網目模様の球はdisorderの炭素.

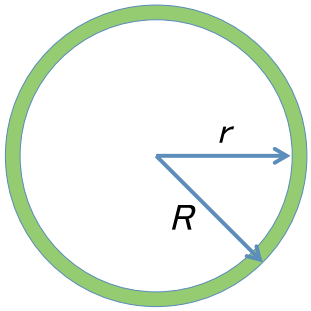


図5　bulk領域（半径rの白球）とsurface領域（緑の球殻，厚さ$R-r$）の模式図

③bulk領域とsurface領域の結晶化エンタルピーは等しい．すなわち，観測される熱流量は，各領域中のイオンペアー数に比例する．

④surface領域は，bulk領域に比べ圧倒的に小さい．

bulk領域中のイオンペアー数をN，surface領域のイオンペア数をn，ピーク**a**とピーク**b**の強度比をAとすると，②，③，④の仮定より，

$$N/(N+n) = 1/(1+A) \approx 1 - A \quad (1)$$

半径Rおよびrは，試料の質量Mおよび密度dを使って

$$R = \sqrt[3]{3M/(4\pi d)} \quad (2)$$

$$r \approx R \times \sqrt[3]{(1-A)} \quad (3)$$

したがって，surface領域の厚さΔRは，

$$\Delta R = R - r \approx AR/3 \quad (4)$$

となる．

surface領域の厚さΔRが，試料によらず一定であると仮定すると，AはRすなわち試料の質量Mの3乗根に反比例することになる．図6に数種類の質量Mに対する強度比Aを対数—対数プロットで示した．すべての仮定が満たされていれば，傾きが（–1/3）となるはずである．結果にばらつきはあるが，明白な質量依存性が在ることが見て取れ，局所的に起こっている現象であることが確認された．

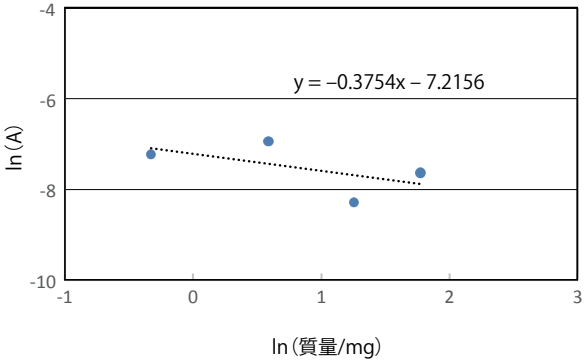


図6　質量に対する強度比

(2)，(4) 式を利用して，数種類の質量の試料に対してsurface領域の厚さΔRを求めると，700～2000 Åとなる．(4) 式は，一定質量に対して最も表面積が少なく，かつ滑らかな球に対して定式化したものであり，実際は上記より短くなると思われる．surface melting現象が見られる有名な系としてH_2Oが挙げられる[26–29]．H_2Oの場合，氷の表面にsurface meltingした水が存在し，その厚さは~1000 Åとの報告がある[26, 29]．それと比較して，今回の結果は，reasonableと言えよう．

今回の試料においてsurface meltingあるいはsurface crystallizationを起こしている層の厚さを約1000 Åとして議論をすすめる．この厚さは，イオンペアーが100層以上，積み重なった領域である．金属や半導体などの表面層1～2層で，内部とは異なる構造を採ることはよく知られている．これは，bulk領域と表面で原子や分子が置かれた環境の違いを反映しているものと解釈されている．しかし，今回の場合は，層の厚さから考察して，bulk領域と表面の環境の違いだけでは説明できない．bulk領域にはsurface領域と異なる構造の相が100層程度できていると解釈しているが，そのことについては次節で述べる．

3.5.　融解過程の詳細解析

本試料は，前駆融解現象を示し，かつ融解過程が比較的広い温度領域にわたっていることに特徴がある．幅広い温度領域にわたる融解現象は，他のイオン液体でも経験している[1, 3, 13, 16, 17]．それらの場合，融解が構成イオンの立体配座の変化を伴って起こるためであった．本試料もその可能性を検証するために，超高感度DSC装置を用いて，融解過程を詳細に調べた．

試料を50℃（液体状態）で十分保持した後，1 mK/s降温した．bulk領域の結晶化（ピーク**a**）を観測後，

①ピーク**b**が出現する前に，掃引方向を切り返して1 mK/sで昇温．32～45℃の温度領域は，0.03 mK/s（1 K/9.26 h）で昇温．

②ピーク**b**が出現後，掃引方向を切り返して1 mK/sで昇温．32～45℃の温度領域は，0.03 mK/s（1 K/9.26 h）で昇温．

すなわち，①はbulk領域の結晶の周りにsurface meltingした液層をまとったまま昇温し，bulk領域の融解を観測している．一方，②は，surface meltingした層も結晶化した（surface crystallization）後の融解を示している．①および②の結果を図7に，青および赤の線で示す．特徴的なのは，surface crystallizationを経た試料は，

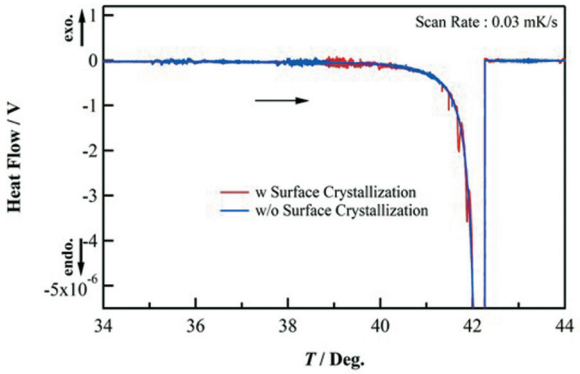


図7　融解部分のDSCパターン．昇温速度：0.03 mK/s.
青：surface crystallizationを経ず昇温.
赤：surface crystallizationを経て昇温.

主要な融解ピークの低温側の裾に，少なくとも2つの微弱な吸熱ピークが出現することである．それ以外は，2つの融解曲線はよく一致している．同じ試料について，32～45℃までは，0.02 mK/sの掃引速度で同様の実験を行った．結果は，0.03 mK/sの場合と同様であった．微弱ピークの存在，出現の条件などは，遅い掃引速度であれば，その値に関係なく再現されることが確認された．

以上をまとめると，以下のように結論される．主要なピークは，bulk領域の融解に対応するピークである．また，主要な融解ピークの低温側の2つの微弱ピークは，surface crystallization由来のピークであり，surface crystallizationした相の融解と帰属される．

異なる融点で観測されたことは，surface crystallizationした部分の構造がbulk領域の構造と異なっていることが推測される（すなわち異なる「相」の形成）．3.2節で示したように，本試料の結晶は，disorderが入りやすい．このことは，プロピル基の立体配座all transのカチオン[N_{1113}]と立体配座transoidのアニオン[FSA]のパッキングがスムースではなく，構造にストレスがたまり易いことを示している．そのストレスが，表面や界面で融けている相を形成し，その相がbulk領域と異なった構造で結晶化し，DSCパターンにはピーク**b**として出現すると推測した．surface crystallizationした結晶での各イオンの構造はこれまでの実験では解明できないが，少なくとも2つの相の存在が考えられる．その構成イオンの構成として，カチオンであればプロキル基の回転異性体，アニオンであればcisoidの可能性などである．

4．ま　と　め

surface meltingは，H_2O[26–29]や高分子[30]で観察される現象である．イオン液体での報告は，これが初めてと思われる．金属や半導体などの表面層1～2層で，内部とは異なる構造を採り，bulk領域と表面で原子や分子が置かれた環境の違いを反映しているものと解釈されている．しかし，今回の場合の層の厚さは，bulk領域と表面の環境の違いだけでは説明できない．bulk領域にはsurface領域と異なる構造の相が1/100～1/1000程度存在し，明らかに相として存在している．bulk相とは異なる構造を示しているわけで，本試料の場合bulk相だけで結晶化すると大きなストレスがかかり，そのストレス緩和のために，surface melting相が形成されていると解釈した．

図7において①と②両者のDSCパタンにおいて，35～41℃領域に細かい熱の出入りが観測されている．このゆらぎは，装置由来のノイズより有意に大きい．結晶部分の一部が融解と結晶化を繰り返す不安定な熱力学状態を示しているものと思われる．このように，試料の一部が，融けたり結晶化する現象は，[C_4mim]Brや[iso-C_3mim]Brで見いだされており，リズム的凝固・融解現象と名付けた[2,3]．本試料についてのこのゆらぎ現象の詳細な解析は，今後の課題である．

謝　辞

本研究は，藤井幸造博士（千葉大学特任研究員），東崎健一名誉教授（千葉大学）および橋本祐介博士（東北大学AIMR）の協力を得ています。ここに記して感謝します。なお，研究費の一部に，JSPS科研費基盤（B）（課題番号：19H02671）を充てています。

文　献

1) K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga and K. Tozaki, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4894.
2) K. Nishikawa, S. Wang and K. Tozaki, *Chem. Phys. Lett*., **458** (2008) 88.
3) K. Nishikawa, S. Wang, T. Endo and K Tozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **82** (2009) 806.
4) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012) 3991.
5) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., (1992) 965.
6) T. Welton, *Chem. Rev*., **99** (1999) 2071.
7) W. K. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed*., **39** (2000) 3772.
8) R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science*, **302** (2003) 792.
9) K. R. Seddon, *Nature Materials*, **2** (2003) 363.
10) N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev*., **37** (2008) 123.
11) 西川恵子，大内幸雄，伊藤敏幸，大野弘幸，渡邉正義（編）『イオン液体の科学 ―新世代液体への挑戦―』，丸善出版（2012）．
12) M. Imanari, K. Fujii, T. Mukai, N. Mizushima, H. Seki and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **17** (2015) 8750.
13) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 407.
14) M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **12** (2010) 2959.
15) T. Endo, S. Widgeon, P. Yu, S. Sen and K, Nishikawa, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 054307.
16) T. Endo, K. Fujii and K. Nishikawa, *Aus. J. Chem*., **72** (2019) 11.
17) Y. Shimizu, K. Fujii, M. Imanari and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 12552.
18) T. Endo, S. Hoshino, Y. Shimizu, K. Fujii and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **120** (2016) 10336.
19) 和智湧斗，千葉大学，修士論文 (2015).
20) 例えばJ. D. Holbrey, *et al.*, *Chem. Commun*., (2003) 1636.
21) 例えばH. Hamaguchi and R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys*., **131** (2005) 85.

22) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi and H. Inaba, *J. Therm. Anal. Cal.,* **79** (2005) 605；稲場秀明，東崎健一，林　秀子，王　紹蘭，*熱測定*，**32** (2005) 77.
23) T. Endo, K. Tozaki, T. Masaki and K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys*., **47** (2008) 1775.
24) K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umebayashi and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 12829.
25) K. Fujii, K. Nishizato, H. Masu and K. Nishikawa, *in preparation*.
26) Y. Furukawa, M. Yamamoto and T. Kuroda, *J. Cryst. Growth,* **82** (1987) 665.
27) J. G. Dash, H. Fu and J. S. Wettlaufer, *Rep. Prog. Phys*., **58** (1995) 115.
28) J. G. Dash, A. W. Rempel and J. S. Wettlaufer, *Rev. Mod. Phys*., **78** (2006) 695.
29) K. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, Y. Furukawa and G. Sazaki, *PNAS*, **17** (2016) E6741.
30) T. Yamamoto, *Polymer*, **50** (2009) 1975.

化学反応における対称性の破れの理論（10）：光合成水分解 $CaMn_4O_6$ クラスターの XFEL 光を用いた SFX 法による S_3 中間体構造再訪

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

Revisit of the S_3 State of the Kok Cycle for Water Oxidation in the Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosynthesis II (PSII) Revealed by the Serial Femotosecond Crystallography (SFX) with X-ray Free Electron Laser (XFEL)

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

Recently, Suga *et al*.[1] determined damage-free structures of the intermediates in the S_i (i = 1–3) states of 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 SACLA, Japan. The new SFX-XFEL experiments by Suga *et al*. (Science, 2019)[1] 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*. (Nature, 2017)[2] and Kern *et al*. (Nature, 2018)[3]. The interatomic distances between the inserted $O_{(6)}$ and $O_{(5)}$ of the $CaMn_4O_6$ cluster in OEC of PSII are 1.90 and 2.09 (Å), respectively, by the SFX results of Suga *et al*. (2019)[1] and Kern *et al*. (2018)[3]. These distances are compatible with no formation of the $O_{(5)}$-$O_{(6)}$ bond for water oxidation in the S_3 state in contradiction to previous short (1.45 Å) $O_{(5)}$-$O_{(6)}$ distance by Suga *et al*. (2017)[2]. The optimized geometrical structures of Mn-oxo intermediates with the (3444) and (4444) valence structures by large-scale QM/MM computations[4,5] are compatible with the SFX structures for the S_3 state by Suga *et al*. (2019)[1] and Kern *et al*. (2018)[3]. The valence and spin structures of the optimized Mn-oxo intermediates are compared with the results by X-ray emission (XES) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopies. Implications of present results are discussed in relation to the multiple-intermediates model[6,7] for the S_3 state of the Kok cycle for water oxidation in OEC of PSII.

序　　論

本特別寄稿（10）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サイクルにおけるS_3中間体構造[4,5]を再訪する．

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

2020年4月13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
[****]岡山大学異分野基礎科学研究所
[*****]大阪大学理学研究科
[******]大阪大学産業科学研究所

昨年（2019年）10月に岡山大学異分野基礎科学研究所の光合成研究グループが理研播磨の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）法を用いてPSIIにおけるoxygen evolving complex（OEC）のS_1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[1]をScience誌に発表した．すでに，本シリーズ（9）[5]で紹介したように同大学の菅，秋田，沈グループおよび岩田らの理研グループはSACLA（SPring-8 angstrom compact free-electron laser）でのXFELを用いたSFX実験（2017年2月）[2]により$S_2 \rightarrow S_3$遷移で水の挿入を確認していた．さらに，同グループのSFX実験[2]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$CaMn_4O_6$クラスターの$O_{(5)}$サイトの距離が1.45 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[2]を示唆する」結果であった．しかし，その後（2018年）Berkeleyグループの SFX実験[3]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）[4]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，1.45 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」と指摘し，本シリーズ（9）[5]では理論計算に基づき$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離は1.9 Å程度に伸びる可能性も指摘した．今回の菅らのSFX実験では分解能（約2.15 Å）の向上の結果[1]，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離は実際に1.9 Åであることが判明し，BerkeleyグループのSFX実験結果[3]や理論計算結果[4–7]とも整合する結果となった．2017年のYoung（Berkeleyグループ）らのSFXの実験結果[8]から開始された一連のS_3状態に関する実験結果は最終結論に到達したと言えよう．本稿では菅らの最新の実験結果[1]を紹介し，S_3状態での多中間体（Multiple intermediates）理論モデル[6, 7, 9]の再訪を行い，今後の展開について考察する．

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）[10]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．表1に岡山大学グループの最新のSFX実験（6JLL（OEY）；SFX3と略す）[1]と以前のSFX実験（5WS6（OEY）；SFX1と略す）[2]及びBerkeley（LBL）グループのSFX実験（6DHO（OEY）；SFX2と略す）[3]による$CaMn_4O_6$クラスターのMn-Mn, Ca-MnおよびMn-O距離を纏めた．ここで，括弧内にはPDB（Protein Data Bank）における登録番号を示した．これらのSFX実験[1–3]の分解能は2.0–2.2 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[10]を考察しよう．図1にSFX3[1]，SFX2[3]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1より，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離はSFX3[1]（SFX1）[2]によれば2.90（2.74）Å（表1参照）であり，SFX2[3]では2.77 Åであるのでその差は–0.13（0.03）（Å）と成り無視出来ない（出来る）値である．ここで，括弧内はSFX1[2]との比較を示す．また，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$距離はSFX3[1]（SFX1）[2]及びSFX2[3]によれば5.21（5.03），5.06

Table 1 The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the S_3 structures of the $CaMn_4O_6$ cluster in the oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII) revealed by SFX-XFEL methods

Distances	S_3(A)[1]	S_3(a)[1]	S_3(av)[1]	S_3(A)[2]	S_3(a)[2]	S_3(av)[2]	S_3(A)[3]	S_3(a)[3]	S_3(av)[3]
Mn_1-Mn_2	2.57	2.59	2.58	2.68	2.58	2.63	2.77	2.73	2.75
Mn_2-Mn_3	2.72	2.70	2.71	2.85	2.74	2.80	2.85	2.86	2.85
Mn_3-Mn_4	2.91	2.89	2.90	2.71	2.77	2.74	2.70	2.84	2.77
Mn_1-Mn_3	3.31	3.30	3.31	3.26	3.25	3.26	3.34	3.32	3.33
Mn_1-Mn_4	5.28	5.14	5.21	5.01	5.05	5.03	5.01	5.11	5.06
Ca-Mn_1	3.50	3.50	3.50	3.42	3.44	3.43	3.37	3.37	3.37
Ca-Mn_2	3.47	3.45	3.46	3.42	3.36	3.39	3.27	3.38	3.33
Ca-Mn_3	3.42	3.57	3.50	3.58	3.48	3.53	3.52	3.51	3.52
Ca-Mn_4	3.97	3.98	3.98	4.08	3.99	4.04	3.90	4.11	4.00
Mn_1-$O_{(5)}$	3.10	2.97	3.04	2.80	2.81	2.81	2.88	2.89	2.89
Mn_1-$O_{(6)}$	1.70	1.71	1.70	2.27	2.26	2.26	1.78	1.80	1.79
Mn_4-$O_{(5)}$	2.20	2.20	2.20	2.30	2.29	2.30	2.17	2.27	2.22
$O_{(5)}$-$O_{(6)}$	1.90	1.89	1.90	1.45	1.45	1.45	2.10	2.07	2.09

[1]Geometrical parameters for A(a)-monomer and Ave in the S_3 state by the 6JLL(OEY)(SFX3), [2]Geometrical parameters for A(a)-monomer and Ave in the S_3 state by the 5WS6(OEY) (SFX1), [3]Geometrical parameters for A(a)-monomer and Ave in the S_3 state by the 6DHO(OEY) (SFX2).

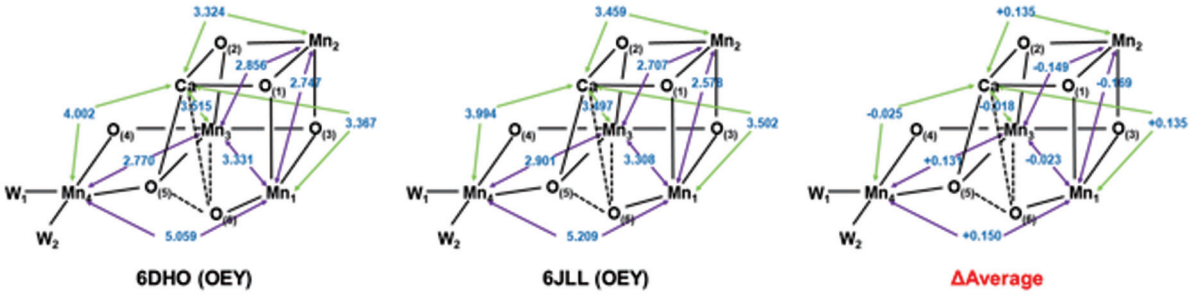


図1　岡山グループのSFX実験（6JLL（OEY））[1]とBerkeleyグループのSFX実験（6DHO（OEY））[3]により決定されたS_3状態での$CaMn_4O_6$クラスターのMn-MnおよびCa-Mn間距離（Å）とその差異．

（Å）でありその差も–0.15（0.03）Åとなり，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離の伸びと相関している．更に，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$距離はこれらのSFX実験によれば2.71（2.79），2.86（Å）でありその差は0.15（0.06）（Å）であり，実験誤差（約0.1 Å）[10]の範囲を超えている．$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$距離は2.58（2.63），2.75（Å）であることよりその差は0.17（0.12）（Å）となり，この場合も実験誤差の範囲を超えている．この原因はSFX3[1]による$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$距離が2.58 ÅでありSFX2[3]構造と比較して短すぎる所にある．一方，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$距離はSFX3[1]（SFX1）[2]，SFX2[3]より3.31（3.26），3.33（Å）でありその差異は0.02 Åである．図1に示すように，Ca-Mn間距離に関してはCa-$Mn_{d(1)}$距離を除き両構造の差異は実験誤差範囲内である．以上より，図1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$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$距離は岡山大学グループの新規SFX3構造[1]では2.90 Åとなり SFX1構造[2]よりも0.16 Å長くBerkeley（LBL）グループのSFX2構造[3]と異なる．（ii）S_3状態における$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$距離はSFX3構造[1]では5.21 Åとなり SFX1構造[2]よりも0.18 Å長くBerkeley（LBL）グループのSFX2構造[3]と異なる．（iii）S_3状態における$Mn_{b(3)}$-$Mn_{c(2)}$距離はSFX3構造[1]では2.71 Åとなり Berkeley（LBL）グループのSFX2構造[3]よりも0.15 Å短い．（iv）S_3状態におけるMn-Mn間距離で判断する限り，岡山大学グループのSFX3[1]構造とBerkeley（LBL）グループのSFX2[3]によるS_3状態の構造に実験誤差を考慮しても無視出来ない差異が認められ，両構造はトポロジー的に異なっている．

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間距離に関して岡山大学グループとBerkeley（LBL）グループのSFX実験結果[1, 3]に微妙な差異が認められるので，次にMn-O及びO-O間距離の実験結果の比較を行う．図2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2より，$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$距離はSFX3[1]（SFX1）[2]によれば2.20（2.30）（Å），SFX2[3]では2.22 Åであるのでその差異は0.02（–0.08）Åと小さい．更に，$Mn_{b(3)}$-$O_{(5)}$距離はSFX3[1]（SFX1）[2]及びSFX2[3]では1.90（2.01），2.00（Å）となりその差異は0.10（–0.01）（Å）である．一方，$Mn_{d(1)}$-$O_{(6)}$距離はこれらの手法により1.70（2.26），1.79（Å）となりその差異は0.09（–0.47）（Å）である．括弧内に示したように以前のSFX1[2]構造の場合には$Mn_{d(1)}$-$O_{(6)}$距離が長く，SFX2[3]構造と比較して約0.5 Åの差異が認められたが，今回の新規SFX3[1]構造では差異は実験誤差範囲である．その結果，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離はそれぞれ1.90（1.45），2.09（Å）となりその差異は0.19（0.64）（Å）となる．研究報告（9）[5]では岡山大学グループのSFX1実験結果[2]においては$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離が1.45 Åと短くなった主要な原因を現象論的に「$Mn_{d(1)}$-$O_{(6)}$距離が2.26 Åと長すぎること」と特定し，BerkeleyグループのSFX2[3]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）となることを指摘[5]したが，この予測は妥当であったと言えよう．新規SFX3[1]とSFX2[3]の実験結果の差異は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，現在の分解能のSFX法によるMn-O結合距離には実験誤差（約0.2 Å）[1–3, 10]が含まれている可能性が残ると言えよう．従って，研究報告（9）[5]で紹介したように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 paramagnetic resonance；EPR），理論計算などの結果を総合的に考究してS_3状態で可能な中間体を解明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状態で新しく水（$H_2O_{(6)}$）がMn_1サイトに挿入[11–13]されるとすれば，Mn_1に配位しているGlu189アミノ酸残基と$O_{(6)}$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[1, 3]を図3に示した．図3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SFX3[1]（SFX1）[2]およびSFX2[3]実験より，1.79（1.73），1.82（Å）でありその差異は0.03（0.09）（Å）となることより実験誤差範

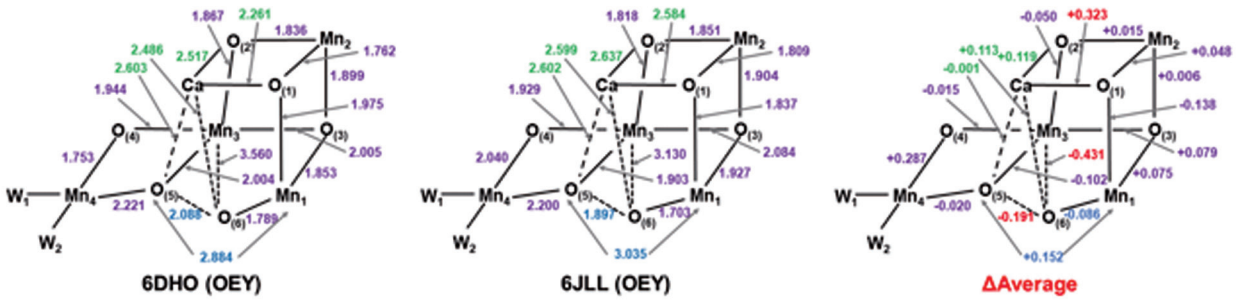


図2　岡山グループのSFX実験（6JLL（OEY））[1]とBerkeleyグループのSFX実験（6DHO（OEY））[3]により決定されたS_3状態での$CaMn_4O_6$クラスターのMn-OおよびO(5)-O(6)原子間距離（Å）とその差異．

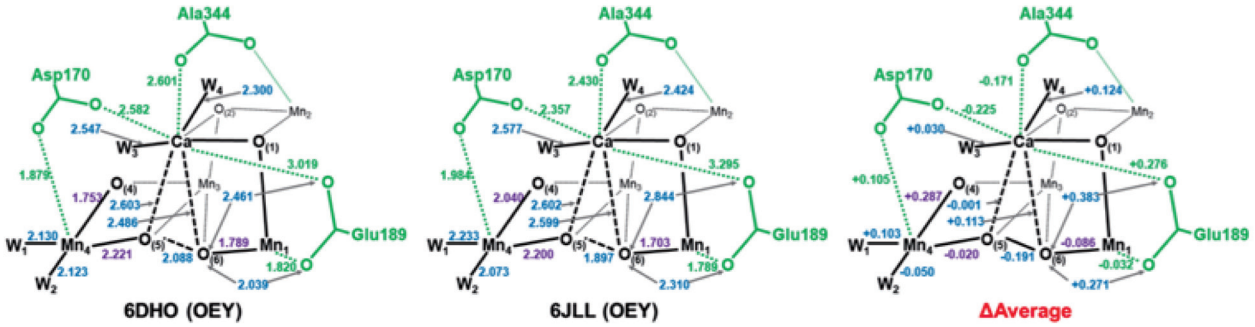


図3　岡山グループのSFX実験（5WS6（6JLL（OEY））[1]とBerkeleyグループのSFX実験（6DHO（OEY））[3]により決定されたS_3状態での$CaMn_4O_6$クラスターへの第一配位圏にあるアミノ酸残基（Glu189など）の立体構造とその差異.

囲である．一方，$O_{(6)}$酸素原子とO_{Glu1}酸素原子の距離はこれらの実験より，2.31（2.69），2.04（Å）であり，その差異は–0.27（–0.65）（Å）である．研究報告（9）[5]ではSFX1[2]とSFX2[3]実験によるO_{Glu1}-$O_{(6)}$距離の差異は$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離の差異（0.64 Å）と殆ど同じであり，両SFX構造[2, 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を特定し，SFX1[2]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[3]による値と一致することを指摘した．今回同様の補正をすれば$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離は1.90 + 0.27 = 2.17（Å）となり，SFX2構造[3]との差異は–0.08 Åとなり実験誤差の範囲に収まることになる．一方，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SFX3[1]（SFX1[2]），SFX2[3]実験より2.84（3.21），2.46（Å）であることよりその差異は–0.38（–0.75）（Å）となる．研究報告（9）[5]ではSFX1[2]とSFX2[3]実験によるO_{Glu2}-$O_{(6)}$距離が両構造で大きく（約0.8 Å）異なることを指摘したが，新規SFX3[1]実験との差異は未だ約0.4 Åであり，無視出来ない結果である．Large-scale QM/MM計算[14]による構造最適化計算ではO_{Glu2}-$O_{(6)}$距離は2.7～2.8（Å）[9]（研究報告（9）[5]図10参照）であるので，SFX2[3]実験結果を2.46 + 0.38 = 2.84（Å）と補正すればSFX3[1]や理論計算[14]の結果と整合することがわかる．Ca原子とO_{Glu2}原子の距離はSFX3[1]（SFX1）[2]およびSFX2[3]実験より3.30（2.97），3.02（Å）でありその差異は–0.28（0.05）（Å）である．SFX2[3]実験結果ではO_{Glu2}-$O_{(6)}$距離が短いのでCa-O_{Glu2}距離も0.2 Å程度短くなっていると言えよう．以上の結果より，Glu189の配位構造に関しても岡山大学グループ[1, 2]とBerkeleyグループ[3]のSFX実験結果には微妙な差異が認められるがその原因はGlu189残基のconformationに関する理論計算結果[14]を参照すれば理解される．

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[15]．然し，理論計算の結果[6, 7, 9, 14]から判断するとSFX1[2]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[3]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ことを修正すれば，$CaMn_4O_6$クラスターに関する両グループの実験結果間の重大な差異は解消し，実験誤差範囲で一致することが理解される．実際，新規SFX3[1]およびSFX2[3]実験結果より$O_{(6)}$-$O_{(5)}$原子間距離が1.9～2.1（Å）の範囲にあり，S_3状態では未だ$O_{(6)}$-$O_{(5)}$形成には至っていないことが判明したと言えよう．新規SFX[1]実験の結果は研究報告（9）[5]で纏めた理論的予想[5, 16]が妥当であったことを示している．

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

我々は研究報告（7）[4]および（9）[5]で報告したように，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[6, 9, 17]，QM/MM[7, 14, 18]法による構造最適化計算をS_3状態でのSFX実験[1–3]に先立ち実行して来た．**2.1**の図1に示したようにシアノバクテリア結晶のSFX実験結果[1–3]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[6, 7]のみを考察する．SFX[1–3]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，理論計算では挿入された水（$H_2O_{(6)}$で表現）の状態が$O_{(6)}H^-$（=b）である構造をMn-hydroxide（**1**）と名付け，$O_{(6)}{}^{2-}$（=a）である構造をMn-oxo（**2**）と呼び，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．さらに，研究報告（9）[5]で報告したように**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を**1a**と呼び，OH^-基の水素原子がGlu189のO_{Glu2}と水素結合をしている構造を**1b**と呼ぶことにする（研究報告（9）[5]図7参照）．こ

れらの構造ではMn原子の価電子状態を$Mn(Ⅳ)_{a(4)}$ $Mn(Ⅳ)_{b(3)}$ $Mn(Ⅳ)_{c(2)}$ $Mn(Ⅳ)_{d(1)}$の順序で(4444)と略記する．一方，**2**の構造で価電子状態が(4444)であるMn-oxo/oxo構造を**2a**と呼び，価電子状態が(3444)であるMn-oxo/oxyl構造を**2b**と呼ぶことにする（研究報告（9）[5] 図8参照）．さらに，QM/MM法で最適化したMn-peroxide（**3**）の構造では価電子状態は(3344)[7, 14]である．表2にQM/MM法で最適化したS_3状態における中間体のMn-Mn，Ca-Mn，Mn-O距離を纏めた．

表2に示したように$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間の最適化距離[7]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．SFX3[1]（SFX1[2]）およびSFX2[3]実験結果は図2より2.90（2.74），2.77（Å）である．従って，**2b**および**3**がSFX3[1]実測値との差異が0.1 Åの範囲に収まっている．一方，SFX1[2]およびSFX2[3]実験結果は**3**以外の全ての構造と誤差範囲である．$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$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．SFX3[1]実測値は5.21 Åであるので，**1a**，**2b**との差異が0.1 Åの範囲に収まっている．$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間距離から判断[5]すると，SFX3[1]構造が**1a**構造とも両立出来ることは大変興味深い．一方，SFX1[2]およびSFX2[3]実験結果は5.03，5.06（Å）なので**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．実測の結果は表2より2.71–2.86（Å）であるので**1b**以外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，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$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，実測の結果は表2よりSFX3[1]（SFX1[2]）では2.56（2.63）（Å）であり，SFX2[3]では2.75 Åである．従って，SFX2[3]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，SFX3[1]（SFX1[2]）では計算値との差異が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，実測の結果は表2より3.26–3.33 Åであるので，**1a**，**1b**以外は計算値との差異が0.1 Åの範囲に収まっている．

以上の結果をまとめると，SFX3[1]実験では$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$，$Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$間距離から**2b**の構造がS_3状態の中間体の構造に近いと言えよう．この結果は嘗らのSFX3[1]実験に基づく結論と整合している．一方，SFX2[3]実験では**2a**，**2b**がS_3状態の構造の候補[5]として残ることになる．この結果はKern[3]らの室温SFX実験結果に基づく結論と整合する．しかし，研究報告（9）[5]で紹介したように，S_3状態での低温でのEPR実験の結果を説明するためには**1a**，**1b**構造の寄与も無視出来ない．従って，室温SFX実験結果[1–3]では**2a**，**2b**構造の寄与が支配的であり，低温では**1a**，**1b**構造もEPR測定で観測出来る寄与をしていると結論される．これらの中間体はクラスター内でのプロトン移動で相互変換可能である．S_3状態での多中間体モデル[6, 9, 12]と関係する可能な中間体の電子・スピン構造とEPR実験結果との詳細な解析は研究報告（9）[5]で紹介したので本稿では省略する．

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．表2に示したように$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間の最適化距離[5, 7, 14]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．一方，SFX3[1]（SFX1[2]）およびSFX2[3]実験結果は2.20（2.30），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$Mn(Ⅳ)_{a(4)}$-

Table 2 The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the S_3 structure of the $CaMn_4O_6$ cluster in the OEC of PSII revealed by large-scale QM/MM and SFX methods

Distances	Hydo[a]	Hydo[b]	Mnoxo[c]	Mnoxo[d]	Mnper[e]	S_3(avg)[f]	S_3(avg)[g]	S_3(avg)[h]
Mn_1-Mn_2	2.79	2.77	2.75	2.81	2.96	2.58	2.63	2.75
Mn_2-Mn_3	2.81	2.83	2.77	2.78	2.78	2.71	2.80	2.85
Mn_3-Mn_4	2.74	2.73	2.77	2.75	2.75	2.90	2.74	2.77
Mn_1-Mn_3	3.56	3.56	3.39	3.33	3.33	3.31	3.26	3.33
Mn_1-Mn_4	5.29	5.33	5.07	5.12	4.99	5.21	5.03	5.06
Ca-Mn_1	3.39	3.41	3.26	3.33	3.74	3.50	3.43	3.37
Ca-Mn_2	3.42	3.37	3.40	3.38	3.48	3.46	3.39	3.33
Ca-Mn_3	3.56	3.43	3.47	3.48	3.77	3.50	3.53	3.52
Ca-Mn_4	4.02	3.92	3.92	3.97	4.09	3.98	4.04	4.00
Mn_1-$O_{(5)}$	3.51	3.58	3.27	3.09	2.82	3.04	2.81	2.89
Mn_1-$O_{(6)}$	1.78	1.79	1.66	1.68	1.92	1.70	2.26	1.79
Mn_4-$O_{(5)}$	1.80	1.78	1.81	2.06	2.27	2.20	2.30	2.22
$O_{(5)}$-$O_{(6)}$	2.46	2.42	2.21	2.01	1.39	1.90	1.45	2.09

[a]Mn-hydroxide (**1a**), [b]Mn-hydoxide (**1b**), [c]Mn-oxo/oxo (**2a**), [d]Mn-oxo/oxyl (**2b**), [e]Mn-peroxide (**3**),[f]6JLL(OEY)(SFX3)[1], [g]5WS6(OEY)(SFX1)[2], [h]6DHO(OEY)(SFX2)[3].

O^{2-}の実測距離（約1.8 Å）と良く整合している．しかし，SFX[1–3]実験よる$Mn(Ⅳ)_{a(4)}$-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 Å程度，長くなっている．一方，**2b**，**3**のQM/MMによる$Mn(Ⅲ)_{a(4)}$-O^{2-}結合の最適化距離は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．SFX3[1]（SFX1[2]）及びSFX2[3]実験結果は，1.90（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実験による実測値は，0.1～0.2 Å程度長くなっている．しかし，Mn-O結合に関するこの程度の差異は実験誤差範囲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，SFX3[1]（SFX1[2]）及びSFX2[3]による実測値と比較して0.2～0.3 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，これらSFX実験による実測値は1.70（2.26），1.79（Å）となっている．従って，**1a**，**1b**，**2a**及び**2b**の$Mn_{d(1)}$-$O_{(6)}$間の最適化距離はSFX3[1]，SFX2[3]のよる実測値とは整合している．一方，SFX1[2]による実測値は，計算値より0.4–0.5（Å）程度長くなっており，研究報告（9）[5]で指摘したように$O_{(6)}$原子の位置が異常であることが解る．

QM/MM[14, 18]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．一方，SFX3[1]（SFX1[2]）及びSFX2[3]による実測値は1.90（1.45），2.09（Å）となっている．従って，岡山大学グループの新規SFX3[1]構造はMn-oxo/oxyl（**2b**）構造に類似していると言えよう．一方，BerkeleyグループのSFX2構造[3]は$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離から判断するとMn-oxo構造**2a**とMn-oxo/oxyl構造**2b**の中間構造を示す．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)[19–21]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)[22]と整合している．ドイツのMühlheimグループのCox[23, 24]やスウエーデンのSiegbahn[25]らはS_3状態の中間体としてMn-hydroxide構造（**1a**）を提案しているが$O_{(5)}$-$O_{(6)}$間距離がSFX3[1]，SFX2[3]による実測値より0.2～0.3 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SFX2[3]実験結果の分解能から判断して，**1a**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[1–3]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程度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[16]となり，**1**の構造と実験誤差範囲に入ってくる．従って，後述するようにS_3状態では**2**と**1**が室温では混在している可能性（磯部らは平衡モデルと呼んでいる）[6, 9, 17]がある．一方，Beal[26]，Pushker[19]らは密度汎関数（density functional theory；DFT）計算によりSFX1[2]実験結果が**3**の構造と整合すると結論している．しかし，分解能の向上した新規SFX3構造解析結果[1]より，**3**の構造がS_3状態における主構造である可能性[2]は否定されたと言えよう．さらに，**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[19–21]によるS_3状態の(4444)価電子構造と整合しないことも指摘されている．しかし，後述するように，S_4状態の初期状態，S_3Tyr-O・で$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合形成が可能であれば**3**の構造に関する知見は重要である[16]．

以上の結果より，S_3状態では幾つかの異なる構造間のエネルギー差が小さく室温では多中間体モデル[6, 7, 12, 27]が適用可能であると言えよう．然し，中間体の構造自体は当初の提案[12, 27]とは異なっている．なお，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結果に関しては研究報告（9）[5]で詳細を解説したので本稿では省略する．QM/MM計算によれば同報告書の図10に示したように，O_{Glu2}-$O_{(6)}$間距離は**1**および**2**の場合に2.72～2.74（Å）程度になるので，SFX3[1]実験結果と整合する．従って，SFX2[3]実験によるO_{Glu2}-$O_{(6)}$間距離は2.3節で結論したように少し短すぎると言える．今後，高分解能のSFX実験が期待される所以である．

4．PSⅡのOECにおけるS_2およびS_1状態で可能な中間体構造

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．岡山大学グループの新規SFX3[1]実験はS_3状態の前駆体であるS_2状態の構造も観測しているので本節では以前紹介[5]したBerkeleyグループのSFX2[3]実験結果と比較検討しよう．**表3**にSFX実験により得られたS_2状態の$CaMn_4O_5$クラスターの重原子間距離を纏めた．**表3**に示すように，SFX3[1]（SFX2[3]）実験（平均値を採用）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2.76（2.74），2.75（2.84），2.68（2.81），3.21（3.26），4.90（4.86）（Å）である．両構造は$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$間距離以外（SFX3[1]構造の$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$間距離は少し短すぎることに注意）は実験誤差範囲で一致している．一方，S_2状態のQM/MM計算は左右の開いた（R-およ

Table 3 The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the S_2 structure of the $CaMn_4O_5$ cluster in the OEC of PSII revealed by SFX-XFEL methods

Distances	S_2(A)[a)]	S_2(A)[b)]	S_2(a)[a)]	S_2(a)[b)]	S_2(av)[a)]	S_2(av)[b)]	S_2(QM/MM)[c)]
Mn_1-Mn_2	2.69	2.85	2.67	2.77	2.68	2.81	2.75(2.73)
Mn_2-Mn_3	2.76	2.86	2.73	2.82	2.75	2.84	2.76(2.78)
Mn_3-Mn_4	2.75	2.70	2.76	2.79	2.76	2.74	2.73(2.75)
Mn_1-Mn_3	3.24	3.29	3.17	3.22	3.21	3.26	3.34(3.37)
Mn_1-Mn_4	4.92	4.84	4.87	4.88	4.90	4.86	4.95(4.92)
Ca-Mn_1	3.50	3.46	3.52	3.38	3.51	3.42	3.59(3.55)
Ca-Mn_2	3.40	3.40	3.39	3.42	3.40	3.41	3.41(3.39)
Ca-Mn_3	3.42	3.54	3.50	3.50	3.46	3.52	3.56(3.70)
Ca-Mn_4	3.88	3.90	3.91	3.90	3.90	3.90	3.89(3.86)
Mn_1-$O_{(5)}$	2.79	2.73	2.72	2.74	2.76	2.73	3.18(3.14)
Mn_4-$O_{(5)}$	2.20	2.16	2.20	2.20	2.20	2.18	1.80(1.82)

[a)]Geometrical parameters for A(a)-monomer in the S_2 state by the 6JLL(OEY)(SFX3), [b)]Geometrical parameters for A(a)-monomer in the S_2 state by the 6DHE(OEY) (SFX2), [c)]Geometrical parameters for the S_{2ac}(S_{2ab}) state by the large-scale QM/MM.

びL-opened）二つの最適化構造を与える．QM/MM計算[7, 14, 18)]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．**表 3** に示すようにQM/MM計算[7, 14, 18)]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．QM/MM[7, 14, 18)]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，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$, $Mn_{b(3)}$-$Mn_{d(1)}$間距離では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，SFX3[1)] (SFX2[3)]) 実験による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，SFX実験[1, 3)]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0.1～0.2 Å程度伸びることがわかる．

表 3 よりSFX3[1)] (SFX2[3)]) 実験によれば，S_2状態での$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$間距離はそれぞれ2.20 (2.18)，2.76 (2.73) (Å) である．従って，両構造は良く一致している．一方，QM/MM計算[14)]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[7, 14)]による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離は通常のMn(Ⅳ)-O^{2-}結合距離[18)]と良く整合している．しかし，同結合距離の計算値[14)]とSFX実測値[1–3)]との差異が0.40 (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[6, 9)]およびQM/MM[7, 14)]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SFX実験[1, 3)]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[16)]を採用してみよう．この作業仮説に基づいてSFX実験による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離（2.2 Å）を再現するためにはS_{2ac}(S_{2ab})構造でR-型を71 (71)%，L-型を29 (29)%の混合比にすれば良いことが解る．この場合，$Mn_{d(1)}$-$O_{(5)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$，$Mn_{a(4)}$-$Mn_{d(1)}$間距離がそれぞれ2.76 (2.76)，2.84 (2.86)，4.97 (4.93) (Å) となり実測との差異は誤差範囲に収まることがわかる．このように室温ではL型の構造も少し混在しうると仮定すれば実測値の傾向は理解可能である．最近，ChatterjeeらはEXAFS実験[28)]よりS_2状態で観測されるS = 5/2スピン構造を解析し，上記のR-，L型の構造とは異なる構造を提案している．この実験結果もL型構造で混合状態を仮定すれば理解可能である．S_2構造の深い理解のために，5節でS_2状態でのEPR実験結果を再訪する．

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

岡山大学グループのSFX3[1)]実験はS_1状態の構造も観測しているので本節では以前紹介したBerkeleyグループのSFX2[3)]実験結果と比較検討しよう．**表 4** 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．SFX3[1)] (SFX2[3)]) 実験（平均値を採用）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2.89 (2.73)，2.72 (2.85)，2.60 (2.77)，3.16 (3.24)，4.97 (4.86) (Å) である．従って，両構造の差異はそれぞれ，–0.16，0.13，0.17，0.08，–0.11 (Å) となり無視出来ない値である．興味あることに，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）[29)]により判明したS_1状態の構造では，Mn-Mn距離はそれぞれ，2.87 (2.89)，2.70 (2.72)，2.68 (2.60)，3.20 (3.16)，4.93 (4.97) (Å)（ここで括弧内はSFX3[1)]による実測値）なのでSFX3[1)]構

Table 4 The Mn-Mn, Ca-Mn, and Mn-X distances (Å) for the S_1 structure of the $CaMn_4O_5$ cluster in the OEC of PSII revealed by SFX-XFEL methods

Distances	S_1(A)[a)]	S_1(a)[a)]	S_1(av)[a)]	S_1(A)[b)]	S_1(a)[b)]	S_1(av)[b)]	S_1(av)[c)]	S_1(av)[d)]
Mn_1-Mn_2	2.58	2.61	2.60	2.77	2.77	2.77	2.64	2.68
Mn_2-Mn_3	2.71	2.72	2.72	2.87	2.83	2.85	2.74	2.70
Mn_3-Mn_4	2.92	2.86	2.89	2.70	2.77	2.73	2.76	2.87
Mn_1-Mn_3	3.19	3.13	3.16	3.22	3.26	3.24	3.16	3.20
Mn_1-Mn_4	4.98	4.95	4.97	4.80	4.91	4.86	4.91	4.93
Ca-Mn_1	3.59	3.63	3.61	3.41	3.45	3.43	3.60	3.47
Ca-Mn_2	3.42	3.42	3.42	3.38	3.38	3.38	3.44	3.32
Ca-Mn_3	3.33	3.46	3.40	3.52	3.49	3.51	3.51	3.40
Ca-Mn_4	3.69	3.82	3.76	3.77	3.88	3.83	3.86	3.74
Mn_1-$O_{(5)}$	2.70	2.69	2.70	2.68	2.71	2.70	2.70	2.70
Mn_4-$O_{(5)}$	2.31	2.31	2.31	2.15	2.25	2.20	2.33	2.33

[a)]Geometrical parameters for A(a)-monomer in the S_1 state by the 6JXX(OEY)(SFX3), [b)]Geometrical parameters for A(a)-monomer in the S_1 state by the 6DHE(OEY) (SFX2), [c)]Geometrical parameters (average) for the S_1 state by the 5WS5 (SFX1). [d)]Geometrical parameters for the S_1 state by the 4UB6 (XFEL).

造との差異は誤差範囲である．一方，SFX2実験[3)]（平均値を採用）によればMn-Mn間距離は2.73（2.76），2.85（2.74），2.77（2.64），3.24（3.16），4.86（4.91）（Å）（ここで括弧内はSFX1[2)]による実測値）なのでBerkeleyグループのS_1構造はEXAFS実験結果[22)]と整合する結果になっている．さらに，SFX2[3)]とSFX1[2)]の差異は，–0.03，0.11，0.13，0.08，–0.05（Å）であるので，$Mn_{c(2)}$-$Mn_{d(1)}$間距離がSFX1では短すぎることを考慮すれば，実験誤差範囲であると言えよう．一方，SFX3[1)]とSFX1[2)]の差異は，–0.12，0.02，0.04，0.00，–0.06（Å）であるので$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離の差が顕著である．

すでに研究報告（9）[5)]で紹介したようにS_1状態のQM/MM計算[7, 14, 18)]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[7, 14)]ではR-およびL-型構造共に価電子構造は(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．QM/MM計算[7, 14)]による右（C_R）および左（L）側の開いた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．従って，SFX3[1)]の構造とC_R型S_{1bb}構造のMn-Mn距離に差異は0.04，–0.08，0.03，0.06，0.11（Å）となり両構造は整合している．一方，QM/MM計算[14)]による右側の開いたS_{1ac}(S_{1ab})(R)構造の最適化Mn-Mn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，SFX2実測値[3)]（平均値を採用）との差異は–0.01（0.05），–0.07（–0.06），–0.04（–0.04），–0.04（–0.02），0.04（–0.02）（Å）となり全ての距離に対して実験誤差範囲である．従って，SFX2[3)]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．このように，S_1状態に関するSFX2[3)]，SFX3[1)]構造は其々S_{1ac}(R)とS_{1bb}(C_R)構造に対応していると言えよう．従って，興味あることに，SFX実験[1–3)]により解明されたS_1状態の構造特性はそのままS_3状態の構造特性に反映していることが理解される．

PSⅡのS_1状態に関してはすでに数多くの詳細なEPR研究が行なわれて来ている．研究報告（9）[5)]で紹介したように，S_1状態のスピン状態をQM-Heisenbergモデル[30)]で解析するとS_{1ac}(R)構造では基底1重項と励起3重項のエネルギー差が小さく熱的3重項励起が観測されるが，S_{1bb}(C_R)構造ではエネルギー差が大きく3重項励起状態の寄与はない結果[30)]が得られた．種々の実験条件下でのEPRの実験結果[31–33)]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[30)]．

前述のXFEL（2015）実験[29)]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2.34，2.73（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[34)]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SFX3[1)]構造とXFEL（2015）構造[29)]ではS_{1bb}(C_R)構造が主要な成分であると帰属し，S_0状態の寄与は副次的であると考えることは妥当であると言える．

表4よりSFX2[3)]実験（平均値を採用）によればS_1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[14]計算によればS_{1ac}(R)(S_{1ab}(R)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S_{1ac}構造の$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離は通常のMn(Ⅲ)-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 Åとなり誤差範囲を超えている．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SFX実験では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[3]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．この混合比では$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離が2.82 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かもしれない．一方，SFX2実測[3]による$Mn_{a(4)}$-$O_{(5)}$間距離が0.2 Å程度長すぎると仮定して，2.00 Åとすれば混合比が83%，17%と逆転して，S_{1ac}(R)構造が主要になり$Mn_{a(4)}$-$Mn_{b(3)}$間距離も2.75 ÅとなりSFX2構造[3]と整合する結果が得られる．また，この値はSFX1[2]実験結果とも整合している．此の様に，S_{1ac}(R)構造とS_{1bb}(C_R)構造はW2と$O_{(5)}$間のプロトンシフトで相互に変換可能であるので環境効果により混合比は変動しうると言えよう．S_1構造に関しては大阪市大の川上，神谷により1.6 Å分解能[35]のX線構造解析結果が得られている．pHの変動による構造変化[35]も含めて実験結果が報告されれば，S_1構造のより一層の理解を求めて今後再訪する機会があると思われる．

SFX3[1]実験はS_0状態の構造を与えていないので，SFX2[3]実験によるS_0構造との比較検討は出来ない．SFX2[3]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（2.92），2.86（2.77），2.76（2.72），3.27（3.26），4.97（4.92）（Å）である．ここで，括弧内の値はQM/MM計算[14]によるS_{0bc}最適構造の値である．両構造間の差異は実験誤差範囲である[36, 37]．此の様に，SFX実験結果[1–3]とQM[6, 9, 17]およびQM/MM[7, 14, 18]の計算結果を総合的に比較検討することにより，PSⅡにおける水分解Kokサイクルで生成する中間体の構造が判明して来たと言えよう．

5．PSⅡのOECにおけるS_2状態に関するEPR実験結果の解析

前述のようにS_2状態のS = 5/2中間体に関するEXAF構造[28]が提案された．最近，三野らはS_2状態に関するEPR実験結果[38]を発表し，g = 4と帰属されるS = 5/2の状態に関する考察を行い，この帰属が可能なS_2構造ではHeisenbergモデルにおける$J_{a(4)b(3)}$の絶対値が30 cm^{-1}を超える必要があるとの結論を得ている．表3に示したように，R型のS_{2ac}，S_{2ab}構造間ではW2サイトがH_2OとOH^-と異なるがMn-Mn距離などには大きな相違が認められ無かった．さらに，R型の両構造のHeisenbergモデルの厳密対角化計算結果[39]ではg = 2，S = 1/2のスピン状態が基底状態となりEPR実験結果[23, 24, 38]と一致した．従って，EPR実験でもR型構造ではW2サイトがH_2OあるいはOH^-であるかを識別するのは困難であった[39]．一方，L型のS_{2ac}，S_{2ab}構造間では表5に纏めたようにJ_{ab}値の絶対値に大きな差異が認められた．其の結果Heisenbergモデルを厳密対角化することにより得られたエネルギーレベルも図4に示すように異なる結果[39]が得られた．

Table 5 The effective exchange integrals (J) for the S_{2acc}(S_{2abc}) structures by the QM methods[a)]

J	Vertical	Adiabatic	Adiabatic + ZPE
J_{ab}	–27.7 (–3.27)	–41.0 (–18.1)	–35.7 (–20.0)
J_{ac}	2.03 (0.07)	1.82 (0.15)	1.74 (0.51)
J_{ad}	0.72 (20.7)	1.23 (13.5)	1.01 (12.3)
J_{bc}	37.8 (32.9)	36.4 (31.6)	32.5 (28.4)
J_{bd}	–5.43 (1.46)	–8.25 (7.09)	–10.2 (5.73)
J_{cd}	371 (29.2)	35.6 (27.5)	30.6 (23.0)

[a)] J values for S_{2abc}(R) are given in parentheses.

表5に示すように，HeisenbergモデルにおけるJ値の理論計算ではまずHighest spin（HS）状態を仮定してHDFT法により最適化構造を求め，他の残る4個のIntermediate spin（IS）及び3個Low spin（LS）構造にはHS最適化構造を仮定して対称性の破れた，broken-symmetry（BS），HDFT法による全エネルギーをも求め，その差からJ値を求めるvertical近似手法[30, 39, 40]を採用した．次に，HS，IS，LS其々の状態でHDFT法による構造最適化を実行しそのエネルギー差からJ値を求めるadiabatic近似手法と，さらに零点振動エネルギー（ZPE）補正も考慮してそのエネルギー差からJ値を求めるadiabatic + ZPE近似手法も適用した．表5より高精度adiabatic + ZPE近似によればL型のS_{2ac}, S_{2ab}構造では$|J_{ab}|$値は約36, 20 cm^{-1}である．従って，W2 = H_2Oを持つS_{2ac}(L)構造は三野らのEPR実験より結論[38]されたg = 4, S = 5/2の基底状態を持つと予想される．実際，図4Aに示すようにHeisenbergモデルの厳密対角化により得られたエネルギーレベルはS = 5/2状態が基底状態と成っている．一方，図4Bに示すようにW2 = OH^-を持つS_{2ab}(L）構造ではS = 7/2状態が基底状態と成り，さらにS = 5/2，S = 9/2励起状態とのエネルギー差も小さいことが理解される．興味あることに，S = 7/2の場合にはg = 5近辺にEPRスペクトルが観測される可能性が出てくる（三野，私信）．実際，S_{2ab}(R)；S = 1/2（g = 2）の状態に近赤外光照射して，S_{2ab}(L)状態に構造変換する実験ではS = 7/2に相当するEPRスペクトルが観測されている[32, 33]．S_2

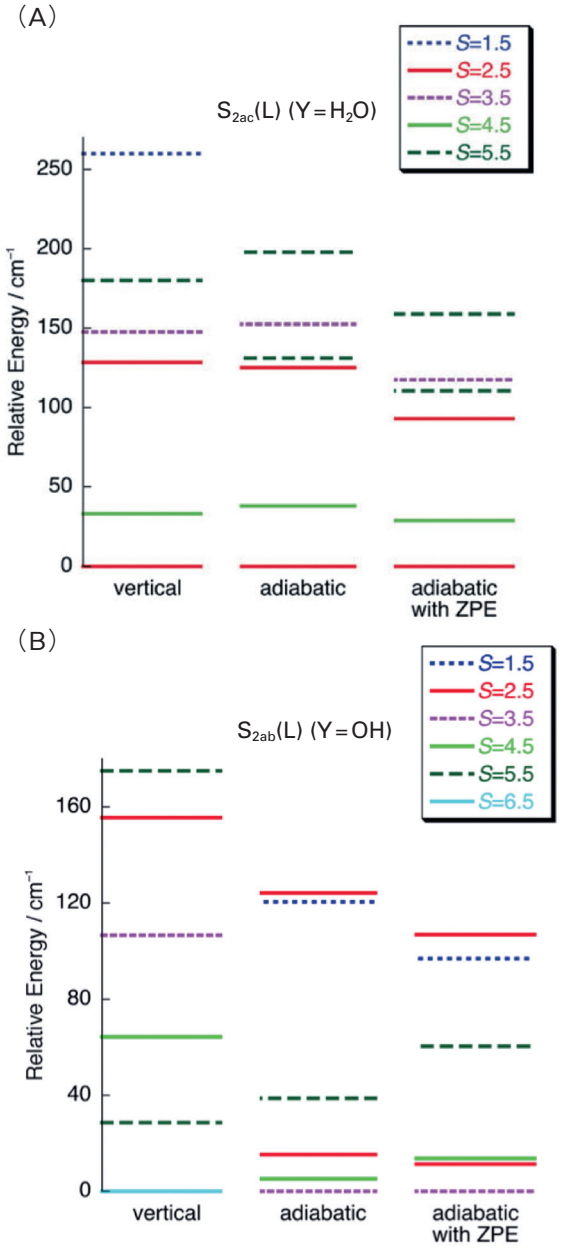


図4　（A）S_2 状態で W2＝H_2O と仮定した左側の開いた S_{2ac}(L) 構造に対応する Heisenberg ハミルトニアンの厳密対角化（5×4×4×4＝320次元の行列）により得られた基底（S＝5/2）および励起状態のエネルギースペクトル[39]，
（B）S_2 状態で W2＝OH^- と仮定した左側の開いた S_{2ab}(L) 構造に対応する Heisenberg ハミルトニアンの厳密対角化（5×4×4×4＝320次元の行列）により得られた基底（S＝7/2）および近似縮中した励起状態のエネルギースペクトル[39]．

状態の EXAFS 実験の結果[28]も考慮すると L 型の S_2 構造に関する研究も面白くなって来たと言えよう．

以上の結果より，g＝4；S＝5/2 EPR 基底状態に整合するのは S_{2ac} 構造であるので W2＝H_2O と帰属される．S_{2ac}(L) 構造では(3444)の価数状態なので Mn(Ⅲ)$_{a(4)}$ へ配位する W2 の状態は水であっても不思議ではない．S_{2ac} 構造は，(3443)価電子状態を持つ S_{1bb} 構造で $Mn_{d(1)}$ サイトを一電子酸化し $O_{(5)}$H サイトから W2＝OH^- サイトにプロトン移動させることにより生成されるので，S_1 から S_2 状態への遷移に伴いプロトンを外部に放出する必要がない．一方，S_{2ac}(R) 構造では(4443)の価数状態，即ち Mn(Ⅳ)$_{a(4)}$ なので，配位している W2 の状態は H_2O から OH^- に変化している可能性が高い．しかし，S_1 から S_2 状態への遷移ではプロトンは OEC 外部に放出するされないので，OEC のどこかにトラップされている必要がある（後述）．このように，S_2 状態でも，W2＝H_2O，OH^- と R, L 型の可能性があり，理論的には4種類の構造が可能[39]であることが理解される．本シリーズで紹介して来たように高熱性シアノバクテリアの場合[1–3]には R 型の S_2 構造が卓越することが観測されている．一方，ホウレン草などの植物では S＝5/2 の構造も観測されている．これらの相違を理解するためには $CaMn_4O_5$ クラスターと強く相互作用している蛋白場の研究が不可欠である．前述のように Berkeley グループの Chatterjee ら[28]は S_2 状態の EXAFS 実験を行い，Pantazis[34]，Lubitz[23, 24]ら Mühlheim グループの結果とは異なる構造を報告している．このように，L 型の S_2 構造は S_2 から S_3 状態の移行における水の新規挿入[18]に関係するので今後より詳細な研究が必要である．

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[15]は Kok サイクルで dark stable state と呼ばれる S_1 状態における 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．一方，Berkeley グループの SFX2 実験[3]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．SFX2[3]実験によるこれらの構造は研究報告（9）[5]の図12の（A），（B）および（C）に図示した．岡山大学のグループの新規 SFX3 実験[1]もこれらの状態での水素結合ネットワークの構造を解明したので，SFX2[3]実験結果との比較検討にために，図5の（A），（B）および（C）にその構造を図示した．図5A より S_1 状態では W_3-W_5-W_2-W_1-Asp61anion-W_{11}-W_{16}(W_{699})-W_{17}(W_{566})-W_{18}(W_{562})-W_{19}(W_{820})- 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，図5B に示すように 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 SFX3[1]実験では見えていないことである．この結果は SFX2[3]実験でも同様であった．この結果の解釈としては両研究グループ共[1, 3]に W_{16} は同じ場所に留まっているが水素結合

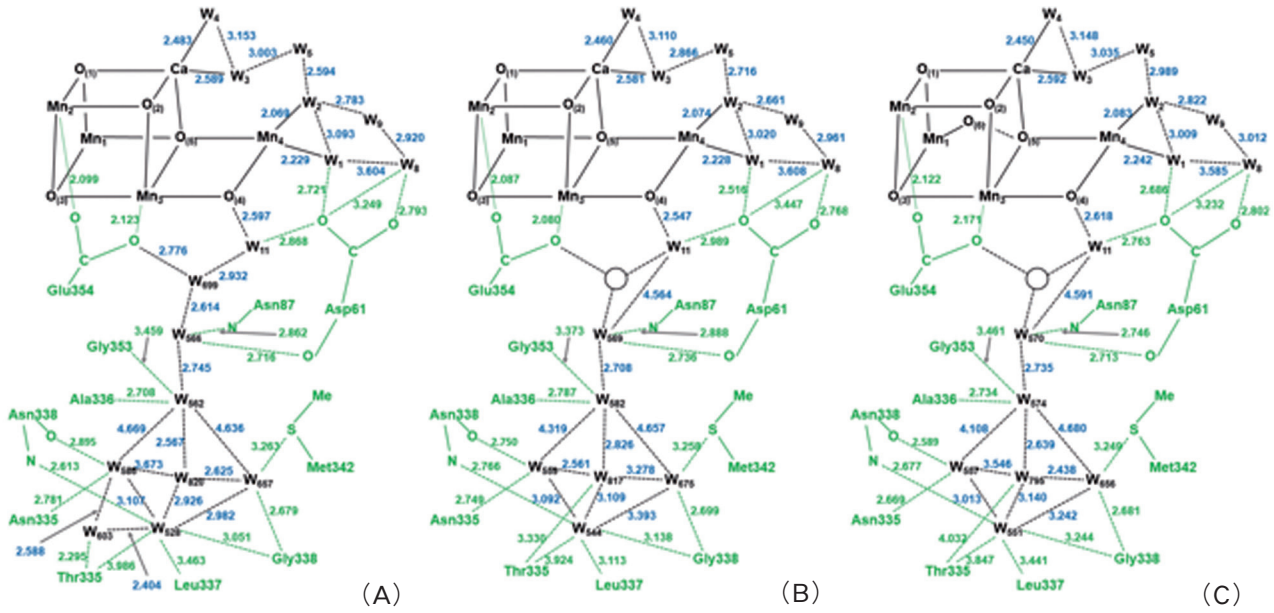


図5　岡山グループのSFX実験[1]により解明された，$CaMn_4O_X$ クラスター（X = 5, 6）の W_2, W_1, $O_{(4)}$ サイトに関係する水素結合ネットワークの概念図：（A）S_1 状態，（B）S_2 状態，（C）S_3 状態．
S_1 状態では見えていた W_{16}（W_{704}）が S_2 および S_3 状態では見えなくなり運動が激しくなったことを反映している．詳細は本文参照．

が弱まり運動が容易な状況が出現して，SFX実験では見えない程運動しているという考え方を提案している．

図5Bに示したSFX3[1]実験では 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2.60（2.55）Åから2.55（2.35）Åへと少し短くなっているが括弧内に示した研究報告（9）[5]で紹介したSFX2実験[3]のような極端な変化は見られない．また，O(Asp61$^-$)-O(W_1) 間距離は少し短くなっているが，O(W_{11})-O(Asp61$^-$) 間距離は少し長くなっておりSFX2[3]で見られた傾向とは異なっている．さらに，SFX2[3]の S_2 状態と異なり，W_{16}-W_{17} 間距離が0.4 Å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W2(H_2O) あるいは $O_{(5)}$H からプロトンが脱離するが，SFX実験で見えなくなった W_{16} がプロトンをトラップし H_3O^+ に成っている可能性を示しているのかも知れない[37]．また，図5Cに示すように W_{19}（W_{757}）の周りには水分子が4個存在し，W_{757}-W_{656} のO-O間距離も2.44 Åと短くなっているので，S_3 状態では $(O_5H_{11})^+$ クラスターが形成されプロトンが格納されている可能性がある．庄司ら[14]もQM/MM計算に基づきこの可能性[1]を指摘している．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，図5で示した $O_{(4)}$-W11から伸びるproton release path Ⅲ[14, 41]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．

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導入経路が問題となる．2011年の高分解能のXRD実験[15]と2015年のXFEL実験[29]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．研究報告（9）[5]ではBerkeleyグループのSFX2実験[3]により解明された 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した．本稿では比較のために図6（A），（B）および（C）に S_1-S_3 の状態でのSFX3実験[1]により解明されたネットワークの構造を図示した．図6Aより S_1 状態ではW10が $O_{(1)}$ サイトに強く水素結合していることがわかる．図6Bより S_2 状態でもW4とW10の距離が長いがその間に水が挿入されていなく，研究報告（9）[5]で紹介したSFX2[3]構造とは異なる構造である．一方，図6Cより S_3 状態では W_{653}-W_{616}-W_{10}-W_4-W_3-W_5-W_2- 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，W_4-Tyr161OH-W7-O(Glu_2) 及び W_7-W_6-W_5-W_2 と水素結合ネットワークが連結している．これらの構造はSFX2実験[3]の結果と整合している．一方，W_{10}-W_{605}-W_{630}-W_{531}-W_{616}-W_{10} のリングも形成されている．SFX2構造[3]では W_{605}（W_{10i} 表示）がW4の方に移動しているのでSFX3構造[1]とは5員環の構造が異なっている．図6Cに示すように S_3 状態では新しく水（$H_2O_{(6)}$）の挿入により新しい水素結合も形成されている．挿入された $O_{(6)}$ とGlu189のCaに配位していたO(Glu_2) 間の距離が，SFX3構造[1]の場合には2.98 Åとなり，SFX2構造[3]の2.48 Åよりも長くなっており，強い水素結合の形成を示唆していない．この結果はSFX3実験[1]による**2b**構造と整合している．一方，SFX2構造[3]の異常に短い $O_{(6)}$-O(Glu_2) 間距離と逆に伸びたCa-O(Glu_2) 間距離を考慮すると，研究

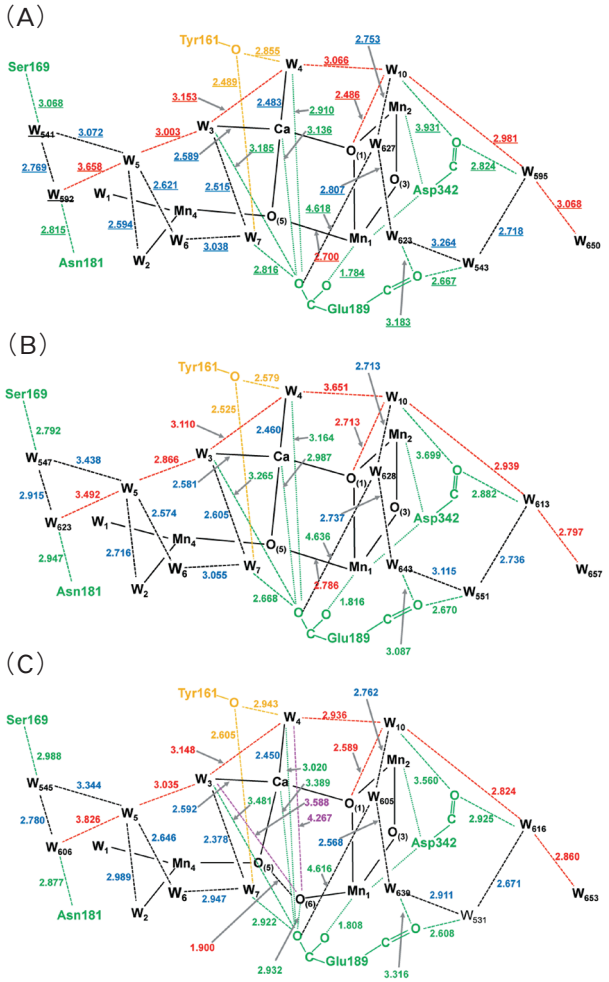


図6　岡山グループの SFX 実験[1]により解明された，$CaMn_4O_X$ クラスター（X = 5, 6）の W_3, W_4, $O_{(1)}$ サイトに関係する水素結合ネットワークの概念図：（A）S_1 状態，（B）S_2 状態，（C）S_3 状態．
S_1 状態では離れていた W_{10i} が S_2 状態では水素結合ネットワークに挿入されることが確認された．一方，S_2 状態では挿入されていなかった $O_{(6)}$ 酸素原子が S_3 状態では観測され S_2 状態から S_3 状態への遷移で反応サイトに水が挿入されることが確認された．詳細は本文参照．

報告（9）[5]で考察したように，**2a** 構造と Mn-hydroxide 構造（**1b**）の混合状態，あるいは **1b** で OH^- 基のプロトンが Glu189 の $O(Glu_2)$ サイトに移動した Mn-oxo 構造（**2c**）が生成している可能性を無視出来なかった．従って，SFX3 実験結果[1]では SFX2 実験結果[3]と異なる結論が得られたことになる．さらに，Ca-$O(Glu_2)$ 間距離は S_2 状態の 2.99 Å から S_2 状態の 3.40 Å へと長くなる傾向は同じであるが，W_4-$O(Glu_2)$ 間距離が 3.16 Å から 3.02 Å へと短くなる点は異なる．一方，W_4-Tyr161OH, Tyr161OH-W_7 間距離は S_2 から S_3 への移行で長くなっておりこの傾向は SFX3[1]と SFX2[3]実験で同じである．このように，Glu189 に関与している水素結合ネットワーク構造の相違は S_3 状態の中間体の SFX3[1]と SFX2[3]構造の相違と密接に関係していることが理解される．此の様に SFX 実験結果は「PSII の OEC における $CaMn_4O_6$ クラスターと水素結合ネットワークは強い相互作用系である」と考える理論的見方[41, 42]と整合する．

7．S_4 状態における酸素発生機構

7.1．S_4 状態における酸素—酸素結合形成

本シリーズで解説[4, 5, 44]して来たように PSII における水分解反応機構に関してはすでに種々の機構[43–48]が提案されて来ている．本稿では S_3 状態での SFX 実験[1–3]結果と密接に関係する反応機構を中心に検討を進めたい．まず，$S_3 \rightarrow S_0$ の反応過程で S_3 状態に光照射する事により，P680 サイトが一電子酸化され，その後 Tyr-OH が酸化され Tyr-O・が生成され，さらに S_3Tyr-O・状態が生成される．その後の反応経路に関しては $CaMn_4O_6$ クラスターから Tyr-O・への 1 電子移動（one electron transfer；OET）が誘起され Tyr-O^- が形成されると共に $CaMn_4O_6$ クラスターの一電子酸化が達成される．このプロセスにおいて酸素—酸素結合形成がどの段階で起こるかにより理論的には三種類[16]の場合が考えられる．

（I）S_3Tyr-O・状態への OET の前に O-O 結合反応がおこり，Mn-peroxide（**3**）が生成する場合[9]．

この場合には $CaMn_4O_6$ クラスターの 2 電子還元された酸素ジアニオン（$Mn(IV)_3{}^-O_{(5)}$-$O_{(6)}{}^-Mn(III)_1$）（**3a**）が形成され価電子状態は（3443）になる．その後，酸素ジアニオン $O_2{}^{2-}$（$^-O_{(5)}$-$O_{(6)}{}^-$）から Tyr-O・への OET が起こり Tyr-O^- の形成と同時に Mn-superoxide（$^-O_{(5)}$-$O_{(6)}$・）（**4a**）が形成される．この場合，**4a** の価電子状態は（3443）の状態に留まり，$Mn(IV)_3$-$O_{(5)}$-結合も維持される．その後，Ca サイトに配位していた W3 の $O_{(5)}$ サイトへの挿入ともに $Mn(IV)_3$-$O_{(5)}$ 結合の開烈がおこり，三重項酸素分子・$O_{(5)}$-$O_{(6)}$・が放出され，$CaMn_4O_5$ クラスターの価電子状態は S_0（3343）にもどる．このモデルで特徴的なことは O-O 結合形成段階ではなく **3a** から酸素分子の脱離のためにスーパーオキシドアニオンが生成する段階で Tyr-O・が関与する点である．

（II）S_3Tyr-O・状態への OET と O-O 結合反応が同時におこり，Mn-peroxide（**3**）が生成する場合[49]．

この場合には O-O 結合反応中に Tyr-O・への OET が起こるので Tyr-O^- と Mn-peroxide（**3b**）が生成される．しかし，Tyr-O・が一電子を受け取るので **3b** における $CaMn_4O_6$ クラスターの価電子状態は（3444）となり（$Mn(IV)_3{}^-O_{(5)}$-$O_{(6)}{}^-Mn(IV)_1$）が形成される．その後，$O_2{}^{2-}$（$^-O_{(5)}$-$O_{(6)}{}^-$）から $Mn(IV)_3$ への OET が起こり Mn-superoxide（・$O_{(5)}$-$O_{(6)}{}^-$）（**4b**）が形成される．この場合，**4b** の価電子状態は（3344）に変化し，$O_{(6)}$-$Mn(IV)_1$ 結合も維持される．その後，Ca サイトに配位していた W3 の $O_{(5)}$ サイトへの挿入ともに $Mn(IV)_1$-$O_{(6)}$ 結合の解列が誘起され，

三重項酸素分子・$O_{(5)}$-$O_{(6)}$・が放出され，$CaMn_4O_5$ クラスターの価電子状態は S_0(3343)にもどる．この機構の場合にはO-O結合形成にTyr-O・が直接関与するので(Ⅰ),(Ⅲ）とは区別される．この場合にはスピン状態の異なる状態のポテンシャル面の交差を伴うので，我々はnonadiabatic（NA）OET機構[49]と呼ぶことにした．

(Ⅲ) S_3Tyr-O・状態へのOETの後にO-O結合反応がおこり，Mn-peroxide（**3**）が生成する場合[50]．

この場合にはO-O結合反応前にTyr-O・へのOETが起こるのでTyr-O$^-$とMn-oxo（**2c**）が生成される．**2c**では$Mn(Ⅳ)_1$が$Mn(Ⅴ)_1$に酸化されているので$CaMn_4O_6$クラスターの価電子状態は(4445)となり，形式上$Mn(Ⅴ)_1$=$O_{(6)}$結合が形成される[51]．しかし，$Mn(Ⅴ)_1$=$O_{(6)}$結合はスピン分極が著しくその極限構造は・$Mn(Ⅳ)_1$-$O_{(6)}$・と表現[52]されオキシルラジカル性[52, 53]が顕著になる．同様に$Mn(Ⅳ)_4$-$O_{(5)}$結合もスピン分極して・$Mn(Ⅲ)_4$...$O_{(5)}$・の性質を示す場合には酸素ラジカル間のラジカルカップリング（radical coupling；RC）反応により$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合が形成され，最終的にはMn-peroxide（Mn-peroxide（**3b**）が形成される．実際，SiegbahnはO-O結合形成このRC機[25]を提唱している．RC機構[25]の特徴は遷移状態が$O_{(5)}$，$O_{(6)}$近辺に局在している点であると思われる．一方，$CaMn_3O_4$のキュバン構造に含まれているCaがルイス酸として機能して・$Mn(Ⅳ)_1$-$O_{(6)}$・のオキシルラジカル性が抑制され，$Mn(Ⅴ)_1$=$O_{(6)}$･･･Ca(Ⅱ)の特性が顕著[51]になった場合には$Mn(Ⅳ)_4$-$O_{(5)}$結合の$O_{(5)}$サイトが$O_{(6)}$サイトを求核的に攻撃[54]し，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合が形成される可能性が出て来る．実際に，庄司ら[55]はQM/MM計算により$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合形成の遷移状態近傍ではこの特徴が認められ，ラジカル性は$Mn(Ⅳ)_4$→$Mn(Ⅲ)_4$，$Mn(Ⅴ)_1$-$Mn(Ⅳ)_1$の変化に吸収されることを見いだし，RC機構の代わりにCa支援協奏，concerted bond switching（CBS），機構[56]を提案した．CBS機構の場合には，Ca(Ⅱ)以外にもHis337，それに水素結合しているGlu329などがpush-pull効果として関与してくるので遷移状態は非局在化せざるを得ない．このように，$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合形成機構はRC機構からCBS協奏の両極限をCaの配位効果やHis332＋Glu329の電子押し出し効果，pH，温度などの環境効果で変動しうることを強調して斉藤らはカメレオン機構[57]と呼んでいる．

以上にように，Ⅰの場合にはTyr-O・へのOETの前に$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合が生成し，（**3a**；3443）が形成されている点が特徴的であり，Ⅱ，Ⅲの機構では，（**3b**；3444）が形成されている点が特徴的である．ⅡとⅢ機構の違いはⅢでは高原子価Mn(Ⅴ)が関与する点である．何れの場合でも，Mn_4-$O_{(5)}$結合が$O_{(5)}$-$O_{(6)}$結合に変換（交換）されて消失し，Mn_3-$O_{(5)}$-$O_{(6)}$-Mn_1構造が生成している．しかし，新規SFX[1]実験結果およびSFX2[3]実験ではS_3状態では未だO-O結合が生成していないことが判明したのでS_4状態でO-O結合が生成することが予想される．しかし，S_4状態でのSFX実験結果は未だ明確な形では発表されていなく，BerkeleyグループのSFX2[3]実験でも$O_{(5)}$サイトにO原子が再生されたS_0の構造が確認されているのみである．従って，厳密に言えば実験的にはS_4状態でO-O結合が形成された中間体のSFX構造は未だ解明されておらず，$O_{(5)}$サイトが反応サイトであることも実証されていないと言える．一方，理論計算サイドでは，庄司らがⅢの機構の場合にMn_3-$O_{(5)}$-$O_{(6)}$-Mn_1結合からの酸素脱離が，Mn_3-$O_{(5)}$-結合の単純なラジカル解離では無く，W3の挿入と連動する協奏機構[50]により酸素分子脱離が起こることを示した．この機構では後述するように（**3b**；3444）からの酸素脱離には10 kcal/mol程度の活性化エネルギー[50]が必要であることより，S_4状態で生成したMn-peroxideはSFX実験で観測可能なlife timeを持つ可能性が予想される．さらに，**2**から**3**への変化に伴い$O_{(6)}$サイトが動き$O_{(5)}$-$O_{(6)}$距離が0.5 Å程度短くなるのでその変化がS_4状態で観測されても良いように思われる．今後，2番目の光照射でS_3状態の割合を高め，次の光照射でS_4状態のSFX構造が判明することを期待したい．特に，Ⅰ,Ⅲの場合には$CaMn_4O_6$だけでなく，水素結合ネットワーク構造の変化も連動するのでOEC全体の構造変化の解明が望まれる．本稿ではS_4状態の構造予測を兼ねて庄司らのQM/MM計算結果[50]の概略を示す．

7.2. S_4状態における三重項酸素分子の脱離機構

図7にQM/MM計算[50]により解明された（**3b**；3444）からの酸素発生反応で生じる中間体の構造を図示した．図7では（**3b**；3444）を$\mathbf{S}_4(0)$, $O_{(5)}$, $O_{(6)}$をそれぞれO5a, O5dと表現している．QM/MM計算[50]ではS_4状態の初期構造$\mathbf{S}_4(0)$ではW3がO5aと離れているので，その構造で$Mn(Ⅳ)_3$-O5a結合を開烈させ反応を完了するには20 kcal/mol以上の活性化エネルギーが必要であることが判明した．そこで，図7の**1a**構造に図示したように新しく水（W）を挿入し，W3をO5aの近くに押し下げる必要があった．さらに，$\mathbf{1}_a$は開烈反応前に$\mathbf{1}_b$に構造変化し，その後遷移状態$\mathbf{TS}^{1b,2}$を経由して開烈中間体**2**（ここで，**2**はS_3状態で生成するMn-oxo中間体ではなくS_4状態での中間体であることに注意）に変換されることが解った．図8に$Mn(Ⅳ)_3$-O5a結合開烈反応過程におけるポテンシャル面とエネルギー変化，反応機構理解に重要な幾つかの結合距離の変化，酸素およびMn上のスピン密度の変化を示した．興味あることに**2**では$O_{(6)}$サイトはMn_3およびMn_1の両方に配位していることが解る．さらに，この過程でO_2上のスピン密度は大きく成長しsuperoxideの生成を示し，Mn_3とMn_1のスピン密度も3.6となりMnサイトを合計すると一電子還元以上が起きて

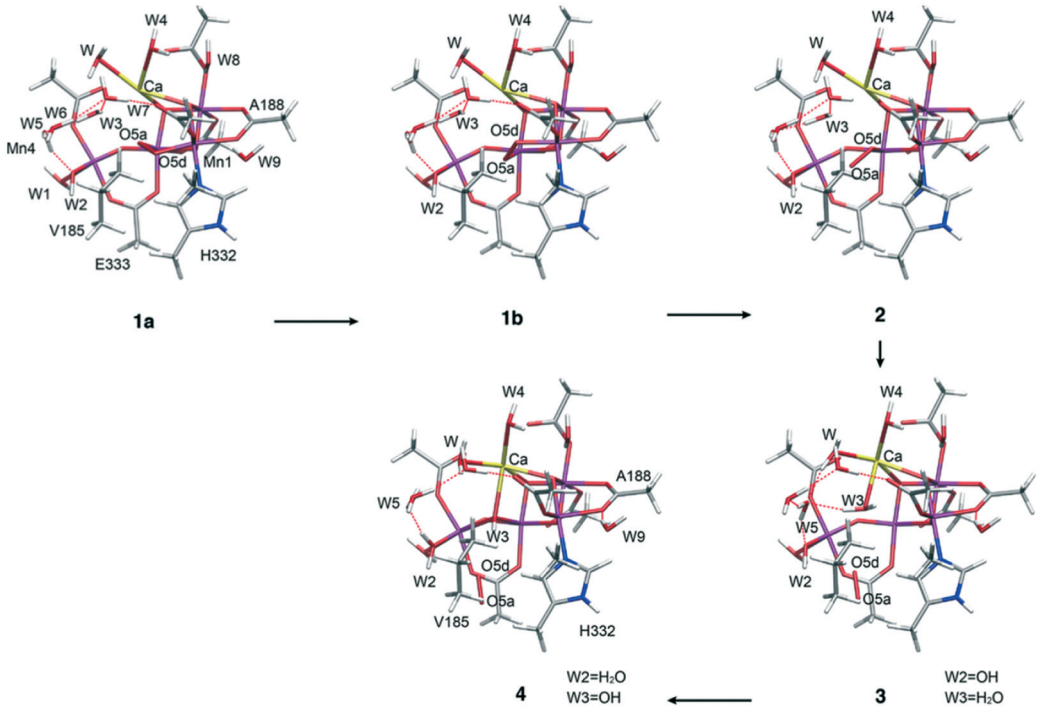


図7 $S_3 \rightarrow S_0$ 反応過程で出現する5種類の中間体の QM/MM/DZVP 法による最適化構造[50]．（**1**–**4**）の中間体は図8，図9に図示した反応経路で重要な役割を示すことが解る．

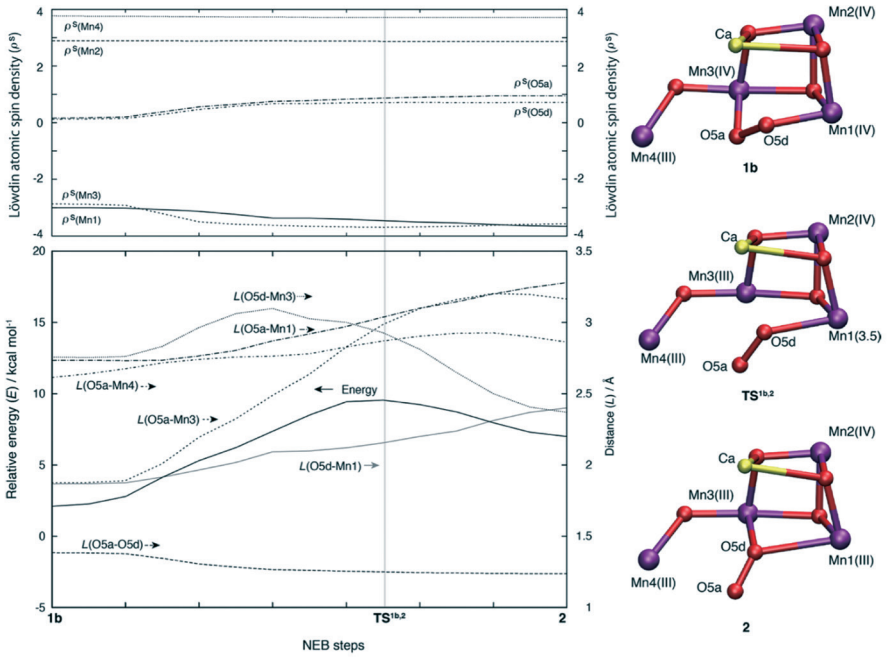


図8 Nudged elastic band（NEB）法により解明された Mn-peroxide（**1b**）から Mn-superoxide（**2**）に至る反応経路及びエネルギー変化，反応に伴う重要な結合距離の変化，および Mn，O 上のスピン密度の変化[50]（詳細は本文参照）

いる．また，$\mathbf{1}_a$ から $\mathbf{TS}^{1b,2}$ への活性化エネルギーは約10.1 kcal/mol であり，中間体**2**は $\mathbf{1}_a$ から約7.6 kcal/mol だけ不安定である．

図9に中間体**2**から酸素分子放出と $O_{(5)}$ サイトへの H_2O の導入を伴う遷移状態 $\mathbf{TS}^{2,3}$ を経由して中間体**3**を生成する反応経路[50]に対するポテンシャル面とエネルギー，反応機構理解に重要な幾つかの結合距離，酸素および Mn 上のスピン密度の変化を示した．**2**から酸素分子が離脱する $\mathbf{TS}^{2,3}$ への活性化エネルギーは約12.7 kcal/mol であり一連の反応の中では最も高い反応障壁であることが理解される．生成した中間体**3**ではすでに酸素分子は Mn_3 と Mn_1 から離脱しており，W3が $O_{(5)}$ の位置に

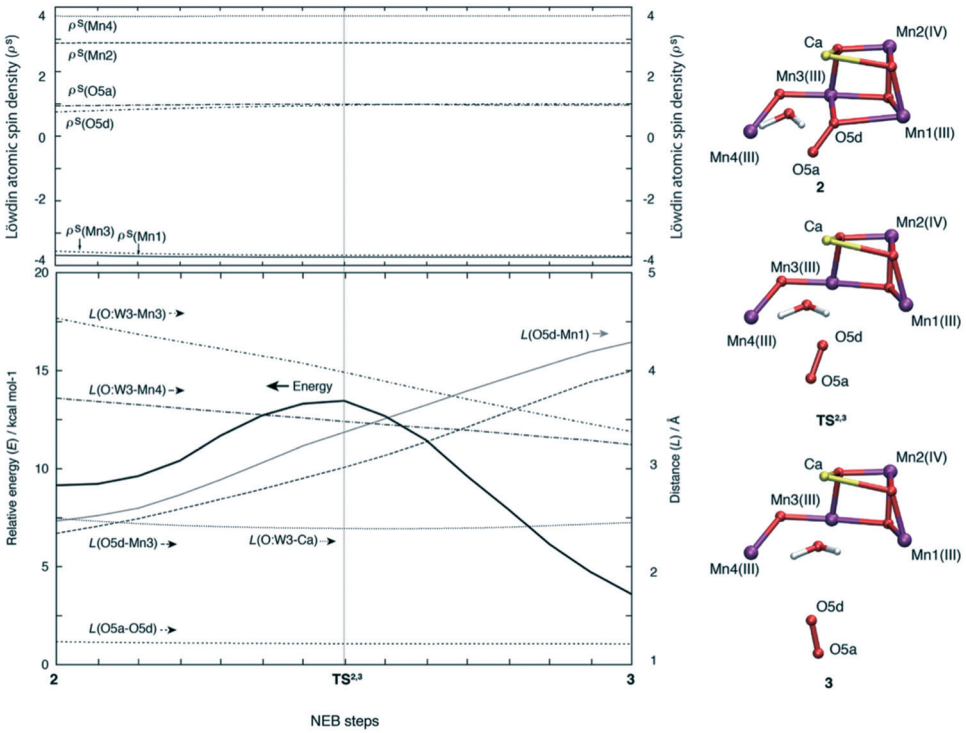


図９　Nudged elastic band（NEB）法により解明されたMn-superoxide（**2**）から酸素分子が脱離して$O_{(5)}$サイトにH_2Oが挿入した構造（**3**）に至る反応経路及びエネルギー変化，反応に伴う重要な結合距離の変化，およびMn，O上のスピン密度の変化[50]（詳細は本文参照）

移動して来て挿入反応も完了している．本稿では省略するが，中間体**3**で挿入されたH_2OからW2サイトのOH^-へのプロトン移動によりより始原系**4**に戻る反応経路に存在する遷移状態$\mathbf{TS}^{2,3}$の活性化エネルギーは約8.3 kcal/molである．図９には$\mathbf{1}_a$から**4**に至る反応経路のエネルギーダイアグラムを図示した．図10にはエネルギー変化のみならず零点振動の効果も加えた自由エネルギー変化も示してある．図10よりエネルギーの変化が主要な反応障壁を決めており，エントロピーの効果は副次的効果を示すに過ぎないと言えよう．さらに，図10より$\mathbf{1}_a$のMn-peroxideの**4**への酸素発生反応過程で，S_4状態で近似的に静的反応経路が実現していると仮定すれば，SFX実験で観測可能な寿命を持つ事が理解される．

庄司らのQM/MM計算[50]では構造最適化にはDZVPレベルの基底関数を用い，相対エネルギーの計算にはTZVPレベルの基底関数を用いている．従って，「図10のエネルギーダイアグラムが使用した基底関数などによりどの程度変化するか？」と言う設問が出てくる．この質問に答えるために，表６に幾つかの計算結果を纏めた．表６より，DZVPレベルで最適化した構造を仮定してTZVPレベルの計算した場合には遷移状態$\mathbf{TS}^{1a,1b}$, $\mathbf{T}^{2,3}$に対する活性化エネルギーが2–3 kcal/mol増加するが，さらに分散力（D3）の効果を考慮すると逆に0.2，1.8

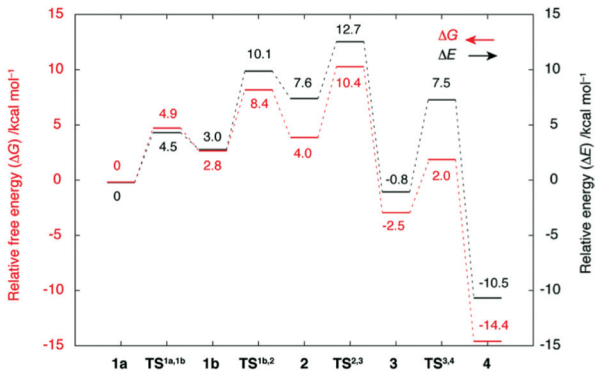


図10　$S_3 \rightarrow S_0$反応過程で出現する５種類の中間体および遷移状態に対するQM/MM/DZVP法によるエネルギーダイアグラム（詳細は本文参照）[50]．

Table 6 Relative energies for the oxygen evolving reactions in the S_4 state by the QM/MM calculations with different basis sets

State	DZVP[a], Opt	TZVP[b]	TZVP[b], D3[c]	TZVP[b], D3[c], Opt[d]
1a	0	0	0	0
$\mathbf{TS}^{1a,1b}$	4.5	4.3	4.0	2.7
1b	3.0	3.5	3.4	2.8
$\mathbf{TS}^{1b,3}$	10.1	12.4	9.9	8.4
2	7.6	9.8	9.4	7.9
$\mathbf{TS}^{2,3}$	12.7	15.5	10.9	10.9
3	–0.8	1.9	–5.7	–4.9
$\mathbf{TS}^{3,4}$	7.5	10.2	2.4	1.6
4	–10.5	–9.0	–12.7	–12.5

[a]DZVP: LANL-2DZ for Mn and Ca and 6–31G* for other atoms. [b]TZVP: LANL-2TZ(f) for Mn, LANL08 for Ca and 6–311G** for other atoms. [c]D3: Grimme's DFT-D3 dispersion correction. [d]Opt: atoms in the QM regions are fully optimized (本文参照).

kcal/mol低下している．構造最適化をTZVP + D3基底でやり直した場合にはさらに1.7，1.8 kcal/mol低下している．しかし，この場合でも律速段階の**T**[2,3]に対する活性化エネルギーが11 kcal/molなので前述のDZVPレベルの定性的結論が大きく変動することが無いことが解る．また，**4**から**T**[2,3]にへの逆反応の活性化障壁は20 kcal/molを超えており，逆反応は困難であることが解る．

BerkeleyグループはSFX2[3]の実験結果に基づいて上記で考察した反応経路以外の4種類の反応経路[46]を考察しているが本稿ではその詳細の紹介は省略する．石北グループの理論計算も本稿とは異なる反応経路を解明しているので原著論文[45]を参照されたい．今後，S_4状態での酸素発生反応に関するHDFTレベルを超える高精度計算が期待される．さらに，**4**で酸素分子はCaイオンとは反対側の領域に放出されるが，その後の拡散経路に関するMD計算結果なども幾つかのグループにより実行されているがその紹介は本稿では省略する．

8．終　わ　り　に

今回紹介した岡山グループのSFX3実験[1]により新しくS_2及びS_3状態のXFEL構造が解明された．その結果，S_3状態で挿入された水（$H_2O_{(6)}$）の酸素$O_{(6)}$と$O_{(5)}$酸素間距離が1.9 Åとなり，SFX1実験結果[2]とBerkeleyグループのSFX2[3]の実験結果との間に見られた重大な差異が解消された．従って，SFX実験[1–3]によりS_3状態では未だO-O結合形成に至っていないことが確実となった．本シリーズで紹介して来たように，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サイクルにおけるS_0，S_1，S_2，S_3状態で可能な中間体に関する高分解能XRD[27]（未発表の1.6 Å分解能のS_1構造[35]も含む）構造，SFX-XFEL[1–3]構造が出揃ったことになる．我々はQM[6, 9, 12]およびQM/MM[7, 14, 18]理論計算によりKokサイクルの各状態において可能な幾つかの中間体の最適化構造を決定して来たので，それらの構造と比較検討し，SFX実験結果と整合する$CaMn_4O_X$（X = 5, 6）クラスター構造を特定することが出来た．実験と理論の整合性から判断するとhybrid DFT（HDFT）法はPSⅡに存在する$CaMn_4O_X$（X = 5, 6）クラスターの構造決定に大変有効であることが判明した言えよう．従って，今回紹介したQM/MM計算法[50]によるS_4状態での中間体や遷移状態の構造も同様の精度の信頼性があるものと思われる．しかし，今回紹介した結果は我々の計算が終了した事例に限られており，他のグループが提唱している反応モデルや計算結果[45–48]の紹介は省略している．一方，PSⅡ系では現在までに膨大な数のアミノ酸置換実験の結果[41]や反応動力学に関する実験結果が集積して来ているのでその詳細の解析も残された課題である．例えば，Val185を幾つかの他のアミノ酸残基に置換した場合の反応動力学実験結果[58]などはその興味ある一例である．さらに，$S_3 \rightarrow S_0$変換の初期に見られるlag phase（緩和時間50～250 μs）でプロトンの放出があるが，その持続時間もAsp61$^-$，Val185のアミノ酸置換，Cl^-置換などにより大きく増大することが解っている[59–60]．$CaMn_4O_6$クラスターのW2サイトにあるH_2Oからのプロトン脱離はAsp61$^-$，Cl^-が関与するproton release path I[41]の水素結合ネットワークと連動するので，もし前述のⅡの反応機構で考察したNA-OETと連結しておれば，O-O結合形成反応機構を（NA）PC-ET[54]と考えることが出来る．PC-ET機構[49, 54]はTyr-O・がO-O結合形成に関与する点で，その逆反応であるO-O開烈にTyr-O・が関与するCytochrome C oxidase（CcO）の反応機構と接点がある[44]．酸素発生と呼吸における反応機構に共通点があれば面白い[37]．今後，S_4状態に関する高分解能SFX実験結果が得られれば$CaMn_4O_6$クラスター周辺の構造変化が解るので，S_4状態に関する実験結果の解析も急速に進展するものと思われる．理論計算の方ではQM/MM/MD計算結果が蓄積してOEC内におけるプロトン移動などの動的反応機構の解明が進展することが期待される．この段階になると，QM部分に採用する原子数が増大するため，現在理研神戸で開発中の「富岳」計算機の活用も今後期待されるところである．

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) M. Suga, *et al*., *Science,* **366** (2019) 334-338.
2) M. Suga, *et al*., *Nature,* **543** (2017) 131-135.
3) J. Kern, *et al*., Nature, **563** (2018) 421-425.
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) 山口　兆，庄司光男，磯部　寛，川上貴資，宮川晃一，中嶋隆人，*豊田研究報告書*，**72** (2019) 131-151.
6) H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem*., **55** (2016) 502-511.
7) M. Shoji, H. Isobe, K. Miyagawa and K. Yamaguchi, *Chem. Phys.,* **518** (2019) 81-90.
8) I. D. Young, *et al*., *Nature,* **540** (2016) 453-457.
9) H. Isobe, M. Shioji, T. Suzuki, J.-R. Shen and K, Yamaguchi, *J. Chem. Theory Comput.*, **15** (2019) 2375-2391.
10) 神谷信夫，沈　建仁，*日本結晶学会誌*，**59** (2017) 64-71.

11) T. Noguchi, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **363** (2008) 1189-1195.
12) G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta*, **1817** (2012) 1164-1176.
13) J. Yano and V. Yachandra, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 4175-4205.
14) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **78** (2019) 307-451.
15) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature,* **473** (2011) 55-60.
16) K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, T. Kawakami, S. Yamada, M. Katouda and T. Nakajima, *Mol. Phys.,* **116** (2018) 717-745.
17) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Dalton Trans.,* **41** (2012) 13727-13740.
18) M. Shoji, H. Isobe, T. Nakajima, Y. Shigeta, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Faraday Discuss.*, **198** (2017) 83-106.
19) Y. Pushkar, K. M. Davis and M. C. Palenik, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9** (2018) 3525-3531.
20) 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.
21) 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.
22) V. K. Yachandra, K. Sauer and M. P. Klein, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 2927-2950.
23) N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac and W. Lubitz, *Science,* **345** (2014) 804-808.
24) V. Krewald, M. Retagan, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, S. DeBeer, F. Neese and D. A. Pantazis, *Chem. Sci.,* **6** (2015) 1676-1695.
25) P. E. M. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. B*, **104** (2011) 94-99.
26) N. J. Beal, T. A. Corry and P. J. O'Malley, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 1394-1407.
27) G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta*, **1817** (2012), 1164-1176.
28) R. Chatterjee, *et al*., *Physiol. Plant*., **166** (2019), 60-72.
29) 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.
30) 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.
31) T. Yamauchi, H. Mino, T. Matsukawa, A. Kawamori and T. Ono, *Biochemistry,* **36** (1997) 7520-7526.
32) A. Boussac, A. W. Rutherford and M. Sugiura, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.,* **1847** (2015) 576-586.
33) A. Boussac, I. Ugur, A. Marion, M. Sugiura, V. R. I. Kaila and A. W. Rutherford, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.,* **1859** (2018) 342-356.
34) D. A. Pantazis, *ACS Catal*., **8** (2018) 9477-9507.
35) 川上恵典，神谷信夫，未発表XRD実験結果.
36) M. Shoji, H. Isobe, J.-R. Shen, M. Suga, F. Akita, K. Miyagawa, Y. Shigeta and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.,* **730** (2019) 416-425.
37) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Miyagawa, T. Nakajima, T. Kawakami and M. Okumura, *Physiol. Plant*., **166** (2019) 44-59.
38) H. Mino and H. Nagashima, *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 128-133.
39) K. Yamaguchi, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka and M. Okumura, *Mol. Phys.,* **114** (2016) 519-546.
40) 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.
41) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **70** (2015) 327-406.
42) H, Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 13922-13933.
43) 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.
44) 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.
45) K. Kawashima, T. Takaoka, H. Kimura, K. Saito and H. Ishikita, *Nat. Commun*., **9** (2018) 1247.
46) N. Cox and J. Messinger, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.,* **1827** (2013) 1020-1030.
47) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Baber and S. Iwata, *Science,* **303** (2004) 1831-1838.
48) E. M. Sproviero, J. A. Gascón, J. P. EcEvoy, G. W. Brudvig and V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc*., **130** (2008) 3428-3442.
49) M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.,* **698** (2018) 138-146.
50) M. Shoji, H, Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 6491-6502.
51) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron,* **26** (2007) 2216-2224.
52) K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, in *Applied Quantum Chemistry*, edited by V. H. Smith Jr., H. F. Schaefer Ⅲ and K. Morokuma (D. Reidel Pub. Com. Lancaster, 1986) pp.155-184.
53) K. Koizumi, M. Shoiji, Y. Nishiyama, Y. Maruno, Y. Kitagawa, K. Soda, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem*., **100** (2004) 943-956.
54) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh and H. H. Thorp, *Angew. Chem. Int. Ed*., **46** (2007) 5284-5304.
55) M. Shoji, H. Isobe and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.,* **714** (2019) 219-226.

56) K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, K. Miyagawa and K. Nakatani, *Mol. Phys.,* **117** (2019) 2320-2354.
57) T. Saito, S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, Y. Takano, Y. Shigeta, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, M. Shoji, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem*., **112** (2012) 253-276.
58) M. Sugiura, T. Tibiletti, I. Takachi, Y. Hara, S. Kanawaku, J. Sellés and A. Boussac, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.,* **1859** (2018) 1259-1273.
59) P. L. Dilbeck, H. Bao, C. L. Neveu and R. L. Burnap*, Biochemistry,* **52** (2013) 6824-6833.
60) P. L. Dilbeck, H. J. Hwang, L. Zaharieva, L. Gerencser, H. Dau and R. L. Burnap*, Biochemistry,* **51** (2012) 1079-1091.

自己燃焼反応による新規モリブデン窒化物の探索

三　浦　　章*

Exploring New Molybdenum Nitrides by Self-combustion Synthesis

Akira MIURA*

A facile self-combustion synthesis route to novel ternary molybdenum nitrides was investigated. The room temperature mixing of $NaNH_2$, $MoCl_4$, and $MnCl_2$ initiates a highly exothermic metathesis reaction, which is thermodynamically driven by the formation of stable NaCl, N_2, and NH_3 byproducts. The rapid combustion reaction yields ternary rocksalt molybdenum nitrides in just a few seconds. Introduction of Mn into γ-Mo_2N is found to change its magnetic properties and to enhance its oxygen reduction catalytic activities.

１．背景

複合窒化物は，超硬質材料，磁気媒体，触媒や半導体などの多様な機能性材料として注目されている。複合窒化物は，第一原理計算による大規模なデータベースのデータ解析による熱力学的な安定性を調査によっても，多くの複合窒化物の存在は予測されている[1]。しかし，その中で合成されているものはごく一部であり，まだ多くの複合窒化物は合成されていない。

既に報告されている複数の遷移金属を含む窒化物の多くは，酸化物をアンモニア気流中で合成することで得ているが，この手法は大量の有毒なアンモニアガスを使用し，長期間の熱処理を必要とする。[2] このような背景から，新規複合窒化物の材料探査は依然として難しい問題であり，容易に発見するための新しい合成手法の開発が望まれている。

また，自己燃焼合成では，アルカリまたはアルカリ土類金属化合物と金属ハロゲン化物を反応させることで発熱性の反応を引き起こし，ナノ結晶及び多孔質材料などのナノ材料を合成できることが知られてる。例えば，$ZrCl_4$ と Li_3N の反応では，加熱を伴い ZrN が生成する[3]。これまでに $Ba(OH)_2$，$NbCl_5$ 及び $NaNH_2$ の混合で，ペロブスカイト酸窒化物の自己燃焼合成を報告しているが[4]，この研究は既に報告されている化合物に関する研究であり，新規複合窒化物の自己燃焼反応での合成例はほとんどない。そこで本研究では，モリブデン塩化物とマンガン塩化物の混合粉末とナトリウムアミドを混合することで，自己燃焼反応の急昇温，急冷を利用し，モリブデンとマンガンを含む新規マンガンモリブデン窒化物をわずか数秒で合成することに成功した。[5]

２．実験方法

窒化物の合成実験は、グローブボックス中で行った。これは、出発試料である塩化物とアミド化合物が空気中で不安定なためである。これらの粉末と撹拌子をグローブボックス中で耐圧容器に入れたのち、ふたを閉め、遠隔操作にてマグネティックスターラーのスイッチを入れることで自己燃焼反応を行った。マンガン濃度を変えた窒化物の合成を行うことで、マンガンの固溶限界とその結晶構造および物性を明らかにする。この反応は急速に進行し、副生生物として NaCl などの塩を生じた。これを蒸留水で洗浄し取り除くことで試料を得た。合成した試料の結晶相およびその格子定数を XRD によって調査し、元素分析を SEM-EDX で行った。磁気特性を振動サンプル磁力計（VSM）で調べた。また、マンガンの価数をあいちシンクロトロンでの X 線吸収によって調査した。合成に成功した多元系窒化物においては、また、その酸素還元などの電気化学触媒能を調査することで、新規材料としての可能性を調査した。

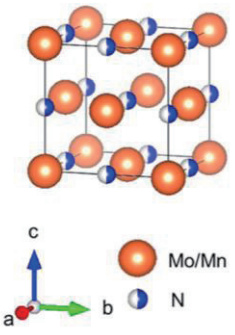


図１　マンガンドープ窒化モリブデンの結晶構造モデル

３．結果

XRD 結果、立方晶の窒化モリブデンの生成を確認した。その結晶構造モデルを図１に示す。格子定数はマンガンの量と共に直線的に変化しており、マンガンのモリブデン中の置換を示唆した。

2020年3月6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

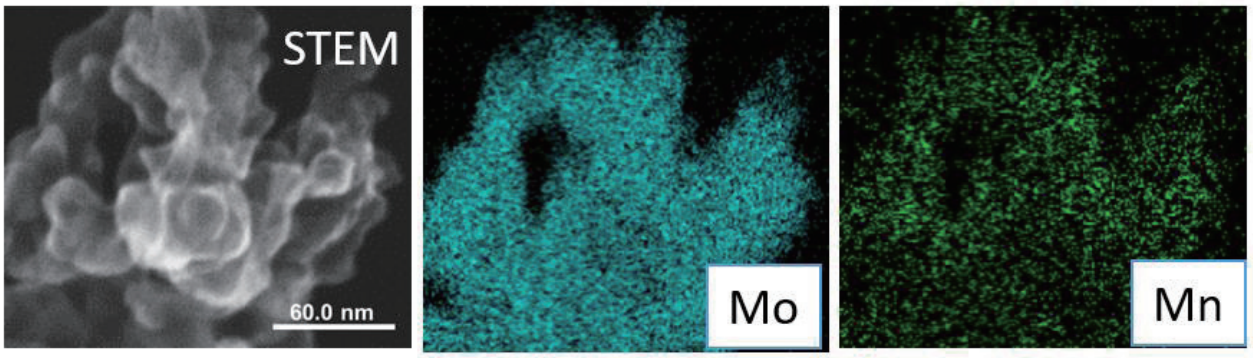


図２　自己燃焼法で合成したマンガンドープ窒化モリブデンのSTEMとEDXマッピング

図２はマンガンをドープしたMo_2Nの電子顕微鏡写真である。STEM像よりマンガンとモリブデンがナノスケールで均一に分布しており、XRDで単相であることを確認した。図３は、マンガンK端の吸収スペクトルである。吸収端でマンガンの吸収が観測された。マンガンの吸収端は、酸化物や金属との吸収端と異なることから、異なる電子状態であると考えられる。二価の標準サンプルである炭酸マンガンと三価のMn_2O_3の中間に存在することから、マンガンの価数は２価より高い可能性が示唆された。

窒化モリブデンの電子構造に対するMn置換の効果を調べるために、磁気特性を振動サンプル磁力計で調べた。マンガンを含まない窒化モリブデンは、約５Kで反磁性信号を示し、既報の超伝導相が合成されたことがわかった。[6]一方、マンガンを含む窒化モリブデンは反磁性シグナルを示さず、超伝導の消失を示しており、電子構造の変化を示している。さらに，マンガンを含む窒化モリブデンはアルカリ水溶液中の酸素還元触媒能が向上することを見出した。

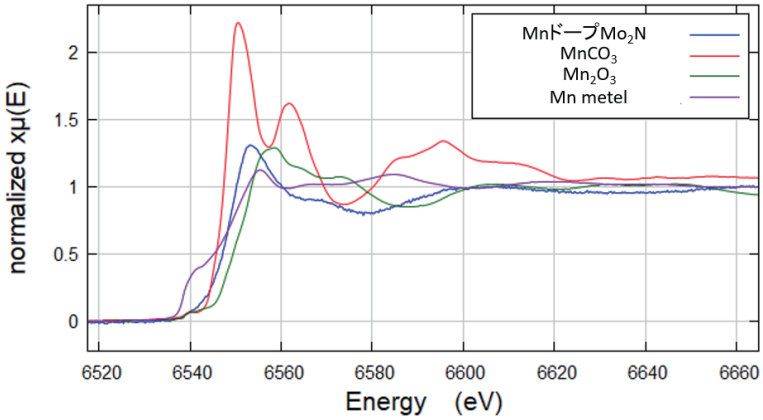


図３　マンガンドープ窒化モリブデンのMn-K端XANESスペクトル

４．まとめ

複合窒化物の合成法には有毒なアンモニアガスを用いるものが多い中，本手法ではアンモニアガスを用いることなくスピーディーな新規複合窒化物の探索が可能になる。今後，新たな複合窒化物を用いた触媒，空気電池，燃料電池などの電気化学触媒の開発につながることが期待される。

REFERENCES

1) W. Sun, C. J. Bartel, E. Arca, S. R. Bauers, B. Matthews, B. Orvañanos, B.-R. Chen, M. F. Toney, L. T. Schelhas, W. Tumas, J. Tate, A. Zakutayev, S. Lany, A. M. Holder and G. Ceder, A map of the inorganic ternary metal nitrides, *Nature Materials,* **18** (2019) 732-739.
2) A. Miura, Low-temperature synthesis and rational design of nitrides and oxynitrides for novel functional material development, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125** (2017) 552-558.
3) E. G. Gillan and R. B. Kaner, Synthesis of Refractory Ceramics via Rapid Metathesis Reactions between Solid-State Precursors, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 333-343.
4) J. Odahara, A. Miura, N. C. Rosero-Navarro and K. Tadanaga, Explosive Reaction for Barium Niobium Perovskite Oxynitride, *lnorg. Chem.*, **57** (2018) 24-27.
5) J. Odahara, W. Sun, A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, M. Nagao, I. Tanaka, G. Ceder and K. Tadanaga, Self-Combustion Synthesis of Novel Metastable Ternary Molybdenum Nitrides, *ACS Materials Letters,* **1** (2019) 64-70.
6) B. T. Matthias and J. K. Hulm, A Search for New Superconducting Compounds, *Phys. Rev.,* **87** (1952) 799-806.

結晶の磁気異方性に基づいた新しいスキルミオン結晶の理論的探索

速　水　　賢*

Theoretical Search for New Skyrmion Crystals Based on Crystalline Magnetic Anisotropy

Satoru HAYAMI*

Magnetic skyrmions, which is a show topologically protected excitation of spin texture in magnetic materials, have recently attracted considerable attention in spintronic applications. We here explore a new type of magnetic skyrmion crystals on the basis of magnetic anisotropy in crystals from the theoretical point of view. By performing large-scale simulations, we find new types of magnetic skyrmions and vortices in the following two electron systems: (1) the itinerant magnetic systems in the presence of the single-ion anisotropy on a triangular lattice and (2) the multi-orbital *d-p* hybridized systems on a square lattice. The obtained results will provide a deep understanding of the complex magnetic spin textures, which have been recently observed in Gd_2PdSi_3 and $SrFeO_3$.

1. 背景と目的

2009年に空間反転対称性をもたないB20系合金において、トポロジカルに非自明な磁気構造をもつスキルミオン結晶が観測された。スキルミオン結晶はトポロジカルホール効果等の多くの興味深い物性現象を示すことから、実験・理論を問わず盛んに研究が行われている[1]。スキルミオン結晶の発現には、空間反転対称性が破れた結晶のもとで現れるジャロシンスキー・守谷(DM)相互作用が重要な要素であるとされているが、一方で近年では、空間反転対称性を有する立方晶の$SrFeO_3$ [2]や六方晶のGd_2PdSi_3 [3]においても、スキルミオン結晶の存在を示唆するトポロジカルに非自明な磁気構造が観測されている。このような背景からスキルミオン結晶は、他の幅広い結晶点群の下でも発現すると期待されるが、上記の空間反転対称性を有する結晶系における非自明なスキルミオン結晶の起源は未だに理解されていないのが現状である。

こうした中、我々は基本的な模型に対する解析を通じて、フラストレートした相互作用と容易軸型の磁気異方性の競合により、スキルミオン結晶が発現することを見出した[4,5]。これは従来のDM相互作用による機構とは異なる新しい安定化機構であり、また磁気異方性の重要性を示したものである。本研究の目的は、これまでの成果を発展させ、現実物質を念頭においた、結晶点群に基づいた異方的な磁気的相互作用を考慮した模型に対して解析をおこなうことにより、現実物質で観測されたスキルミオン結晶の起源を明らかにすることである。さらに、スキルミオン結晶が安定になる条件をミクロな模型計算から明らかにすることにより、新たな候補物質を探索するための指針を確立することを目指す。

2. 研究成果

以下の２つの研究成果を得た。

① 三角格子上の遍歴磁性体において単一シングルイオン異方性が誘起する磁気スキルミオン結晶[6]

本研究において我々は、この新しいスキルミオン結晶相に対する磁気異方性の効果を数値シミュレーションにより調べた．具体的には以下の三角格子上の近藤格子模型を解析した。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} (c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + \mathrm{H.c.}) - J \sum_{i,\sigma,\sigma'} c^{\dagger}_{i\sigma} \boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} \cdot \boldsymbol{S}_i - A \sum_i (\boldsymbol{S}^z_i)^2$$

ここで$c_{i\sigma}$はサイトiにおけるスピンσをもつ電子の消滅演算子であり、$\boldsymbol{\sigma}$はパウリ行列、Sは古典ハイゼンベルグスピン、Jは伝導電子スピンと局在スピン間に働くスピン電荷結合を表している。上式の第三項が磁気異方性であり、$A>0$（$A<0$）が容易軸(面)異方性を表している。

2020年2月25日 受理

* 豊田理研スカラー
北海道大学大学院理学研究院物理学部門
（現在　東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻）

上式の近藤格子模型に対してスピンと電荷の自由度を同時に取り扱うことができる多項式展開ランジュバンダイナミクス法を用いた大規模数値シミュレーションを行うことにより、スキルミオン結晶相の磁気構造が異方性に対してどのような変調を受けるかを調べた。その結果、スキルミオン結晶相における渦構造が、図1(a)のように磁気異方性の影響により一次元的に整列することを見出した。また容易面異方性を大きくすると、図1(b)のような非共面的な多重Q磁気秩序相が得られることを明らかにした。

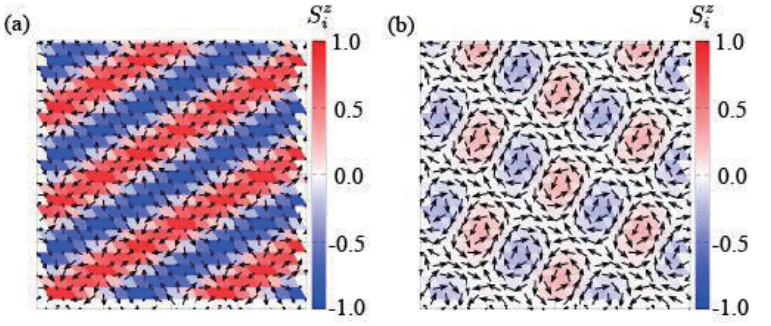


図1　(a) 磁気異方性の影響を受け再配列するスキルミオン結晶相のスピン構造と(b) 非共面的な多重Q磁気秩序相のスピン構造。矢印はスピンの面内成分を表し、色はスピンの面直成分を表す。

② 正方格子上の多軌道自由度をもつ磁性体においてd–p軌道混成が誘起する磁気渦結晶 [7]

ここでは遷移金属酸化物における多軌道効果が磁気スキルミオン相や磁気渦相の安定性に与える影響を調べた。具体的には、ペロブスカイト構造を示す遷移金属酸化物$SrFeO_3$を念頭に置いた上で、d-p混成軌道を有し、かつd電子軌道間に強いフント結合がはたらく多軌道電子模型を考え、そのもとで多重Q磁気秩序が生じる可能性を理論的に調べた。上記の模型に対して変分計算を行うことにより，d-p混成軌道を有する磁性体の基底状態相図を明らかにし、その結果、図2のように直交する２つのらせん構造で特徴づけられる磁気渦相（二重Q磁気秩序相）が広いパラメタ範囲において安定化することを見出した。さらに、その安定化領域はd軌道とp軌道のエネルギー差を表す電荷移動エネルギーに強く依存していることを明らかにした。本研究成果は、近年$SrFeO_3$で観測された二重Q磁気秩序の微視的起源を理解する上で重要な役割を果たすと考えられる。

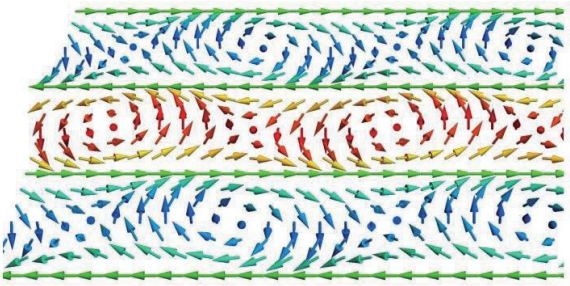


図2　d-p混成軌道を有する磁性体において発現する磁気渦相（二重Q磁気秩序相）。矢印はスピンを表し、色は複数スピンのスカラー三重積で特徴づけられるスカラースピンカイラリティの大きさを表す（青色は最大値、赤色は最小値を示す）。

3.　まとめ

空間反転対称性をもつ結晶におけるスキルミオン相の理論研究の多くは、ハイゼンベルグ模型などの単純な磁性絶縁体模型を対象としたものであり、現実物質の結晶対称性に基づいた模型に対する解析はほとんど行われていなかったが、本研究成果により、現実物質においては無視できない磁気異方性や電子波動関数の混成効果が新しいスキルミオン結晶や磁気渦結晶の安定性に重要な役割を果たすことが明らかになった。こうした理論の進展から、様々な格子系に潜むスキルミオン結晶の積極的な制御およびさらなる物質設計へとつながることが期待される。

本研究は、求幸年、山家椋太、各氏との共同研究です。また、本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の助成によりご支援いただきました。この場を借りて感謝いたします。

REFERENCES

[1] N. Nagaosa and Y. Tokura, *Nat. Nanotechnol.*, **8** (2013) 899.
[2] S. Ishiwata, *et al.,* arXiv:1806.02309 (2018).
[3] T. Kurumaji, *et al., Science,* **365** (2019) 914.
[4] S. Hayami, S.-Z. Lin and C. D. Batista, *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 184413.
[5] S. Hayami, R. Ozawa and Y. Motome, *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 224424.
[6] S. Hayami and Y. Motome, *Phys. Rev. B*, **99** (2019) 094420.
[7] R. Yambe and S. Hayami, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2019) 013702.

抗ウイルス治療薬の開発を目指して：エボラウイルス阻害薬としての糖ペプチドの有用性の検討

ガルシア マルティン，ファイナ

Antiviral Therapeutics: Glycans Attached to Peptides as Inhibitors of Ebola Virus

Garcia-Martin, FAYNA*

In the quest to obtain specific novel antiviral drugs against infectious diseases it is required to focus on the essential elements of viral infection and inhibit the entry of the viral into the host cells. In here, we focus on inhibiting the internalization of lethal Ebola virus by using synthetic glycopeptides that mimic the viral glycoprotein. One of the entries of Ebola virus is through macrophage galactose lectin, then we plan to inhibit virus infection through inhibitors of the lectin, and further inhibition of infection and propagation. In this project we could synthesize this multivalent peptides attached to several glycans. Synthesis was done on solid-phase and the purification of the peptides was the bottleneck of the project. Finally, target compounds were obtained and ready for biological evaluations.

1) Introduction

Ebola virus causes a severe and often lethal hemorrhagic fever in humans and other mammals, and it has a mortality rate higher that 80% of infected persons. Ebola relies on viral envelope glycans (sugars) attached to proteins to infect host cells [1]. Ebola virus uses different routes to gain cellular entry depending on the cell type. One of this viral gates is the macrophage galactose lectin (MGL) receptor present on dendritic and macrophages cells on host body. To infect the cell, the viral glycoprotein attaches to MGL which allows entering into the cell and then progress to the viral replication [2]. All these evidences lead us to consider MGL as an attractive target to inhibit the infection of the lethal Ebola virus. The aim of this project was to create an inhibitor that attaches to MGL receptors and avoid the entrance of the Ebola virus and the consecutive infection (Fig. 1).

Currently, there is a vaccine against Ebola [3], but there is no specific therapeutics for treatment of Ebola infection. Until now, several potential small-molecule-based drugs have been developed with promising results [4]. Nevertheless, due to the likelihood of future outbreaks and generation of mutant viruses, the development of a variety of anti-Ebola therapeutics is urgent. In here, we developed the therapeutics that specifically target and inhibit the entry process of Ebola virus, which lead to the significant contribution for treatment and prevention of Ebola infection in the future.

In previous studies, we have already demonstrated that peptides attached to GalNAc (*N*-acetylgalactosamine) sugars are recognized by MGL mainly by sugar moiety with contribution of the peptidic sequence [5]. Then, in this project we thought that mimic and multivalency of natural biopolymers is an elegant approach to increase the binding avidity to receptors. Further, we could obtain a collection of novel candidates and provided key elements of molecular recognition. Then, in this project, we made the rational design and obtaining of a chemical library of GalNAc attached to peptides including one, two or multi sugars to verify the effect of multivalency.

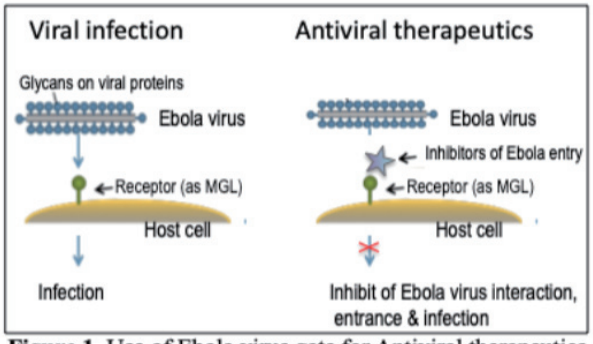


Figure 1 Use of Ebola virus gate for Antiviral therapeutics.

2020年3月16日 受理

* 豊田理研スカラー
Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University

2) Results and Discussion

To get potential Ebola virus inhibitors, the following workflow was established as follows: 1) Design and synthesis of Ebola virus entry inhibitors; 2) Binding assays with Macrophage Galactose Lectin; 3) Biological Assays; 4) Lead optimisation.

We were able to successfully obtain the library of multi-glycosylated peptides by solid-phase peptide synthesis. An iterative approach was employed to allow multibranch compounds.
For the glycoamino acid coupling, the “double activation” method was chosen. Purification was done under RP-HPLC and HPLC. Characterization was done in RP-UPLC and MALDI- TOF MS.

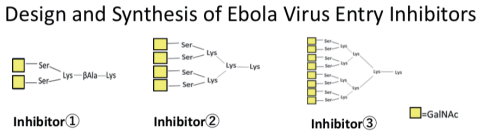


Figure 2 Designed Ebola inhibitors.

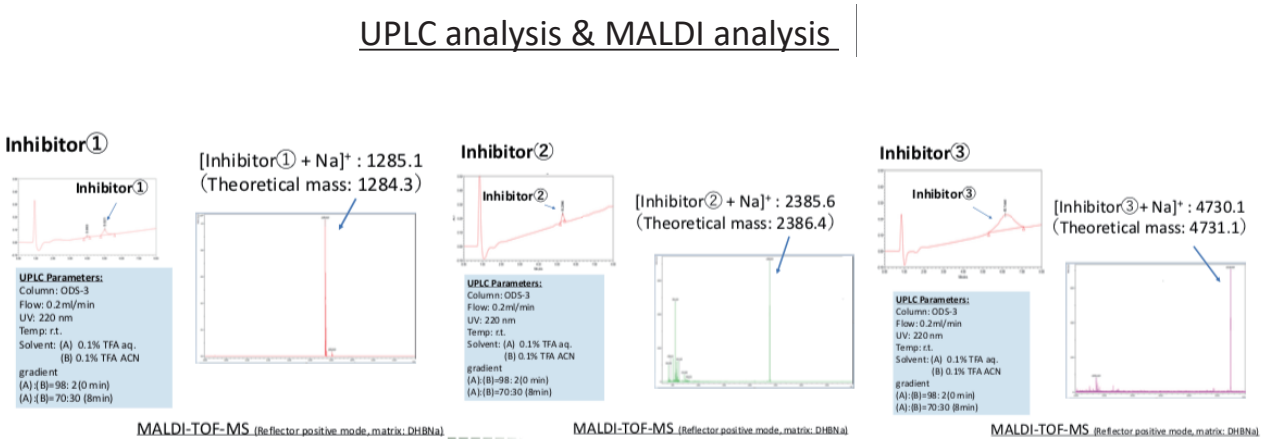


Figure 3 Synthesized Ebola inhibitors and its characterization.

We also performed preliminary experiments on a microarray platform to confirm the binding affinity with Macrophage Galactose Lectin. Further, biological assays are currently ongoing by Professor Asuka Nanbo (Nagasaki University). Lead optimization was lastly performed during the research internship.

3) Conclusion

We designed a library of potential Ebola virus inhibitors based on multivalent GalNAc peptides. The inhibitors were successfully obtained by solid-phase glycopeptide synthesis. As the structure illustrates, the syntheses and purification of inhibitors **2** and **3** were tedious due to the complexity of the multivalent compounds. After several trials and optimization of synthesis and purification conditions, inhibitors were finally obtained in a high (for inhibitor **1**) and moderate yield (for inhibitors **2** and **3**). Preliminary microarray results are non-conclusive, then we decided to design and synthesize a new class of inhibitors based on **1**, **2** and **3**. In addition, biological assays of the inhibitors to establish the entrance of the Ebola virus, are actually undergoing by Prof. Asuka Nanbo (University of Nagasaki). We are very confident that the compounds and results of this project can serve to establish a new class of compounds that can prevent the entry and infection of the Ebola virus.

4) Acknowledgement

FGM acknowledges Toyota Scholar for a grant for this project. This work was started by Mr. Hiromu Fukasu (Graduate School of Life Science, Hokkaido University).

誘起筋電位計測を用いた筋活動度の直接的電気制御法の開発

林　部　充　宏*

Development of Direct Electrical Control Method of Muscle Activity with Evoked Electromyography

Mitsuhiro HAYASHIBE*

To compensate muscle response variability under electrical stimulation, it is essential to monitor the muscle responses under FES. Evoked Electromyographically Controlled Electrical Stimulation could be one solution to deal with this important issue. We need also a textile-based multichannel electrode that is capable of both electrical stimulation and electromyography recording. The electrode array was fabricated with a screen-printing method by printing multi-layer functional stretchable pastes on polyester/cotton textile base.

1.　研究背景と目的

神経筋肉系への機能的電気刺激（FES）はこれまで脊髄損傷（SCI）の患者において失われた運動機能を回復するために使用され、また脳卒中患者においては感覚神経系への電気刺激によりリハビリテーション効果が期待できることも報告されている。しかし筋肉の疲労現象やまたそれに対する生体内関節トルクの情報を取り出すことができないため、筋肉の有効的な電気制御に関してはFES技術の適用範囲を制限されてきた。そのため臨床では試行錯誤で電気刺激をオープンループ的に用いることがほとんどである。本研究では実際の電気刺激下の筋肉の状態を筋電位によりリアルタイムに評価し、筋肉疲労や痙攣の存在下での適応的な力/トルク制御に向けて現在のFESシステムの制御能力を改善させることを目的とする。これにより電気刺激下の誘発筋電位を計測しながら、電気刺激制御を行うことが可能となる。これまでに単チャンネルでの筋電位と電気刺激入力のペアで、本システムの有効性を確認してきた[1]。脊髄損傷患者において無線型電気刺激により誘起されたEMG信号を利用して筋肉活動度の直接的制御を可能とする制御技術を開発した事例である。特にこれまでの単チャンネルでの電気制御から多チャンネル化により筋肉負荷を低減する手法を目指すため、本助成での研究では多チャンネルの筋肉電気刺激と筋電位計測が可能な電極の開発をメインに行った。

2.　柔軟繊維ベース電極による電気刺激と筋電位計測

繊維ベースの電極は優れた柔軟性と通気性により、肌に着けて快適で良好な皮膚との接触を形成できる。本研究では、ウェアラブル電極アレイを製造するためのベース材料としてテキスタイルを選択した。スクリーン印刷はプリント基板産業でパターンを形成する際に一般的に使用される製造方法であり、最近では機能材料を布地に印刷することによりウェアラブルデバイスを製造する際にも使用される。スクリーン印刷には高速で低コストの利点があるため、本研究ではテキスタイル上に電極アレイを作成する

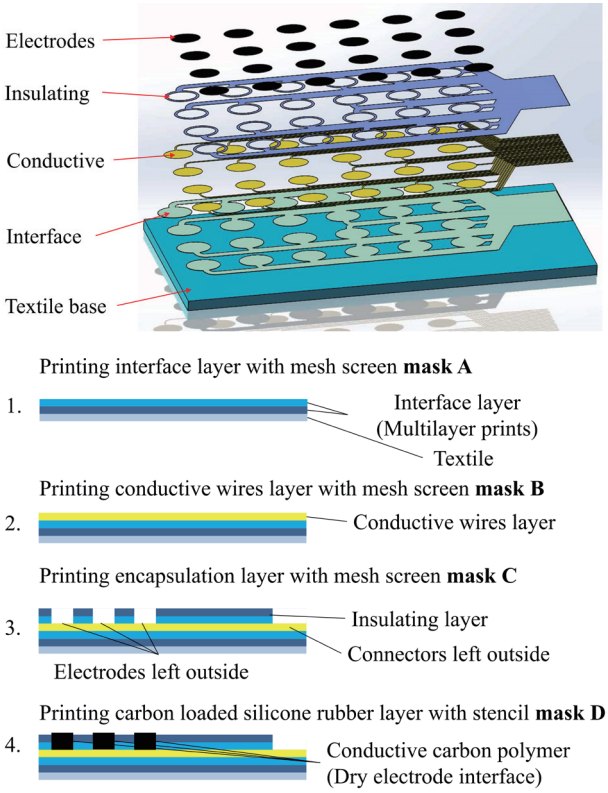


図1　Fabrication process flow of electrode array by screen printing.

2020年2月14日　受理
* 豊田理研スカラー
東北大学大学院工学研究科ロボティクス専攻

製造方法を選択した。図１は、織物上の電極アレイの製造プロセスの流れを示している。異なる目的のための４つの層があり、最初に絶縁材料をベース層として布地に印刷し、導電層印刷用の絶縁性で比較的滑らかな表面を形成する。ベース層の後、導電性銀ペーストを印刷して回路を形成する。次に、絶縁ペーストを含む別の層を印刷してリードを覆い、導電層を絶縁する。最後に電極層にカーボンペーストを印刷する。24 の電極と対応する導電性トラックがあり、すべての電極チャネルは導電性テストを行いチャネル間の短絡はなかった。図２に制作されたそれぞれのレイヤーの電極要素を示す。

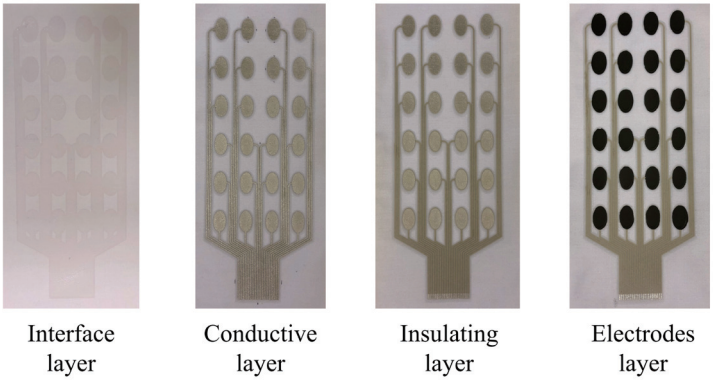


図２　Images of fabricated different printing layers

3.　電気刺激と筋電位計測実験結果

制作した電極にそれぞれ電気刺激装置と筋電位計を図３のように接続し、電気刺激と筋電位計測のテストを行った。電気刺激テストでは、コネクタを介して一対の電極を Rehab FES 刺激装置（日本シグマックス社）に接続し刺激テストし、前腕の筋肉の電気刺激を実現できた。筋電位計測については電極からのリードを Delsys Trigno システムのスナップリードセンサーに接続し、等張性の屈曲および伸展による上腕二頭筋 EMG 信号を取得することができた。

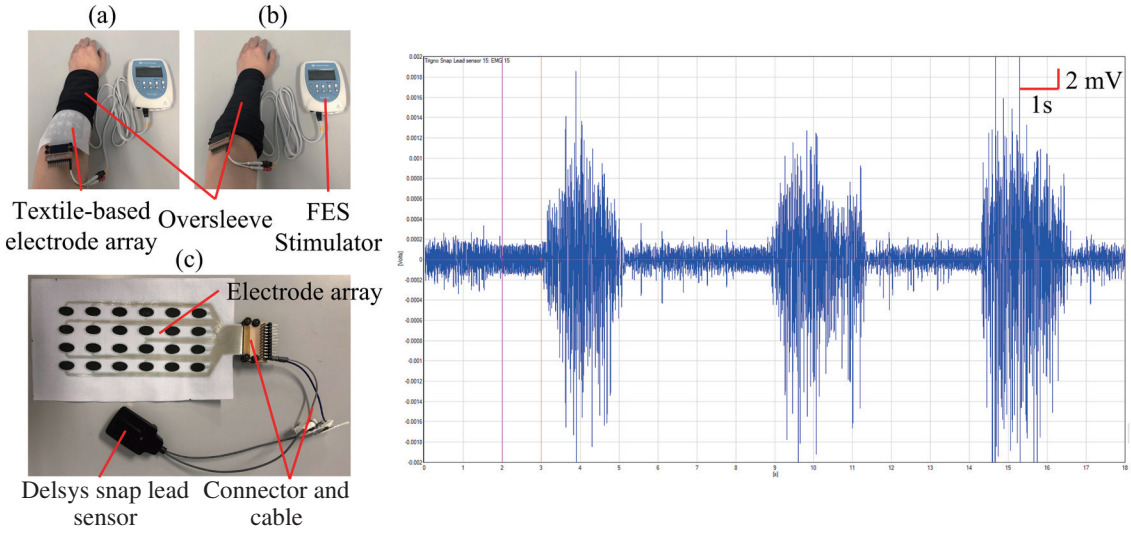


図３　Experimental setup for stimulation and EMG recording test, and the acquired signals

4.　まとめと展望

誘起筋電位計測を用いた筋活動度の直接的電気制御法の多チャンネル化に向けて、機能的電気刺激（FES）と表面筋電図（EMG）の両方の記録が可能な柔軟な繊維ベース多チャンネル電極アレイを開発した。FES テストは良好な刺激性能を示したが、sEMG 記録品質は少し不安定であり、今後の改善が必要である。引き続き本システムの開発は継続して行うが、ひとつの応用事例として新しいヒューマンインターフェースとして活用することも考えている。柔軟な電極であるため、ウェアラブル感覚フィードバック提示装置としても有効であると考えられる。これまで多チャンネル EMG 計測を用いたジェスチャー認識システムは提案されているがジェスチャー認識だけでなく感覚フィードバックを提示することができる筋肉への入力と出力の両方のインタラクションが可能なシステムはまだほとんど開発されていないため、今後の展望として応用研究により新しいヒューマンインターフェースを実現したいと考えている。

REFERENCES

[1] Z. Li, D. Guiraud, D. Andreu, A. Gelis, C. Fattal and M. Hayashibe, *International Journal of Neural Systems*, **28** (2018) 1750063.
[2] W. Lu, D. Owaki and M. Hayashibe, “Textile-based Electrode Array for FES and sEMG Recording Fabricated by Screen Printing”, in Proc. of 30th 2019 International Symposium on Micro-Nano Mehatronics and Human Science (2019).

次世代高性能ハロゲン化物シンチレータの創成と検出器への応用

横　田　有　為*

Creation of Next-peneration Halide Scintillator with High Performance and Application for Detector

Yuui YOKOTA*

Halide scintillators with high performance for application for radiation detector were developed. Electronic band structure of halide scintillators were calculated by TOMBO first principle simulation program. In addition, the phase diagrams of alkali earth iodide and rare earth iodide were created and noble eutectic halide scintillators were developed. Scintillator array of halide crystal was evaluated for application of radiation detector.

1．背景

放射線を光に変換可能なシンチレータ単結晶を用いた放射線検出器は、サーベイメータやガンマカメラによる環境放射線測定、陽電子断層撮像(PET)や SPECT による医療応用、宇宙物理などその応用は多岐に渡っている。しかし、既存のシンチレータは次世代放射線検出器で要求される高発光量・高エネルギー分解能・高速寿命・高密度・高有効原子番号・バックグラウンドに影響する内在放射線を含まないこと、を満たさず、新たな高特性シンチレータ単結晶材料の開発が期待されている。

新規高特性シンチレータ単結晶材料の開発では、世界的に塩化物・臭化物・ヨウ化物のハロゲン化物材料が注目を集めている。ハロゲン化物材料は、酸化物やフッ化物に比べて小さなバンドギャップを有しており、それに起因した高い発光量と優れたエネルギー分解能を示す(図 1)。しかし、その多くが高い吸湿性を有することから、世界的にも高品質単結晶が作製可能な機関が限られ、大規模な材料探索が行われてこなかった。我々は独自で開発したハロゲン化物マイクロ引き下げ(H-μ-PD)法を用いて、吸湿性の高いハロゲン化物シンチレータ単結晶の材料探索技術の確立及び新規結晶材料の探索を行ってきた[1]。H-μ-PD 法は、既存法に比べて数倍～数十倍もの高速で結晶育成が可能であり、ハロゲン化物材料開発において申請者は国内で初めて高発光量・高エネルギー分解能を有する Eu:SrI_2 単結晶の合成法を確立した[2]。

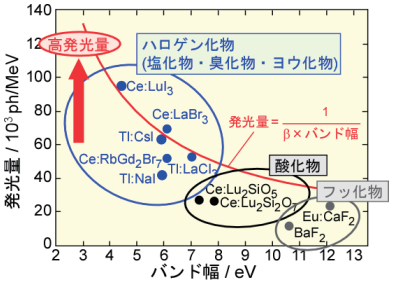


図 1　シンチレータ材料におけるバンドギャップと発光量の関係.

しかし、これまでの単結晶材料探索では既存材料に近い材料系に留まっており、既報を凌駕する全く新しい材料系を発見することは困難であった。そこで、本研究では、高い機能性を有しているにも関わらず、高い吸湿性のためにこれまでに詳細な材料開発・物性解明が行われてこなかったハロゲン化物結晶材料を対象とした、計算科学、材料科学・結晶科学、光物性、放射線物理の異分野を横断した研究開発を実施することによって、次世代の放射線を利用した機器に要求される高時間分解能を満たす新規材料開発・検出器応用を行うことを目的とした。

2．計算科学による材料予測

東北大学 NICHe 川添教授らが開発した独自定式化の全電子混合規定第一原理シミュレーション計算プログラム TOMBO(TOhoku Mixed-Basis Orbitals ab initio simulation package)を用いたバンドギャップ値の絶対値算定を用いて、ハロゲン化物シンチレータ材料の材料予測を行った。具体的には、結晶構造の原子レベルでの最適化やバンド構造計算には標準的な第一原理計算ソフトの VASP を用い、さらに、結晶のエネルギー準位を絶対値で算定可能な GW 近似を適用した全電子混合基底法 TOMBO を用いた第一原子シミュレーション計算を実施することにより、ハロゲン化物シンチレータの電子バンド構造の絶対値算定や光吸収特性等の他の市販ソフトウェアでは困難な物性値予測を行った。

第一原理シミュレーション計算では、XI_2(X=Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc)に対するバンド計算を実施した。数値を解析し、シンチレータ向きの結晶として、SrI_2や YI_2が実用的に用いられる可能性が高いことを見出した。実験のみでこの様な算定は困難であり、第一原理シミュレーション計算の有効性が確認出来た。これらの結晶中の I の一部を Br や Cl に置換

2020年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
東北大学未来科学技術共同研究センター（NICHe）

することにより、よりシンチレータ性能の向上が可能かどうかのシミュレーション計算を実施中である。

３．結晶科学による材料探索

ハロゲン化物材料の多くが高い吸湿性を有することから、その擬二元系状態図の多くが未だ明らかになっておらず、新たな複合化合物の材料探索には、まずは状態図の作製が必要である。そこで、我々は高い吸湿性の材料に対応した評価手法を用いることでハロゲン化物材料の擬二元系状態図を作製し、さらにその相図を用いて共晶体シンチレータ結晶の作製を試みた。ガンマ線検出器用のシンチレータとしての応用を見据えて、ハロゲン化物材料の中でも大きな原子番号で構成されているアルカリ土類ヨウ化物(AEI_2)と希土類ヨウ化物(REI_3)の擬二元系状態図とその複合化合物の作製を行った。

様々なモル比で混合した原料粉末を用いて作製した BaI_2-LuI_3 の擬二元系状態図を図 2 に示す[(3)]。BaI_2-LuI_3 擬二元系状態図中には、77.5 mol%BaI_2/22.5 mol%LuI_3 近傍に共晶点(約 620℃)を有することが分かった。さらに、LuI_3 のモル比が 80～100%の組成域において 940℃近傍で相転移点が確認された。この状態図により、共晶点において LuI_3 がロッド相、BaI_2 がマトリックス相となる共晶体シンチレータ結晶が作製可能であることが示唆された。そこで、独自の結晶育成法である H-μ-PD 法を用いて、実際にその結晶育成を行った。その結果得られた Ce 添加 77.5%BaI_2/22.5%LuI_3 共晶体結晶とその光学顕微鏡像を図 3 に示す。光学顕微鏡像から、作製した Ce 添加 77.5%BaI_2/22.5%LuI_3 共晶体結晶が実際に LuI_3 ロッド相と BaI_2 マトリックス相からなる共晶体構造を有していることが明らかとなった。LuI_3 ロッド相が延びている方向（結晶成長方向）にのみ結晶の下に敷いた紙上の線が浮き上がって見られており、それと直角の方向（結晶成長方向と平行）では結晶の下に敷いた紙上の線が見られなかったことから、光導波の性質を有していることが分かる。

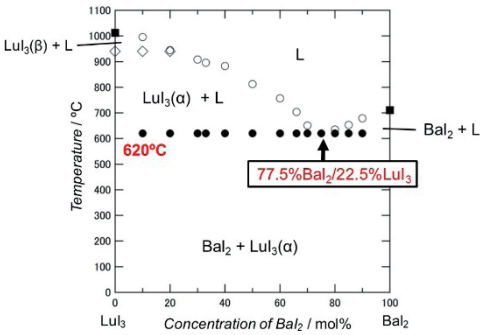


図２ BaI_2-LuI_3 の擬二元系状態図.

４．光物性による発光メカニズム解明

Ce 添加 77.5%BaI_2/22.5%LuI_3 共晶体結晶の発光メカニズムを明らかにするため、その光物性評価を行った。まずは、X 線励起スペクトル測定を行ったところ、470 nm と 520 nm の 2 つの発光ピークが重なったブロードな発光ピークが見られた。さらに、ガンマ線励起下の蛍光寿命曲線から、その発光が 31 ns の蛍光寿命であることが分かった。これらの結果により、Ce 添加 77.5%BaI_2/22.5%LuI_3 共晶体結晶の発光は、LuI_3 ロッド相を置換した Ce^{3+} イオンの 5d-4f 遷移に起因することが明らかとなった。

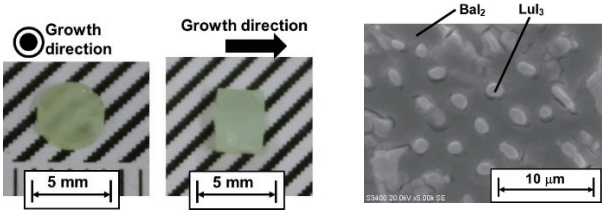


図３ Ce 添加 77.5%BaI_2/22.5%LuI_3 共晶体結晶とその光学顕微鏡像（育成方向に垂直な断面）.

５．放射線物理による検出器開発

作製したハロゲン化物シンチレータ結晶に関して、湿度管理したドライルーム内で放射線特性評価を実施するとともにデバイス搭載を見据えた材料評価を実施した。パッケージングした Eu:SrI_2 アレイと光学接続した MPPC アレイおよび PSPMT を作製し、そのエネルギー分解能を評価したところ約 6.7%(PSPMT)と約 8.2%(MPPC)のエネルギー分解能を示し、医療応用等において有望な検出器の実現が期待できることが分かった。さらに、現在は共晶体シンチレータを用いた検出器実現に向けた評価を進めており、今後は様々な研究機関と連携して X 線イメージング応用等に向けた高性能検出器の開発を目指す。

REFERENCES

(1) Y. Yokota, S. Kurosawa, Y. Shoji, Y. Ohashi, K. Kamada and A. Yoshikawa, Development of Novel Growth Methods for Halide Single Crystals, *Opt. Mater.,* **65** (2017) 46-51 [DOI: 10.1016/j.optmat.2016.08.035].

(2) Y. Yokota, S. Kurosawa, K. Nishimoto, K. Kamada and A. Yoshikawa, Growth of Eu:SrI_2 bulk crystals and their scintillation properties, *J. Cryst. Growth,* **401** (2014) 343-346 [DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.02.031].

(3) K. Origuchi, Y. Yokota, R. Kral, M. Yoshino, A. Yamaji, S. Toyoda, H. Sato, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K. Kamada and A. Yoshikawa, Phase diagram of BaI_2-LuI_3 system and growth of BaI_2/LuI_3 eutectic scintillator, *J. Cryst. Growth*, **536** (2020) 125573 [DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125573].

強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒の創生

近　藤　　梓*

Development of New Chiral Strong Brønsted Base Catalyst

Azusa KONDOH*

Recently, chiral Brønsted bases having high basicity have emerged as a powerful tool in developing new catalytic enantioselective reactions. However, such chiral strong Brønsted base catalysts are still very scarce. In this context, we have developed a chiral anionic Brønsted base having a *N,N'*-dialkyl ureate moiety as a basic site. Its high catalytic activity was demonstrated in the enantioselective addition reactions of α-thioacetamides as less acidic pronucleophiles with a variety of electrophiles.

１．はじめに

光学活性化合物の高効率かつ高選択的な精密合成を可能にする不斉触媒反応の開発は極めて重要な研究課題である．不斉触媒反応の実現の鍵は触媒の選択にあり，革新的な反応の実現には，新たな触媒の開発が必要不可欠である．近年，キラルブレンステッド塩基触媒が，安定で取り扱いが容易，温和な反応条件，回収・再利用が可能などの多くの利点を有する環境調和型の優れた不斉触媒の一つとして注目を集めている．その一方で，一般に用いられるキラルブレンステッド塩基触媒は総じて塩基性が低く，基質適用範囲の狭さが大きな課題となっている．この課題に対し，我々は触媒分子に強塩基性を付与するという独自のアプローチにより，これまで不斉触媒反応に適用が困難であった酸性度が低い基質を用いた不斉触媒反応の開発に成功している [1,2]．これらの成果は，光学活性化合物の新たな合成手法を与えるとともに，新たな不斉触媒反応開発における触媒分子への強塩基性の付与の有効性を示すものである．しかしながら，そのような強塩基性触媒の開発は途に就いたところであり，より多様な不斉触媒反応を実現するには，新たな分子設計に基づく次世代型の触媒の開発が求められる．そこで本研究では，新たな強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒の設計開発ならびにその触媒を用いた不斉触媒反応の開発を目指した．

２．触媒設計

新たなキラルブレンステッド塩基触媒に求められるのは酸性度が低い基質を適用するための『強塩基性』および反応における高度な立体制御を実現するための『高い基質認識能』である．また，多様な不斉分子変換反応に適用するには合成が簡便であることや触媒構造の多様化が容易であることも求められる．これらの条件を満たす新たな触媒分子モチーフとして，ウレアの脱プロトン化によって生じるアニオン種であるウレエートに着目した(図 1)．窒素上にアルキル基が置換したウレアの N-H プロトンの DMSO 中の pK_a の値はおよそ 25 である．よって，ウレエートをブレンステッド塩基として利用した例は知られていなかったものの，ウレエートは強塩基性ブレンステッド塩基触媒として十分機能するであろうと考えた．一方，ウレアは水素結合供与体として広く用いられている分子であり，高い基質認識能を有している．ブレンステッド塩基触媒反応においては，触媒分子そのものではなく触媒分子の共役酸が基質認識に重要な役割を果たす．よって，ウレエートをブレンステッド塩基触媒として用いれば，基質を脱プロトン化することで生じる共役酸の状態において，高い基質認識能をもつことが期待できる．さらに，キラルなウレアは入手容易な不斉源から収束的かつ簡便に合成することが可能である．よって，合成の簡便性と触媒構造の多様性の要件も満たしている．

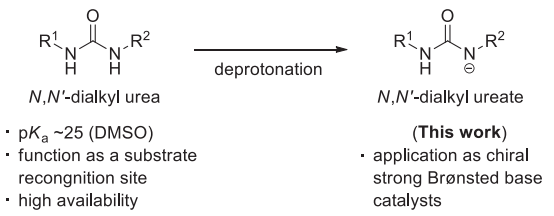


図 1　触媒設計

３．触媒分子の機能評価

この分子設計に基づき，まず側鎖に種々の配位性官能基を導入した C_1 対称のキラルなウレア **1a-1c** を合成した(図 2)．そして，これらに対して NaO*t*Bu を作用させて系中で発生させたナトリウムウレエートを，DMSO 中の pK_a の値がおよそ 25 の α-フェニルチオアセトアミド **2a** のフェニルビニルスルホン(**3a**)への付加反応に適用し，触媒機能の評価を行った．その結果，いずれのウレエートを用いた場合も，定量的に目的生成物 **4aa** を与えた．さらに側鎖にシッフ塩基部位を導入した **1c**

2020年2月27日 受理
* 豊田理研スカラー
東北大学大学院理学研究科付属巨大分子解析研究センター

に対して二当量の NaO*t*Bu を作用させて発生させたウレエートを用いた場合に 26% ee と低いながらもエナンチオ選択性の発現が見られた．なおこの反応の進行には強塩基性ブレンステッド塩基触媒を用いる必要があることを別途確認している．よってこれらの結果から,期待した通りキラルウレエートが強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒として機能することが明らかとなった．

この結果に基づき触媒上の置換基について種々検討を行ったところ,側鎖上にシッフ塩基部位に加えキラルアミド部位を導入することでエナンチオ選択性が大きく向上することがわかった．さらに、ウレアとシッフ塩基部位を結ぶリンカー上のアリール基の検討を行ったところ 1-ナフチル基を導入したウレア **1d** を触媒前駆体として用いることで,エナンチオ選択性がさらに向上した．最終的に,このウレアを用い,反応温度を室温から-20℃に下げることで、収率 98%、95% ee で目的生成物が得られた．

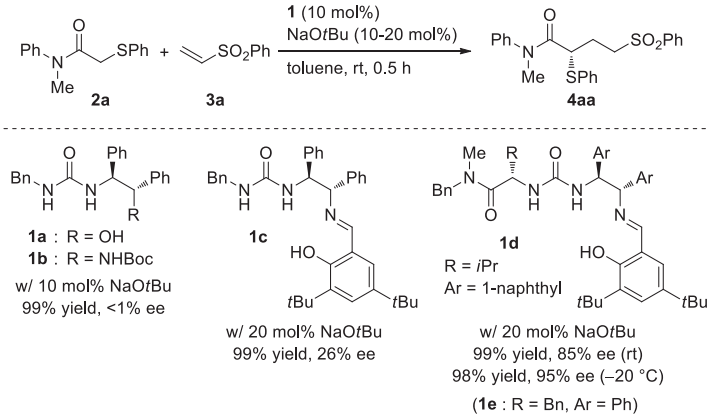


図２　触媒機能の評価

４．基質適用範囲

次に基質適用範囲の検討を行った．まずα-チオアセトアミドの検討を行った．その結果，窒素上に2つアルキル基を有するアミド，硫黄上にアルキル基を有するアミドのいずれを用いた場合においても，対応する付加生成物が高収率かつ高エナンチオ選択性で得られた．続いて求電子剤の検討を行ったところ，本触媒系には様々な求電子剤の適用が可能であった(図3). 例えばエチルビニルスルホン**(3b)**やアクリル酸-*tert*-ブチル**(3c)**を用いた場合も問題なく反応が進行し，対応する付加生成物が高収率かつ高エナンチオ選択性で得られた．またカルコン**(3d)**を用いた場合には，良好な収率かつジアステレオ選択性および高いエナンチオ選択性で付加生成物 **4ad** が得られた．さらに本触媒系はマイケルアクセプターのみならず*N*-Boc イミン**3e**も適用可能であり，対応する付加生成物**4ae**が高収率かつ高立体選択性で得られた．

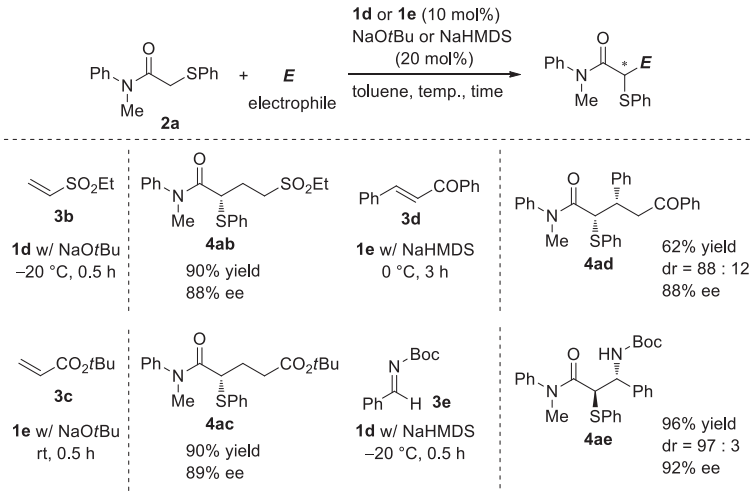


図３　求電子剤の適用範囲

５．まとめ

本研究では,ウレアの脱プロトン化により生じるウレエートの強塩基性を活用した新たな強塩基性キラルブレンステッド塩基触媒の開発を行った．そして新たに開発した触媒が,酸性度が低い α-チオアセトアミドを基質とする種々の求電子剤への不斉付加反応において高い触媒機能を示し,目的とする付加生成物を高収率かつ高エナンチオ選択性で与えることを見いだした [3]．今後は開発した触媒の合成の簡便性と触媒構造の多様性を活かし，様々な基質を用いた新たな不斉触媒反応の開発に取り組む予定である．

謝辞

本研究は東北大学大学院理学研究科化学専攻において寺田眞浩教授のご指導のもと,石川奨修士と協力して進めた研究です．最後に,ご支援賜りました公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝申し上げます．

REFERENCES

1) A. Kondoh, M. Oishi, T. Takeda and M. Terada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 15836-15839.
2) A. Kondoh, H. T. Q. Tran, K. Kimura and M. Terada, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 5726-5729.
3) A. Kondoh, S. Ishikawa and M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 3724-3728.

endo-Tango法による受容体活性可視化技術の開発と記憶の長期化メカニズム

山 方 恒 宏*

Visualizing Receptor Activation by endo-Tango Method during Memory Consolidation

Nobuhiro YAMAGATA*

Important information stays in the brain as long-term memory. While the importance of reverberating circuit activity that involves the memory center is well known for the consolidation process, the molecular mechanism underlying the circuit regulation has yet to be elucidated. We have previously shown that a reverberant circuit activity in the memory center is also crucial for the consolidation process of long-term appetitive memory in fruit flies, *Drosophila melanogaster* (1). Recently, we found that a nutrient conveying neuropeptide CCHa2 plays a vital role in the memory consolidation process, which prompted us to hypothesize that the molecule regulates the persistent memory circuit activity upon learning. Here we engineered a transgenic fly strain that enables us to visualize the activity of endogenous CCHa2 receptor (CCHa2R) using the endo-Tango system (4) to address the functional connection between CCHa2 and memory circuit. By using the system, we could successfully visualize the receptor activity in the fly brain, suggestive of the potency of the new approach in capturing the ligand-specific information flow. Strikingly, the system marked a few rewarding dopamine neurons upon sugar reward intake, indicative of the receptor activity in selected yet critical neural elements essential for the appetitive memory formation and consolidation. These results suggest CCHa2 is likely a potent mediator of nutrient signal to the memory center, and drives the reverberant circuit activity for consolidating long-term memory.

1．はじめに

重要な情報は脳に固定化され、長期記憶として保存される。この記憶の長期化プロセスには、ドーパミン作動性神経を中心とした脳内の反響回路の活動が重要であることが知られている。しかし、反響回路の作動トリガーとなる生理的条件やシグナル分子についての理解は十分ではない。ショウジョウバエは匂いとショ糖の関係性を学習し、糖の栄養情報依存的に長期記憶を形成する。我々はこれまで記憶中枢キノコ体、報酬系ドーパミン作動性神経とキノコ体出力神経の三者が形成する局所反響回路の持続的な活動がこのショ糖記憶の長期化に重要であることを見出していた（1）が、この局所回路の作動と栄養情報を繋ぐシグナル因子は不明であった。

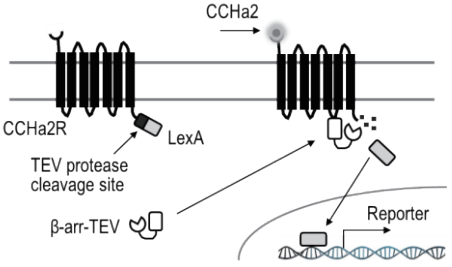


図１　endo-Tango システムによる内在性 CCHa2 受容体活性の可視化
リガンド結合依存的に転写因子を切り離し、レポーター遺伝子の発現を誘導する。

ハエの中腸や脂肪体に発現する神経ペプチド CCHa2 は、糖の栄養情報をモニターし、その情報を体液流に乗って脳に伝える（2）。我々は最近、このペプチドがショ糖記憶の長期化に重要であり、さらにその受容体が先の反響回路の構成細胞に発現することを突き止めた。それゆえ記憶長期化プロセスにおいて、CCHa2 が栄養情報を反響回路に伝え、その活動をトリガーする可能性が示唆された。一方、CCHa2 発現細胞と反響回路は空間的に乖離しており、その機能的接続性を直接的に証明する唯一の方法は、記憶長期化プロセスにおける反響回路上の CCHa2 受容体の活性を検出することである。そこで本研究では、内在性受容体活性の可視化技術 endo-Tango 法を開発し、これを用い記憶の長期化に伴う反響回路上の CCHa2 受容体の活性をモニタリングし、その作用機序を理解することを目的とした。

2020年3月4日 受理
* 豊田理研スカラー
東北大学大学院生命科学研究科

２．CCHa2-R-endoTango の開発

リガンド結合による内在性 CCHa2R 受容体活性の可視化を実現するために、endo-CCHa2R-Tango システムの開発を目指した。当システムでは、リガンドにより受容体が活性化すると、転写因子が核内移行し、レポーター遺伝子を発現する（図 1）。これは特に、植物ウイルス由来の TEV プロテアーゼと β アレスチンの融合タンパク質（β-arrestin-TEV）と、受容体と TEV プロテアーゼの切断部位（TCV）と転写因子 LexA の融合タンパク質（Receptor-TCV-LexA）の 2 つによって実現される。本技術は G タンパク質共役型受容体（GPCR）に対して特に効果的であり、ショウジョウバエの生体内でも作動することが報告されている（3）。これを CCHa2R においても実現すべく、CRISPR/CAS9 を用い、CCHa2 受容体の C 末端に TCV-LexA を直接挿入した遺伝子改変ショウジョウバエを作製した（CCHa2R-TCV-LexA）。さらに β-arrestin-TEV プロテアーゼは、チューブリンプロモーターによって全身性に、かつ時期特異的に発現させるように設計した。これにより、切断された LexA の細胞内蓄積を最小限にし、直近の CCHa2 受容体活性のみをモニターできるようにした。

３．記憶長期化回路における CCHa2R 活性のモニタリング

先述した CCHa2R-Tango システムを用い、記憶の固定に伴う反響回路上の CCHa2R 活性の可視化を試みた。より具体的には記憶中枢に投射を持つ報酬系ドーパミン細胞上に CCHa2R-Tango 発現を誘導し、ショ糖報酬刺激に対する応答をモニタリングした。その結果、非常に限られたドーパミン細胞上において CCHa2R 受容体応答を確認することに成功した（図２）。レポーター遺伝子の発現が弱く、細胞型の同定までには至らなかったが、CCHa2 がショ糖栄養情報の伝達子として記憶回路に直接働きかけることを実証することに成功した。

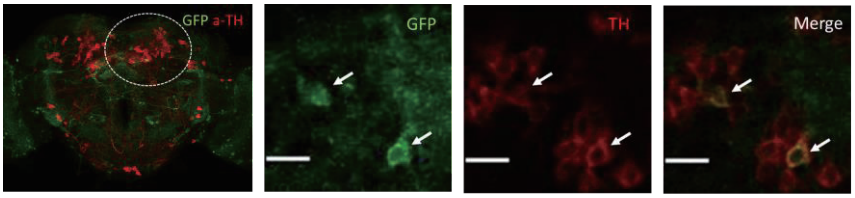


図２　長期記憶細胞における CCHa2R 活性の可視化
（左）ショウジョウバエ脳における CCHa2R のショ糖応答。赤はドーパミン作動性細胞のマーカー。脳全体にまばらに活性化細胞が確認できる。白破線内が報酬系ドーパミン細胞群。
（右）報酬系ドーパミン細胞群における CCHa2R 活性（GFP）。TH はドーパミン細胞のマーカー。限られた細胞にのみ、CCHa2R 活性が確認できた。

４．まとめ

本研究では、endo-CCHa2R-Tango システムを開発し、それを生体内で運用することで、記憶長期化メカニズムの一端を解明することを目的とした。実際に、報酬系ドーパミン細胞において CCHa2R 活性が確認できたことは、本システムが有効であり、かつ我々の作業仮説が確からしいことを示唆する。今回の成果では、CCHa2R 活動が見られた細胞を同定するまでには至らなかったが、今後、さらに詳細な調査を継続することで、記憶長期化に伴う反響回路の肝となる報酬系細胞、さらにはその活性化のタイミングなどが理解でき、記憶長期化プロセスの理解に繋がるものと期待される。

５．謝辞

本成果は国立遺伝研近藤氏、東北大学谷本氏らの助力のもと、また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) T. Ichinose, Y. Aso, N. Yamagata, A. Abe, G. M. Rubin and H. Tanimoto, Reward signal in a recurrent circuit drives appetitive long-term memory formation, *Elife,* **4** (2015) e10719.
(2) H. Sano, A. Nakamura, M. J. Texada, J. W. Truman, H. Ishimoto, A. Kamikouchi, *et al*., The nutrient-responsive hormone CCHamide-2 controls growth by regulating insulin-like peptides in the brain of Drosophila melanogaster, *PLoS genetics*, **11**(2015).
(3) H. Katow, T. Takahashi, K. Saito, H. Tanimoto and S. Kondo, Tango knock-ins visualize endogenous activity of G protein-coupled receptors in Drosophila, *Journal of neurogenetics*, **33** (2019) 44-51.

ゲノム編集技術を用いた遺伝子ノックインの高効率化

春　田　奈　美*

Improvement in Gene Knock-in Efficiency by Genome Editing

Nami HARUTA*

The development of CRISPR-Cas9 has strongly promoted the genome editing not only for the model organisms, but for non-model organisms. Cas9 protein introduces the double strand break (DSB) into genome DNA determined the target sequence by guide RNA. The Cas9-induced DSB would be repaired by NHEJ (non-homologous end joining) without donor template or HR (homologous recombination) with donor template. However, the HR-mediated gene knock-in is lower efficiency than introduction of DSB. To improve this, I used *Caenorhabditis elegans* for evaluation of the DSB efficiency and HR-mediated gene knock-in. The various lengths of homologous arms were not increased the knock-in efficiency. Furthermore, the addition of homologous recombinase inhibited the reaction of Cas9, which indicates that the recombinase might compete the DNA binding of Cas9. On the other hands, the double digestions of Cas9 using two guide RNAs likely enhanced the gene knock-in. Based on these results, we will establish the strategy for genome knock-in to modify the Cas9 cleavage sites and genomic approaches for temporally knockdown the NHEJ repair pathway.

1. 背景

2012 年の CRISPR-Cas9 法の確立によりゲノム編集技術は数年で目覚ましい展開をみせている。モデル生物のみならず、様々な生物種に対しても容易に DNA 改変を行える可能性が高く、寄生性の線虫や特殊な環境に生息する生物など、これまで生態学的な観察しかできなかった有用あるいは有害生物に対して、細胞生物学的および分子生物学的なアプローチの可能性をもたらしている。CRISPR-Cas9 法は、染色体上の特定部位に簡便かつ正確に二重鎖切断を導入する方法である (図 1)。Cas9 タンパク質によって二重鎖切断された DNA は、その生物種がもつ DNA 修復経路によって修復される。その際、正確性の低い経路で修復されると遺伝子配列に欠失や変異が入り、変異体を獲得できる。一方、二重鎖切断の両側と重複した配列をもつ相同組換え用の鋳型を供与すると、その鋳型を用いて相同組換え修復がおこる。この相同組換え法を用いると、原理上はどのような DNA 配列でも二重鎖切断部位にノックインすることができるので、特定の内在性の遺伝子に蛍光タンパク質などのタグ配列を直接導入したり、決まった変異を導入する等、より高度で精密な遺伝子操作が可能となる。その結果、タンパク質分子を細胞内における本来の発現パターンで詳細に追跡することなどが可能となる (1,2)。

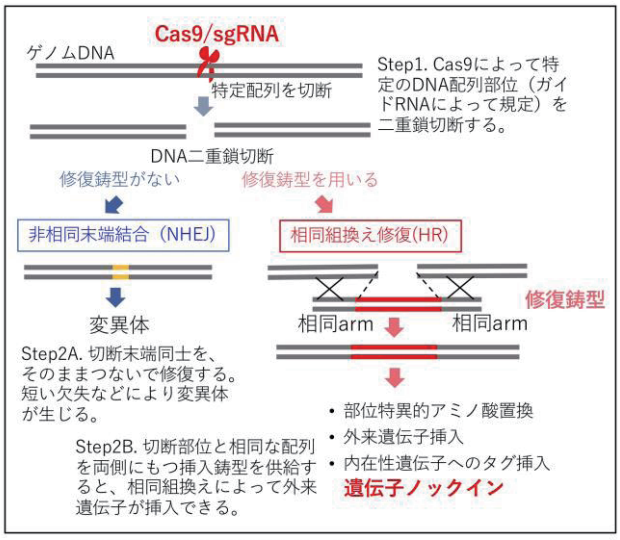


図 1　ゲノム編集技術と遺伝子ノックイン

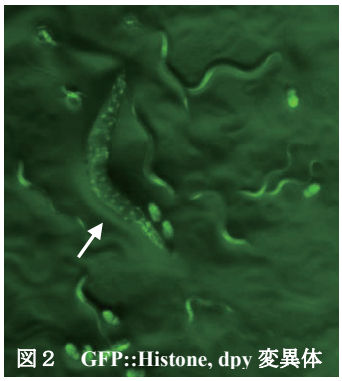
しかし相同組換え修復の効率は、生物種や細胞の種類がもつ固有の活性に依存するため、遺伝子挿入が非常に難しい場合も多い。そこで本研究では、モデル生物 *C. elegans* を用いて、Cas9 遺伝子ノックイン効率の向上を目指した技術開発を目的とした。

2020年3月16日 受理
* 豊田理研スカラー
東北大学大学院生命科学研究科

2. 方法と結果

線虫 *C.elegans* に対するゲノム編集は、成虫雌雄同体の生殖腺に対してインジェクションを行うと、自家受精した次世代において、ゲノム編集された変異体が出現してくる。Cas9 の溶液は、タンパク質溶液（Cas9 タンパク質＋合成したガイド RNA＋鋳型 DNA の溶液＋マーカー遺伝子）とプラスミド溶液（Cas9 およびガイド RNA 発現ベクター＋鋳型 DNA の溶液＋マーカー遺伝子）の２種類を基本とした。

評価方法としては、まず Cas9 が働いたことを示すマーカー遺伝子として体が短くなる表現型を示す *dpy* 遺伝子を用い、ノックインはヒストン遺伝子への GFP ラベリングを行い蛍光実体顕微鏡を用いて目視で確認した(図２)。マーカー遺伝子とヒストン遺伝子が同時に改変される割合は、タンパク質ベースで 77 dpy 関連変異体中 22 の株で histone 遺伝子も変異がみられ（28.5%）、プラスミドベースで 10.9%（７histone /64 dpy）の割合であった。次に、鋳型 DNA の種類、大腸菌 RecA やヒト由来 Rad51 などの相同組み換えタンパク質の添加、切断箇所などについて検討を行った。


図２　GFP::Histone, dpy 変異体

1)　鋳型 DNA 構造の検討：スーパーコイルド DNA, 弛緩した環状 DNA, 線状 DNA(相同組換え領域 100, 200, 400, 500bp)について検討したところ、40 匹ずつ P0 にインジェクションし比較した結果、線状 DNA に関してはノックインが全くみられなかった。スーパーコイルド DNA と弛緩した環状 DNA の間の顕著な差はなかった。

2)　相同組換えタンパク質の添加：大腸菌 RecA やヒト Rad51 を先に鋳型 DNA と混ぜた後に、Cas9 溶液に混ぜてインジェクションした。プラスミドベースの溶液の場合は大きな効果はみられなかった一方で、タンパク質ベースの溶液の場合、逆に Cas9 の切断活性も確認できなかった。これは相同組換えタンパク質が二重鎖 DNA 上で Cas9 の反応を阻害している可能性が高い。

3)　Cas9 による切断箇所：２種類の遺伝子へのノックインする株を作成する際に、Cas9 による切断を二箇所にしたところ、一箇所切断では作成が困難であったものが、ノックイン株が容易に取得できた。(3, 4)

4)　近縁種 *P. pacificus* のゲノム編集：Cas9 の切断マーカー遺伝子 *sqt-1* を用いて、インジェクション溶液にトランスフェクション試薬を混合させることおよび複数のガイド RNA を加えることで効率が上昇した。

3. まとめと今後の展望

DPY 遺伝子の変異とヒストン遺伝子へのノックインの組み合わせを用いて、鋳型 DNA の構造や相同組み換えタンパク質の添加などを試みたが、効率の顕著な上昇はみられなかった。特に相同組み換えタンパク質の添加は、Cas9 の切断効率そのものを阻害する可能性が高かった。そのため今後は、インジェクション溶液に添加するという方法よりも、生物個体本来がもつ DNA 修復経路のうち相同組換え経路を活性化したり、NHEJ 経路を阻害するといったアプローチを試したいと考えている。また Cas9 による 2 箇所切断は、ノックインの効率向上の方法として有効であると思われ、より定量的なデータを集め、ノックイン鋳型作成ストラテジーを確立したいと考えている。

4. 謝辞　本研究の遂行にあたり、豊田理研スカラーとしてご助成いただ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。

REFERENCES

(1) Y. Honda, K. Tsuchiya, E. Sumiyoshi, N. Haruta and A. Sugimoto, *Journal of Cell Science*, **130** (2017) 1652-1661.
(2) K. Nishida, K. Tsuchiya, Y. Honda, H. Obinata, S. Onodera, N. Haruta, M. Ikeda, K. Tanaka and A. Sugimoto, 第42回日本分子生物学会年会（2019.12, 福岡）.
(3) N. Haruta, C. Uchiyama, M. Nakajo and A. Sugimoto, 第71回日本細胞生物学会.
(4) N. Haruta, M. Nakajo, C. Uchiyama and A. Sugimoto, ASCB (American Society of Cell Biology) 国際学会（2019.12, ワシントン）.

血液脳関門通過型ナノ粒子を用いた脳内ナノ生理学ツールへの展開

安　楽　泰　孝*

Development of Nano-Physiological Tools in Brain Using Blood-brain Barrier-crossing Nanoparticles

Yasutaka ANRAKU*

Recently, nanoparticles (NPs) that transport bioactive substances to a target site in the body have attracted considerable attention and undergone rapid progression in terms of the state of the art. However, few NPs can enter the brain via a systemic route through the blood-brain barrier (BBB). Recently, we prepared a self-assembled polymeric NPs with a surface featuring properly configured glucose. The BBB crossing and brain accumulation of this NPs are boosted by the rapid glycemic control. In this research, we verified the distribution of gold NPs (Au NPs) with different sizes in the brain and examined its application to a tool used for evaluating the physiology of the brain, which has many unclear parts.

1. 緒言

先進国を中心に高齢化が進行し、アルツハイマー病(AD)に代表される中枢神経系(CNS)疾患は深刻な社会問題と化している. CNS 治療を困難にしている最大の障壁が血液脳関門(BBB)と呼ばれるバリア機構である. BBB は脳血管内皮細胞(BCECs)を主体に形成される関門組織で、脳活動に必須な栄養素を選択的に取り込む反面、薬剤の送達を制限している[1]. 実際に臨床で AD 治療薬として使用されているドネペジルの脳への集積量は投与量の 0.01%、BBB 通過を指向したペプチド搭載ナノ粒子も 0.05%と既存技術では集積量は低く、十分な治療効果が望めないのが現状である[2]. そうした中で筆者らは、BCECs で血糖値に応答して局在量・箇所が変化しさらに他のトランスポーターと比べ桁違いに多く局在するグルコーストランスポーター1(GLUT1)に着目し、グルコース(Gluc)を表層に搭載した高分子集合体 (直径 30 nm) を構築し、さらに血糖値の推移を精密制御することで臨床薬の約 100 倍も多くナノ粒子を脳へ集積させることに成功している[3].

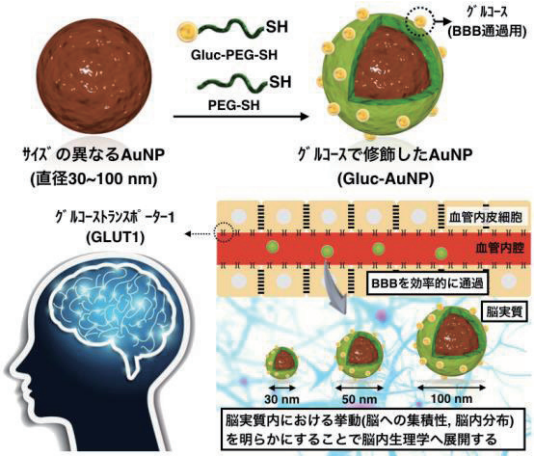


図 1　本研究課題の概念図

今後ナノ粒子を用いた脳への薬剤送達が活発になると考えられる一方で、ナノ粒子の細胞内・組織内トラフィッキングにおいて、『サイズ』という物理的パラメータが脳内分布に影響することが類推される. そこで上記の方法論を用いて、「サイズの異なるナノ粒子の脳内分布」に関する検証を実施し、未だに未解明な部分の多い脳内の生理学評価に用いるツールへと展開することを検討した. なお本研究では、電子顕微鏡などを用いた評価が容易でありさらに単分散性の著しく高い金ナノ粒子(AuNP)を用いた. AuNP 表面への BBB 通過のための Gluc リガンドは、Gluc-ポリエチレングリコール(Gluc-PEG)を基盤高分子とし、末端にスルフィド基を導入した Gluc-PEG-SH と AuNP との自己組織化技術を用いた(図 1).

2. 高分子合成及びナノ粒子の物性評価

6 位のヒドロキシル基以外を保護したグルコースを開始剤としてエチレンオキシド(EO)重合を行い Gluc-PEG-OH を重

2020年2月5日 受理
* 豊田理研スカラー
東京大学大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻

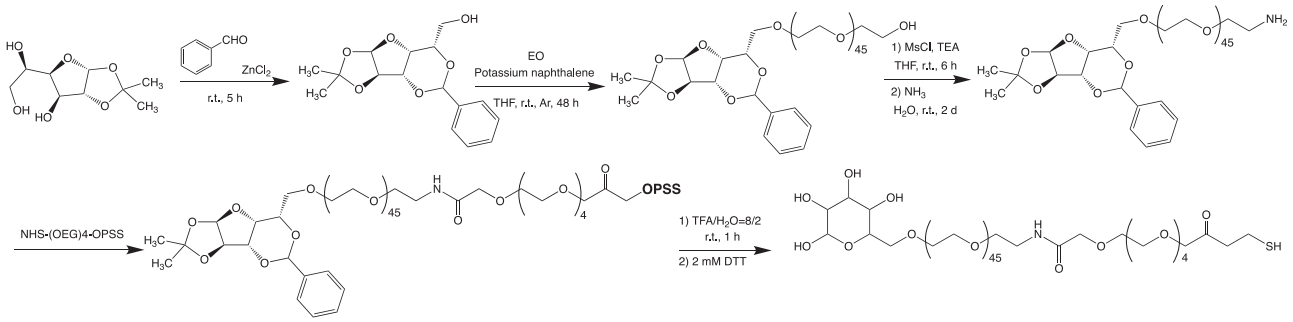


図 2　Gluc-PEG-SH の合成スキーム

合した．ここで PEG 分子量は、これまでの報告例に従って約 2,000 を標的として重合した．その後末端を OH 基から NH2 基、SH 基へ変換し Gluc-PEG-SH を調製した．調製した Gluc-PEG-SH は、プロトン核磁気共鳴測定, 超高速液体クロマトグラフィ測定、さらに SH 基の定量キットを用いて評価した(図 2). 標的とする PEG 分子量約 2,100 で末端の SH 基導入率が 98%と効率的に反応が進行し所望の高分子合成を確認した．また最終的に AuNP 表層の Gluc 密度を制御するために、グルコースを担持していない MeO-PEG-SH も合わせて調製した．調製した Gluc-PEG-SH と PEG-SH を任意の割合で混合した水溶液をサイズの異なる AuNP (30, 50 100 nm)に添加し、種々のサイズの Gluc-AuNP を調製した．動的光散乱(DLS)測定及び電子顕微鏡(TEM)観察により単分散な粒子形成が確認された(図 3). また還元糖の定量法であるフェノール–硫酸法でグルコース導入を評価し、添加量に比例してグルコース導入の増加が確認された．以後、Gluc-AuNP(X)の X は粒径を意味する(例えば Gluc-AuNP(38)は直径 38 nm の Gluc-AuNP).

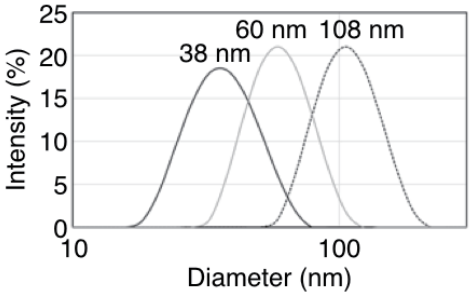


図 3　サイズの異なる Gluc-AuNP の動的光散乱測定

3. 血中循環性評価および脳集積性試験

まず種々のサイズの Gluc-AuNP をマウス(Balb c/メス, 8 週齢)に尾静脈より投与し、血中循環性を生体内での挙動をリアルタイムで観察可能な *in vivo* 共焦点顕微鏡(IVRTCLSM)を用いて評価した (本実験においては、蛍光分子を修飾した AuNP を用いた). その結果、粒径に関わらず高い血中循環性を示すことが明らかとなった．また脳集積性についても同様に評価した．その結果、Gluc-AuNP(38)は 2%、Gluc-AuNP(60)は 0.9%、Gluc-AuNP(108)は 0.6%が脳に集積することが明らかとなった.

4. 脳内分布評価

異なる蛍光色素で標識した Gluc-AuNP(38)と Gluc-AuNP(108)を、上記と同様にマウスに尾静脈投与し 24 時間後に脳を回収し、脳切片をクライオスタットで作成し、CLSM により脳実質部のどこに集積しているかを検討した。その結果、興味深いことに Gluc-AuNP(38)は脳の深部に至るまで一様に分布するのに対し、Gluc-AuNP(108)は脳脊髄液中に留まることが明らかになった．これは、おそらく BCECs を取り囲むように存在するミクログリアのエンドフットにより形成されるグリア限界膜を粒径の大きな Gluc-AuNP(108)は通過することができずに脳脊髄液中に留まることが考えられる．言い換えると、NPs のサイズを制御することで脳内の分布を制御できることを支持する結果である(4).

REFERENCES

(1) W. A. Banks, From blood-brain barrier to blood-brain interface: new opportunities for CNS drug delivery, *Nat. Rev. Drug. Discov.*, **15** (2016) 275-292.

(2) D. T. Wiley, P. Webster, A. Gale and M. E. Davis, Transcytosis and brain uptake of transferrin-containing nanoparticles by tuning avidity to transferrin receptor, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, **110** (2013) 8662-8667.

(3) Y. Anraku, *et al.,* Crossing the BBB: Glycemic control boosts glucosylated nanocarrier transport into brain, *Nature Communications*, **8** (2017) 1001.

(4) 安楽泰孝，片岡一則，福里　優，中村乃理子，西園拓也，脳内の局在を制御するための薬剤送達システム及びその方法，62/846, 945，権利者：国立大学法人東京大学.

箱型分子ペルフルオロキュバンの合成と電子捕捉機能の解明

秋　山　みどり*

Lock an Electron in a Cubic Molecule, Perfluorocubane

Midori AKIYAMA*

It has been predicted that perfluorocubane has high electron affinity owing to its eight σ* orbitals gathering in the cubic skeleton. However, no one has confirmed this hypothesis experimentally because there is no synthetic method for perfluorocubane. In this research, we aim at synthesis of perfluorocubane and investigation of its electron affinity. Direct fluorination of cubane using fluorine gas has been developed, in which six fluorine atoms are introduced into cubane dicarboxylic acid diester at the same time. The following derivatization afforded hexafluorocubane (**3**), and its crystal structure was successfully obtained.

1．緒言

「電子は単離できるだろうか？」—2008 年に「電子を閉じこめる箱」の存在を示唆する注目すべき報告があった．箱型分子キュバンに 8 つのフッ素が置換したペルフルオロキュバンが，内部に電子を閉じこめ安定に保持するというものである[1]．この分子では，全原子の中で最も電気陰性であるフッ素の影響で，C–F 結合のσ*軌道が炭素側に大きく張り出している．8 つのσ*軌道が箱の内部に集合しており，ここに入った電子が熱力学的かつ速度論的に安定化されることが提唱されている（**図 1**）．

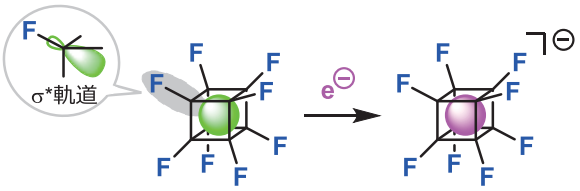


図 1　ペルフルオロキュバンの電子捕捉機能

電子受容体として有名な分子に，有機薄膜太陽電池に利用されるフラーレンがある．フラーレンはカゴ状分子であり一見すると電子を閉じこめそうであるが，フラーレンが受け取った電子はカゴの表面に分布しており[2]，カゴの中に閉じこめられているわけではない．これに対し，ペルフルオロキュバンが受け取った電子は箱の内部に分布することが予想されている．箱型分子に電子を閉じこめることができれば，電子をかつてないほど安定に単離できると考えられ，その性質に興味がもたれる．将来的には新たな電子材料・磁性材料への発展も考えられる．ところが「ペルフルオロキュバンが電子を閉じ込める」という仮説は，実験的に証明されていない．なぜならペルフルオロキュバンそのものの合成手法が存在しないからである．

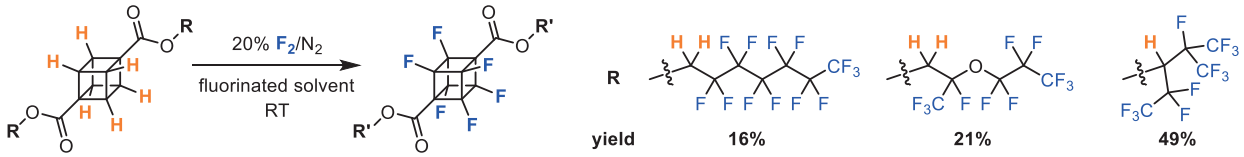
そこで本研究では，箱型分子ペルフルオロキュバンの合成とその電子捕捉機能の解明を目指した．この目的に対して最初の課題は，ペルフルオロキュバンの合成である．これまで報告されているキュバンのフッ素化の有機合成的手法は，複数の段階をかけて 1 つのフッ素を導入する段階的フッ素化に限られており，最大でふたつのフッ素しか導入されておらず，収率も低い[3]．段階的フッ素化を用いて 8 つのフッ素をキュバンに導入するのは効率的ではないと考えた．そこで本研究では，フッ素ガスを用いて炭化水素の全ての C–H 結合を C–F 結合に変換できる直接フッ素化法[4]をキュバンに適用することとした．この手法を用いれば，一段階で複数のフッ素を同時に導入できる．本稿では，キュバンの直接フッ素化反応およびその後の変換反応の検討について報告する．

2．フッ素ガスを用いたキュバンジカルボン酸ジエステルのフッ素化反応

フッ素ガスを用いる直接フッ素化法を用いて，キュバンジカルボン酸ジエステルを出発原料としたヘキサフルオロキュバンジカルボン酸ジエステルの合成に成功した．キュバンジカルボン酸ジエステルを原料とし，フッ素化溶媒中でフッ素ガスと反応させることで，6 つの水素がフッ素に置換された目的化合物が得られた．原料エステルのペルフルオロ置換基 R は，原料のフッ素化溶媒への溶解性を向上させるために重要な役割を果たすことが報告されていた．今回の検討で，

2020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

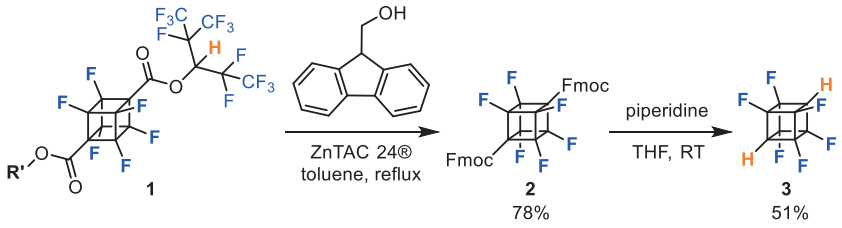
この置換基 R の構造がフッ素化効率に影響を与えることを見出した．すなわち，より嵩高い置換基の導入により，目的化合物の収率が 49%まで向上した（**式 1**）．直接フッ素化法はラジカル反応であるため，ひずみがある小員環化合物では C–C 結合の開裂が問題になり得る．嵩高い置換基が速度論的に C–C 結合開裂を抑制したために，フッ素化の収率が向上したと考えている．



式 1　フッ素ガスによるキュバンの直接フッ素化反応

3．ヘキサフルオロキュバンジカルボン酸ジエステルの変換反応

ペルフルオロキュバンの合成を目指し，フッ素化後のヘキサフルオロキュバン化合物 **1** の変換反応を検討した（**式 2**）．**1** とフルオレニルメタノールをルイス酸触媒存在下で加熱し，エステル交換反応により化合物 **2** を収率 78%で合成した．得られた **2** を塩基と反応させると，Fmoc 基の脱保護に続いて速やかに脱炭酸反応が起こり，ヘキサフルオロキュバン（**3**）が収率 51%で得られた．**3** については単結晶 X 線構造解析を行い，6 つのフッ素がキュバン骨格に導入された構造を確認できた（**図 2**）．



式 2　ヘキサフルオロキュバンジカルボン酸ジエステルの変換反応

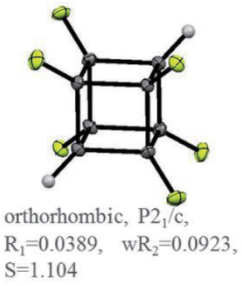


図 2　ヘキサフルオロキュバンの結晶構造

低温条件下，結城強塩基を用いることで**3**の脱プロトンが進行することを確認している．発生させたアニオン種と求電子フッ素化剤の反応によって残りふたつのフッ素を導入すれば，ペルフルオロキュバンの合成が達成できる見込みである．

4．結言

ペルフルオロキュバンの合成および電子捕捉機能の解明を目指して研究を行った．フッ素ガスを用いてキュバン骨格に同時に 6 つのフッ素を導入する手法を確立した．また，その後の変換反応によってヘキサフルオロキュバン（**3**）の合成，構造決定にも成功した．この化合物は，現在報告されている中で最も高度にフッ素化されたキュバンであると言える．今後は **3** のふたつの水素をフッ素に変換する反応を検討し，ペルフルオロキュバンの合成を行う．合成した **3** およびペルフルオロキュバンの電子受容能を評価し，電子材料・磁性材料への応用可能性を検討する．

REFERENCES

[1] K. K. Irikura, Sigma stellation: A design strategy for electron boxes *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 983-988.

[2] A. Kromer, U. Wedig, E. Roduner, M. Jansen and K. Y. Amsharov, Counterintuitive Anisotropy of Electron Transport Properties in $KC_{60}(THF)_5 \cdot 2THF$ Fulleride, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (2013) 12610-12614.

[3] E. W. Della and N. J. Head, Synthesis and ^{19}F and ^{13}C NMR Studies of a Series of 4-Substituted Fluorocubanes: Resonance Dependence of ^{19}F Chemical Shifts in a Saturated System, *J. Org. Chem.*, **60** (1995) 5303-5313.

[4] T. Okazoe, Development of the “PERFECT” Direct Fluorination Method and its Industrial Applications, *J. Fluor. Chem.*, **174** (2015) 120-131.

Metabolismの「非」常識を検証する —近赤外蛍光乳酸センサーの開発—

那　須　雄　介*

Development of Near-infrared Fluorescent Lactate Indicator for Investigation of *UN*conventional Metabolism

Yusuke NASU*

Advances in microscopy and fluorescent probe technology have revolutionized biological research by enabling the normally colorless world of the cell to be visualized in high resolution and with vivid colors. Such approaches have provided many ground-breaking insights, particularly in the area of neuroscience. However, efforts to visualize the most fundamental cellular property — how a cell metabolizes sugars to produce biological energy — has been hampered by a lack of suitable high-performance optogenetic indicators. Growing evidence indicates that alterations of the metabolism of energy production are associated with neurodegenerative diseases and cancer. To better understand the relationship between cell metabolism and disease, it is prerequisite to develop a near-infrared (NIR) fluorescent indicator for visualization of metabolite dynamics in deep tissue. I herein describe progress toward the development of a genetically encoded NIR fluorescent indicator for lactate that is a central metabolite in controlling energy usage.

1. 背景

我々ヒトを含む多細胞生物は，食物など外部から得られたエネルギーを細胞間で伝達することで各細胞（筋細胞，神経細胞 etc.）の活動に必要なエネルギーを供給し，細胞の集合体である個体としての活動を維持している．これまで長い間，細胞間で伝達されるエネルギー物質はグルコースだとされてきた．しかし近年，グルコースの単なる代謝副産物とされていた「乳酸」が真のエネルギー伝達物質である，という考えが相次いで提唱された（**図 1**）[1,2]．乳酸による細胞間エネルギー伝達を実証するためには生体深部の乳酸動態を直接観察することが必要である．しかし，既存の蛍光乳酸センサーは感度（乳酸依存的蛍光シグナル変化 ~11%）が非常に小さい上に生体透過性の低い可視光を利用しており，生体内で信頼できる乳酸観察ができなかった[3]．そこで，生体透過性の高い近赤外（near infrared: NIR）光を利用した乳酸センサーを開発できれば，上述の技術的問題点を克服できると考えた．申請者のグループはこれまでに，近赤外蛍光カルシウムイオン（Ca^{2+}）センサー NIR-GECO1 を開発した（**図 2**）[4]．あとは乳酸バージョンの近赤外蛍光センサーを開発できれば，生体深部の乳酸をリアルタイム観察することでグルコースが主役とする metabolism の常識を覆す新説を実証できる状況であった．

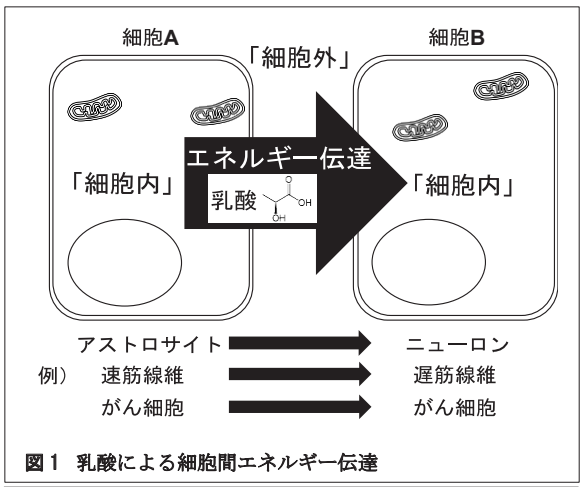


図 1　乳酸による細胞間エネルギー伝達

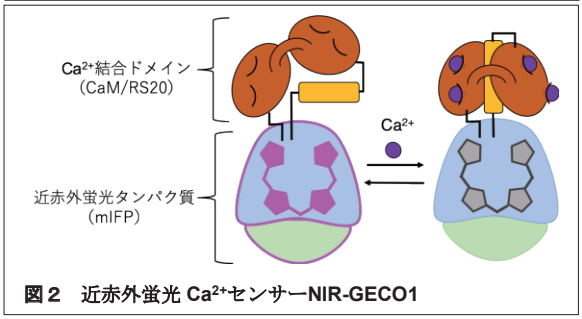


図 2　近赤外蛍光 Ca^{2+}センサーNIR-GECO1

2. 目的

近赤外蛍光乳酸センサーの開発

2020年3月15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

3. 方法

3-1. 新規近赤外蛍光タンパク質の同定

NIR-GECO1 は図 2 に示す通り, Ca^{2+}結合ドメインと近赤外蛍光タンパク質 mIFP からなる. 近赤外乳酸センサーを開発するためには Ca^{2+}結合ドメイン部分を乳酸結合ドメインに置換すればよい. しかしながら, NIR-GECO1 は蛍光強度が高くないため, より明るい近赤外蛍光乳酸センサーを開発するためには, 近赤外蛍光タンパク質を mIFP から他の近赤外蛍光タンパク質に変更する必要がある. そこでまず, mIFP（$\lambda_{ex/em}$ 683/704 nm, モル吸光係数 ε 65,900 $M^{-1}cm^{-1}$, 量子収率 QY 6.9%）の代わりに, 以下 2 つの近赤外蛍光タンパク質が蛍光 Ca^{2+}センサーとして利用可能かどうかを検証する.

a. iRFP682 ($\lambda_{ex/em}$ 663/682 nm, ε 90,000 $M^{-1}cm^{-1}$, QY 11.1%, 明るさ ε×QY mIFP 比 2.2 倍)

b. miRFP ($\lambda_{ex/em}$ 674/703 nm, ε 92,400 $M^{-1}cm^{-1}$, QY 9.7%, 明るさ ε×QY mIFP 比 2.0 倍)

3-2. 乳酸結合ドメインの置換と directed evolution

3-1.でより明るい近赤外蛍光タンパク質を同定した後, Ca^{2+}結合ドメインを乳酸結合ドメインに置換する. 単純に両ドメイン同士を置換したタンパク質（近赤外蛍光乳酸センサープロトタイプ）は乳酸依存的な蛍光強度変化（$\Delta F/F_0$）が小さいことが予想されるため, directed evolution と呼ばれる手法を用いてより蛍光強度変化の大きい乳酸センサーを開発する（**図 3**）. $\Delta F/F_0$>5 を示すタンパク質を本研究の目的である最終的な近赤外蛍光乳酸センサーとする. 培養細胞（HeLa 細胞株）に本センサー遺伝子を導入し, 細胞内乳酸動態がモニターできるかどうかを検証する.

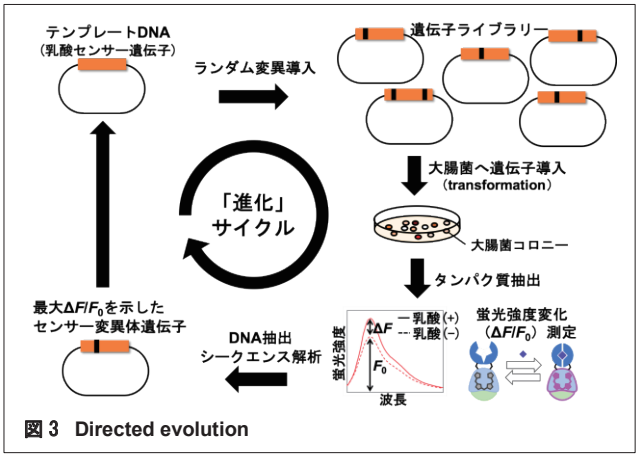


図 3 Directed evolution

4. 結果

4-1. 新規近赤外蛍光タンパク質の同定

NIR-GECO1の蛍光タンパク質mIFPを他の近赤外蛍光タンパク質iRFP682及びmiRFPに置換したところ, 近赤外蛍光は示したもののCa^{2+}依存的な蛍光強度変化を示さなかった. 本結果はiRFP682及びmiRFPが蛍光センサーのシグナルドメインとして利用することが困難であることを示唆している. 現在, 下記の近赤外蛍光タンパク質を使って同様の検証を行っている.[5]

c. emiRFP670 ($\lambda_{ex/em}$ 642/670 nm, ε 87,400 $M^{-1}cm^{-1}$, QY 14.0%, 明るさ ε×QY mIFP 比 2.7 倍)

d. miRFP680 ($\lambda_{ex/em}$ 661/680 nm, ε 94,000 $M^{-1}cm^{-1}$, QY 14.5%, 明るさ ε×QY mIFP 比 3.0 倍)

e. emiRFP703 ($\lambda_{ex/em}$ 674/703 nm, ε 90,900 $M^{-1}cm^{-1}$, QY 8.6%, 明るさ ε×QY mIFP 比 1.7 倍)

5. 結論と今後の展望

明るい近赤外蛍光乳酸センサーを開発するため, 蛍光シグナルドメインとして働く新規近赤外蛍光タンパク質を探索したが, 現在までに同定することはできなかった. 今後は, さらに探索する蛍光タンパク質の種類を増やすことで, 蛍光センサーのシグナルドメインとして利用可能な明るい近赤外蛍光タンパク質の同定を試みる.

タンパク質ベースの近赤外蛍光センサーはNIR-GECO1以外にほとんど例がなく, より明るい近赤外蛍光乳酸センサーが開発できれば生体深部の非侵襲乳酸イメージングが可能となり, グルコースを中心としたmetabolismの教科書の常識を書き換える端緒となることが期待される.

6. 謝辞

本研究は, 公益財団法人豊田理化学研究所の研究助成, 豊田理研スカラーのご支援の下で実施されました. 豊田理化学研究所の関係各位に深く感謝申し上げます.

REFERENCES

1) Hui, *et al.*, *Nature*, **551** (2017) 115.
2) Magistretti and Allaman, *Nat. Rev. Neurosci.*, **19** (2018) 235.
3) A. San Martin, *et al.*, *PLoS ONE*, **8** (2013) e57712.
4) Y. Qian, *et al.*, *Nat. Methods*, **16** (2019)171.

分子進化工学によるウイルス出芽機構の解明

寺 坂 尚 紘*

Shedding Light on Novel Viral Budding Mechanisms by Directed Evolution

Naohiro TERASAKA*

Viruses consist of a protective proteinaceous shell packaging their genome, referred to as a nucleocapsid. Viruses are classified into non-enveloped virus and enveloped virus which buds from infected cells. The budding mechanisms of most enveloped viruses are still unknown, and a high-throughput screening system to discover functional peptide motif for viral budding has been required. In this study, we developed the screening system to discover budding motifs using artificially evolved non-viral nucleocapsids. After the two rounds of screening, the candidate peptide motif enhancing budding efficiency of the artificial non-viral nucleocapsid. This screening system has potential as a high-throughput screening system to discover novel peptide motif for viral budding.

1．研究背景

ウイルスはゲノムを内包するタンパク質カプシド（ヌクレオカプシド）を基本構成とし、ヌクレオカプシドの周りに脂質二重膜を持って宿主細胞から出芽するエンベロープウイルスと、膜を持たないノンエンベロープウイルスに大別される。しかし近年の研究によって、エンベロープをまとったタンパク質カプシドの放出はエンベロープウイルスに限らず生体内にも存在し、細胞間情報伝達・脳の記憶形成・ウイルスの感染などに寄与することが示唆された。またエボラウイルスなどは、宿主細胞の細胞外小胞産生に関わる ESCRT 機構(endosomal sorting complex required for transport)を利用して出芽する。つまりウイルス出芽機構を解明することは、ウイルス進化・起源の解明や抗ウイルス治療薬の開発などだけではなく、細胞外小胞の産生機構への理解にも不可欠である。しかし出芽機構はウイルス種類によって大きく異なるため、一部のウイルスを除いて出芽機構の詳細は不明である。天然ウイルスの変異体を一つ一つ解析するような既存の手法では、スループットが低いため、様々なウイルスの出芽機構を網羅的に解明する方法が求められている。

筆者はこれまでに、分子進化工学によって好熱細菌のタンパク質（ルマジン合成酵素）を、ウイルスの様に自身の mRNA のタグ配列選択的に内包する人工ヌクレオカプシド（NC）に実験室内進化させた[1,2]。この人工 NC の表面には様々なペプチドの提示や翻訳後修飾が可能であり、RNA タグ配列を他の遺伝子に乗せ換えることで、任意の RNA を選択的に内包することができる。本研究では、細胞外出芽モチーフを網羅的に探索することを目指し、人工 NC にペプチドライブラリーを提示し、細胞から出芽するエンベロープヌクレオカプシド（eNC）をスクリーニングするシステムを構築した。

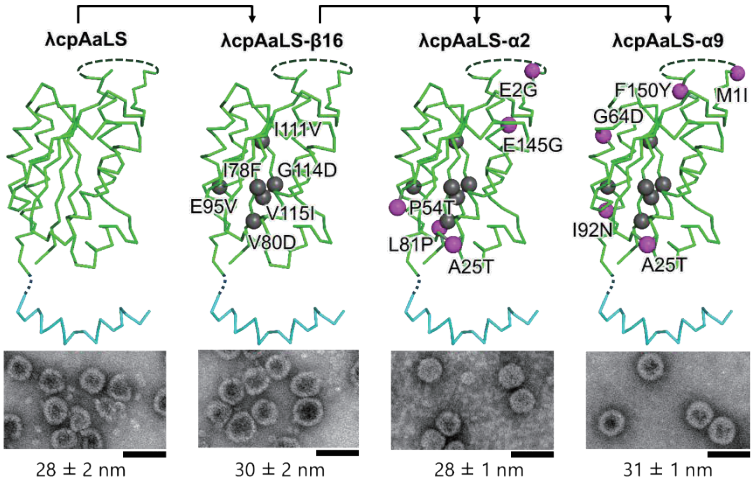


図 1 先行研究における人工 NC の分子進化過程[1]。スケールバーは 50 nm.

2．哺乳類細胞で発現可能なタンパク質カプセル変異体の同定

筆者らはこれまでに、自己集合カプセル型タンパク質である好熱性細菌 *Aquifex aeolicus* のルマジン合成酵素を元とし、自身の mRNA を内包する人工 NC の分子進化に成功している[1]。この人工 NC は大腸菌内で発現後に自己集合する

2020年3月4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

が、ヒト培養細胞でも同様に発現・自己集合するかは確かめられていなかった。そこで本研究では、ヒト培養細胞から出芽する人工 NC スクリーニング系に使用可能な NC 変異体を最初に検討した。先行研究で既に得ていた変異体（λcp, β16, α2,α9）に加え、α9 にランダム変異を導入した 3 種類の変異体(#1, #2, #3)を Expi293F 細胞内で、CMV プロモーター下で発現した。その結果、NC-#1 の発現量、そしてカプシド内への RNA 内包効率が最も良いことが分かった（図 2)。NC-#1 をアフィニティータグで精製後、透過型電子顕微鏡のネガティブ染色による解析を行った。その結果、NC-#1 は α9 変異体と同様、直径約 31 nm のカプセル構造を取っていることが分かった。精製後の NC-#1 から RNA を抽出し、逆転写 PCR（RT-PCR）による cDNA の増幅から、mRNA がカプセルに内包されていることを確認した。

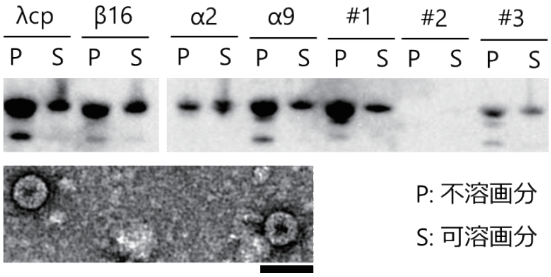


図 2　ウエスタンブロッティングによる人工 NC 発現確認。下図は透過型電子顕微鏡写真（スケールバー：50 nm)。

3．細胞外出芽タンパク質カプセルのスクリーニング

続いて NC-#1 の表面に 8 アミノ酸で構成されるランダムペプチドライブラリーを提示し、細胞外へ出芽する NC のスクリーニングを行った。NC ライブラリーを Expi293F 細胞内で発現後に培養上清を回収し、細胞外小胞画分をゲルろ過クロマトグラフィーによって精製した。精製後の細胞外出芽 NC から内包 RNA を抽出し、RT-PCR によって cDNA を増幅することで再びプラスミドライブラリーを構築した。この一連のプロセスを 2 回繰り返し、6 種類の NC 変異体をランダムに選択し、それぞれの細胞外発現量をウエスタンブロッティングにより定量した（図 3)。その結果、NC-#1-5 変異体の細胞外発現量が、ペプチドを表面に提示しない NC-#1 のおよそ 3 倍に上昇した。NC-#1-5 に提示されたペプチド配列をデータベースと比較した結果、既知のウイルス中には同定されていない配列であった。

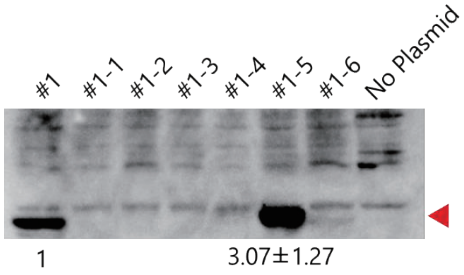


図 3　細胞外出芽 NC のスクリーニング結果。赤い三角形で示したバンドが NC、下部の数字は相対発現量を表す。

4．まとめと展望

本研究において、これまで大腸菌内での形成が確かめられていた人工 NC の中、NC-#1 という変異体がヒト培養細胞内で効率よく発現することが判明し、微量ではあるが細胞外へ放出されることが示唆された。NC-#1 にランダムペプチドを導入し、細胞外へ放出された NC ライブラリーを回収、RT-PCR によって再び増幅することで、細胞外出芽 NC をスクリーニングする系を構築した。初期スクリーニングの結果、細胞外出芽効率が 3 倍程度向上した NC-#1-5 を同定した。今後は、導入するペプチドの長さ、アミノ酸組成、翻訳後修飾反応[3]などが異なったライブラリーをスクリーニングすることで、様々な細胞外出芽ペプチドモチーフの探索が可能になることが期待される。

5．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、この紙面をお借りいたしまして感謝申し上げます。

REFERENCES

1) N. Terasaka, Y. Azuma and D. Hilvert, Laboratory evolution of virus-like nucleocapsids from nonviral protein cages, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A,* **115** (2018) 5432.
2) Y. Azuma, G. W. T. Edwardson, N. Terasaka and D. Hilvert, Modular protein cages for size-selective RNA packaging *in vivo. J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 566.
3) H. L. P. Tytgat, C. Lin, M. D. Levasseur, M. B. Tomek, C. Rutschmann, J. Mock, N. Liebscher, N. Terasaka, Y. Azuma, M. Wetter, M. F. Bachmann, D. Hilvert, M. Aebi and T. G. Keys, Cytoplasmic glycoengineering enables biosynthesis of nanoscale glycoprotein assemblies, *Nat. Commun.,* **10** (2019) 5403.

ルシフェラーゼを利用した発光型一酸化窒素センサープローブの開発

野　亦　次　郎*

Development of Luciferase-based Luminous Probes for Imaging of Nitric Oxide Dynamics

Jiro NOMATA*

Nitric oxide (NO) is a free radical gas which is important in biological systems as a messenger molecule. Although NO sensing proves have been developed to elucidate intracellular NO dynamics for these few years, it was practically difficult to determine the NO concentrations in living cells of photosynthetic organisms. We therefore developed a genetically encoded NO sensing indicator protein by combining the bacterial NO sensing protein and fluorescence proteins to establish the quantitative method to elucidate the precise NO dynamics in living cells of photosynthetic organisms. The resulting new sensor protein NLP (NO-sensing Luminescence Protein) has two fluorescence peaks at 445 nm and 527 nm, and exhibits ratiometric luminescent change in the presence of NO. NLP showed high sensitivity for NO and was able to detect at least 16 μM NO.

1．背景と目的

一酸化窒素（NO）は生物にとって重要なラジカル分子である。NO の重要性はこれまでに動物において解明が進んでおり、細胞の癌化や免疫応答、アポトーシス誘導に関わるなど、NO の多様な生理学的機能が明らかにされている。最近、蛍光タンパク質 GFP をベースとした、NO を可視化する蛍光バイオセンサーが開発され[1]、動物の生細胞内やミトコンドリアにおける NO 動態と生理現象との相関が次々に解明され始めている。一方、植物においては、NO が根や芽の分化、開花やプログラム細胞死といった重要な生理的機能に関わることが示され、NO は新たな植物ホルモンとして再認識されているが[2-4]、植物生細胞における NO 動態は解明されていない。その理由の 1 つに、光合成生物細胞内の NO 濃度を非侵襲的かつ高感度に測定する技術が確立されていないことが挙げられる。そこで本研究では、NO 定量性のある、光合成生物に適用可能な NO センサータンパク質プローブの開発を行った。

2．NO 定量性のある発光型 NO バイオセンサーの開発

これまでに開発された NO バイオセンサーは、蛍光強度変化型（intentio-metric type）であり、NO 動態の解析は可能だが NO 濃度の定量性は乏しいと考えられる。そこで定量性のある NO バイオセンサーの開発にあたり、私は細菌に由来する２つののタンパク質（本稿ではタンパク質 A, タンパク質 B とする）に着目した。タンパク質 A とタンパク質 B は、NO の非存在下では複合体を形成するが、NO の存在下ではその複合体が解離することが知られている。また、既存の蛍光型 NO バイオセンサーは励起光の照射が必要であるが、これを光合成生物に適用した場合、クロロフィルなどの色素が強い自家蛍光を発するため、シグナルの正確な検出は困難である。そこで私は、発光酵素ルシフェラーゼを利用することで、励起光照射による自家蛍光を誘発しない、発光型の NO バイオセンサー開発を試みた。

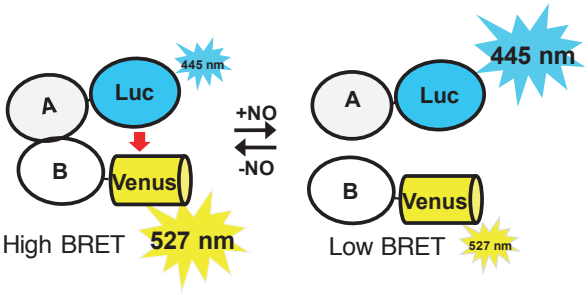


図１　発光型 NO センサータンパク質 NLP

まず、タンパク質 A とタンパク質 B に、発光酵素ルシフェラーゼ(Luc)と、黄色蛍光タンパク質 YFP の変異体(Venus)を各々連結し、融合タンパク質（Luc-A と Venus-B）とした（図1)。NO の非存在下では Luc-A と Venus-B が複合体を形成し、発光基質を添加すると Luc から Venus への BRET（Bioluminescence resonance energy transfer;生物発光エネルギー共鳴移動)が高効率で起こる。一方、NO 存在下では Luc-A と Venus-B との複合体が解離して Luc と Venus 分子間の距離

2020年3月6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化学生命科学研究所

が大きくなり、BRET 効率は低下する。この発光型の NO バイオセンサーを NLP(NO-sensing Luminescence Protein)と名付け、NO の濃度を２つの発光ピーク（445 nm と 527 nm）の発光強度比(F445/F527)として検出できると期待した。

３．NO バイオセンサー NLP の生化学的解析

NLP の分光学的性質を確かめるため、精製した NLP の発光スペクトルを測定した(図２)。NLP は 445 nm と 527 nm に各々Luc および Venus に由来する発光ピークを示し、NO ドナーを添加すると、その発光強度比(F445/F527)は 1.7 倍に増加し、期待した変化が起こることが確認できた。さらに、この NLP の NO 検出感度を調べるため、様々な濃度の NO ドナー存在下で発光スペクトルを測定した(図 3)。その結果、NLP は 16 μM 以上の NO を検出可能であった。次に、NLP の pH 感受性を調べるため、pH6.5〜pH8.0 の各条件下で NLP の NO ドナー添加による発光強度比の変化を測定した(図 4)。その結果、pH 6.5において 1.7倍、pH 8.0において2倍の発光強度比変化を示し、この pH範囲内において安定に機能することが示された。

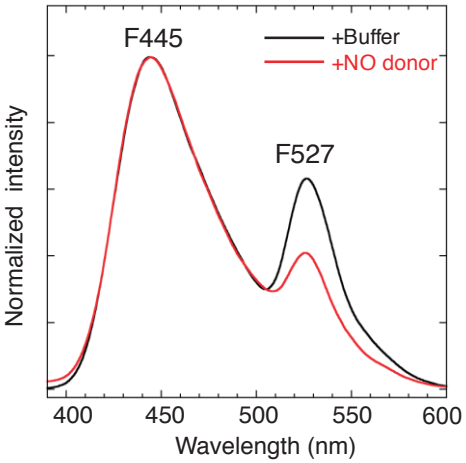


図２　NLP の発光スペクトル

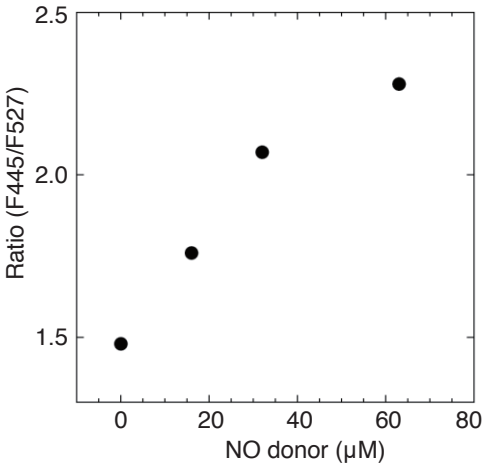


図３　NLP の NO 感受性の検討

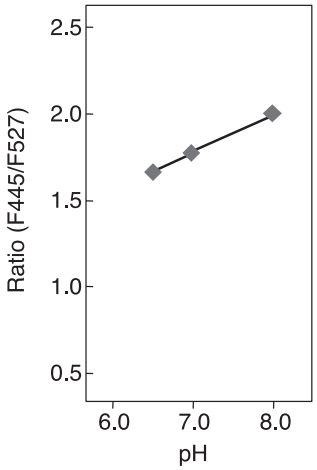


図４　NLP の pH 感受性の検討

４．まとめと今後の展望

本研究では、細菌に由来する天然の NO センサータンパク質と発光酵素ルシフェラーゼを利用し、NO 濃度定量性のある、励起光が不要な発光型の NO バイオセンサー、NLP の開発に成功した。NLP は遺伝子コード型のバイオセンサーであり、細胞内 NO 濃度を非侵襲的に測定することが可能である。今後は NLP を利用し、光合成生物の生細胞内における NO ダイナミクス解明に向けて研究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・豊田理研スカラー助成により遂行されたものであり、ご支援に心から感謝申し上げます。

REFERENCES

1) E. Eroglu, *et al. Nat. Commun.,* **7** (2015) 10623.
2) Z. Kolbert, *et al. Nitric Oxide,* **93** (2019) 53.
3) E. Gas, *et al. Plant Cell,* **21** (2009) 18.
4) A. Santner and M. Estelle, *Nature*, **459** (2009) 1071.

BGaN半導体デバイスを用いた新規中性子イメージングセンサーの開発

中 野 貴 之*

Development of Novel Neutron Imaging Sensor Using BGaN Semiconductor Device

Takayuki NAKANO*

Neutron imaging technology is paid attention in the medical, industrial and security fields, and achievement of novel neutron detection system is expected. We have been proposing a BGaN semiconductor detector as novel neutron detector. B atom has a large neutron capture cross section, andγ-ray detection sensitivity for GaN is low. By such properties, neutron detection with high n/γ ratio is considered to be possible with the BGaN detector. However, neutron detection efficiency of fabricated BGaN diodes was low because the thickness of the sensitive layer was thin and the BGaN crystallinity was poor. Then, we have studied the surface decomposition mechanism in BGaN epitaxial growth and we have noted that optimum BGaN growth temperature is lower than setting growth temperature in previous study. In this study, we fabricated the thick BGaN diodes using optimum growth temperature and evaluated the improvement of neutron detection efficiency.

1. 背景

中性子は金属などの重元素に対して高い透過性を持っており、中性子検出器による金属機器の内部イメージングが可能である。しかしながら、現在、中性子検出器に使用されている ^{3}He ガス計数管は He ガスの枯渇問題や空間分解能の問題から、イメージング技術に向けた新規中性子検出器の開発が期待されている。そこで、我々は中性子捕獲断面積の大きい B 原子に注目し、B を含む半導体である BGaN を新規の中性子検出半導体材料として提案し開発を行っている。これまでに BGaN ショットキーダイオードを作製し、中性子検出を達成した[1]。しかし、中性子検出効率は低く、有感層領域の厚膜化を実施した検出器の作製が必要であることが明らかとなった。更に BGaN 結晶成長において、成長温度 1060 ºC 以上の領域では高温化による表面吸着原子の脱離が発生していることが明らかとなり、原子の表面拡散を制御することで高品質な BGaN 結晶の作製が示唆された[2]。そこで、本研究では異なる成長温度で BGaN 結晶を作製し、構造特性評価を行うことで律速過程を制御した高品質な BGaN 結晶成長技術の開発に取り組んだ。作製した結晶を用いて中性子検出デバイスを作製し検出特性評価を行い、中性子検出率の向上に取り組んだ。

2. 実験方法

BGaN 結晶成長には有機金属気相エピタキシー(MOVPE)法を用いた。III 族原料の前駆体にトリメチルガリウム(TMGa)、トリメチルボロン(TMB)、V 族原料には NH_3 を使用した。キャリアガスに N_2 ガスを用いて、p 型 GaN テンプレート基板上に成長温度を 920 ~ 1080 ºC と変化させ、成長圧力 1.33 kPa にて BGaN 層を 30 ~ 120 min 成長させた。デバイス作製時には、BGaN 層上に、コンタクト層として n 型 GaN 層を 1.5 min 成長させた。各原料の供給量は NH_3 流量を 4.5×10^{-2} mol/min、TMGa 流量を 6.9 μmol/min、TMB 流量を 1.1×10^{-1} μmol/min とした。構造特性評価には、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、X 線回折(XRD)測定を実施した。放射線検出特性評価では、作製した BGaN デバイスを用いて、α線照射下、中性子照射下にて放射線検出特性評価を行った。エネルギースペクトル計測には放射線 Multi-Chanel Analyzer(MCA)システムを使用した。

3. 結果と考察

各成長温度で作製した BGaN 結晶の断面 SEM 像を Fig.1 に示す。成長温度 1060 ºC 以上の脱離領域で作製した BGaN 結晶は層中に多くのボイドが形成されていることが確認された。これは、成長温度が高温になったことで表面吸着原子が脱

2020年3月3日 受理
* 豊田理研スカラー
静岡大学学術院工学領域電子物質科学系列

離し、形成されたと考えられる。成長温度 1000～1050 ºC の拡散律速領域で作製された BGaN 結晶は層中にボイドを含まず、平坦な表面が形成されていることが確認された。成長温度が低下したことで表面吸着原子の脱離を抑制し、表面拡散によって原子が安定して層中に取り込まれたためと考えられる。成長温度 950 ºC 以下の拡散律速領域で作製された BGaN 結晶は層中にボイドが形成されていなかったが、表面が粗面化されていることが確認された。成長温度の低温化により不純物の脱離が行われにくくなったため、膜中に不純物が取り込まれたことで、ピットが形成されてしまい、異なる面方位のファセットが発生し、荒れた表面が形成されたと考えられる。

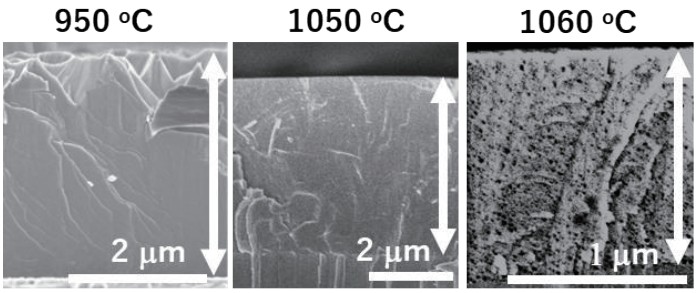


図１　各成長温度で作製した BGaN 薄膜の断面 SEM 像

Fig.2 に各温度で作製した BGaN 結晶の BN モル分率と AFM 測定による表面粗さの RMS 値を示す。成長温度 1000～1050 ºC の拡散律速領域では、表面 RMS 値が 2 nm 程度と小さく、BN モル分率も 1.2～1.5 %と最も高い特性を示した。成長温度 1060 ºC 以上の脱離領域では、表面 RMS 値は 2～3 nm 程度であったが BN モル分率は 1 %程度と低下しており、B を含んだ表面吸着原子の脱離が発生していると考えられる。成長温度 950 ºC 以下の拡散律速領域では表面 RMS 値が 30 nm 以上と悪化し、BN モル分率も 1 %程度と低下した。成長温度の低下による、結晶性が劣化し、BGaN 結晶中の B 原子の割合が減少したと考えられる。また、Fig.1 の SEM 像に示されているように、ピットが形成され、ファセットが発生したことで表面 RMS 値が増大したと考えられる。

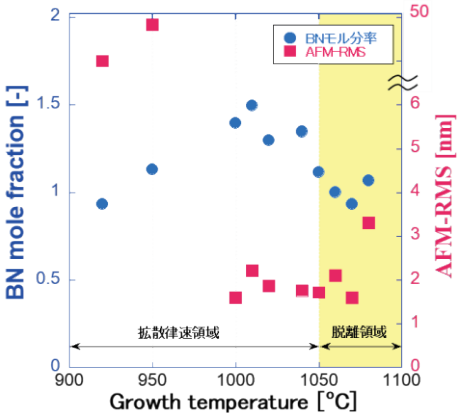


図２　作製した BGaN 薄膜の BN モル分率および表面粗さの成長温度依存性

次に成長させた BGaN 結晶を用いて中性子検出デバイスを作製し、特性評価を行った。α線エネルギースペクトルピークの印加電圧依存性より Hecht の式を用いたフィッティングによって移動度寿命時間積 ($\mu_e\tau_e$)を導出した。結晶品質の向上により、成長温度 1050 ºC で作製した BGaN デバイスが最大値を示す結果となった。更に作製した pin ダイオードを用いて中性子照射実験を行った。Fig.3 に各 BGaN デバイスの 2D エネルギースペクトル測定結果を示す。Fig.3 の中性子照射時における赤枠に示す領域に各デバイスにおいて中性子捕獲信号を確認した。BGaN 結晶の構造特性の違いによらず、中性子信号の検出を実現した。また、α線 2.3 MeV 照射時においても同様の範囲に捕獲信号を確認した。この結果より、BGaN デバイスによって捕獲された中性子はα壊変によって発生した 2.3 MeV の全エネルギーを検出していることが明らかとなった。また、成長温度 1050 ºC で作製した BGaN デバイスのα線検出ピークが最もシャープであった。成長温度が最適化されたことで、結晶性が向上しているためだと考えられる。

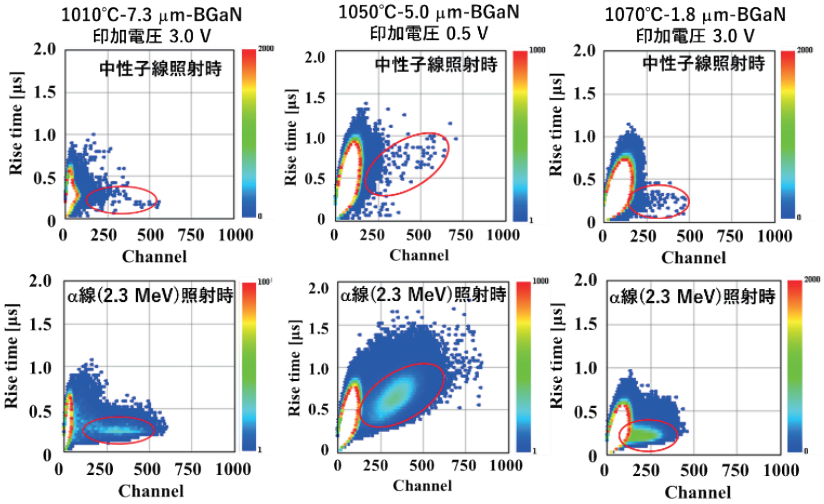


図３　各成長温度で作製した BGaN-pin ダイオードのα線検出特性および中性子検出特性

4. まとめ

中性子イメージングセンサーの実現に向けて BGaN 結晶成長技術の開発を行った。拡散律速領域でも特に高温領域で作製された BGaN 結晶がボイドを含まない平坦な表面を形成し、最も高い BN モル分率を示した。作製した BGaN 中性検出デバイスを用いた放射線検出特性においては高い移動度寿命時間積を示し、中性子検出を実現した。

REFERENCES

[1] K. Atsumi, Y. Inoue, H. Mimura, T. Aoki and T. Nakano, *APL Mater.*, **2** (2014) 032106.

[2] K. Ebara, K. Mochizuki, Y. Inoue, T. Aoki, K. Kojima, S. F. Chichibu and T. Nakano, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **58** (2019) SC1042.

含フッ素ヘテロ環化合物の効率合成法の開発

柴　富　一　孝*

Highly Efficient Synthesis of Fluorinated Heteroaromatic Compounds

Kazutaka SHIBATOMI*

Pyridine ring and fluorinated functional groups are important substructures in drug discovery because pyridine ring is often found in the structure of biologically active compounds and introducing fluorine atom(s) into biologically active compounds sometimes improves their biological activity and/or pharmacokinetic property. Therefore, development of an efficient synthetic method for fluorinated pyridine compounds is an important task in organic chemistry and medicinal chemistry. Here, the author achieved decarboxylative fluorination and trifluoromethylthiolation of pyridylacetic acid derivatives. The reaction afforded the corresponding pyridine compounds having a fluorinated functional group in good yield.

1．緒言

ピリジン環に代表される窒素系ヘテロ環は医薬品に多く含まれる部分構造であり、低分子医薬品の約59%が同構造を含んでいるとの統計も報告されている[1]。また、医薬候補分子の一部にフッ素原子を導入することで薬理活性や代謝安定性などの体内動態が改善される例が多いことから、医農薬品開発におけるフッ素系官能基の利用は定石の一つとなっている。このため、ヘテロ環化合物にフッ素系置換基を導入する手法の開発は重要な研究課題の一つである。

カルボン酸は天然に広く存在する普遍的かつ入手容易な有機化合物である。このため、カルボキシル基の脱炭酸を伴う分子変換反応は古くから研究されているが、結合エネルギーの大きい炭素－炭素結合を切断する反応であるために往々にして激しい反応条件を必要とする。一方で、β位にカルボニル基を持つカルボン酸（β－オキソカルボン酸）はアミン触媒の存在下で容易に脱炭酸を起こすことが知られている（図１）[2]。最近筆者はこの性質に着目して、β－ケトカルボン酸の不斉脱炭酸的塩素化反応に成功した（図２）[3]。今回この知見を応用して、含フッ素ヘテロ環化合物の合成を計画した。β－オキソカルボン酸が容易に脱炭酸を起こす要因として、脱炭酸後に生じるカルバニオンが隣接するカルボニル基により共鳴安定化を受けることがあげられる（図１）。ピリジル酢酸類を反応基質とした場合にも、脱炭酸後に生じるカルバニオンがピリジン環内に非局在化するため、同様に脱炭酸を起こすのではないかと考えた（図３）。さらに、本脱炭酸反応を求電子的フッ素化剤存在下で行えば、ピリジン環の隣接位にフッ素原子を導入できると考えた。

図１　β–オキソカルボン酸の反応性

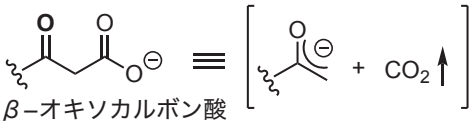


図２　申請者らの以前の研究

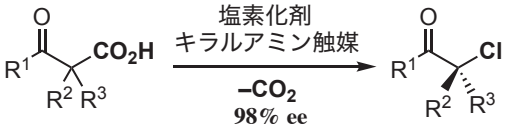
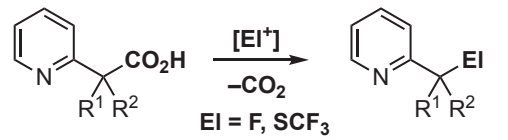
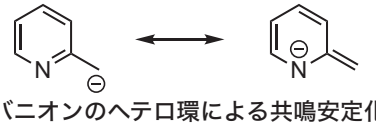


図３　本研究：含フッ素ヘテロ環化合物の合成
（有用な医薬品原料となる）



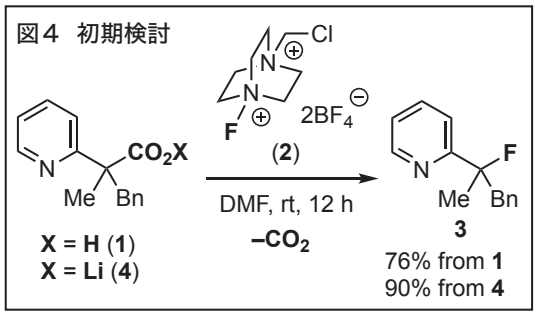
◆ 反応駆動力（ピリジル酢酸の場合）

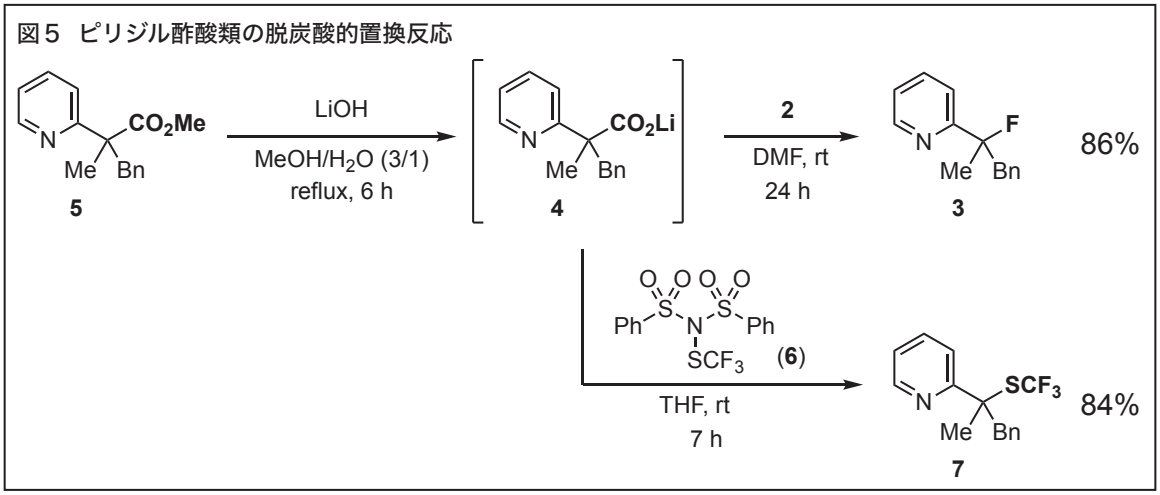


2020年3月7日 受理
* 豊田理研スカラー
豊橋技術科学大学大学院工学研究科応用化学・生命工学系

2．実験結果

まずはじめに、ピリジル酢酸（**1**）を合成して求電子的フッ素化剤である Selectfluor（**2**）と DMF 中で反応させた。その結果、予想した通り脱炭酸反応が円滑に進行して目的とするフッ素化体（**3**）が 76%収率で得られた（図４）。さらに、（**1**）のリチウム塩（**4**）を反応基質とした場合、90%収率で（**3**）が得られることもわかった（図４）。リチウム塩（**4**）は対応するメチルエステルのアルカリ加水分解によって合成できる。そこで、ピリジル酢酸メチルエステル（**5**）の加水分解と続く脱炭酸的フッ素化反応を同一フラスコ内（ワンポット）で行う手法を検討した。具体的には、（**5**）を水酸化リチウムとメタノール／水溶媒中で反応させて加水分解を行い、反応終了後に減圧下で溶媒を留去、続いてフラスコ内に DMF と（**2**）を加えて撹拌した。その結果、86%収率で（**3**）を得ることに成功した（図５）。反応の基質一般性を調査したところ、様々な置換基を持つフルオロメチルピリジンを合成できることがわかった。また、オキサゾール環やキノリン環などの他のヘテロ環化合物への応用も可能であった。さらに本手法をトリフルオロメチルチオ基（SCF_3）の導入反応に応用した。トリフルオロメチルチオ基は高い脂溶性や強い電子求引性から医薬品の部分構造としての利用が注目されている。上記のフッ素化反応と同様の手法で（**4**）を調整して、求電子剤として *N*-トリフルオロメチルチオベンゼンスルホンイミド[4]（**6**）を用いて反応を行なった。その結果、目的とするフッ素化合物（**7**）を 84%収率で得た（図５）。





3．結言

今回、カルボン酸の脱炭酸を伴う窒素系ヘテロ環化合物へのフッ素系置換基の導入反応を開発した。ピリジル酢酸類の脱炭酸的な官能基化反応はこれまで殆ど研究されていないことから新規性の高い反応設計と言える。本手法の合成的な利点として、触媒を用いることなく温和な条件（室温）で進行する点、原料（**4**）の合成が容易であり、様々な置換基を持つ類縁体を調製できることが挙げられる。今後、医薬品合成への応用を目指してさらなる適用範囲の拡大を検討していく。

REFERENCES

[1] E. Vitaku, D. T. Smith and J. T. Njardarson, *J. Med. Chem*., **57** (2014) 10257-10274.
[2] Z.-L. Wang, *Adv. Synth. Catal*., **355** (2013) 2745-2755.
[3] K. Shibatomi, K. Kitahara, N. Sasaki, Y. Kawasaki, I. Fujisawa and S. Iwasa, *Nat. Commun*., **8** (2019) 1560.

層状$LiVS_2$における長相関長を持つ軌道分子の液体的ダイナミクス

片　山　尚　幸*

Liquid Dynamics of Orbital Molecules with Long Correlation Length in Layered $LiVS_2$

Naoyuki KATAYAMA*

Layered $LiVS_2$ with a two-dimensional triangular lattice of vanadium exhibits a metal to insulator transition upon cooling down to 314 K. Accompanied by the transition, vanadium trimerization appears in low temperature. Although it was believed that the high temperature triangular lattice is regular, our comprehensive structural studies clarified that the zigzag chain ordering appears with an infinite correlation length; there are three zigzag chain patterns with different orientation. We further clarified that the orientation of zigzag chain patterns changes depending on time, indicating that the high temperature phase exhibits an unusual liquid-like fluctuating lattice state.

1. 緒言

2008 年に発見された鉄系超伝導体の超伝導発現メカニズムが盛んに研究されている。超伝導母系の一つである FeSe では、温度を下げていくと正方晶から斜方晶への構造相転移が生じ、さらに低温で超伝導が発現する。この正方晶–斜方晶転移の直上において、電子構造が平均構造の持つ C4 回転対称性よりも低い C2 回転対称性を有している（電子ネマティック相）ことが各種実験により確認され、高温超伝導発現メカニズム解明に向けた有力な手がかりと目されている。この電子系の低対称化について、軌道縮退の破れた電子状態が液体的に揺らいで現れている可能性が提案されており、近年、これらの軌道縮退の破れと相関した局所的な構造歪が生じていることが、放射光を用いた二体相関分布解析で報告された[1]。

局所的に対称性の破れた状態は鉄系超伝導体以外でも現れる。近年では、低温で量体化転移を示す系で同様の局所的な構造歪が見出されつつある。量体化とは、軌道に自由度を持つ金属イオンが d 軌道を介して結合し、分子クラスターを形成する現象である。たとえば、Ir がパイロクロア格子を持つ CuIr2S4 は、低温で Ir が Ir3+と Ir4+に電荷分離し、スピン S = 1/2 を持つ Ir4+が八量体と呼ばれる複雑な量体化パターンを形成する。高温相では量体化が消失し、レギュラーなパイロクロア格子が実現するとされていたが、近年の二体相関分布解析による構造研究により、このパイロクロア格子上に Ir–Ir の二量体が短距離秩序として現れることが報告された[2]。二量体の組み方は複数存在し、実際の物質では幾つかのパターンが揺らいで現れる液体的な状態を形成していると思われる。しかしながら、鉄系においても、量体化の系においても、構造歪のダイナミクスは実際には観測されていない。このような構造歪は量体化の系で普遍的に現れるのか？また、本当にダイナミクスを示すのか？これらを明らかにすることを目的とした。

2020年3月13日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻

2. 実験

研究のターゲットとして、二次元三角格子系層状 LiVS2 を選んだ。層状 LiVS2 は低温でバナジウムが三量体を形成することが申請者による先行研究から明らかにされており、高温ではバナジウム三量体が消失してレギュラーな二次元三角格子が復活する。本研究では、固相合成法と液体反応法を組み合わせた手法により、LiVS2 の純良試料を育成することに成功した。得られた試料を粉末化し、あいちシンクロトロンの BL5S2 において放射光 X 線回折実験を行ったところ、三量体相転移温度である 314 K 以上において、これまでに報告のない単斜晶歪が現れることが明らかになった。この単斜晶歪は、転移直上においてバナジウムの三角格子が歪んでおり、ジグザグ鎖の短距離秩序が形成されていることを示している。さらに温度を上げていくと、この単斜晶歪は抑制され、345 K 以上ではレギュラーな二次元三角格子が現れた。次いで、SPring-8 BL04B2 ビームラインにおいて高エネルギーX 線回折実験を行い、得られた PDF パターンの解析を行ったところ、高温相の全温度領域にわたって、図 1 のようなジグザグ鎖構造が短距離秩序として現れていることが明らかになった。これらの構造解析結果は以下の様に理解できる。まず、高温ではジグザグ鎖秩序が短距離秩序として出現している。このジグザグ鎖秩序は温度上昇に対して非常に強固であり、470 K 程度に上げても生き残る。高温常磁性相の内部において、温度を低下させるとジグザグ鎖秩序の相関長が伸びていき、やがて平均構造として観測される。放射光Ｘ線回折実験から得られた、単斜晶歪に由来して現れる超格子ピークの半値幅から見積もられたジグザグ鎖の相関長は 130 nm 以上と異常に長い。

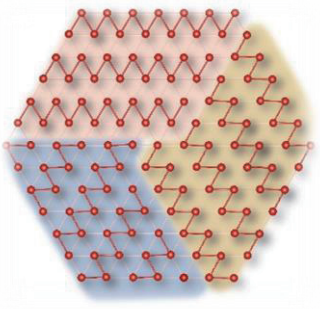


図 1 LiVS2 における三種類のジグザグ鎖パターン.

このジグザグ鎖構造のダイナミクスを調べるため、STEM 測定を行った。ジグザグ鎖に由来した超格子ピークの出現を確認し、100×100nm 程度の領域を 1 秒露光で調べるという実験を繰り返し行ったところ、領域内に現れているジグザグ鎖パターンが時間依存して明確に変化する様子が観測された。これは、短距離秩序がダイナミクスを示していることを示す初めての実験例となった。

3. まとめ

以上のように、LiVS2 において動的に揺らいだジグザグ鎖状の短距離秩序を見出した。局所歪が現れるという点では、緒言で述べた FeSe や CuIr2S4 などと共通である。しかし、① 高温で現れるジグザグ鎖短距離秩序が低温相の三量体とは明確に異なっていること、② 130 nm 以上という相関長は既存の系における相関長をはるかに凌ぐ異常に長いものであること、などは従来の系とは明確に異なる性質である。

REFERENCES

[1] B. A. Frandsen, *et al., Phys. Rev. B*, **100** (2019) 020504(R).
[2] E. S. Bozin, *et al., Nat. Commun.*, **10** (2019) 3638.

共有結合医薬の標的選択性を向上させる新戦略

木　村　康　明*

A New Strategy for Improving Target Selectivity of Covalent Inhibitors

Yasuaki KIMURA*

A covalent drug is a molecule that forms a covalent bond with the target enzyme and inhibits its function with high efficacy. In addition, the inhibitory effect is irreversible, and a long-lasting activity can be expected. However, a covalent drug often forms a covalent bond with off-target proteins, and the side effects resulting from this have been a major issue for covalent drug development. In light of these problems, I propose a strategy "*covalent drugs activatable by the target enzymes*". In this strategy, since the inhibitor acquires the reactivity only after activation by the target enzyme, no covalent bond formation occurs for off-target proteins. This mechanism would be an effective solution to the target selectivity problems of covalent drugs.

In this study, a new nucleoside analogue that has a nucleophilic group at 2'-position was designed to target HIV reverse transcriptase. The designed inhibitor could be converted into a reactive species upon the polymerase-mediated chain-elongation reaction, and thus react with and irreversibly inhibit the target polymerase. The designed compound actually showed irreversible inhibition mode against several viral polymerases and promising antiviral activities in cellular experiments. This new molecular mechanism can be the basis of a versatile strategy for designing irreversible inhibitors that inhibit *strongly and selectively* the target viral polymerases.

1. 研究背景

共有結合医薬は、標的酵素と共有結合を形成してその機能を阻害する医薬分子で、高い阻害活性を有する [1]。また阻害効果が不可逆的であり、持続性の高い阻害が期待できる。これらの優れた特性から、近年様々な酵素を標的とした共有結合阻害薬が開発されており、実際上市にまで至っている例も少なくない（図 1）。しかし、共有結合医薬は標的以外のタンパク質と共有結合を形成する場合が多く、それに由来する副作用が、共有結合医薬開発における大きな課題となっている。

このような問題点を踏まえ、本研究では「標的酵素によって活性化される共有結合医薬」の戦略を提唱する。本戦略では、阻害剤は標的酵素が行う酵素反応によって活性化されて初めて反応性を獲得するため、標的外との共有結合形成は起こらず、共有結合医薬の標的選択性の問題を解決する有力なアプローチとなる。

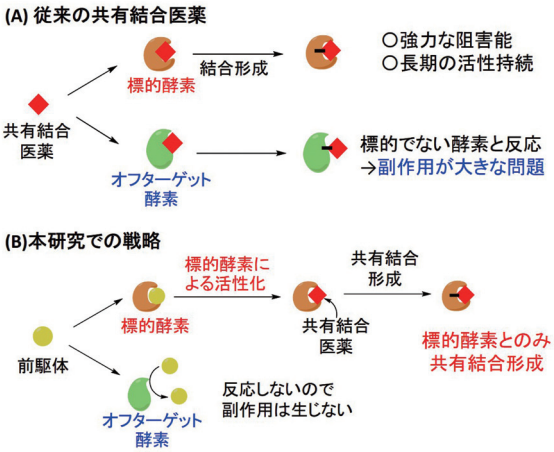


図 1　従来の共有結合医薬の特徴と本研究における戦略

2020年3月1日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻（化学系）

2. 研究目的

具体的には、ヒト免疫不全ウイルス(HIV)を標的とした逆転写酵素阻害剤の開発を行った。RNAウイルスの一種であるHIVは、図2に示すような生活環を有する。宿主細胞に感染した後、細胞質内にウイルスRNAを放出する。このRNAを元にHIVの逆転写酵素がHIV DNAを合成し、宿主のDNAに組み込まれる。そこからHIV RNAが合成され、ウイルス殻タンパク質や逆転写酵素などが合成され、それらがアセンブリしてHIVを形成し、細胞から放出される。このように逆転写酵素は生活環において重要な役割を果たしており、本酵素を標的とした可逆阻害剤は、AZTを代表とする核酸アナログを含めて数多く知られている[2]。本研究では、アデノシンの2'位に求核的置換基を導入したアデノシンアナログ（A'）を設計し、この核酸アナログが逆転写酵素により新生DNAに取り込まれることにより活性化され、共有結合医薬としての反応性を獲得するという分子デザインを行った。

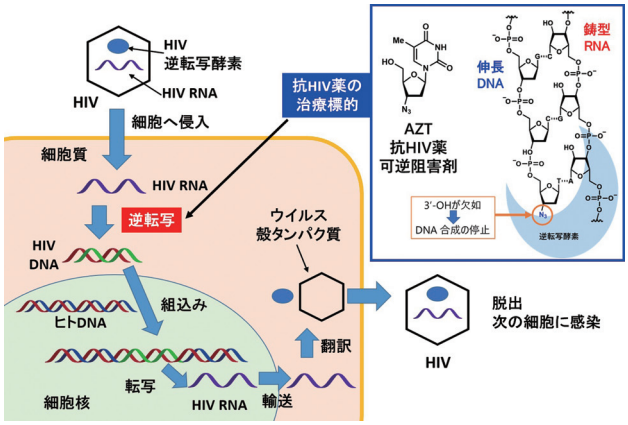


図２　HIV の生活環と抗 HIV 薬の分子標的

3. 設計化合物の評価

A'に対応するトリリン酸体（dA'TP）の合成を行い、ウイルス性逆転写酵素への取り込み評価を行った。図 3A に示した鋳型 RNA 及び蛍光修飾 DNA プライマーを基質として、プライマー伸長反応を行った。その結果 dA'TP は、通常の dATP と同様に伸長反応を引き起こし、逆転写反応の基質として認識されることが明らかとなった。dA'TP の他に dATP 以外の dNTP を含む系では DNA 伸長が確認され、さらに反応混合物の MS 解析から、DNA 伸長に伴う反応活性種の生成を示唆するデータも得られた。

以上のように逆転写酵素への取り込みを確認した後、不可逆阻害の検証も行った（図 3B）。上記のようなプライマー伸長反応を、天然基質である dATP、可逆阻害剤であるジデオキシアデノシンのトリリン酸体　(ddATP)、あるいは dA'TP で行った。続いて限外濾過によりこれら低分子を除去し、回収した酵素で 2 回目のプライマー伸長反応を dNTP を基質として行い、その収率に基づき不可逆阻害活性を評価した。その結果、ATP あるいは ddATP で処理した場合は活性が回復したのに対し、dA'TP の場合は活性が回復せず、開発した A'での不可逆阻害活性が確認できた。

最後に本化合物の抗 HIV 活性の評価を行った。HIV 感染細胞に化合物を投与する本実験では A'のプロドラック体を使用した。天然型の HIV に対しては、既存薬の AZT には及ばない活性であったが、代表的な変異型ウイルス（M41L/T69SSG/T215Y）に対しては、AZT を 10 倍程度上回る活性が観察された。現在は更なる構造誘導化を行い、活性向上に向けた検討を続けている。

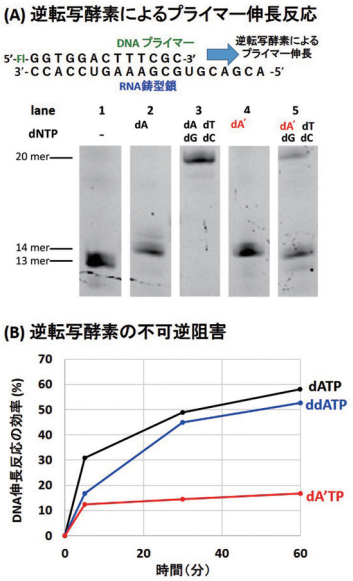


図３　開発した化合物の活性評価

4. まとめ

本研究では「標的酵素によって活性化される共有結合医薬」という分子設計指針に基づき、新規の抗 HIV 薬の開発を行った。開発した核酸アナログは設計の通りウイルス性逆転写酵素に対する不可逆阻害活性を示し、変異型 HIV に対する高い阻害活性が確認できた。今後更なる誘導化を通じて、より活性に優れた抗 HIV 薬の開発を目指す。

5. 謝辞

化合物の抗 HIV 活性評価を行って頂きました国立感染症研究所　村上努博士に感謝申し上げます。

REFERENCES

1) T. A. Baillie, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55** (2016) 13408.
2) E. J. Arts, *et al.*, *Cold Spring Harb. Prospect Med.*, **2** (2012) a007161.

光異性化を利用した高強度アクリル材料の開発

信 川 省 吾*

Development of High-Toughness Acrylic Polymer by using Photo-Isomerization

Shogo NOBUKAWA*

Poly(methylmethacrylate) (PMMA) has been used for optical applications due to its transparency, surface hardness, and light resistance. However, PMMA is not applicable for converted materials for inorganic glasses because of the brittleness. In this study, we investigated a mechanism of the toughness enhancement for PMMA containing azobenzene (Azo/PMMA) under ultra-violet (UV) light irradiation by analyzing results of tensile tests and dielectric relaxation (DR) measurements. The tensile properties of Azo/PMMA became from brittle to ductile by irradiation of UV light with higher intensity than 195 mW/cm^2. From DR data, we found decrease of glass transition temperature (T_g) of Azo/PMMA after trans-cis isomerization by UV light irradiation. In addition, DR data represented that the secondary relaxation of Azo/PMMA, which is related to the side-group motion of PMMA, was accelerated by UV light irradiation. The acceleration of local chain motion in Azo/PMMA by photo-isomerization caused the brittle-ductile transition.

1．はじめに

ポリメタクリル酸メチル（PMMA）は透明性，耐候性，表面硬度に優れ，自動車用ウィンドウや水族館のガラスに用いられている．しかしながら，衝撃や変形に弱く，10%程度のひずみで破壊してしまうことが課題である．

光応答性分子であるアゾベンゼンは，紫外光を照射することで trans 体から cis 体へ異性化する．これまでに，アゾベンゼンの光異性化を利用した可逆的なゲル－ゾル転移やガラス転移温度制御が多数報告されている.[1,2] 一方，アゾベンゼンが trans 体→cis 体へ異性化する際，周囲分子鎖に数 GPa 程度の膨張力が発生する.[3] 我々は，この膨張力を利用すれば PMMA の脆性を改善できると考えた．そこで，アゾベンゼンを添加した PMMA（Azo/PMMA）に 365 nm の紫外光を照射しながら引張特性を調べたところ，光異性化により脆性 - 延性転移が生じることを見出した.[4] 本研究では，様々な温度で引張試験および誘電緩和測定を行い，光誘起脆性 - 延性転移のメカニズムの解明を試みた．

2．光異性化による PMMA の可塑化現象

高分子材料の破壊には，大きく分けて脆性破壊と延性破壊の 2 種類が存在する．脆性破壊はクレーズ（細かなひび）形成と関連しており，延性破壊はせん断降伏による塑性変形と関係している.[5] さらに，ガラス転移温度（T_g）に近づくほど，せん断降伏が優先され，延性となる傾向がある．そこで，アゾベンゼン（5 phr）添加 PMMA フィルムについて，ITO ガラス電極を用いた誘電緩和測定を行い，紫外光照射による PMMA の T_g や運動性の変化を調べた．図 1 に種々の紫外光（365 nm）強度における T_g の変化を示す．40 mW/cm^2 以下の強度では T_g は変化しないが，200 mW/cm^2 以上で T_g の低下（可塑化）が観測された．なお，赤外分光測定の結果から，光強度によらず紫外光照射後の cis 体分率は 40%であるという結果が得られており，T_g の低下度と cis 体の割合に相関は確認されていない．

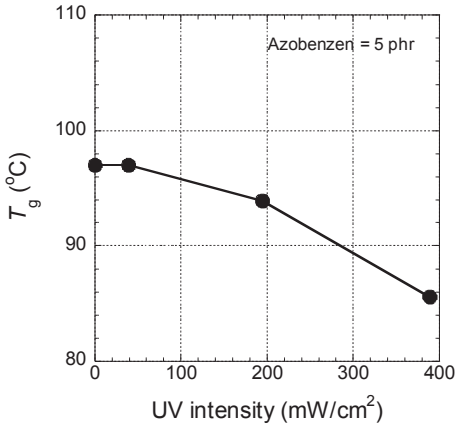


図 1 Azo/PMMA の紫外光強度と T_g の関係．

2020年2月21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．光異性化にともなう PMMA の脆性-延性転移とその機構

Azo/PMMA フィルムに紫外光（365 nm，照射強度 0～389 mW/cm^2）を照射し，引張試験を実施した結果を図２に示す．図より Azo/PMMA では，紫外光照射により脆性から延性に変化し，紫外光強度とともに破断応力の低下が観測された．図は示さないが，照射強度とともに試料温度が 25 ºC から上昇（389 mW/cm^2 で 40 ºC）することが確認された．図１で説明したように，最も高い光強度でも T_g は 85 ºC であることから，延性化には温度上昇の影響は小さいと考えられる．より詳細に調べるため，次に温度上昇が無視できる 39 mW/cm^2 の紫外光で，種々の温度での引張特性を比較する．

Azo(5 phr)/PMMA について，紫外光未照射および照射下（39 mW/cm^2），様々な温度で引張試験を実施した．実験で得られた脆性時の破断応力（クレーズ応力），延性時の降伏応力（せん断降伏応力）の温度依存性を図３に示す．この照射強度では T_g の低下は確認されなかったが，脆性から延性に転移する温度は 20 ºC ほど低下した．さらに，脆性である室温～40 ºC で比較すると，紫外光を照射することで破断応力（クレーズ応力）も低下することがわかる．ここで，クレーズ応力は高分子鎖のからみ合い密度や自由体積に依存する．[5] 試料はガラス状態であることから，からみ合い密度は光異性化の影響を受けないと考えられる．すなわち，自由体積が変化（増大）したことが，クレーズ応力の低下の要因と結論づけられる．一方，光異性化によりせん断降伏応力も低下した．せん断降伏応力 σ_y は，以下の式に従い，温度 T と高分子鎖の凝集エネルギー密度 δ の依存する．[5]

$$\sigma_y \propto \delta^2(T - T_g) \quad (1)$$

図３において光照射後はせん断降伏応力の傾きが低下していることから，PMMA 鎖間の凝集エネルギー密度が低下していることがわかる．この結果は，PMMA 鎖の分子間力の低下を示唆している．

分子間力が弱まることで，PMMA 鎖の運動性が向上すると予想される．そこで，誘電緩和測定により，PMMA 側鎖の運動を反映するβ緩和の緩和時間を評価した．その結果，389 mW/cm^2 の紫外光照射時はβ緩和時間が 1/2 程度短くなっており，分子運動の加速が確認された．

以上より，紫外光照射後の Azo/PMMA の脆性 - 延性転移は，アゾベンゼンの光異性化にともなう自由体積増加および側鎖の運動性の増大が起源であると結論付けられた．

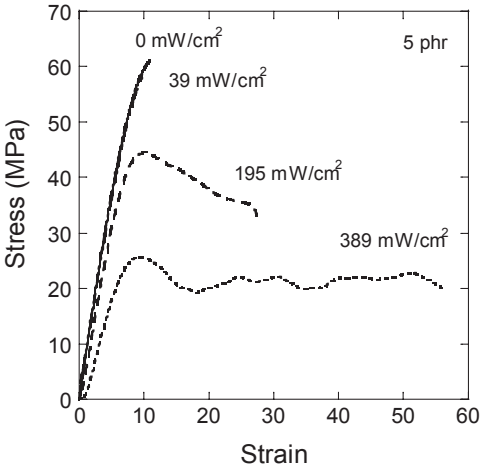


図２ 紫外光照射による Azo/PMMA の引張特性の変化．紫外光強度が 195 mW/cm^2 以上で降伏点が出現し，延性へと転移することがわかる。

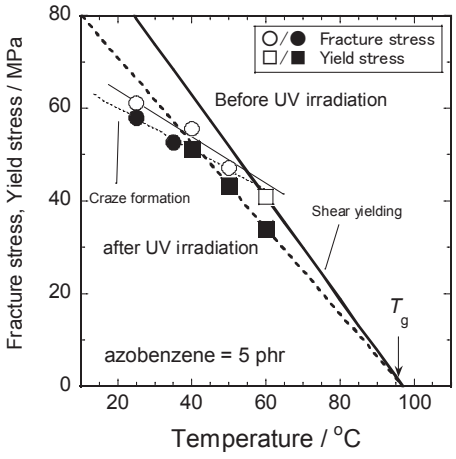


図３ 紫外光照射前後での Azo/PMMA の破断応力と降伏応力の温度依存性．2 つの応力を結んだ直線の交点が脆性―延性転移温度である。

４．おわりに

本研究では，アゾベンゼンの光異性化を利用した PMMA の脆性 - 延性転移と、そのメカニズムの解明を試みた．その結果，アゾベンゼンの trans-cis 異性化により PMMA の T_g が低下することが確認された．また，紫外光強度が 200 mW/cm^2 以上になると，室温における引張特性が脆性から延性に転移し，靭性が向上することが判明した．この脆性 - 延性転移は，光異性化による分子運動性の増大と自由体積増加に起因することも明らかとなった．

謝辞

本研究を進めるにあたりご支援いただきました公益財団法人 豊田理化学研究所の皆様に感謝申し上げます．

REFERENCES

1) S. Tamesue, Y. Takashima, H. Yamaguchi, S. Shinkai and A. Harada, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **49** (2010) 7461-7464.
2) Y. Kawata, T. Yamamoto, H. Kihara and K. Ohno., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 4185.
3) V. Toshchevikov, J. Ilnytskyi and M. Saphiannikova, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8** (2017) 1094-1098.
4) S Nobukawa, T. Sumi and K. Inomata, *to be submitted* (2020).
5) S. Wu, *Polym. Int.,* **29** (1992) 229-247.

ヘテロ接合系におけるマグノンの制御と機能探索

田　辺　賢　士*

Control and Applications of Magnons in Heterojunction Systems

Kenji TANABE*

Magnons are fluctuation of the magnetization in a ferromagnetic material and magnonics is regarded as a next-generation electronics where the magnons are used as information carriers instead of electrons. Since the magnons do not have a charge, magnonics may lead to achievement of low-energy-loss devices. There are, however, a few reports on the junction systems in magnonics. Since the junction system has been one of the most important topics in the electronics, studies on the junction system in magnonics are also required. Here, we study heterojunction systems in magnonics, spin Seebeck effect in the junction system, and spin-motive force in GdFeCo.

1．はじめに

マグノンとは強磁性体中の磁化の揺らぎ（素励起）を意味し、マグノニクスとはマグノンを電子の代わりに情報輸送のキャリアに利用する次世代エレクトロニクス分野である（図１参照）（1）。マグノンは、電荷を持たない粒子であるため、ジュール発熱を抑制したデバイスの実現が期待されている。また GHz から THz までの広帯域の励起状態を有しており、今後飛躍的な発展が期待されるサブ THz 領域のデバイスの実現に向けた研究が進められている。しかしこれまでマグノニクスの研究は単一物質をマグノンの導波路に用いた研究がほとんどであり、複数の材料を用いた研究は進んでいない。エレクトロニクスが異種物質の接合の研究によって急速に発展した点を考慮すると、マグノニクスにおいてもヘテロ接合の研究が重要になる。そこで本研究ではマグノニクスにおけるヘテロ接合の研究を行った。具体的にはヘテロ接合におけるマグノン伝搬、接合系におけるスピンゼーベック素子開発、GdFeCo におけるスピン起電力の研究を行った。

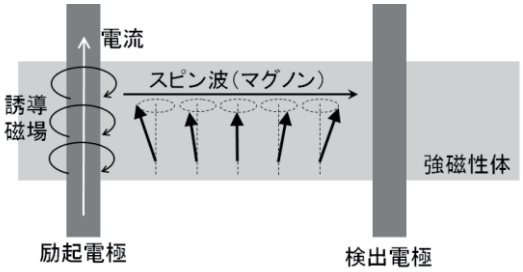


図 1　マグノンの励起実験の例．磁化の揺らぎ(マグノン)は波のように伝搬するためスピン波とも呼ばれており、高周波磁場で簡単に励起することができる。

2．ヘテロ接合におけるマグノン伝搬

マグノンのヘテロ接合は、電子線描画装置とマグネトロンスパッタリング装置、リフトオフ法による重ね描画を利用して作製した。強磁性体は $Ni_{80}Fe_{20}$ と $Ni_{90}Fe_{10}$ を用いた。この 2 種類の材料は飽和磁化の大きさが 10 kG と 8 kG であり、マグノンバンドの低エネルギー部分に差がある。測定にはベクトルネットワークアナライザを用いた。図２によると、マグノンの伝搬による信号が観測されているのがわかる。この素子は 2 種類の強磁性体の間に空隙があるため、検出されたマグノンは空隙をトンネリングして伝搬したことを意味する。またホモの接合と比較すると、信号強度はおおよそ５分の１まで低下していた。この結果は、マグノンバンドの違いによるマグノンの反射によって説明できる。また空隙の伝搬時間を調べるために、空隙の幅を少しずつ広げて実験を行った。その結果、マグノン伝搬にかかる時間にはほぼ差はなく、マグノンが強磁性体中を伝導する速度よりも飛躍的に速いことを意味している。

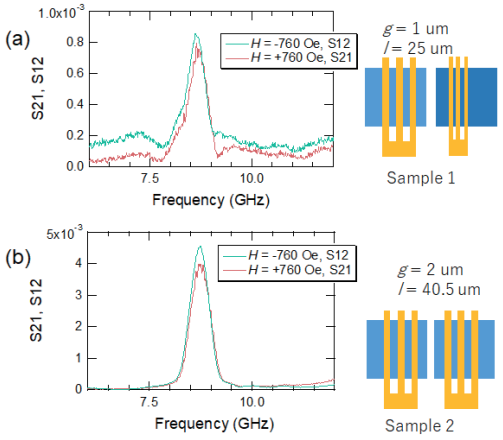


図 2　(a)ヘテロ接合におけるマグノン伝搬、(b)ホモ接合の場合のマグノン伝搬.

2020年3月6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

3．接合系におけるスピンゼーベック素子開発

スピンゼーベック効果(SSE)は、2008 年に報告された新しい熱電変換現象である（2）。特に従来のゼーベック効果と比較して、素子の作製が容易であり、平坦な面であればどこにでも作製可能であるというメリットを有する。しかしその発電効率は十分に高いとは言い難く、ここに大きな問題が横たわっている。熱電発電効率は ZT 因子によって評価され、基板に対して面直方向の熱伝導度の値に反比例して大きくなることが知られている。そこで本研究では熱伝導度が極めて低い、強磁性層/ポリマー層/強磁性層という 3 層構造を利用して、熱電発電効率の飛躍的な増大を目指して研究を行った。

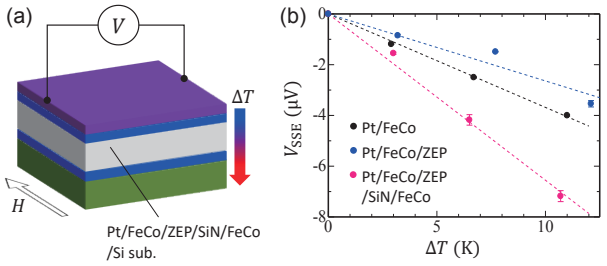


図 3　(a) SSE の測定概念図. (b) SSE 電圧の素子構造依存性

素子構造は Pt (10 nm) /$Fe_{88}Co_{12}$ (20 nm) /ZEP520 (0.5-3 μm) /SiNx (10 nm) /$Fe_{88}Co_{12}$ (20 nm) /Si sub.である。熱伝導率の測定には、時間分解熱リフレクタンス(TDTR)法を用いた。TDTR 法には FF 測定と RF 測定の 2 種類があり、各測定から熱浸透率、熱拡散率を評価することで、比熱が未知材料でも熱伝導率を評価することができる。図 3 は各素子構造における SSE 係数を表している。図によると、Pt/FeCo/ZEP 膜では従来型の素子構造(Pt/FeCo 膜)よりも SSE 係数が減少するものの、Pt/FeCo/ZEP/SiN/FeCo の膜では SSE 係数が増加する。発電に寄与する Pt/FeCo の部分が共通である点を考慮すると、この増減の起源は Pt 中のスピンホール係数や Pt/FeCo 界面のスピンミキシングコンダクタンス等の材料定数の影響ではない。つまりこの増減は、加えた温度差ΔT に対し、SSE に寄与する温度差 T_m-T_e（T_m: FeCo 中のマグノン温度、T_e: Pt 中の電子温度）がうまく変調されたことを示唆する。次に熱伝導率について評価するために、熱浸透率と熱拡散率の測定を行った。その結果ポリマー膜の熱伝導率はおおよそ 0.6 W/Km になることが分かった。この値は Si 基板の熱伝導率(170 W/Km)と比較して、極めて低い値といえる。最後に本素子構造における ZT 因子を、従来型構造と比較して評価するとおおよそ 1000 倍程度大きくなることが分かった。この結果は、上記の 3 層構造によって、フォノンや電子温度とは独立にマグノン温度を制御する手法開発に成功したことを意味する。

4．GdFeCo におけるスピン起電力の研究 (3)

スピン起電力はマグノンが非一様に励起されたときに、発生する起電力である。スピン起電力は非一様な磁化構造が生み出す創発電磁気学とみなされており、注目されているものの、その実験の難しさ故に、検出実験の報告は少ない。またこれまでの研究では NiFe 合金などの遷移金属合金を用いた実験や遷移金属酸化物を用いたものに限られており、材料パラメータとスピン起電力の関係は明らかでなかった。また検出された電圧はおおよそ 1 μV と小さく、電圧向上に向けた材料探索の指針もなかった。そこで我々材料パラメータが簡単に制御できる GdFeCo を使って実験することにした。

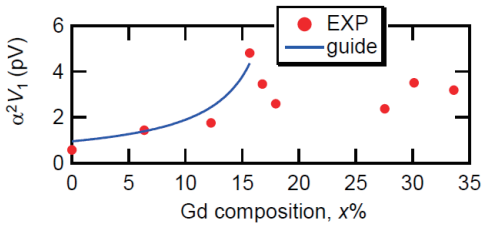


図 4　スピン起電力の Gd 濃度依存性．αはダンピング定数であり、本研究の中でスピン起電力はαの 2 乗に反比例することが分かったため、ここではαの 2 乗を掛けて評価している。

実験に用いた素子は、Gd と FeCo のコスパッタ法によって作製された。測定はスピントルク強磁性共鳴法を利用した。このとき検出された電圧は、Gd の濃度に対して、16%程度まで増強され、その後減少に転じることが明らかになった（図 4）。ランダウ-リフシッツ方程式を用いて理論解析を行ったところ、この増強効果は、GdFeCo の垂直磁気異方性に関係することが明らかになった。GdFeCo は Gd の濃度が低い領域で面内磁化膜であるが、濃度が 16%に達すると垂直磁化膜に変化する。このとき、磁化ダイナミクスの歳差軌道が楕円型から真円型になり、これがスピン起電力の増大の原因である。また理論解析から、スピン起電力はダンピング定数の 2 乗に反比例することが明らかになった。そのため本研究ではスピン起電力の電圧は検出電圧に、ダンピング定数の 2 乗をかけて評価すべきであることが分かった。

REFERENCES

(1) A. V. Chumak, *et al., Nature Physics,* **11** (2015) 453.
(2) K. Uchida, *et al., Nature*, **455** (2008) 778.
(3) S. Fukuda, H. Awano and K. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **116** (2020), *to be published.*

光学異常散乱を引き出すナノ粒子のマルチスケール構造制御手法の開発

高　井　千　加*

Development of Multi-Scale Structure Control of Nano-Sized Particles with Abnormal Light Scattering

Chika TAKAI-YAMASHITA*

Hollow silica nanoparticles which were dispersed in a polymer film exhibits unique light scattering performance in visible wavelength due to nano-sized hollow interior, low density silica shell, and good dispersibility in the matrix. To adjust their light scattering performance, synthesis of the silica nanoparticles with one-through hole was attempted. As their template, cellulose nanofiber (CNF) was chosen because of possibility of having surface activity caused by mechanical force such as ball-milling. In this study, physicochemical changes on CNF aqueous sol before and after mechanical milling was investigated based on rheological behavior, crystallinity, and water vapor adsorption.

1. シリカナノ粒子の構造制御と光学散乱特性

シリカ（SiO_2）というありふれた素材をナノ～マイクロのマルチスケールで構造制御し，超断熱性，防食性，耐滑り性，光散乱性，光透過性など種々機能性を発現することを見出した。例えば，粒子径 100 nm のシリカナノ中空粒子を樹脂に練り込んだフィルムは空気とほぼ同等の低熱伝導率（0.026 W/mK）を示した[(1)]。ナノサイズの空洞を持つ以外に，シリカシェルを低密度で設計すること，また，シリカシェル同士の接触による熱伝導を妨げるために樹脂中への分散性を高めることが，超断熱性を発現する鍵であることが分かった。本フィルムは窓ガラスの視野を妨げない高い可視光透過性を持つ。透過性向上を試みる中，可視光波長に対し散乱性を発現することも分かった[(2)]。図 1 のようにディスプレイのバックライトを模した導光板システムに実装すると，中実粒子を散乱粒子とする従来技術と比べ光源取り出し効率が約 2 倍向上した[(3)]。屈折率が異なるシリカシェルと空気の界面が散乱サイトとなると考えられる。さらに，図 2 に示す固気界面を多く持つスケルトン粒子の設計に取り組んだ[(4)]。スケルトン粒子は立方体の稜のみにシリカが堆積したユニークな形状を持つ。立方体状テンプレートの稜・面の表面エネルギー差を利用し，稜のみにシリカが堆積するよう，テンプレート改質剤及び反応溶媒極性を選択した。散乱サイトが増えたと同時に，ウィンドウの存在が散乱光の減衰を抑えるため，光学散乱能向上が期待できる。このように，シリカというありふれた素材を分子レベル，ナノレベル，サブミクロンレベルで構造制御すると，ユニークな光学異常散乱が得られることが分かっている。そこで本研究では，特定波長光の散乱を期待し，一方向の連通孔を有するシリカ粒子の合成法を確立すべく，種々テンプレートを用いた検討を行った。

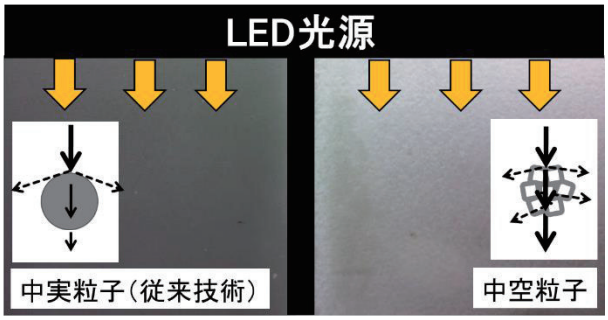


図 1　導光板システムへの実装

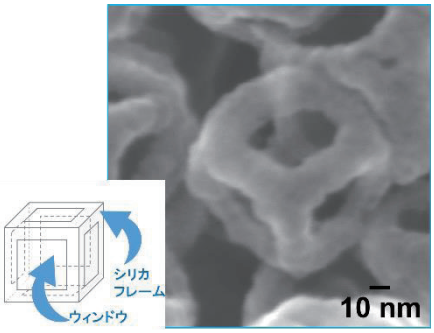


図 2　スケルトン粒子

2020年3月3日 受理
* 豊田理研スカラー
岐阜大学工学部化学・生命工学科物質化学コース

2. テンプレートの選択

上述の中空粒子，スケルトン粒子は，ゾルゲル法を用いて炭酸カルシウム（$CaCO_3$）ナノ粒子テンプレート上にシリカシェルを堆積させ，希釈酸を用いてテンプレートを除去することで得られる。炭酸カルシウムはナノサイズからミクロンサイズまで粒子径制御が容易であり，シリカとの親和性がよく，穏やかな条件で溶解除去できることが利点である。まず，連通孔を持つシリカ粒子合成にあたり，シリカシェルの微構造制御が期待できるテンプレートの候補を模索し，ロッド状を有する酸化亜鉛（ZnO），ハイドロキシアパタイト（HAp），セルロースナノファイバー（CNF）を挙げた。ゾルゲル反応時，酸または塩基条件で，シリカ源の加水分解および縮合反応を起こす。そのためこれらの条件で構造が安定していることも必要な条件となる。ZnO は酸，塩基条件で溶解再析出が起こる。HAp のシリカ被覆は確認されているが[5]，連通孔を開けるには表面物性の工夫が必要となる。以上のことから CNF を選択しテンプレートとしての有用性を調べた。

CNF は木材から得られたパルプを機械的および化学的手法で解繊した微細天然繊維である。分子構造はグルコースが直鎖状に連結しており，これらが水素結合を介して結晶構造を有する。冨永らはディスクミルを用いて水分散液中で負電荷を示す CNF 表面に正電荷ナノダイヤモンド粒子を付着させ導電性を付与することに成功している[6]。自身の水素結合により水中で高粘性体を形成する CNF は，水分を除去すると強固な凝集体を形成する取り扱いが難しい面もあるが，適切なプロセスを経ることで高機能紙としての利用が期待されている。

一方，ボールミルのような機械的外力を無機粒子に与えると，粒子表面にダングリングボンドができ，活性化する[7]。活性面は自身の結合強化はもちろん，異種材料との複合化を促進する。本研究ではこれを利用し，CNF をテンプレートとした連通孔を有するシリカ粒子合成を高次目標とし，機械的外力を与えた際に発現する CNF の物理化学的性質の変化について調べることとした。

3. 本年度の成果と今後の展開

CNF に機械的外力を与えると，外力に応じてレオロジー挙動は変化する。ある外力を境に大きなレオロジー変化を見せた CNF の結晶構造を調べると，結晶化度の減少が見られた。窒素ガス吸着法を用いた比表面積および細孔径分布からも同様の変化が見られ，機械的外力を与えることで CNF の物理化学的性質が変化した。また，外力に応じて蒸気吸着量の増加が確認でき，これは異種物質との複合化に有利に働くと考えられる。

本年度の研究成果は，粉体工学会春期研究発表会（5 月，姫路）および Materials Science Engineering（9 月，ドイツ）にて発表予定，Microstructural and surface properties of mechanically dispersed cellulose nano fiber aqueous sol として英文誌へ投稿準備中である。

謝辞

本研究に援助いただいた公益財団法人豊田理化学研究所，本研究遂行にあたり様々な支援および助言をいただいた岐阜大学工学部大矢豊教授，馬渕裕也氏，櫻田修教授，吉田道之助教，上宮成之教授，宮本学准教授，國見崇洋氏，慶応義塾大学仙名保名誉教授，名古屋工業大学藤正督教授，産業技術総合研究所冨永雄一氏，株式会社アントンパール・ジャパン山縣義文氏，三洋貿易株式会社池田純子氏に感謝の意を表する。

REFERENCES

(1) W. Suthabanditpong, C. Takai, M. Fuji, R. Buntem and T. Shirai, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **18** (2016) 16293-16301.
(2) M. Fuji, C. Takai, H. Watanabe and K. Fujimoto, *Adv. Powder Technol.,* **26** (2015) 857-860.
(3) C. Takai-Yamashita and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, (2020). https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.11.034
(4) C. Takai, M. Fuji and K. Fujimoto, *Chem. Lett.,* **40** (2011) 1346-1348.
(5) R. V. R. Virtudazo, H. Tanaka, H. Watanabe, M. Fuji and T. Shirai, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 18205-18207.
(6) Y. Tominaga, K. Sato, Y. Hotta, H. Shibuya, M. Sugie and T. Saruyama, *Cellulose*, **25** (2018) 3973-3983.
(7) Y. Nakashima, H. R.-Khosroshahi, C. Takai and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **29** (2018) 1900-1903.

リチウムデンドライト抑制に向けた固体電解質の粒界および界面の改質

森　　大　輔*

Interface Modification of Solid-State Electrolytes for Suppression of Lithium Dendrite Formation

Daisuke MORI*

All solid-state batteries using lithium metal anode are a promising candidate of next generation batteries with high energy density. However, Li dendrite formation prevents practical use of all solid-state batteries. In this study, interface modification of solid electrolytes was investigated to suppress the Li dendrite formation causing safety concerns. Li_3PO_4 and Li_3BO_3 were introduced into the grain boundary of $Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ-Ga) with garnet-type structure as a solid electrolyte. Electrochemical measurements showed that the Li_3BO_3 addition enabled LLZ-Ga to undergo the charge-discharge cycling at higher current density.

1. 緒言

二次電池をはじめとするエネルギー貯蔵デバイスは，持続可能な社会の実現のために不可欠なエネルギーシステムである．近年，リチウムイオン二次電池はPCなどのモバイル用途から自動車などの大型用途まで使用範囲が大きく広がっており，より高いエネルギー密度，出力，安全性を持つ二次電池の開発が切望されている．中でも電解質に固体を用いる全固体電池は，高エネルギー密度，高出力，かつ電解質に可燃性の有機溶媒を用いていないので，高い安全性を持つ次世代電池として期待されている．充放電に伴い析出したリチウムが樹枝状に成長（デンドライト成長）し正極との間で短絡を起こす安全上の懸念があるため，現行のリチウムイオン二次電池ではリチウム金属は負極として採用されていないが，全固体電池では安定な固体電解質がセパレーターの役割も果たすため，リチウム金属を負極として使用することができると期待される．リチウム金属は最も卑な標準電極電位（–3.04 V vs SHE）と 3, 800 mAh g^{-1} を超える非常に高い理論容量を持つことから，負極として使用することができれば高容量，高エネルギー密度を持つ電池の開発が可能となる．ガーネット型酸化物系のリチウムイオン導電体（図1）は，1×10^{-3} S cm^{-1} 程度の高いイオン導電性を持ち，リチウム金属に対して安定であるため，これらを用いた全固体電池の研究がさかんに進められている[1,2]．しかし，固体電解質の粒界を介してリチウムのデンドライト成長が起こり（図2），短絡を引き起こすことが報告されている[3]．そこで，ガーネット型の酸化物リチウムイオン導電体について，電解質粒界を低融点のリチウム化合物の導入により改質することでリチウムデンドライトの成長を抑制することを目的として研究を行った．固体電解質として $Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ-Ga)を，粒界に導入するリチウム化合物として Li_3PO_4 および Li_3BO_3 を用い，焼成条件の検討および共焼結体の焼結性，イオン導電性の評価およびリチウムの溶解析出試験を行った．

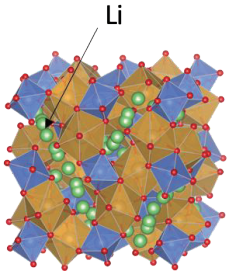


図1　ガーネット型リチウムイオン導電体の構造

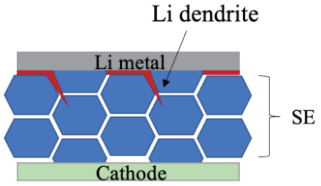


図2　デンドライト成長の模式図

2. 実験

Li_2CO_3, Ga_2O_3, $La(OH)_3$, ZrO_2 を原料として用い所定の比に秤量後，300 rpm，1 h の条件でボールミル混合を行った．リチウムの揮発による組成ずれを補うために Li_2CO_3 を 5%過剰に加えた．空気中，800 ℃ で仮焼を行った後，得られた試料を粉砕し，Li_3PO_4 (LPO) および Li_3BO_3 (LBO)を加えボールミル混合を行った．得られた粉末試料をペレット成型し，180 MPa，10 min 静水加圧後，1050 ℃，空気中で焼成し目的物質を得た．焼成後は大気中の水分や CO_2 との反応を避けるため，400 ℃ からクエンチを行なった．また，アルミナるつぼからの Al の混入を防ぐために，Au シート上で焼成を行った．得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行なった．焼結性の評価は試料の外形と重量から相対密度を求めることで行った．焼結体の粒子形状や組成分布を SEM-EDX により調べた．イオ

2020年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻

ン導電率は，試料の両面にスパッタにより蒸着した Au を電極とし，交流インピーダンス法により測定した．Li 金属に対する安定性および定電流充放電測定は Li 金属を両電極に用いたラミネート型の対称セルを作製し評価した．

3. 結果と考察

LLZ-Ga にリチウム化合物として LPO と LBO をそれぞれ 5wt%，10wt%加えて共焼成を行った．図 3 に得られた試料の X 線回折パターンを示す．いずれの試料においても立方晶のガーネット型構造に由来する反射が観測されたことから，リチウム化合物の添加は LLZ-Ga の生成に影響を与えないことが分かった．また，LPO と LBO の弱い反射が観測されたことから LPO と LBO はアモルファスではなく結晶として存在していることが明らかとなった．X 線回折パターンより各試料の格子定数を求めた結果，LPO では 5wt%添加したときは格子定数に変化は見られなかったが，10wt%添加したときには格子定数の増大が見られたため，LPO は一部が LLZ-Ga に固溶していると考えられる．一方，LBO については添加に伴う格子定数の変化は見られなかった．また，破断面の EDX 組成分析では B の偏析は見られなかったことから，LBO と LLZ-Ga の間では反応は起こっていないことが示唆された．

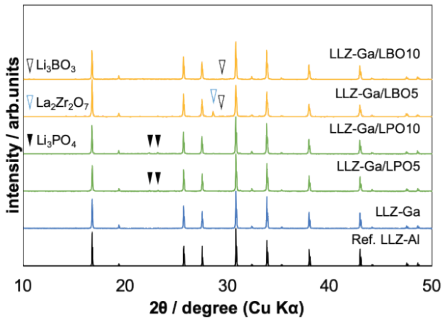


図 3　LLZ-Ga および LPO, LBO 共焼成試料の粉末 X 線回折パターン

得られた試料の焼結性について評価した．焼結密度は LPO のときは 10 wt%，LBO のときは 5wt%添加したときに焼結密度の低下が見られた．また，破断面の SEM 観察により，LLZ-Ga では焼結の進行により明確な粒界は観測されなかったが，リチウム化合物を加えることで LLZ-Ga の粒子サイズが小さくなり，粒子間の空隙が増加することが明らかとなった．これは焼結の際に粒界に存在する LPO や LBO が LLZ-Ga の粒成長を抑制したためと考えられる．一方で，LPO や LBO が凝集したため粒子間の空隙が生成し，焼結密度が低下したと考えられる．

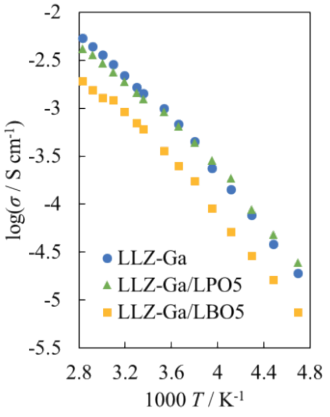


図 4　LLZ-Ga および LPO, LBO 共焼成試料のアレニウスプロット

得られた試料について，リチウムイオン導電性，対 Li 安定性，Li の溶解析出挙動の評価を行った．交流インピーダンス測定は室温で周波数 10^6 – 0.1 Hz，電圧振幅 10 mV の条件で行った．どの試料についてもバルクと粒界の抵抗に起因する半円は見られず，電極界面に由来するスパイクだけが観測されたため，スパイクと実軸との交点より全抵抗を求めイオン導電率を算出した．図 4 に全イオン導電率のアレニウスプロットを示す．25 °C での全イオン導電率は LLZ-Ga で 1.4×10^{-3} S cm^{-1}, LPO を 5wt%添加したもので 1.3×10^{-3} S cm^{-1}, LBO を 5wt%添加したもので 6.0×10^{-4} S cm^{-1} であり，LBO を添加したものでは減少した．これは LBO を 5wt%添加した試料の焼結性が悪かったためと考えられる．Li 対称セルを用いて定電流充放電測定を行い，リチウムデンドライトの抑制効果の検討を行った．電流密度を 0.01 mA cm^{-2} から段階的に大きくしてサイクル試験を行った．LLZ-Ga では安定した充放電サイクルが見られたが，電流密度 1 mA cm^{-2} のとき電圧が降下し，短絡が見られた．LPO と LBO を添加した試料では 0.2 mA cm^{-2} 以上になると電圧応答が乱れた．これは電極／電解質界面での抵抗が大きいことに起因すると考えられる．LPO を添加した試料では 0.5 mA cm^{-2} で電圧挙動の乱れにより充放電が停止したのに対し，LBO を添加した試料では 2 mA cm^{-2} まで充放電が可能であった．このことから粒界にリチウム化合物を添加することで，リチウムデンドライトの抑制に効果があったと考えられる．

4. まとめ

本研究ではリチウム金属を負極とした全固体電池の開発に向けて，ガーネット型リチウムイオン導電体にリチウム化合物を添加して粒界を改質することでリチウムデンドライト析出の抑制を試みた．粒界に LBO を添加することで高い電流密度でリチウムの溶解析出反応を繰り返すことが可能となった．一方で，添加により焼結性やイオン導電性の低下などの問題が生じたため，最適な添加方法の検討および粒界での反応の詳細を明らかにすることで，より優れた電解質粒界および電極／電解質界面を構築する必要がある．

謝辞

本研究は三重大学工学部分子素材工学科の佐藤美帆さんの協力および豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成の支援により行われました．関係各位に深く感謝いたします．

REFERENCES

[1] Y. Matsuda, A. Sakaida, K. Sugimoto, D. Mori, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Imanishi, *Solid State Ionics,* **311** (2017) 69.
[2] D. Mori, K. Sugimoto, Y. Matsuda, K. Ohmori, T. Katsumata, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **166** (2019) A5168.
[3] R. Sudo, Y. Nakata, K. Ishiguro, M. Matsui, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Imanishi, *Solid State Ionics,* **262** (2014) 151.

無線全二重通信ネットワーク技術を適用したIoTネットワーク技術の開発

眞田　耕輔*

Research of IoT-network System with Wireless Full-duplex Communication

Kosuke SANADA*

Hidden node problem has become a serious problem especially for Internet of Things (IoT) networks with huge number of stations (STAs). To overcome such problem, IEEE 802.11ah which is a standard for IoT networks introduces a node-grouping method called as “restricted access window (RAW)”. By increasing the number of RAW groups, the effect of hidden node problem can be mitigated. However, this increasing may cause large data-transmission delay. For achieving high performance of such IoT networks, it is necessary to mitigate the hidden node effect, keeping the small number of RAW groups. In this research, we propose IoT networks system with wireless full-duplex communication technology. By applying full-duplex communication technology to an access point in the networks, the hidden node collisions can be avoided and the network achieves high throughput.

1. はじめに

近年，膨大なIoT端末を設置して情報を収集し，それらをAIに学習させることにより新たな知見を得，社会へフィードバックするといったICT基盤の構築が急速に進められている．ここで重要となるのは，膨大なIoT端末を収容するネットワークを構築し，かつ膨大なトラフィックを効率よく処理することである．IoTネットワークにおける通信プロトコルとして，近年IEEE 802.11ah[1]が標準化されており，このネットワークの特徴として，1台の基地局が広範囲で配置された膨大な端末を収容する．そのため，IoT端末がお互いの通信を検知できるとは限らず通信の衝突が頻繁に生じる(隠れ端末による衝突)．IEEE 802.11ahでは，この対策として端末をグループ化し，そのグループごとにデータ送信権を分配する手法を取っていおり，これをRestricted Access Window: RAW)と呼ぶ．しかし，端末配置やトラフィック量の偏りにより，グループ内のデータ送信の衝突を完全に回避できるとは限らず，特に，広範囲に配置された端末を収容するようなネットワークでは隠れ端末による衝突がスループットの劣化の要因となる．

2. 無線全二重通信ネットワーク技術

同一周波数上でデータ送信と受信を同時に行う「無線全二重通信」の研究がこれまでの無線通信の常識を覆すブレークスルーを創出するとして多くの研究者に注目されている[2]. この通信技術は通信容量を2倍にするだけでなく，隠れ端末となっている端末に通信を検知させることができ，衝突の抑制させることができる. 図1に無線全二重通信を用いた隠れ端末による衝突の抑制を示す. 基地局が端末0と同時に送受信を行うことで，端末0にとっての隠れ端末である端末1に，端末0の送信状況を通知させることができる. このとき, 基地局は必ずしも情報を含む信号を送信する必要はなく，「ビジートーン」と呼ばれる情報を含まない信号を送信することでも，隠れ端末の衝突の抑制に有効である.

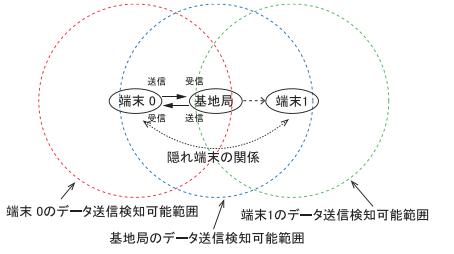


図1　無線全二重通信による隠れ端末の衝突の抑制

2020年3月4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

3. 提案手法

本研究では，IoTネットワークにおける基地局に無線全二重通信技術を適用させることで，ネットワークにおける隠れ端末の衝突を大幅に抑止，システムスループットを向上させることを目的とする．また，IEEE 802.11ahを用いたIoTネットワークの理論解析モデルを構築し，最適なパラメータ設計および制御を目指す．

4. システムモデルと提案手法の評価

評価は開発したIEEE 802.11ahネットワークシミュレータを用いる．1台の基地局を中心に100台の端末が基地局の送信範囲内にランダムに配置されたネットワークを想定する．このとき，基地局のみが全二重通信機能を有し，端末の送信を受信するとビジートーン信号を送信し，送信と受信を同時に行う．各端末は常に送信用データをバッファに保持する飽和状態を想定する．グループ数をGとすると1RAWグループに所属する端末数をn_g=100/Gとし，1台の端末に対する隠れ端末となる端末の平均台数が0.41 n_gとなるようにした．

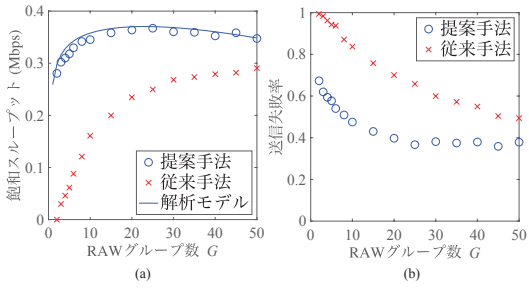


図2 グループ数に対する飽和スループットおよび送信失敗理率

図2(a)および(b)にRAWグループ数に対するスループットおよび送信失敗率をそれぞれ示す．また，本研究で開発したIEEE 802.11ahネットワークにおける理論解析モデルから得られたスループットも示す．解析では，隠れ端末の影響は考慮しないものとした．図2より従来手法と比べて本提案手法により高いスループットが得られていることが確認できる．これは，衝突による送信失敗が大幅に改善されていることに起因している．また，隠れ端末が存在しないとした場合の理論値と本提案手法のスループットが一致していることからも，本提案手法により隠れ端末の影響を大幅に軽減できていることが確認できる．

5. まとめと今後の展望

本研究では．IoTネットワークにおいて，無線全二重通信技術を適用させることで，ネットワークにおける隠れ端末の衝突を抑止しシステム性能の向上を確認した．また，本研究では，IEEE 802.11ahネットワークの理論解析モデルの構築を行った．今後の課題として，非飽和状態における提案手法の有効性を検証していく．

REFERECES

[1] IEEE 802.11ah task group, TGah functional requirements and evaluations methodology Rev. 5. [online].
[2] K. M. Thilina, *et al.*, “Medium access control design for full-duplex wireless system … ,” IEEE Commun. Magazine, vol. 53, no. 5, pp. 112-120, May 2015.

夾雑環境における分子間相互作用に関する研究

安　藤　　満*

Quantification of Interactions between Membrane Proteins and Ligands in Molecular Crowding

Mitsuru ANDO*

Membrane proteins plays crucial role in maintaining the cellular homeostasis such as the signal transduction, ion channel, transport and so on. The dysfunction of membrane proteins is closely related to the onset of several diseases. For this reason, membrane proteins are the most attractive targets to develop the effective medicines. To develop the more effective medicine, it is very important to measure exactly the interaction between membrane proteins and medicines. A binding affinity is often measured using isothermal titration calorimetry or surface plasmon resonance. However, these quantification methods still remain the technical issues as follow; (1) membrane proteins are used with not the full length but the water-soluble extracellular domain of them, (2) a binding affinity is measured in the diluent environment. In this study, we tried to develop the quantification method to evaluate the molecular interaction using full length membrane proteins, membrane protein reconstituted liposome, with quartz crystal microbalance to achieve quantifying that in the molecular crowding environment. We selected murine toll-like receptor 9 (mTLR9) as a model membrane protein and CpG oligonucleotides (CpG-ODN) as its ligand. After the preparation of mTLR9 reconstituted proteoliposomes, mTLR9 on proteoliposomes showed the specific interaction with CpG-ODN in diluent environment.

1.　学術背景

生体膜に存在する膜タンパク質は、生命の恒常性の維持においてその中心的な役割を担っている。そのため、膜タンパク質の異常が多くの疾患発症と密接に関係しており、上市されている医薬品の約半数が膜タンパク質を標的したものである。したがって、より有効な医薬品を創出するには、膜タンパク質とそれを標的とする医薬品との分子間相互作用を定量的に明らかにすることが必要不可欠である。膜タンパク質は水中で不可逆的に凝集し機能を失うことから、一般的に、相互作用解析には、膜タンパク質そのものではなく、膜タンパク質中の親水性ドメインのみを用いられる。しかしながら、膜タンパク質固有の機能発現にはその正確な立体構造が重要であり、親水性ドメインの一部を利用した場合では、元の膜タンパク質の立体構造を保持しているとは限らない。また、膜タンパク質は生体膜中において、他の膜タンパク質や脂質などと相互に作用することで多量体を形成し、協調的に機能している。加えて、膜タンパク質は、分子夾雑環境の中でリガンドの結合に伴い、立体構造を変化するといった構造ダイナミクスを起こすことが知られている。したがって、精製環境下で親水性ドメインの一部だけを用いた従来のアプローチでは生体膜上での膜タンパク質の動勢や構造ダイナミクスを閑却視していることからも、一義的に生体応答を反映しているとは言い切れない。

以上の学術背景に基づき、本研究では、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を駆使し、「膜タンパク質そのもの」を用いた、夾雑環境の中、構造ダイナミクスに伴うリガンドと膜タンパク質ヘテロ多量体との分子間相互作用を定量可能な技術の開発を目指した。

2.　自然免疫受容体 mTLR9 再構成プロテオリポソームの調製

我々はこれまでに、リポソーム存在下、無細胞膜タンパク質合成を行うことで、翻訳途中の膜タンパク質が疎水性場であるリポソーム膜へ自発的に再構成されることを明らかにしている（無細胞膜タンパク質合成/リポソームシステム）[1]。さらには、リポソーム膜のシャペロン様活性により活性本体である高次構造を形成することを明らかにしてきた[2]。そこ

2020年3月8日 受理
* 豊田理研スカラー
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

で本手法を用いて、自然免疫受容体TLR9を再構成した TLR9 プロテオリポソームの調製を試みた。まず、PCR によって pUNO1-mTLR09 より完全長のマウス TLR9 遺伝子を増幅した。増幅した mTLR9 遺伝子を T7 プロモータによって遺伝子発現可能なプラスミド DNA に組込むことで遺伝子発現ベクターpURE-mTLR9 FL を得ることに成功した。続いて、リポソーム存在下、無細胞タンパク質合成を行い、超遠心分離にてリポソーム分画と凝集・沈殿分画を分画精製した。分画精製したサンプルをウェスタンブロット法にて分布解析したところ、リポソームの有無によらず上清分画 S に mTLR9 FL の存在が認められず、すべて沈殿分画 P に存在していた（図.1 (A)）。これは、mTLR9 に存在する膜貫通ドメインが翻訳される前に mTLR9 の凝集が進行してしまったため、リポソーム膜への挿入が起きなかったと考えられる。そこで、反応溶液にリポソームだけではなく、分子シャペロンである DnaKJE も添加することでさらなる凝集抑制を試みた（図.1 (B)）。SDS-PAGE の結果、DnaKJE を添加した場合においても mTLR9 のリポソーム膜への再構成が認められなかった。mTLR9 は、細胞質ドメインだけでも約 22.8kDa 有する分子量 113.7kDa の非常に大きな一回貫通膜タンパク質である。このことから、タンパク質の品質管理機構、膜タンパク質ソーティング機構を有さない無細胞タンパク質合成では [3]、膜貫通ドメインを翻訳した後に細胞質ドメインを翻訳している際中にリポソーム膜へ安定に挿入することが困難であると推察される。そこで、完全長の mTLR9 を用いるのではなく、CpG-ODN との結合に必要な細胞外ドメインを残しつつ、結合に必要のないドメインを極力削除した mTLR9 誘導体(minimal mTLR9)を設計することで、TLR9 プロテオリポソームの調製を目指した。minimal mTLR9 発現プラスミドを用いて TLR9 プロテオリポソームの調製を試みたところ、リポソームと DnaKJE を併用することで、minimal mTLR9 をリポソーム膜へ再構成することに成功した（図.1 (C)）。

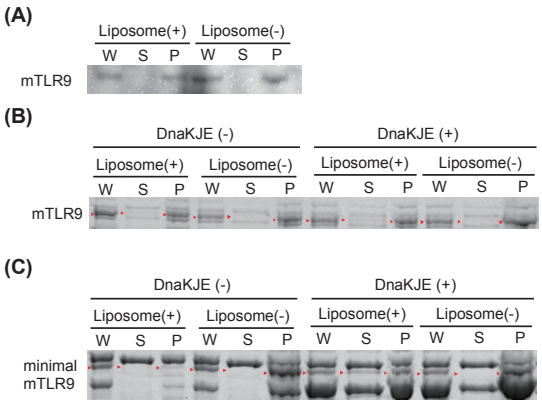


図 1　TLR9 のリポソームへの組込み評価(A) ウェスタンブロット法、(B) CBB 染色、(C) minimal mTLR9 の組込み

3.　水晶マイクロバランス振動子を用いた相互作用解析

続いて、リポソーム膜に再構成した TLR9 と CpG-ODN との結合を QCM で評価した。QCM 金電極への TLR9 プロテオリポソームの固定は、金電極にビオチン SAM を形成させた後、ストレプトアビジンを結合させ、続いてビオチン修飾脂質を混合してある TLR9 プロテオリポソームを添加することで行った。水晶振動子の周波数変化を測定することで CpG-ODN の結合を評価した図.2)。その結果、mTLR9 プロテオリポソームを用いた場合では CpG-ODN の添加後、振動周波数の減少が認められた。このことから、リポソーム膜に再構成した mTLR9 は CpG-ODN と結合することが明らかとなった。その一方、mTLR9 を再構成していないリポソームでは、CpG-ODN の添加後に周波数変化が認められなかった。以上より、精製環境での分子間相互作用を評価する系の立ち上げに成功した。今後は、構築した測定系を用いて夾雑環境での分子間相互作用解析、mTLR9 単独ではなく他の膜タンパク質と複合体を形成した再構成プロテオリポソームでの相互作用解析を進めていく。

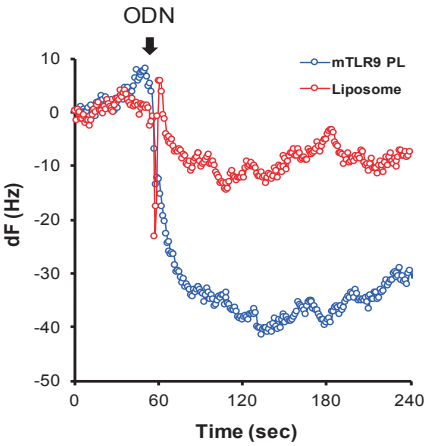


図 2　TLR9 と CpG-ODN との結合評価

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行われたものであり、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この場を借りて深く感謝申し上げます。

REFERENCES

1) M. Ando, M. Akiyama, D. Okuno, M. Hirano, T. Ide, S. Sawada, Y. Sasaki and K. Akiyoshi, *Biomater. Sci.*, **4** (2016) 258-264.
2) M. Ando, S. Schikula, Y. Sasaki and K. Akiyoshi, *Adv. Sci.*, **5** (2018) 1800524.
3) Y. Shimizu, A. Inoue, Y. Tomari, T. Suzuki, T. Yokogawa, K. Nishikawa and T. Ueda, *Nat. Biotechnol.*, **19** (2001) 751-755.

超好熱性アーキアにおけるリポ酸生合成経路の全容解明

佐　藤　喬　章*

Identification of Lipoate Biosynthesis Pathway in Hyperthermophilic Archaea

Takaaki SATO*

Archaea represent the third domain of life, distinct from Bacteria and Eucarya. It is known that archaeal species utilize many unique metabolic pathways and enzymes which differ to those in Bacteria and Eucarya. Lipoic acid is an organosulfur compound and an essential cofactor for the glycine cleavage system for C1 metabolism. However, lipoic acid biosynthesis pathway in many archaeal species have not been identified. In this study, we identified two enzymes involved in lipoic acid biosynthesis in the hyperthermophilic archaeon *Thermococcus kodakarensis* by enzymatic analyses of the recombinant proteins.

1.　背景と目的

本研究では、真核生物や細菌とは異なる第三の生物群を構成する、アーキアと呼ばれる原核微生物を研究対象としている。アーキアは真核生物や細菌とは異なる特有の代謝経路を数多く有していることから[1]、アーキアの代謝を研究することで新規な酵素や代謝経路の発見が期待できる。我々は、アーキアの中でも特に 80℃以上を至適生育温度とし、生命の原型に近いと考えられている超好熱菌についての研究を進めており、これまでに新規な核酸・ヌクレオシド代謝経路[2,3]やシステイン生合成経路[4]などを同定してきた。

リポ酸（図 1 右下）はグリシンなどの化合物に炭素を付加するグリシン開裂系などで機能する、生命にとって重要な補酵素の一つである。超好熱性アーキア *Thermococcus kodakarensis* のゲノム情報を調べると、サルベージ経路で機能するリポ酸プロテインリガーゼ(LplA)のホモログ（LplA1 および A2）が存在したが、既知のリポ酸新生経路を構成するオクタノイル基転移酵素やリポ酸シンターゼ（図 1 破線矢印）をコードする遺伝子は見つからず、生合成経路は不明であった。一方、我々はこれまでに、*T. kodakarensis* における遺伝子破壊実験によりリポ酸の生合成に寄与する 2 つの遺伝子（*ls1* と *ls2*）を明らかにした。しかし、それらがコードするタンパク質が触媒する反応は未同定であった。そこで、本研究では *T. kodakarensis* におけるリポ酸生合成経路の同定を目指し、Ls1 および Ls2 タンパク質が触媒する反応の同定、および LplA の基質特異性の同定（オクタン酸、リポ酸のどちらを基質にするか）を目的とした。

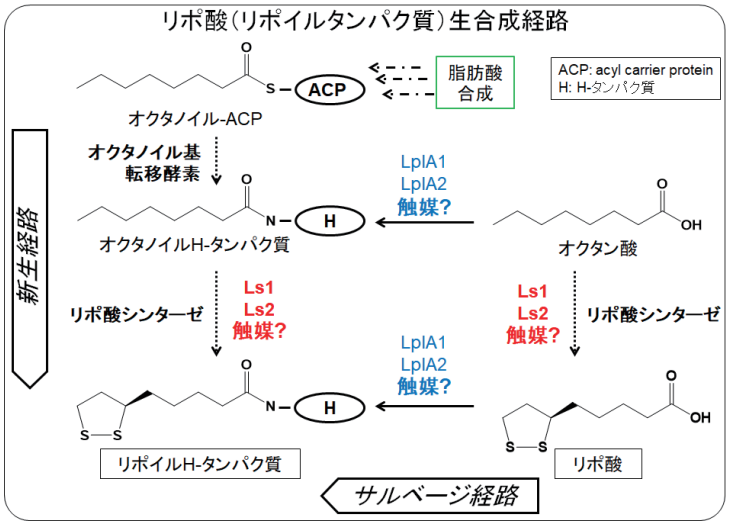


図 1　リポ酸生合成経路と本研究で同定したい酵素
（破線矢印は *T. kodakarensis* のゲノム上に既知遺伝子が存在しないことを示す）

2.　研究の方針と方法

Ls1 および Ls2 はそのアミノ酸配列から、デチオビオチンの炭素鎖に硫黄を挿入してビオチンを生成するビオチンシンターゼと予測されていたが、我々の研究によりリポ酸生合成に関わることが示された。ビオチンシンターゼが触媒する反応を基に Ls1 および Ls2 の少なくともどちらかは、類似した反応であるオクタノイル H-タンパク質の炭素鎖に硫黄を

2020年3月6日 受理
* 豊田理研スカラー
京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻

挿入する反応を触媒するリポ酸シンターゼなのではないかと予測した（図 1 赤文字）。そこで、Ls1 および Ls2 の組換え型タンパク質を調製し、オクタン酸もしくは化学合成したオクタノイルペプチド（ペプチドは H-タンパク質の一部でそのリジン残基にオクタン酸をアミド結合したもの）を基質として、リポ酸シンターゼ反応を触媒するかを検討することにした。また、LplA1 および LplA2 についても同様に組換え型タンパク質を調製し、オクタン酸を結合させていない上記のペプチドを基質に、オクタン酸とリポ酸のどちらを転移するかを検討することにした（図 1 青文字）。

3.　各酵素の活性解析

大腸菌を用いて Ls1 および Ls2 の各組換え型タンパク質を調製し、熱処理および各種カラムクロマトグラフィーによりほぼ単一となるまで精製を行った。さらに、嫌気条件下で鉄イオンおよび硫化物イオンを添加し、タンパク質内での鉄硫黄クラスターの再構成を促した[5]。上記のオクタノイルペプチドおよびオクタン酸を基質として精製酵素の活性を HPLC により検出した。その結果、両酵素を含む場合にのみオクタノイルペプチドの減少（図 2A）とリポイルペプチドの生成（図 2B）を検出できた。オクタン酸を基質とした際にはリポ酸は検出できなかったが、リポ酸の検出感度が低いためオクタン酸を基質にできるかを判定するにはさらなる検討を要する。一方、LplA に関しても Ls1/Ls2 と同様にして精製組換え型タンパク質を調製した。HPLC による活性解析を進めているところであるが、少なくとも LplA1 および LplA2 両酵素が存在する場合にオクタン酸をペプチドへ転移する活性は検出できた。本研究により Ls1 および Ls2 は協調的に機能する新規なリポ酸シンターゼであることが強く示唆された。また、LplA1/LplA2 は少なくともオクタン酸プロテインリガーゼの活性を示すことが明らかとなった。

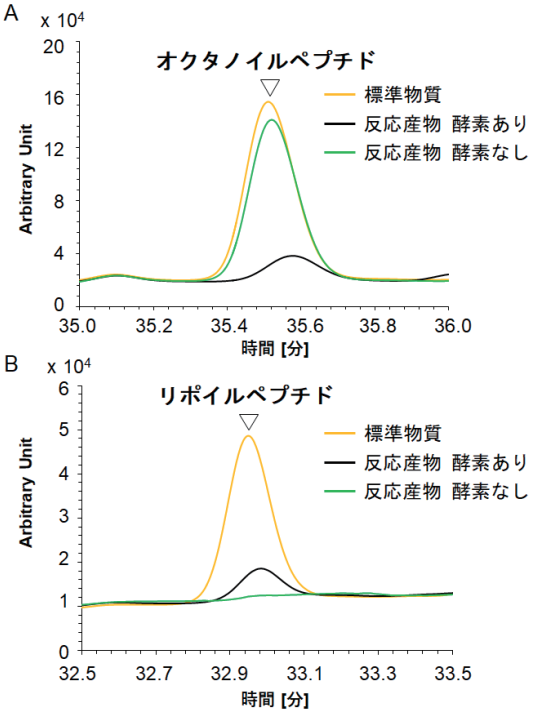


図 2　Ls1/Ls2 によるリポ酸シンターゼ活性

4.　今後の展望

今後は Ls1/Ls2 および LplA1/LplA2 の詳細な酵素学的解析を進める予定である。また、LplA に関しては遺伝学的解析を行い、サルベージ経路のみで機能するのか、新生経路にも寄与するのかを明らかにする。一方、アーキアは真核生物や細菌とは異なり膜脂質の構成成分として脂肪酸を用いず、オクタン酸を含む脂肪酸の生合成経路もほとんどが不明である。しかし、本研究により少なくとも超好熱性アーキア *T. kodakarensis* はオクタン酸を利用していることが示唆された。よって今後はアーキアにおける脂肪酸合成経路の同定も進めたい。

5.　謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所、豊田理研スカラー研究助成のご支援を頂きながら、京都大学 大学院工学研究科跡見研究室で遂行されました。豊田理化学研究所の関係者のみなさま、ご指導頂いた跡見晴幸教授、実験を遂行してくれた蜂須賀真一博士、Jian-qiang JIN 氏に厚く御礼申し上げます。

REFERENCES

1) C. Bräsen, D. Esser, B. Rauch and B. Siebers, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **78** (2014) 89.
2) T. Sato, H. Atomi and T. Imanaka, *Science*, **315** (2007) 1003.
3) R. Aono, T. Sato, T. Imanaka and H. Atomi, *Nat. Chem. Biol.*, **11** (2015) 355.
4) Y. Makino, T. Sato, H. Kawamura, S. I. Hachisuka, R. Takeno, T. Imanaka and H. Atomi, *Nat. Commun.*, **7** (2016) 13446.
5) S-A. Freibert, B. D. Weiler, E. Bill, A. J. Pierik, U. Mühlenhoff and R. Lill, Biochemical reconstitution and spectroscopic analysis of iron-sulfur proteins. in *Methods in enzymology*, Elsevier, pp. 197 (2018).

NMR測定を用いたナノ粒子の電子状態の検出

北 川 俊 作*

NMR Study on Nano Particle

Shunsaku KITAGAWA*

We performed ^{195}Pt-nuclear magnetic resonance on various-diameter Pt nanoparticles coated with polyvinylpyrrolidone in order to detect the quantum size effect and the discrete energy levels in the electron density of states, both of which were predicted by Kubo more than 50 years ago. We succeeded in separating signals from the surface and interior regions. The magnetic fluctuations in both regions showed anomalous behavior below the same temperature T^*, which showed clear size dependence and is well scaled with the energy scale of discrete energy levels δ_{Kubo}. These results are the clear evidence of quantum size effect in the Pt nanoparticles.

1. はじめに

粒径が数百ナノメートル以下の粒子をナノ粒子と呼ぶ．応用上は触媒，ナノ構造を作る部品などとして期待されている．化学的にも，ナノ粒子ではバルクサイズで混合しない金属の合金や，存在しない結晶構造をもつものを合成できる興味深い舞台である．また物理学の観点からも，バルク物質で金属であった物質であってもナノ粒子化することによってエネルギーが離散化することが理論的に指摘されており，そのエネルギーの離散化に起因した様々な物理現象が期待されている．このような固有エネルギーの離散性に起因した効果は「量子サイズ効果」，もしくは久保亮五によって初めて理論的に指摘された[1]ことに因んで，「久保効果」と呼ばれる．量子サイズ効果は大変興味深い研究対象であるが，実験的には大きな困難が伴う．なぜならば，ナノ粒子では量子サイズ効果のほかに，中心と表層で異なることに起因した効果，「表面効果」も顕著になるからである．量子サイズ効果を研究するためには両者を区別する必要があるが，そのような測定方法は限られている．また，酸化や表面修飾によって表面の電子状態が変わってしまうため試料中心と表面に共通する本質的なサイズ効果を調べることは難しい．

2. 実験方法

上記の困難を克服するために本研究では，ポリビニルピロリドン(PVP)と呼ばれる有機物で表面を覆った Pt ナノ粒子に対して，核磁気共鳴(NMR)測定を行った．NMR 測定では原子核スピンを利用することで原子核周りの局所的な電子状態を測定することが可能であり，試料中心と表面の電子状態を分離して測定することが可能である．実際，これまでに多くのナノ粒子に対するＮＭＲ測定が行われており[2]，試料中心と表面との分離に成功している．

本研究では，低温での電子状態の粒径依存性を系統的に調べるために平均粒径が 2.5 nm，4.0 nm，7.4 nm，9.8 nm の 4 つのナノ粒子を測定した．また，バルクとの比較やＰＶＰの効果を確認するために粉末試料(スタイキャストで固めたものと，PVP で覆ったもの)についても測定を行った．試料の作成方法などについては割愛する．ＮＭＲ測定では信号強度を確保するためある程度の試料量が必要である．今回は Pt 試料とＰＶＰ合わせて 500 mg 程度を測定に用いた．

3. 実験結果および考察

図１にNMRスペクトルを示す．横軸はナイトシフトＫであり，裸の原子核の共鳴位置からのシフトを表し，電子が原子核の位置に作る内部磁場を反映する．今回のような常磁性体の場合，局所磁化率に比例すると考えてよい．バルクの試料では，鋭いピークが観測されている．バルクPt金属は-3.7 %もの大きな負のナイトシフトを示す．また，PVPで表面を覆ったことによって，スペクトルが変化するということはなかった．このことから，PVPは表面原子に影響を与えていないと考えられる．一方，ナノ粒子においては，非常に線幅の大きな信号が観測された．これはナノ粒子にお

2020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物理学・宇宙物理学専攻

ける磁化率は一様ではなく，局所磁化率が広く分布していることを示す．ナノ粒子の粒径が小さくなると，内部の原子核の数に対し，表面の原子の数が大きくなる．NMR スペクトルでは，ナノ粒子の粒径が小さくなると，K ~ -3 %の信号に対し，K~0 %の信号の強度が増大する．この対応から，K ~ 0 %の信号がナノ粒子表面の信号，K ~ -3 %の信号がナノ粒子内部の信号に対応する．サイズ依存性の結果，及び，スペクトルの同定は先行研究［2］とよく一致している．

次に，それぞれのナノ粒子について核スピン－格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性の結果を図２に示す．ここでは試料内部で測定した結果のみ示す．どの粒径においても，高温では $1/T_1$ が温度に比例した振る舞いを示す．これは通常金属で観測される振る舞いである．Pt バルク体の場合，実線で示すように，低温まで温度に比例したままであるが，ナノ粒子では低温で $1/T_1$ が増大する振る舞いが観測される．この温度に比例する振る舞いから外れる温度を T^* として矢印で示す．T^* は粒径を小さくすると上昇する．興味深いことに同様の振る舞いは表面における $1/T_1$ の温度依存性にもみられる．つまり，$1/T_1$ の増大は表面効果によるものでなく，試料中心と表面に共通する本質的なサイズ効果と考えられる．また，この振る舞いは量子サイズ効果の理論で予言されるエネルギー間隔の大きさと対応しているようである．そこで，挿入図に T^* の粒径の逆数依存性をプロットする．比較として量子サイズ効果の理論で予言されるエネルギー間隔の大きさの平均値 δ を温度に変換したもの $\delta/k_B=\{k_BND(\varepsilon_F)\}^{-1}$ も表示している．N は一ナノ粒子当たりの原子数の概算値で，$D(\varepsilon_F)$ はバルク Pt の Fermi エネルギー ε_F における状態密度，k_B は Boltzmann 定数である．$1/T_1$ の異常の特徴的温度と δ/k_B は非常によくスケールしており，この磁気揺らぎが量子サイズ効果に起因していることを強く支持する．我々はさらに，理論で予言されるようにこの $1/T_1$ の異常が磁場によっても変化することも確認している．

4. まとめ

ナノ粒子系は基礎，応用研究両方において重要な研究対象である．物理学の観点からも未開拓の領域と考えられる．理論的な研究は20世紀後半にかなり進んだものの，実験は十分とはいいがたい．今回，我々は表面効果とサイズ効果を分離して観測するために，Pt ナノ粒子に対して NMR の測定を行った．表面効果とサイズ効果の分離に成功し，サイズに由来する新奇な磁気揺らぎを発見した．この磁気揺らぎは表面効果でも，磁気転移でもなく，電子相関にもほとんど依存しないという著しい特徴を持つ．この磁気揺らぎの解明には更なる理論的，実験的研究が望まれる．

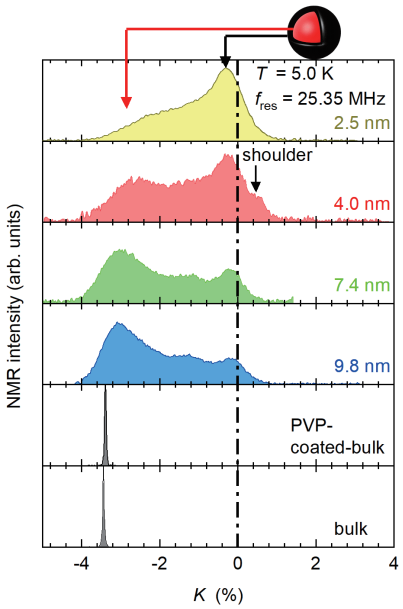


図１　5.0 K で測定した NMR スペクトルを横軸ナイトシフトで表示したもの．上の赤と黒の矢印は，表層と内部の信号を表す．4.0 nm の試料の shoulder と示した矢印は不純物の信号である．

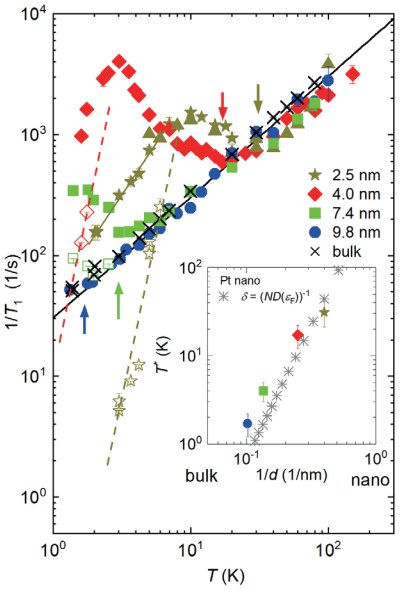


図２　核スピン－格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を各粒径の試料に対して測定したもの．ナノ粒子内部の信号で測定した．青：9.8 nm，緑：7.4 nm，赤：4.0 nm，黄：2.5 nm．挿入図：$1/T_1$ が金属的振る舞いから外れる温度を粒径の逆数に対してプロットしたもの．

REFERENCE

[1] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962) 1975.
[2] 例えばH. E. Rhodes, *et al., Phys. Rev. B,* **26** (1982) 3559.

鉄イオンの残留軌道角運動量による六方晶フェライトの磁気異方性の向上

植　田　浩　明*

Improvement of Magnetic Anisotropy of Hexagonal Ferrite Utilizing Residual Orbital Momentum of Ferrous Ion

Hiroaki UEDA*

We have investigated La, Ti and Ge substitution effects on the magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ to clarify the role of Fe^{2+}, which has residual orbital momentum. For each substituted system, Curie temperature TC gradually decreases with substitution content x. The gradient dT_C/dx of the substituted hexagonal ferrite depends on the substituted elements. This fact indicates that the site that Ge substitutes differs from that of Ti. Our quantum calculation suggestes that the site that Fe^{2+} occupies is important to improve the magnetic anisotropy of hexagonal ferrite.

1．フェライト磁石とその性質

現在，最もよく使われている永久磁石はフェライト磁石である．フェライト磁石は，希土類磁石と比べると永久磁石としての性能は低いものの，安価であるために広く普及している．一般的に，永久磁石の性能は残留磁化と保磁力で表されるが，これらは理想的な場合にはそれぞれ飽和磁化と磁気異方性に対応する．フェライト磁石は，図1に示すような六方晶のマグネトプランバイト構造を持つ$SrFe_{12}O_{19}$をベースとする物質からなる．$SrFe_{12}O_{19}$は比較的高い飽和磁化と磁気異方性を持つフェリ磁性であり，化学式から分かるように，そこに含まれる五種類のサイトにある鉄イオンはすべて三価である．三価の鉄イオンは，一つあたり$5\,\mu_B$の磁気モーメントを持つが，これは希土類以外では最も大きな値であり，これが$SrFe_{12}O_{19}$の高い飽和磁化の一因となっている．

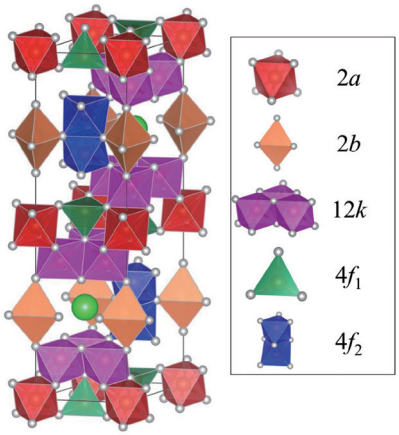


図1　マグネトプランバイト構造

2．磁気異方性と残留軌道モーメント

これまでに六方晶フェライト$SrFe_{12}O_{19}$の磁気異方性を向上させるための様々な試みが行われている．その中で最も成功したものがCoとLaの同時置換である．三価のFeイオンを二価のCoイオンで置換すると同時に，電荷補償のために二価のSrイオンを三価のLaイオンを置換すると保磁力が向上することが示され[1]，このことは商用の永久磁石にも応用されている．この保磁力の増加には，Co置換による結晶磁気異方性の増加が主に寄与しており，Coの単一イオン磁気異方性が重要であることが示唆されている[2]．しかし，結晶構造が複雑なために，どの鉄サイトを置換したCoが主に働いているのかなどの詳しいことに関しては，意見の一致がみられず議論の最中である．

単一イオン磁気異方性は，結晶場中でスピン軌道相互作用が働くことによって発生する．d電子の軌道モーメントは結晶場によって通常は消失するが，二価のCoイオンの軌道モーメントは八面体などの結晶場中では一部残留し，結晶場を受けて特定の方向に向きやすくなる．これがスピンと相互作用することによって，磁気モーメントの向きに異方性が生じる．これが単一イオン磁気異方性であり，永久磁石の特性向上の鍵となる．

3．二価の鉄イオンの導入

我々は研究の過程で，二価の鉄イオンの置換によってもCoとLa置換した$SrFe_{12}O_{19}$の結晶磁気異方性が向上することを発見した[2]．三価の鉄イオンは，その基底状態では軌道モーメントを持た無いので，単一イオン磁気異方性は小さいと考えられる．しかし，三角両錐配位の三価の鉄イオンでは，励起状態が配置間相互作用によって混成するため，その軌道モーメントによって単一イオン磁気異方性が生じると言われている[3]．一方，二価の鉄イオンは，二価のCoイオンと同様に，八面体などの結晶場中で残留軌道モーメントを持つため，単一イオン磁気異方性を持つことが期待される．配置間相互作用と結晶場を考慮した計算を行ったところ，三角両錐配位のサイトでは，三価の鉄イオンよりも大きな単一イオン磁気異方性を持ちうることが示された．

2020年3月16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

そこで我々は，$SrFe_{12}O_{19}$に二価の鉄イオンを導入した場合の磁気特性の変化に着目して研究を行うことになった．$SrFe_{12}O_{19}$において，二価のSrイオンを三価のイオンで置換するか，三価の鉄イオンを四価以上の価数のイオンで置換することによって，二価の鉄イオンを導入することができる．前者の方法として，多結晶体におけるLa置換の研究が行われており，低温での磁気異方性が向上することが報告されている[4]．後者の方法としては，四価のGeイオンやTiイオンによる置換が可能であると予想されるが，二価の鉄イオンに着目した研究はほとんど知られていない．我々は，これら三種類の置換系について研究を行ったので，それらについて前駆的な結果を簡単に報告する．この研究においては，磁気異方性を正確に評価するために，溶媒移動型浮遊帯域溶融法を用いて単結晶の育成を行い，その磁気特性の評価を行った．

4．二価の鉄イオンとCurie温度

様々な条件で$SrFe_{12}O_{19}$にLa, Ge, Tiを様々な濃度で置換した組成の単結晶の育成に試みたところ，結晶育成時の雰囲気の酸素濃度を適切に制御することにより，単結晶の育成に成功した．化学式からは，いずれも置換量と同じだけの二価の鉄イオンが生じていると考えられる．置換量の増加に伴って適切な酸素濃度が低くなる傾向であったが，このことは元素置換によって二価の鉄イオンが生成していることを示している．

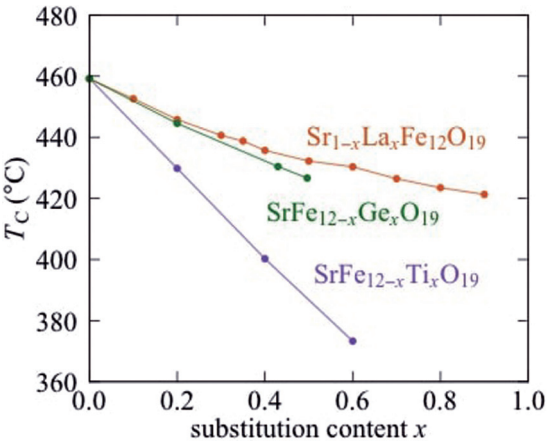


図2　置換系のCurie温度

図2にこれらの単結晶を用いて測定したCurie温度T_Cの組成依存性を示す．グラフから分かるようにLa置換系とGe置換系では，元素置換によってT_Cはほぼ同じ割合で低下する一方，Ti置換系はそれよりも大きな割合で低下している．ここで注意しなければならないのは，GeおよびTiの置換においては，鉄サイトの一部が非磁性の元素で置換されるために，磁気秩序を安定化させている磁気交換相互作用の一部が無くなってしまうことである．Ge置換系とTi置換系の傾きが異なることは，GeとTiが主に別のサイトを占めることを示している．また，Ge置換系で一部の交換相互作用の消失にもかかわらず，La置換系とほぼ同じ傾きを持つことは，二価の鉄イオンの効果が，両者で異なっていることを示している．

さらに，無置換の$SrFe_{12}O_{19}$はほとんど電気を流さないが，La置換系においては室温では電気伝導性があることも明らかになった．鉄以外の原子は室温では動かないと考えられるが，電子の移動に伴い二価の鉄イオンはその位置を変える．室温の磁気特性には，この二価の鉄イオンの移動も影響している可能性が高い．鉄サイトを別の元素で置換すると，この二価の鉄イオンの移動が妨げられ，磁気特性の変化にはこのことも考慮する必要があると考えられる．

5．二価の鉄イオンと磁気異方性

元素置換を行った系の磁気異方性に関しては，現在測定を進めているところであり，ここではその結果については触れないが，上で示したT_Cの組成依存性は，置換したイオンや二価の鉄イオンの占めるサイトが置換系によって異なっており，磁気異方性に対しても異なる振る舞いをする可能性を示唆している．

二価の鉄イオンによって磁気異方性を向上させるためには，我々の量子計算によると，二価の鉄イオンができるだけ三角両錐配位のサイトに入るような条件を探す必要がある．六方晶フェライトは複雑な結晶構造をもつために，置換した元素や生じた二価の鉄イオンを特定のサイトに入れるのは難しい．しかし，置換元素のサイト選択性などを利用することによって二価の鉄イオンのサイトを制御することがある程度は可能であると予想している．今後も，六方晶フェライトの特性の向上に対する二価の鉄イオンの有効性を示すことを目指して，研究を進めていく予定である．

6．謝辞

本研究は，京都大学理学研究科の森下翔氏と奥津陽太氏の協力のもとに行った．また，本研究の遂行にあたり，支援して頂いた公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝致します．

REFERENCES

[1] K. Iida, Y. Minachi, K. Masuzawa, M. Kawakami, H. Nishio and H. Taguchi, *J. Magn. Spc. Japan*, **23** (1999) 1093.
[2] H. Ueda, Y. Tanioku, C. Michioka and K. Yoshimura, *Physical Review B*, **95** (2017) 224421.
[3] Y. Xu, G.-L. Yang, D.-P. Chu and H.-R. Zhai, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **157** (1990) 685.
[4] M. Küpferling, R. Grössinger, M. W. Pieper, G. Wiesinger, H. Michor, C. Ritter and F. Kubel, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 144408.

人工損傷DNAを用いた新規ゲノム編集技術の開発

鈴 木　啓 一 郎*

Development of Novel Genome-editing Method Using a Customized Damaged-DNA Template

Keiichiro SUZUKI*

Genome editing is powerful tool for revolutionizing biological research and holds tremendous potential for clinical applications. Despite rapid advances in the field, an efficient and universal method is still lacking. Here, by activating cellular DNA repair machinery using a customized damaged-DNA template, we have achieved the efficient homology-directed repair mediated genome editing. This method can easily edit the target gene in mammalian cells.

1.　背景

近年, ゲノムの標的配列のみを特異的に切断・改変するタンパク質『人工 DNA 切断酵素（ヌクレアーゼ)』が登場し, 標的遺伝子の破壊（遺伝子ノックアウト）や, 外からの遺伝子挿入（遺伝子ノックイン）など, 様々な細胞種・生物種でゲノム配列をデザイン・改変する新規遺伝子工学技術『ゲノム編集』が開発された. 特に最新の人工ヌクレアーゼである Cas9 タンパク質を用いた CRISPR-Cas9（クリスパー・キャスナイン）はゲノム編集に必要不可欠なツールであり, 特別な技術や設備がなくても作製可能なため, 様々な分野の研究者がこの技術を活用するようになり, 生命科学研究全般に多大な影響を及ぼした. 今後更なる周辺技術の発達により, 健康医療研究やグリーンバイオ研究などへの応用を通して, 健康・食料・エネルギー等様々な分野に多大なる利益をもたらす技術としても期待されている.

ゲノム編集技術は, 細胞が持つ主として 2 通りの DNA 二本鎖切断修復機構（相同組換えと非相同末端結合）を利用する事で, 標的配列の改変する技術である（図 1). 数塩基の欠失や挿入などのエラーが起こりやすい非相同末端結合経路（NHEJ）による修復を利用する事で, 標的遺伝子の破壊『遺伝子ノックアウト』が可能となるが, その変異パターンはランダムである. 一方, ゲノムの標的部位に相同性をもつ外来 DNA を人為的に細胞核内に導入しておくと相同組換え経路によりゲノムに取り込まれることがあり, これを利用して標的配列を自由自在に任意の配列に改変する『遺伝子ノックイン』が可能となる. しかしながら, 相同組換えは細胞の分裂に伴っておきる DNA 修復機構であるため, 分裂の盛んな細胞にしか用いることができず, 更に効率が低いという欠点がある.

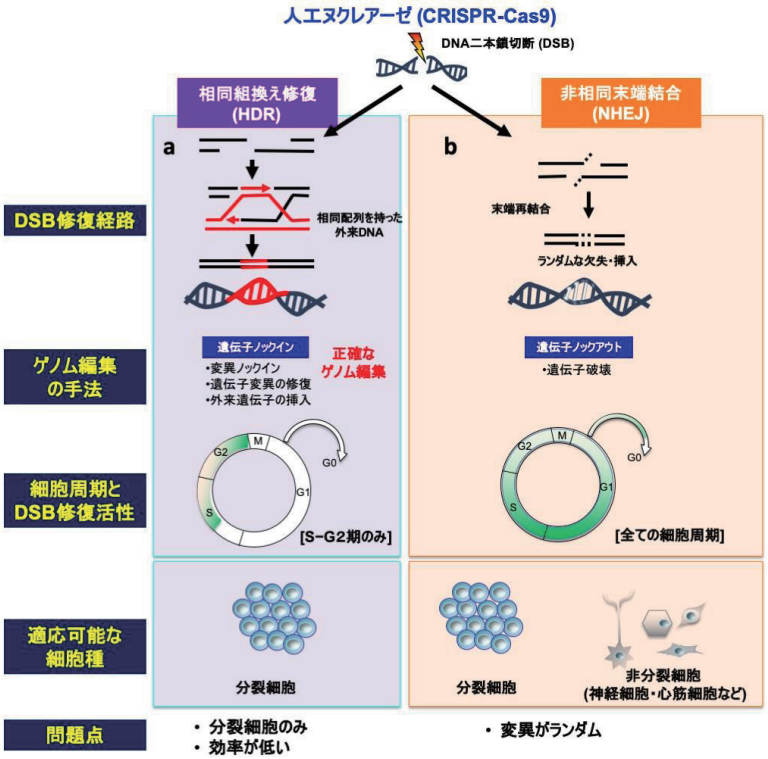


図 1　ゲノム編集技術とその原理

2020年3月5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物質創成専攻機能物質化学領域

2. 人工損傷DNAを用いた高効率なゲノム編集技術の開発

筆者は以前, ゲノム編集技術の分子機構が DNA 二本鎖切断を修復する DNA 二本鎖切断修復機構を利用した機構である事を明らかにした[1]. この知見を基に, 挿入したい外来 DNA に DNA 二本鎖切断を人工的に加えることで, 細胞内在性の DNA 二本鎖切断修復機構が活性化されることを発見し, これを応用し, 分裂・非分裂細胞に関わらず様々な細胞種で高効率にゲノム改変可能な HITI 法の開発に成功した実績がある[2].

本研究では, これらの知見を基にし, ゲノム編集を司る細胞内在性の DNA 修復機構を人為的に活性化させる方法を探索し, ゲノム編集の効率化を目指した（図 2A). 具体的には, ゲノムの標的部位と置換したい外来 DNA（ドナーDNA） を, 予め DNA 損傷として細胞に認識されやすい DNA として加工した. この結果, ある種の DNA 損傷剤処理で人工的に損傷を与えた外来 DNA をヒト培養細胞内に導入すると, 相同組換えによるゲノム編集効率が顕著に上昇（〜15 倍)することが判明した（図 2B).

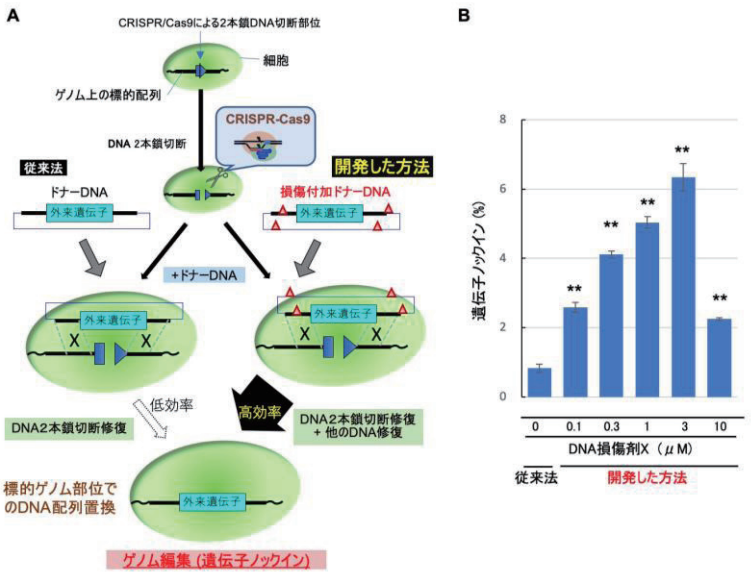


図２ 人工損傷付加ドナーDNA を用いた新規ゲノム編集技術の開発

3. まとめ

本研究では, DNA 損傷剤を用いて人工的に損傷を与えた外来 DNA を用いることで, 相同組換え修復経路を活性化し, ゲノム編集効率を上昇させることに成功した. 今後は, 人工損傷ドナーDNA がどのように細胞内の DNA 修復機構を活性化しゲノム編集効率を上昇されるか, その分子機構を詳細に解析することで, 更に効率の高いゲノム編集技術の開発を目指す.

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ました. この場を借りて感謝申し上げます.

REFERENCES

1) K. Ishibashi, K. Suzuki, Y. Ando, C. Takakura and H. Inoue, Nonhomologous chromosomal integration of foreign DNA is completely dependent on MUS-53 (human Lig4 homolog) in Neurospora, *Proc Natl Acad Sci U S A,* **103** (2006) 14871-14876.

2) K. Suzuki, Y. Tsunekawa, R. Hernandez-Benitez, J. Wu, J. Zhu, J. E. Kim, F. Hatanaka, M. Yamamoto, T. Araoka, Z. Li, M. Kurita, T. Hishida, M. Li, E. Aizawa, S. Guo, S. Chen, A. Goebl, R. D. Soligalla, J. Qu, T. Jiang, X. Fu, M. Jafari, C. R. Esteban, T. Berggren, J. Lajara, E. Nuñez, P. Guillen, J. M. Campistol, F. Matsuzaki, G. H. Liu, P. Magistretti, K. Zhang, E. M. Callaway, K. Zhang and J. C. Izpisua Belmonte, *In vivo* genome editing via CRISPR-Cas9 mediated homology-independent targeted integration. *Nature*, **540** (2016) 144-149.

卑金属のアルコキシ架橋複核錯体を触媒とする３級アルコールおよびフェノールのエステル交換反応

長　江　春　樹*

Alkoxy-bridged Multinuclear Complexes of Non-precious Metals as Catalysts for Transesterification with Tertiary Alcohols and Phenols

Haruki NAGAE*

Catalytic transesterification is useful reaction in organic synthesis because it enables to transform lower esters such as methyl esters, which are usable as starting materials and intermediates in organic synthesis, to higher esters included as skeletons of pharmaceuticals. When lower nucleophilic alcohols were employed the transesterification, harsh reaction conditions and toxic catalysts were required. Herein, we report that the addition of one equivalent of potassium alkoxides to mononuclear manganese complexes having two diketonate ligands and a bidentate nitrogen ligand improved catalytic activity toward the transesterification to give desired products in good yields.

１．緒言

エステルやアミドは有機化合物を構成する基礎的な化学結合であり、それらの合成および化学変換反応は、農薬や、香料、医薬品、液晶材料などの付加価値の高い有機化合物を合成するうえで、重要であるばかりでなく、実用化に耐え得る高効率的で経済的な合成反応の開発が行われている[1]。中でも、触媒的エステル交換反応（アシル基変換反応）は工業的に容易に入手できるメチルエステルなどの低級エステルから高級エステルを合成することが可能であるため、従来から活発な研究が行われてきた。しかしながら、立体的に嵩高い第三級アルコールや求核性の低いフェノール誘導体などを用いたエステル交換反応は非常に困難であり、高活性を示す触媒の開発が強く求められている。このような研究背景において、本研究では、生体内でエステル交換反応等の代謝を担う金属酵素の活性部位において、マンガンなどの卑金属のアルコキシ架橋複核錯体が触媒として働いていることに着目し、これらの卑金属の新規アルコキシ架橋複核金属錯体を触媒として用いることにより、第三級アルコールおよびフェノールのエステル交換反応に優れた触媒系を創出することを目的とした。

上記の目的のもと、種々のアルコキシ架橋キュバン型四核錯体と含窒素二座配位子を組み合わせた触媒系を検討することにより、反応系中で二核金属錯体が生成し、第三級アルコールを用いたエステル交換反応が効率的に進行することを見出した。また、本触媒系が第三級アミドのエステル化反応においても触媒活性を示すことを見出し、量子科学計算により、鍵となる遷移状態の構造を明らかにした[2]。

２．結果

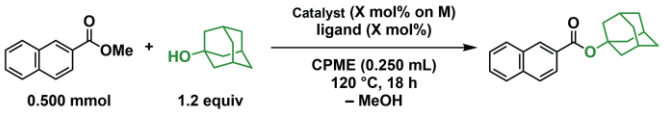
我々はこれまでに、第一遷移金属のアルコキシ架橋キュバン型四核錯体 $\mathbf{1_M}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) がアミド化合物のエステル化反応に対して高い活性を示すことを見出している[3]。今回、種々のキュバン型四核錯体 $\mathbf{1_M}$ と 2,2'-ビピリジン **(BPY)** を組み合わせた触媒系による、メチルエステルと第三級アルコールであるアダマンタノールを用いた触媒的エステル交換反応を検討したところ、マンガンを有する錯体 $\mathbf{1_{Mn}}$ が最

2020年3月4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物質創成専攻

も高い活性を示した（Table 1, entries 1-5）。触媒量を 5 mol% から 2 mol% に低減させ、さらに含窒素二座配位子のスクリーニングを行ったところ、2,2'-ビピリジンよりも 1,10-フェナントロリン (**Phen**)の方が高い活性を示した（entries 6 vs 7）。そこで、種々の 1,10-フェナントロリン誘導体を配位子として添加したところ、4,7-位に Ph 基を有するバソフェナントロリン (**Ph-Phen**) が最も高い収率（80%）で目的のエステルを与えた (entries 7-10)。

錯体 **1**$_{Mn}$ と **Ph-Phen** を組み合わせた系を最適条件として、基質適用範囲の検討を行った（Table 2）。本触媒系は、沸点が低い ^{t}BuOH や複雑な構造を有する第三級アルコールについても適用可能であり、第二級、第一級アルコールを用いた場合は高収率で目的生成物を与えた。また、基質であるエステルにはハロゲンや電子求引基を有する基質においても中程度の収率で目的生成物を与えた。より安定な脂肪族エステルを用いた場合は中程度の収率に留まったが、対応する生成物が得られた。

Table 1 Screening of Catalysts and N^N-bidentate Ligant



entry	Catalyst	ligand	X (mol%)	yield [%]	entry	Catalyst	ligand	X (mol%)	yield [%]
1	1_{Mn}	BPY	5	85	6	1_{Mn}	BPY	2	34
2	1_{Fe}	BPY	5	15	7	1_{Mn}	Phen	2	43
3	1_{Co}	BPY	5	32	8	1_{Mn}	Me-Phen	2	73
4	1_{Ni}	BPY	5	18	9	1_{Mn}	NMe_2-Phen	2	76
5	1_{Zn}	BPY	5	24	10	1_{Mn}	Ph-Phen	2	80

Yields were determined by GC analysis with triphenylmethane as an internal standard.

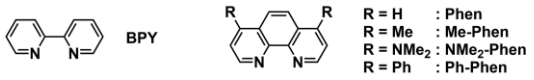
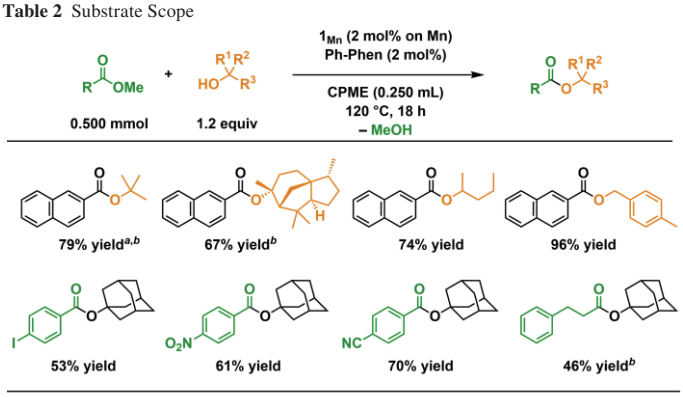


Table 2 Substrate Scope



Yields were determined by ^{1}H NMR analysis with triphenylmethane as an internal standard. [a] 2.0 equiv of alcohol was used. [b] 5 mol% of catalyst and ligand were used.

３．第三級アミドのエステル化反応における反応経路探索

我々はこれまでに、錯体 **1**$_{Mn}$ と含窒素二座配位子を組み合わせた触媒系が安定なアミド化合物のエステル化に対しても高い触媒活性を示すことを見出しており、速度論解析から二核錯体が触媒活性種であることを明らかにしている[3]。今回、その反応メカニズムを明らかにするために量子科学計算による反応経路探索を行った。その結果、2 つのマンガンが基質であるアミドとアルコールを協働的に活性化する遷移状態が得られ（Figure 1）、その活性化自由ギブズエネルギーはおよそ 33 kcal/mol であり、速度論解析から得られた値 32.6±1.5 kcal/mol と良く一致することから、2 つのマンガンが関与する反応機構の妥当性が示された。

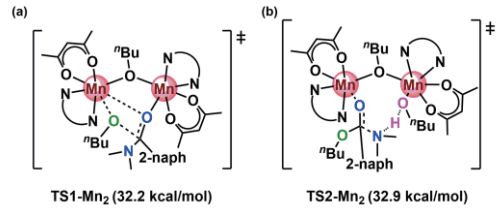


Figure 1 Structures of Transition State for Esterification of tert-Amide

４．まとめ

本研究では、卑金属のアルコキシ架橋二核錯体が、エステルやアミドの変換反応に高い触媒活性を示すことを、速度論解析および量子科学計算により明らかにした。今後、系中で異種二核金属錯体を発生させる手法を確立することで、さらなる触媒活性の向上を目指す。

REFERENCES

1) Selected reviews: (a) Otera, *J. Chem. Rev.*, **93** (1993) 1449; (b) A. G. Grasa, R. Singh and P. S. Nolan, *Synthesis* (2004) 971.
2) T. Hirai, D. Kato, B. K. Mai, S. Katayama, S. Akiyama, H. Nagae, F. Himo and K. Mashima, *Submitted*.
3) H. Nagae, T. Hirai, D. Kato, S. Soma, S. Akebi and K. Mashima, *Chem. Sci.*, **10** (2019) 2860.

ミウラ折り型ジグザグリブレットを用いたインテリジェント壁面乱流制御

岡　林　希　依*

Intelligent Flow Control Using Miura-fold-type Zigzag Riblets

Kie OKABAYASHI*

Miura-fold is used as a dynamic zigzag riblet. The direct numerical simulation is conducted to obtain optimal control method of such riblet. The fine-scale vortices near the dynamic Miura-fold-type zigzag riblet is simulated by Arbitrary Lagrangian-Eulerian method accompanied by moving body-fitted mesh. We also confirmed that the drag reduction rate is adequately simulated by this calculation settings. The number of the vortices increases when the riblet expands, but nonetheless, the pumping effect of the dynamic riblet dominates, which results in increased bulk velocity.

１．緒言

航空機やパイプラインなどの流体摩擦抵抗低減デバイスとして，リブレット（図１）が知られている．リブレットは流れ方向に伸びる溝の列であり，鮫肌の抵抗低減効果にヒントを得て開発された．近年では，溝が流れ方向に直線状のものだけではなく，ジグザグ状や波状のリブレットが考案され，従来の直線リブレットよりも高い効果が得られると報告されている[1,2]．溝の間隔 s（図１）の最適値（最も抵抗低減効果が高い）は，周囲流体の速度と粘度によって決まる．現状では平均的な流れの状態に合わせて間隔 s をチューニングするが，できれば瞬時の流れの状態に応じて間隔 s を合わせられれば効果的である．本研究では，図２のような「ミウラ折り」をジグザグリブレットとして利用することを考える．ミウラ折りは対角線方向に引っ張るだけで簡単に展開でき，畳むのも同様である．リブレットの間隔 s を瞬時の流れに合わせてすぐに変化させられる上に，ジグザグ形状による抵抗低減効果の向上も期待できる．著者らの先行研究において，静的なジグザグリブレットの抵抗低減性能を調査し，その有効性を示した[2]．しかし，動的に形状が変化するジグザグリブレットの性能がどれくらい向上するかは把握できていない．本研究では，周囲の流れの状態が変化した際に，ミウラ折り型ジグザグリブレットの抵抗低減効果を最大にするための制御手法を確立することを最終的な目標とする．本報告では，その基盤となる解析プログラムを得るために著者ら[2]の静的リブレット上流れの計算を発展させた直接数値シミュレーションを行った結果を示す．

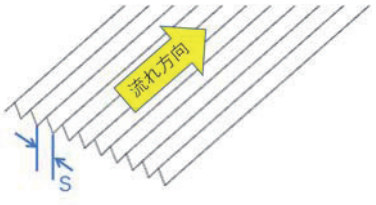


図１　直線リブレット



図２　ミウラ折り

２．数値計算の概要

計算対象は上下をミウラ折り型ジグザグリブレット面に挟まれた流れである．計算領域の模式図を図３に示す．流れ方向は x 方向であり，一定圧力勾配で流れを駆動する．x 方向および z 方向には周期境界条件が課されている．これは上下のリブレット面が x，z 方向に無限に広がっているとみなせる設定である．基礎方程式は一般座標系の質量保存式と運動量保存式である．壁面近傍の流れを十分解像しながら動的な計算格子を扱える Arbitrary Lagrangian-Eulerian（ALE）法を用いる．ALE 法を用いる際に問題点として，格子の直交性を保つために時間ステップごとに反復計算を行う必要があり，計算コストが大きくなってしまうことが挙げられる．本研究では等角写像[3]を用いて境界適合格子を作成し，計算コストの節約

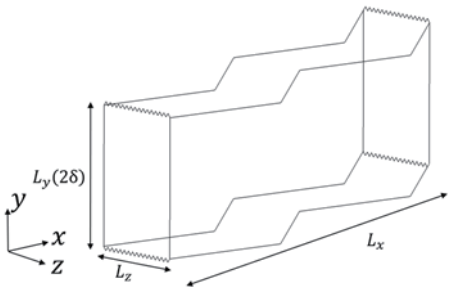


図３　計算領域

2020年3月5日 受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻

を図った．ALE 法を用いた動的に動くジグザグリブレット上流れのシミュレーションのテストを行うため，以下ではジグザグリブレットの伸縮を時間に対して正弦波的に設定し，流れ場の可視化と抵抗低減率の推移から本計算の妥当性を調べた．計算ケースとして，静的なリブレットである case1，伸縮の振幅の大きい case2，振幅の小さい case3 と 4（振動中心の形状が異なる）を設定する．

3．計算結果

3.1　渦の可視化

壁乱流の本質は微細な渦によって生じる，主流からの乱れである．微細渦を可視化するため，渦の回転軸を示す圧力の極小領域を図４に可視化している．渦の数は位相が進むにつれて増えている．すなわち，図５の模式図に示す通り，リブレットが伸長するに従い渦の数は増え，収縮するときには渦が減ることがわかった（図示省略）．ジグザグリブレットの動きにより，伸縮両方の位相で渦が増える（乱れが増える）と予想していたが，実際は伸長するときのみ渦が増えた．これはリブレットが伸長する位相では，渦も流れに乗って伸長されることによって，渦運動が強化されたものと予想しているが，現時点では詳細な原因は不明である．

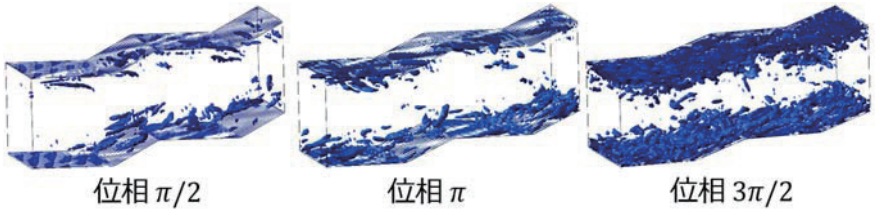


図４　渦の可視化結果（位相はミウラ折りの正弦波的な変動の位相を示す）

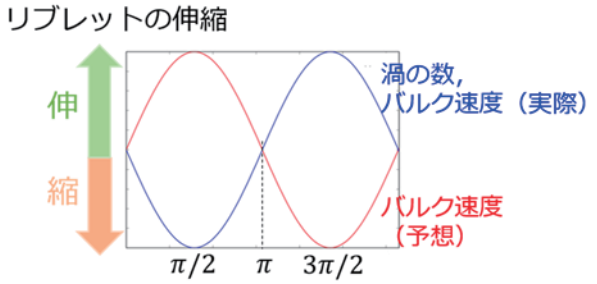


図５　模式図

3.2　バルク速度・抵抗低減率

渦の数が多いほど流れは乱れている．その結果，壁垂直方向の運動量が増えることで流れ方向の運動量が減り，バルク速度（断面平均速度）は減ると予想される（図５赤実線）．しかし，実際のバルク速度は図５の青実線のように，渦の数の時間変化と同位相となった．これは，動かすためのエネルギーを投入されたリブレットが伸縮したときのポンプ作用が渦の増加よりも支配的であるためと考えられる．

各ケースの抵抗低減率の時間変化を図６に示す．抵抗低減率は平板面に対するリブレット面のバルク速度の増加率として求められるが，平板面でのバルク速度は先行研究(2)の値を用いた．形状は若干異なるが，先行研究(2)の静的ジグザグリブレットでの時間平均した抵抗低減率も参考に示す．形状が若干異なることから単純な比較はできないが，違いを考慮すれば，変動しながら収束していく中心値から判断して，妥当な結果が得られている．

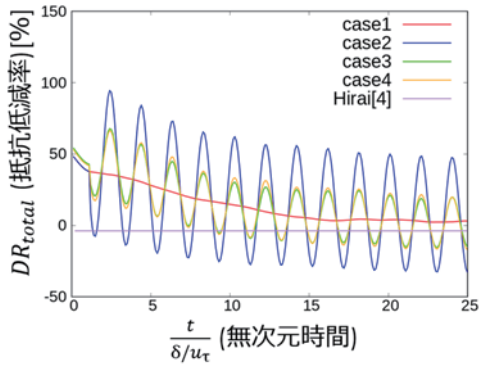


図６　抵抗低減率の時間変化

4．結言

ミウラ折り型ジグザグリブレット上流れの数値解析を行い，時間変化の考察から，妥当な結果が得られていることを確認した．また，リブレットが伸長するときに乱れが増えるが，それにもかかわらず，リブレットの伸縮のポンプ作用の方が支配的になり，バルク速度も増えるという結果になることがわかった．最終目標であるミウラ折り型ジグザグリブレットの最適な制御をするにあたり，バルク速度を減らす方向の設計変数としてレイノルズ応力（乱れ強度）を用いることを考えていたが，得られた結果から，更なる検討が必要となる可能性が出てきた．

REFERENCES

(1) K. Okabayashi, *J. Fluid Sci. Tech.*, **11** (2016) 1-16.
(2) K. Okabayashi, *et al., AIP Advances*, **8** (2018) 1-20.
(3) D. W. Bechert and M. Bartenwerfer, *J. Fluid. Mech.*, **206** (1989) 110-113.

グラフェンナノリボンを用いた新奇スピンフィルタ素子の創製

新 見 康 洋*

Novel Spin Filter Device Using Graphene Nanoribbon

Yasuhiro NIIMI*

In this work, we aim to provide new functionality to spintronic devices, that is spin filter, using the topological nature of the edge state in graphene nanoribbon. For this purpose, we have synthesized zigzag-shaped graphene nanoribbons by means of oxygen and hydrogen plasma etchings. A hexagonal graphene nanopit with the zigzag-shaped edges is obtained for mechanically exfoliated few-layer graphene. To perform the spin transport measurement, we have also fabricated lateral spin valve devices using few-layer graphene and ferromagnetic electrodes.

1. 研究背景

物性物理学において、電子のもつ電荷とスピンの自由度を制御・利用し、さらに新しい機能を創出することは、最も重要な課題である。その代表的な成功例はスピントロニクスと呼ばれる分野で、1980 年代後半に巨大磁気抵抗効果が発見されたのを契機に、現在に至るまで多岐に渡る研究が行われ、実際に役に立つ形で利用されている。本研究課題では、スピントロニクスにこれまでなかった新しい「スピンフィルタ」という機能を、グラフェンのトポロジカルな性質を用いて創製する。これにより、スピントロニクス及びトポロジー物理の分野に新潮流をつくり出すことができる。以下にその詳細を述べる。

スピンフィルタの舞台として、本研究ではグラファイトシート（グラフェン）の1次元鎖（ナノリボン）を用いる。グラフェンの端には、ジグザグ型とアームチェア型の2種類の形状が存在する（図1）。このうちジグザグ型の端のみに、局在した電子状態「グラフェン端状態」の存在が藤田らによって理論的に予測されていた[1]。この局在状態は、フェルミエネルギー付近にできる2枚のフラットバンドに起因する（図1(a)右）。2005年に筆者らは走査トンネル顕微・分光法を用いて、グラフェン端状態を初めて実験的に証明した[2,3]。またジグザグ型の端には、フラットバンドに起因するスピン偏極した状態が存在することも理論的に予測されている[4]。

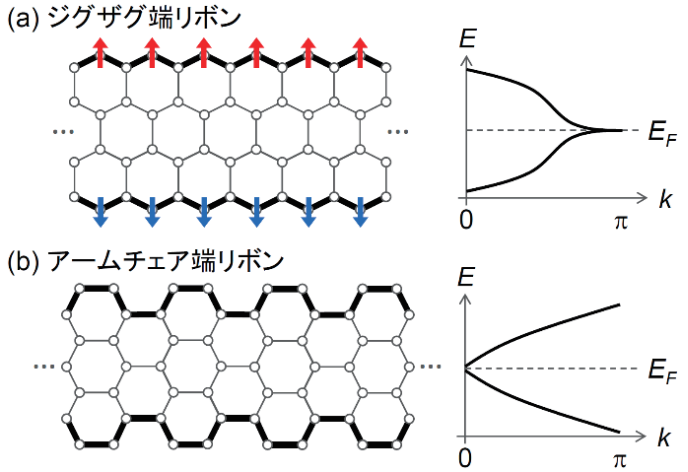


図 1 （a）ジグザグ端と（b）アームチェア端グラフェンナノリボンの模式図、及びリボン長手方向に沿ったバンドの概略図

このようにグラフェンの端では、トポロジーに起因した興味深い物性をもつが、これを実際のデバイスに応用した研究はまだ行われていない。最大の理由は、グラフェンの端を制御してリボン状に切り出すことが非常に難しい点にある。しかし最近になって、水素プラズマをグラファイト表面に照射することで、ジグザグ型の端のみをもつリボン（幅は 50 nm 程度）を作製することが可能になりつつある[5]。

そこで本研究では、ジグザグ端グラフェンナノリボンを用いて、端のスピン状態を電界で制御可能なスピンフィルタを創製する。同様の機能は、「電界効果スピントランジスタ」としてダッタとダスが提案しているが[6]、未だ実現できてない。グラフェンナノリボンでスピンフィルタを実現できれば、1 次元フラットバンド強磁性[7]という未だ実証されていない物性物理の基本問題に答えるだけでなく、スピン抽出という新機能をスピントロニクスデバイスに付与できる。

2020年2月26日 受理
* 豊田理研スカラー
大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

2. 実験結果

ジグザグ端グラフェンナノリボンの作製は、東京大学大学院理学系研究科の福山寛教授、松井朋裕助教と連携して行った。まず始めに、シリコン基板上に化学気相蒸着(chemical vapor deposition: CVD)した単層グラフェンに対して、酸素プラズマ及び水素プラズマを照射することで、先行研究と同様に[5]、ジグザグ端をもつ六角形ナノピットの作製を目指した。CVD グラフェンの利点は、基板全体に一様に、ジグザグ端六角形ナノピットが複数形成される点である。これにより、六角形ナノピット間に挟まれたジグザグ端グラフェンナノリボンを探しやすくなる。プラズマ照射時間や酸素及び水素の圧力の条件をいくつか試したが、バルクグラファイト表面で作製されるような六角形ナノピットを作製することができなかった。これは、下面にあるグラファイト層の有無に起因していると考えられる。

そこで今度は、シリコン基板上に機械的剥離法で作製した数層グラフェンに対して、プラズマ照射で六角形ナノピットの作製を試みた。図 2 にグラフェン表面の典型的な原子間力顕微鏡像を示す。六角形サイズとしては、想定していたサイズの 1/10~1/100 程度となってしまったが、六角形のナノピットを得ることに成功した。今後は、酸素プラズマ及び水素プラズマの時間を最適化することにより、一辺が 10 μm 程度のジグザグ端をもつ六角形ナノピットを複数作製し、六角形ナノピットに挟まれる形で形成されるジグザグ端グラフェンナノリボンの作製を行っていく予定である。

上述したように、本来はジグザグ端グラフェンナノリボンを用いてスピンバルブ素子を作製する予定であったが、想定していたサイズよりも小さな六角形ナノピットしか形成できなかった。しかし、今後ジグザグ端グラフェンナノリボンの作製ができたら、直ちにスピン輸送測定ができるように、本研究では、これまでのグラフェンスピンバルブ素子と同様に[8]、シリコン基板上に、スコッチテープ法で劈開したグラフェンを用いて、面内スピンバルブ素子を作製し、信号を得るところまで成功している。今後は、ジグザグ端グラフェンナノリボンを用いた測定を行う予定である。

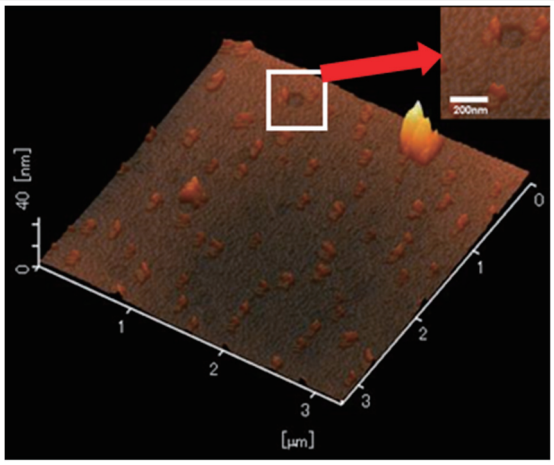


図 2　グラフェン表面をエッチングしてできた六角形ナノピットのした原子間力顕微鏡像

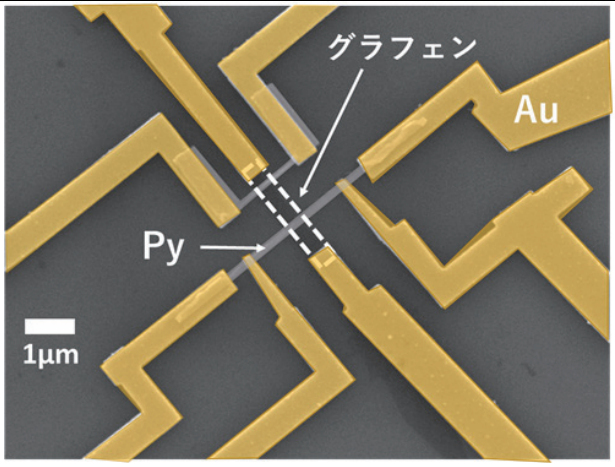


図 3　グラフェン細線を用いた面内スピンバルブ素子構造の電子顕微鏡像

REFERENCES

[1] M. Fujita, *et al., J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996) 1920.
[2] Y. Niimi, *et al., Appl. Surf. Sci.*, **241** (2005) 43.
[3] Y. Niimi, *et al., Phys. Rev. B*, **73** (2006) 085421.
[4] K. Wakabayashi, *et al., Phys. Rev. B*, **59** (1999) 8271.
[5] T. Matsui, *et al., J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 22665.
[6] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 665.
[7] A. Mielke, *J. Phys. A*, **24** (1991) 3311.
[8] N. Tombros, *et al., Nature*, **448** (2007) 571.

ペプチドとの相補的共集合による オンデマンド型DDSキャリアの創製

若　林　里　衣*

On-demand Drug Delivery Carriers by a Complementing Co-assembly with Peptides

Rie WAKABAYASHI*

Self-assembled materials have a great potential as a carrier for drug delivery system (DDS). In this study, we used self-assembly peptides as a base material to develop on-demand DDS nanocarrier with a control of the size and shape by the design of the peptides. To co-assemble with drug-model molecules, we introduced a complementary interaction pair, cyanuric acid and melamine derivatives, to the peptides and drug-model molecules, respectively. Upon mixing, they formed one-dimensional nanostructures and the size of the structures was controlled by the number of alkyl spacers introduced to the peptides. Moreover, the intracellular delivery of the co-assembled carriers was dependent on the size of the carrier. These results would give a new idea to design DDS carrier for a specific target.

１．はじめに

ドラッグデリバリーシステム (DDS) とは，薬物を適切な濃度で適切な部位に送達するためのシステムである．リポソームやミセル等，脂質分子や高分子等の天然あるいは人工分子が自発的に組織化し形成する自己組織化材料が DDS を達成するためのナノキャリアとして注目されている．ナノキャリアの最大の特徴は，サイズや形状をナノスケールで制御できることである．近年の DDS 研究において，キャリアのサイズ[1]や形状[2]が体内動態や標的細胞への取り込みに与える影響が報告されており，標的に応じてこれらを自在に制御することが重要であると言える．

本研究では，自己組織化材料の一つであり構造多様性に富む自己組織化ペプチドを基材とし，自己組織化ペプチドの設計によりキャリアのサイズや形状を制御したオンデマンド型のナノ DDS キャリアを形成することを目的とした．ここで，キャリアへの薬物の担持法として相補的相互作用を利用し，自己組織化ペプチドと薬物分子とを共集積化させる戦略により，薬物搭載量の制御も可能なシステムの構築を目指した (図１)．[3]

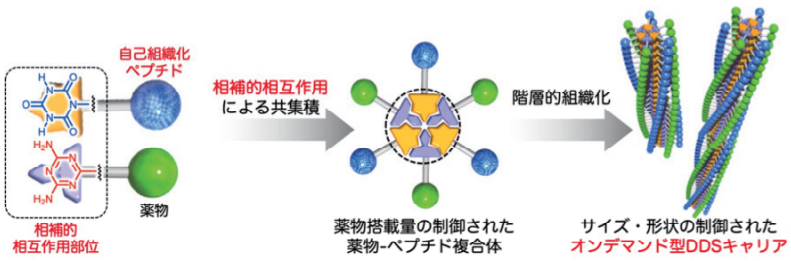


図　１　本研究の概念図．相補的相互作用により自己組織化ペプチドと薬物を共集積化，続く階層的組織化によりナノ DDS キャリアを形成する．

２．自己組織化ペプチドの分子設計と共集合体のサイズ制御

自己組織化ペプチドは，相補的相互作用部位，自己組織化部位，生理活性部位の 3 つの部位に分け設計を行った．本研究では相補的相互作用部位として 3:3 の多重水素結合を形成するシアヌル酸とメラミン誘導体，生理活性部位にはがん細胞に高発現するインテグリンに対するリガンド Arg-Gly-Asp (RGD) 配列を導入した．自己組織化部位にはアルキル基スペーサーと水素結合性のペプチド配列を導入し，アルキル基スペーサーの数を変化させることでキャリアのサイズ制御を目指した．これらのペプチド Cya-PA と共集積化させる薬物モデル分子には蛍光プローブ nitrobenzofurazan をメラミン誘

2020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

導体と結合した Mel-NBD を用いた（図 2A）. Cya-PA, Mel-NBD はいずれも特定の構造体を形成しなかったが，両者を 1:1 のモル比で混合した際に一次元構造体の形成が認められた. 興味深いことに，Cya-PA1/Mel-NBD では数百 nm 程度，Cya-PA2/Mel-NBD では数マイクロメートル以上の構造体が形成された（図 2B）. FT-IR スペクトル解析を行った結果，Cya-PA2/Mel-NBD ではペプチドのアミド間水素結合が強く働き，長軸方向への成長を促していることが示唆された. さらにアルキル基スペーサーの数や水素結合性ペプチド配列の数を変化させた結果，本設計においては主にアルキル基スペーサーの数により共集合体のサイズや形状の制御が可能であることが示された.

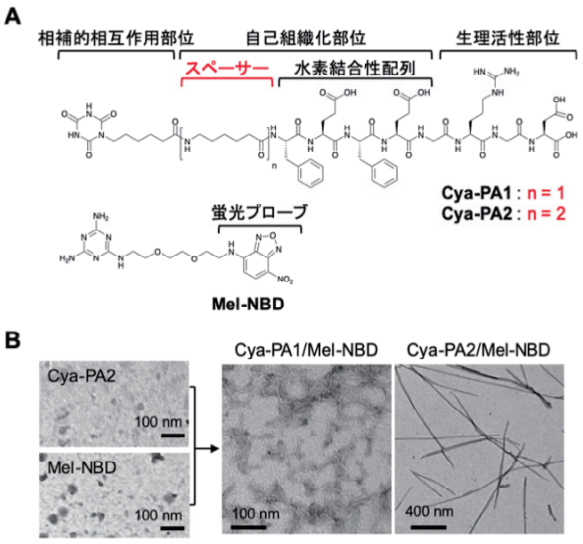


図 2　(A) 本研究で用いた自己組織化ペプチドと薬物モデル分子の設計. (B) Cya-PA1/Mel-NBD および Cya-PA2/Mel-NBD 共集合体前後の電子顕微鏡画像.

3．サイズに依存したがん細胞への取り込み制御

得られた共集合体の薬物キャリアとしての評価を行うため，子宮頸がん由来の HeLa 細胞への *in vitro* 取り込み評価を行った. 蛍光顕微鏡を用いた観察の結果，NBD 由来の緑色蛍光が細胞内に見られ，いずれの Cya-PA/Mel-NBD 共集合体も速やかに細胞内へ取り込まれることが明らかになった（図 3A）. フローサイトメトリーを用いた定量評価において，共集合化により細胞内取り込み効率が向上すること，取り込み効率は共集合体のサイズに依存することが示された（図 3B）. 細胞内取り込みのメカニズムの解析より，集合体表面の RGD 配列が細胞表層のインテグリンに結合することが取り込み効率の向上に寄与すること，エンドサイトーシスを経由せず細胞膜に直接作用する経路で取り込みが生じていることが示唆された. 現在，取り込まれた薬物モデル分子の細胞内局在の評価を進めており，今後細胞種依存性や体内動態の評価，抗がん剤を用いた検討を行っていく予定である.

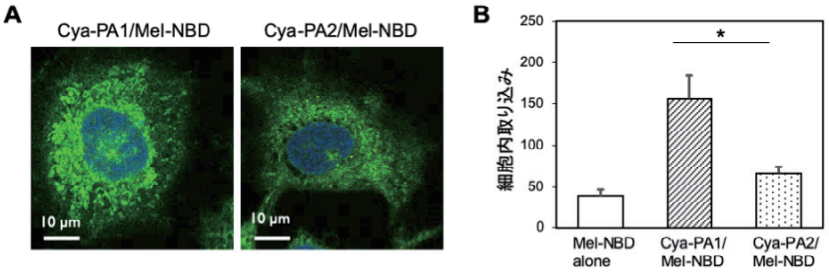


図 3　(A) Cya-PA1/Mel-NBD および Cya-PA2/Mel-NBD 共集合体の HeLa 細胞内への取り込みと細胞内局在. 核（青色蛍光）は Hoechst 33342 により染色. (B) 細胞内取り込み量の定量評価. N = 3, mean ± SD, *p<0.05.

4．まとめ

本研究では，相補的相互作用を用いて薬物分子を自己組織化ペプチドと共集積化させる手法により，サイズや形状を制御した DDS キャリアの創製を行った. その結果，相補的相互作用を核とした構造体形成という戦略を用いることで，アルキル基スペーサーという比較的単純な構造因子により構造体のサイズ制御を達成することができた. さらに自己組織化材料が細胞へ相互作用する際に，サイズが重要な因子であることが確認され，自己組織化ペプチドを用いた DDS 研究における重要な知見が得られた.

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のご支援のもと，九州大学工学研究院応用化学部門　後藤・神谷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共同研究者である後藤雅宏教授, 神谷典穂教授, 大林洋貴氏に感謝申し上げます.

REFERENCES

1) Kataoka, *et al., Nat. Nanotech.*, **6** (2011) 815-823.
2) D. Crespy, *et al., Small*, **8** (2012) 2222-2230.
3) R. Wakabayashi, *et al., Chem. Commun.*, **55** (2019) 6997-7000.

細胞膜構造形成の分子機構

池ノ内　順一*

Mechanisms Involved in the Formation of Cell-membrane Structure

Junichi IKENOUCHI*

I have been studied the molecular mechanisms involved in the formation of the cell membrane structures of epithelial cells. Epithelial cells have various cell membrane structures, such as microvilli, a cell membrane structure responsible for nutrient absorption from the outside. In recent years, membrane proteins constituting these cell membrane structures has been identified. However, how membrane lipids and membrane proteins assemble and evolve into functional cell membrane structures remained to be elucidated. Cell membrane lipids constituting biological membranes are as diverse as several thousands, but their intracellular localization and functions remained unclear. I have shown that lipids such as sphingomyelin and cholesterol are important for formation of microvilli and cell adhesion apparatus (Ikenouchi *et al. J Cell Sci,* 2013; Shigetomi *et al. J Cell Biol,* 2018). In this research, I tried to elucidate the molecular mechanism of intracellular transport of sphingomyelin in epithelial cells.

1．上皮細胞の微絨毛にはスフィンゴミエリンが豊富に存在している

生体膜を構成する脂質の多様性は現在の生命科学の1つの大きな謎として残っている。リポソームなどの人工脂質二重膜は、1種類の脂質分子種で形成可能であるのに対して、細胞は多くの脂質代謝酵素を駆使して、数千種類という脂質分子を産生し利用している。細胞膜脂質は、分子量が小さく、極性基や脂肪酸鎖の違いを抗体等で識別することができないため、その局在等も含めて解析が困難なため研究が進んでいない。私は、天然に存在する脂質結合タンパク質を用いて、細胞膜構造に局在する脂質の機能解析を進めてきた。その過程で、シマミミズ由来のスフィンゴミエリン結合タンパク質ライセニンを用いることによって、細胞膜脂質のスフィンゴミエリンが、微絨毛と呼ばれる上皮細胞のアピカル膜に形成される外界からの栄養吸収に関わる細胞膜構造に集積していることを見出した（図1）。また、アピカル膜のスフィンゴミエリンを分解すると速やかに微絨毛が消失することからスフィンゴミエリンは微絨毛の形成に必須の脂質であることを見出した（図1）。このような実験結果を踏まえて、上皮細胞のアピカル膜に必要十分な量のスフィンゴミエリンを輸送し、その量を制御する分子機構を解明することが重要な課題であると考えて、上皮細胞におけるスフィンゴミエリンの極性輸送経路を可視化するツールの開発を行った。

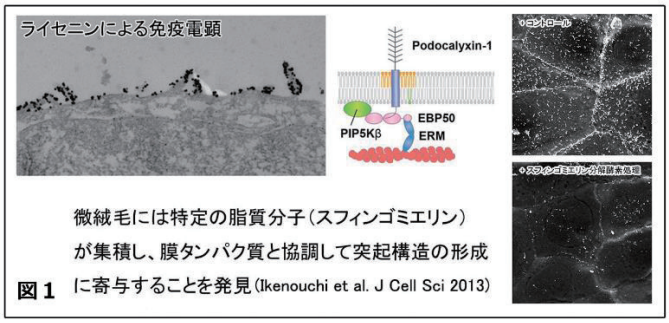


図1　微絨毛の形成にスフィンゴミエリンが必要である

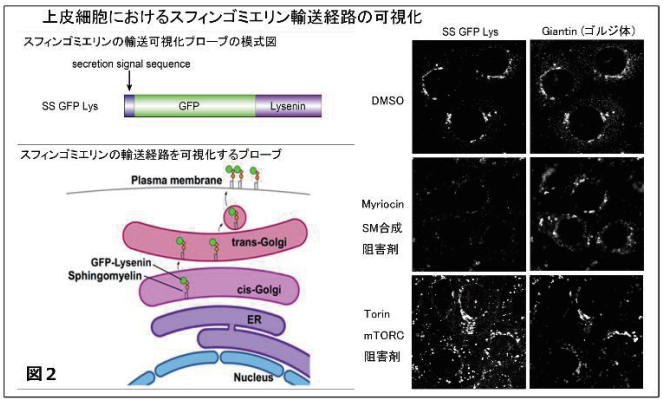


図2　スフィンゴミエリンの輸送過程を可視化するプローブ

2．スフィンゴミエリンの細胞内輸送の可視化

上皮細胞におけるスフィンゴミエリンの極性輸送経路を可視化するために、スフィンゴミエリンに結合するタンパク質ライセニンLysenin に分泌シグナル配列と GFP を融合し（SS-GFP-Lys と命名）、培養上皮細胞に発現させた（図2）。

2020年2月19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

SS-GFP-Lys は主にトランスゴルジネットワークに集積し、さらに細胞内小胞が可視化されることを見出した。SS-GFP-Lys 陽性の細胞内小胞は GPI アンカータンパク質と共局在し、アピカル側の培地に分泌されることを確認した。またスフィンゴミエリンの合成を抑制する化合物 Myriocin によって確かに細胞内の SS-GFP-Lys のシグナルは減弱する（図２）。このように、SS-GFP-Lys によって、スフィンゴミエリンの輸送経路を可視化することに成功した。

３．mTOR経路はスフィンゴミエリンの細胞内輸送を制御する

そこで、このスフィンゴミエリンの極性輸送経路をモニターする実験系を用いて、次に、アピカル膜へのスフィンゴミエリンの輸送量の制御に関わる分子機構の解明を試みた。既に分子標的が明らかになっている 400 種類の阻害剤化合物ライブラリーを用いて、SS-GFP-Lys の細胞内の分布に影響を与える化合物の探索を行った。その結果、いくつかのシグナル伝達経路がスフィンゴミエリンの極性輸送に影響を及ぼすことを見出した。特に、mTOR に対する阻害剤添加によってスフィンゴミエリンの輸送小胞が顕著に増加することを見出した（図２）。

mTOR は哺乳類などの動物で細胞内シグナル伝達に関与するセリン・スレオニンキナーゼであり、複数のタンパク質による複合体（complex）を形成し、複合体は mTORC と呼ばれる。インスリンなどの細胞成長因子、栄養・エネルギー状態、酸化還元状態などに応答して mTOR の活性は変化し、遺伝子転写、翻訳等を通じて、細胞のサイズや増殖の調節において、中心的な役割を果たすことが報告されている。しかし、mTOR 経路がスフィンゴミエリンの輸送に関与するという先行報告がなかったので、本研究では mTOR によるスフィンゴミエリンの輸送制御の分子メカニズムについて詳細に解析を行った。

mTOR 阻害剤で上皮細胞を処理するとスフィンゴミエリンの輸送小胞が増加することから、①mTOR 経路を阻害するとスフィンゴミエリンの合成量が増加する可能性と、②mTOR 経路を阻害するとスフィンゴミエリンの輸送小胞がアピカル膜と融合する過程が障害される可能性が考えられた。そこで、コントロールの細胞と、mTOR 阻害剤で処理した細胞から脂質を抽出し、スフィンゴミエリンの量を比較したところ、総スフィンゴミエリン量には明確な差が認められなかった。一方、コントロールの細胞と、mTOR 阻害剤で処理した細胞からアピカル膜のみを単離して、スフィンゴミエリン量を比較すると、mTOR 阻害剤で処理した細胞のアピカル膜では、スフィンゴミエリンが有意に減少していることを見出した。また、mTOR 阻害剤で処理した細胞のアピカル膜では微絨毛の形成が抑制されていることを見出した。以上の知見を纏めると、mTOR 経路の活性が、スフィンゴミエリンのアピカル膜への輸送およびアピカル膜の微絨毛形成に必要であることが明らかになった。これらのデータは現在投稿準備段階である。

４．今後の研究計画

今後は、阻害剤化合物ライブラリーの規模を拡大してスクリーニングを実施するとともに、これまでのスクリーニングからスフィンゴミエリンの輸送の制御に関与することが明らかになったキナーゼやシグナル伝達経路に着目し、スフィンゴミエリンのアピカル膜輸送やアピカル膜におけるスフィンゴミエリンの量の感知に関わる分子メカニズムの全体像を明らかにしたい。また、膜タンパク質の極性輸送に関する研究から、上皮細胞の極性形成に関わる Par タンパク質やアピカル膜と輸送小胞のドッキングに関わる t-SNARE などの既知のアピカル膜輸送に関与する分子機構についても、それぞれの構成要素の発現を消失させた細胞株を樹立し、スフィンゴミエリンのアピカル膜への輸送への関与を明らかにする。

REFERENCES

1) J. Ikenouchi, M. Suzuki, K. Umeda, K. Ikeda, R. Taguchi, T. Kobayashi, S. B. Sato, T. Kobayashi, D. B. Stolz and M. Umeda, Lipid polarity is maintained in absence of tight junctions, *J Biol Chem*, **287** (2012) 9525-9533. doi:10.1074/jbc.M111.327064.
2) J. Ikenouchi, M. Hirata, S. Yonemura and M. Umeda, Sphingomyelin clustering is essential for the formation of microvilli, *J Cell Sci,* **126** (2013) 3585-3592. doi:10.1242/jcs.122325.
3) M. Kinoshita, H. Ano, M. Murata, K. Shigetomi, J. Ikenouchi and N. Matsumori, Emphatic visualization of sphingomyelin-rich domains by inter-lipid FRET imaging using fluorescent sphingomyelins, *Sci Rep*, **7** (2017) 16801. doi:10.1038/s41598-017-16361-x.
4) K. Shigetomi, Y. Ono, T. Inai and J. Ikenouchi, Adherens junctions influence tight junction formation via changes in membrane lipid composition, *J Cell Biol,* **217** (2018) 2373-2381. doi:10.1083/jcb.201711042, .

塩基触媒を用いたチオール―ジスフィド交換反応

山 本 英 治*

Base-Catalyzed Thiol-Disulfide Exchange Reaction

Eiji YAMAMOTO*

Catalytic synthetic methods for the preparation of unsymmetrical disulfides are described. Na-X zeolite effectively catalyzes thiol-disulfide exchange reactions with 1 equivalent of thiols and 3.0 equivalents of disulfides at room temperature under air. A variety of functionalized thiols and disulfides having functional groups such as hydroxy group and keto group are also tolerant under the standard reaction conditions, affording the corresponding unsymmetrical disulfides in good-to-high yields (up to 90%). Preliminary mechanistic studies suggest the involvement of base-catalyzed S_N2 and/or addition-elimination mechanisms, assisted by hydrogen-bonding interactions.

1. 背景

非対称ジスルフィドは，食品の香気成分や抗真菌薬，抗血栓剤などの医薬品候補化合物にみられる重要な化学種である(Figure 1)[1]．しかし，既存の合成法は，量論量の酸化剤や貴金属触媒，基質の事前活性化が必要であるなど，廃棄物が多く生成する上，高価な試薬と労力を必要とするプロセスであるため，より効率的な新規合成手法の開発が望まれている[2]．

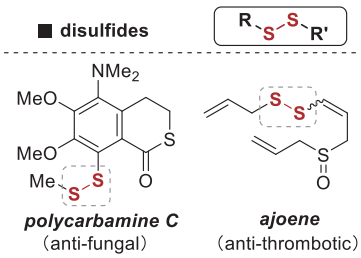


Figure 1 Useful Unsymmetrical Disulfides

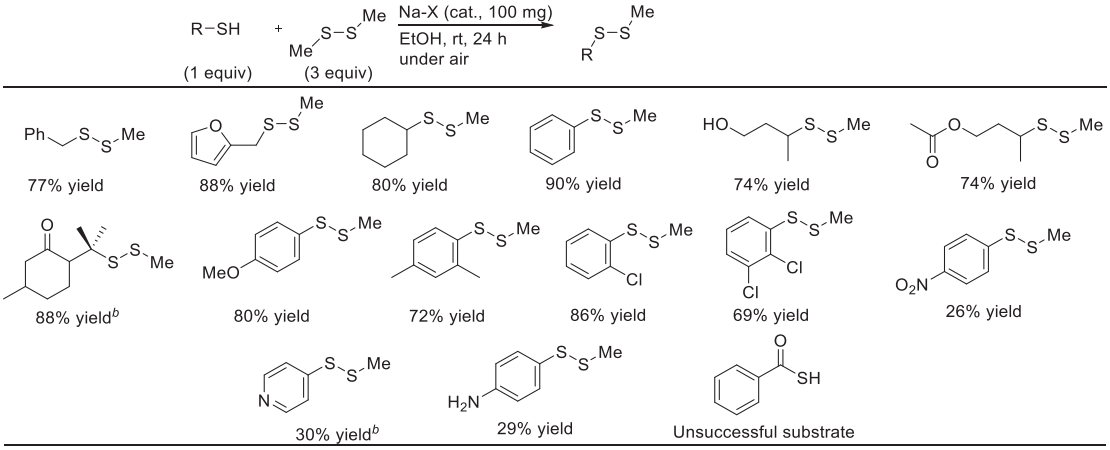
最近，筆者の研究グループにおいて，Na-X ゼオライトをはじめとする塩基を触媒として添加することで，チオールとジスルフィドの交換反応が効率的に進行し，非対称ジスルフィドを良好な収率で与えることを報告している[3]．本反応は，対称・非対称ジスルフィド合成において，これまでほとんど利用されることが無かった，活性化されていないジスルフィドをジスルフィド化剤として利用可能にしたという点で学術的に重要な意義を持つ．この特徴のため，活性化されたジスルフィド化剤を調製するために必要な試薬・工程が不要になり，副生するチオール類は容易に再利用が可能になる．また，この性質は，産業利用に際しても極めて有利である．このように，本反応は，学術的・産業的に興味深い重要な性質を持っているが，基質適用範囲や反応機構についての検討・調査が十分進んでいない状況にあった．そこで本研究では，特に，このチオール－ジスルフィド交換反応の基質適用範囲の検討および無触媒で進行するジスルフィド基質との反応機構解析を中心に検討を行った.本稿ではその結果について報告する．

2. 実験結果

基質適用範囲の検討では，空気雰囲気中，室温下において，EtOH 溶媒中，Na-X (100 mg)を触媒として用い，DMDS と各種チオール類との交換反応を実施した (Table 1)．その結果，水酸基やエステル基を有する第一級，第二級チオール類で速やかに反応が進行し目的生成物を与えた(69–90%収率)．また，嵩高い第三級チオールを基質とした場合，反応温度を 50℃まで上げることで良好な収率で目的生成物が得られた(88%)．また，チオフェノール類に関しては，メトキシ基やクロロ基を有する基質でも反応が良好に進行したが，電子不足チオフェノール類やチオカルボン酸を用いた場合には，収率が大きく低下，もしくは目的生成物が得られなかった．また，パラ位にアミノ基を有するチオフェノール類は，反応条件下において不溶性の生成物を生じたため，収率が大きく低下した．

2020年3月4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

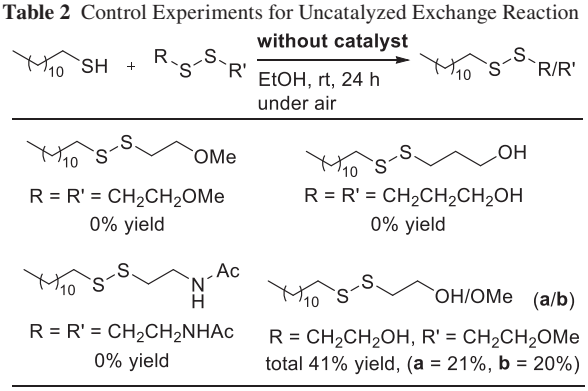
Table 1 Thiol Substrate Scope for Na-X-catalyzed Thiol-Disulfide Exchange Reaction[a,b]

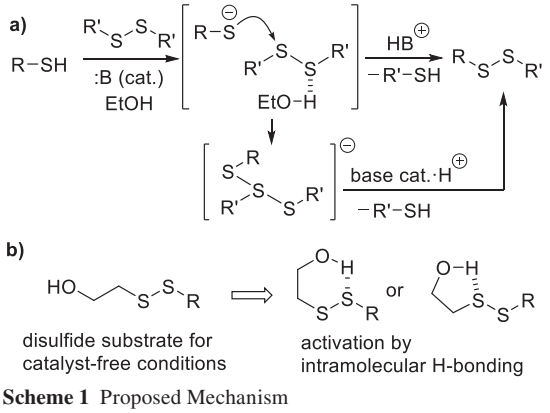


a) GC yield. b) Reaction temperature: 50 °C

次に，無触媒で反応が進行する基質の必要条件についての構造活性相関を調べた(Table 2).ジスルフィドとして bis(2-hydroxyethyl)disulfide を基質として用いると，触媒非存在下の条件でも反応が進行することをこれまでに明らかにしている．ここでは，水酸基の有無や他のプロトン性官能基，および炭素鎖の異なるジスルフィドについて検討を行った(Table 2)．その結果，水酸基を両方ともメトキシ基に変換したジスルフィド基質や炭素鎖を伸ばした 3-ヒドロキシプロピル基を有する対称ジスルフィド，およびプロトン性官能基としてアセトアミド基を有する対称ジスルフィドを用いた場合では目的生成物は得られなかった．その一方で，片側のみメトキシ基にしたジスルフィドを使用した場合，交換反応が進行し，二種類の交換反応生成物が同定度の収率で得られた．また，これらの結果から，この無触媒反応では 2-ヒドロキシエチル基の存在が必須であることがわかる．触媒を必要とする反応機構としては，塩基によるチオール求核剤の活性化と続く求電子剤 S 原子への攻撃により進行する機構を提案しているが (Scheme 1a)，無触媒反応機構の場合，Scheme 1b に示すように分子内での水酸基による分子内水素結合によって脱離基となる S 原子が活性化され，チオールからの求核攻撃が容易に進行する機構であると推測される．

Table 2 Control Experiments for Uncatalyzed Exchange Reaction





Scheme 1 Proposed Mechanism

3. 謝辞

本稿の研究成果は，当研究室所属学生であった木村萌水氏，高倉慶氏の努力によって得られた成果であり，深く感謝いたします．また，本研究を遂行するにあたり，数々の助言を賜りました，徳永信教授，村山美乃准教授に心よりお礼申し上げます．

REFERENCES

(1) C.-S. Jiang, W. E. G. Müller, H. C. Schröder, Y.-W. Guo, Disulfide- and Multisulfide-Containing Metabolites from Marine Organisms, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 2179-2207.
(2) B. Mandal and B. Basu, Recent advances in S-S bond formation, *RSC Adv*, **4** (2014) 13854-13881.
(3) 高倉　慶，木村萌水，山本英治，村山美乃，徳永　信，第55回化学関連支部合同九州大会 (2018).

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

柳瀬 隆[*1] 山本拓矢[*1]
白木智丈[*2] 野木馨介[*3]

Synthesis and Characterization of Novel π-conjugated Materials Using the Naphthalene Solvent Method

Takashi YANASE[*1], Takuya YAMAMOTO[*1], Tomohiro SHIRAKI[*2] and Keisuke NOGI[*3]

The purpose of this collaborative research is to establish the new field of π-system figuration. Firstly, it has been proven that the naphthalene flux method can be widely used to obtain single-crystal π-conjugated molecules that cannot be recrystallized from an ordinary organic solvent. Secondly, the CNT/P3HT composite was fabricated and observed by transmission electron microscopy. Thirdly, the covalent organic framework (COF) were synthesized with pyrene-tetraone and its derivative. *t*-Butyl group attached to pyrene-tetraone modulated the pore size and structure of COF.

１．背景

炭素は化学の中心的役割を担う元素であると言っても過言ではない.特にπ共役を有する化合物はフラーレン・カーボンナノチューブ(CNT)（固体化学）,ポリ（3-ヘキシルチオフェン）(P3HT)（高分子化学）,ポリアセン系分子（有機化学）などに代表されるように広範囲におよぶ化学分野で登場する.近年ではこのようなπ共役系の化学をπ造形科学と呼び,π造形科学のさらなる発展並びに新分野開拓のためには基本骨格分子（モノマーや前駆体分子）の設計・合成に加えて,機能性π共役分子・ポリマーの合成および物性評価を一連の流れとして進めていく必要がある.このような広範囲におよぶπ造形科学を単独の若手研究者が遂行することは困難であり,新たな領域開拓は異なる分野の専門家らが連携することによって可能となる.

柳瀬はスカラーにおいてナフタレンフラックス法を開発し,π共役の大きなポリアセン系分子の単結晶育成法を開発した.これにより従来の有機溶媒では単結晶育成が困難であったπ共役系分子の単結晶を育成することが可能となった.山本は共役系ポリマーである環状 P3HT の精密合成を得意としており,CNT との複合化による機能化を行っている.白木は covalent organic frameworks(COFs)と呼ばれる共役系多孔質材料の合成とその物性評価を展開している.野木は,ポリアセン系分子のπ拡張や COF が有する pore の化学的修飾を行うことができる.このように異なる研究領域をバックグラウンドに持つ４人が連携することで新しいπ造形科学の領域を開拓したい.

２．目的

本共同研究の目的は４人の専門家が集結し,専門知識と技術を組み合わせることによりπ造形科学の新分野を開拓することである.π共役を有する様々な材料の合成・構造解析・物性評価を通してπ造形科学のさらなる発展を目指す.それぞれが有するバックグラウンドを有効に活用するため ３ つの研究領域を設定し,互いに連携しながら研究を行う（下記①-③参照）.１ つ目は柳瀬がスカラーで開発したナフタレンフラックス法を広くπ共役系物質群に適用できるようにすることである.これを実現するために有機合成の専門家である野木と協力することで新規ポリアセン系分子の合成を行い,その単結晶育成と結晶構造解析を行う.２ つ目は CNT/P3HT 複合材料の作製であり,これを専門とする山本と電子顕微鏡を得意とする柳瀬の連携により複合化の直接観察ができるようにする.３ つ目はソルボサーマル法による新しい COF の合成とその物性評価である.COF の前駆体分子の合成を柳瀬と野木が行い,それを白木に提供することで効率的に COF 合成の検討ができるようにする.

①ポリアセン系分子の共役拡張とナフタレン溶媒法による結晶成長（柳瀬,野木）
②環状 P3HT と CNT の複合体形成（山本,柳瀬）
③縮環型 COF の合成と官能基付与による機能化（白木,柳瀬,野木）

2020年3月6日 受理
[*1]北海道大学大学院工学研究院応用化学部門
[*2]九州大学大学院工学研究院応用化学部門
[*3]京都大学大学院理学研究科化学専攻

３．研究成果

①ポリアセン系分子のπ共役拡張を行うため，柳瀬は野木の助言と協力の下で *o*-フェニレンジアミンへのフェニル基・フェニルエチニル基導入を行った．さらに野木はビス（3,5-ジ-*tert*-ブチルフェニル）フェナントレンキノンの合成を行い，それを柳瀬に提供した．これらの前駆体を利用して合成したポリアセン系分子に加えて，その他 3 つの合成したπ共役分子を図 1 に示す．得られた分子の純度は ^{1}H NMR を用いて確認した．これらの分子の中で PPQP および BDP についてはナフタレンフラックス法を利用してその単結晶育成に成功しており，針状結晶が得られた．他の分子については単結晶の作製を試みている最中である．PPQP については単結晶 X 線により結晶構造を決定できたが既報（真空蒸着により得られた結晶）と同一であった．他の分子については報告がなく，今後解析を行う予定である．

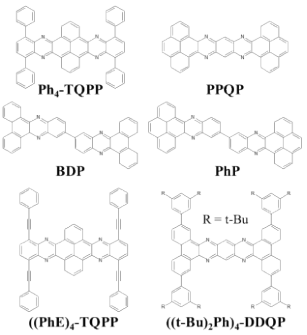


図 1　合成した分子

②当初はナフタレンを溶媒として複合体を形成する予定であったが，超音波ホーンを利用した分散+複合化が有効であることが明らかとなった．そのため CNT/環状 P3HT 複合体の形成は超音波ホーンによる手法で行った．得られた CNT/環状 P3HT 複合材料の透過型電子顕微鏡像（TEM 像）を図 2 に示す．赤色の矢印で示した部分に P3HT と考えられる物質が CNT 表面に付着していることを直接的に観察できた．ただし P3HT が CNT に貫通しているかどうかは TEM 像からは判別できなかった．そのため現在は Raman などの光学的手法を用いることで貫通構造を有するかを評価している．

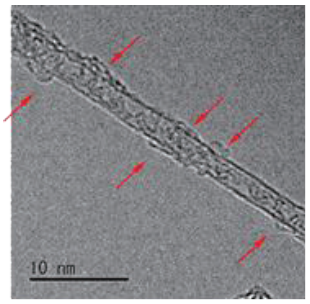


図 2　P3HT/CNT 複合体

③白木は柳瀬から提供を受けたピレンテトラオンとジアミン誘導体を用いたソルボサーマル法による縮合反応で，新規な COF の合成を行い，その構造評価を行った．初めに置換基を持たないピレンテトラオンを用いた検討から，結晶構造を有する COF（COF_A）を合成できることを見出した（図 3）．さらなる COF の結晶性向上を目指し，合成過程における生成物の溶解性の向上に寄与すると期待される *t*-ブチル基を導入したピレンテトラオンを柳瀬から提供を受け COF 合成を行った．その結果，結晶性が飛躍的に向上した COF（COF_B）が得られることがわかった．窒素ガス吸着測定の結果から BET 表面積を見積もったところ，およそ 150 m^2g^{-1} 程度と通常の COF に比べて極めて小さい値を示した．この結果は，ポアが *t*-ブチル基で充填されていることを示唆している．今後，この特殊なポアを利用したガス分離材料などへの応用を検討していく予定である．さらに白木は COF の分子骨格を改変してπ共役系構造を変化させた COF を合成し，その炭化を行うことでナノサイズのポアを有する窒素ドープ多孔性カーボンを合成できることを見出した[1]．上述した COF_B においても，同様に炭化を行ったところ直径 4 nm 以下のポアが選択的に形成された多孔性カーボンが得られることがわかった．ここでは，炭化後に比表面積の向上も見られたことから，現在その形成メカニズム解明と機能化に向けた検討を進めている．

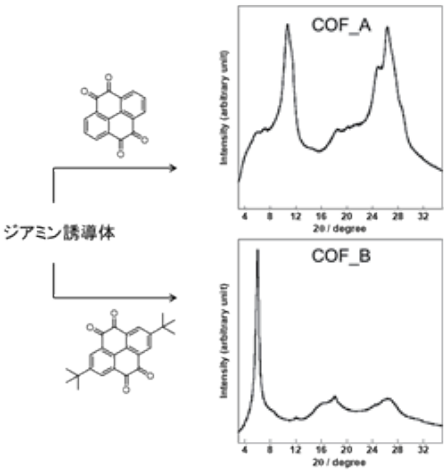


図 3　COF 合成スキームとその結晶性

４．まとめ

①ナフタレンフラックス法がさまざまなπ共役系分子の単結晶育成に有効であることを明らかにした．②CNT/環状 P3HT 複合化を TEM で直接観察することができた．ただし，貫通構造であることを証明するには光学的手法などと組み合わせる必要がある．③ピレンテトラオンとジアミンから COF を合成することに成功した．将来的には分子設計の多様性から，新規かつ機能性ポアを有した COF を創成できると期待される．

REFERENCES

投稿論文・学会発表（コロナウイルスの影響のため大会中止になったが発表は成立扱いになったものを含む）

1) G. Kim, T. Shiraki and T. Fujigaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (2020), *in press*. DOI:10.1246/bcsj.20190357.
2) 柳瀬　隆，酒井宣彦，島田敏宏，“ナフタレンフラックス法によるポリアセン系分子の単結晶育成”，電気情報通信学会総合大会，広島大学 (2020).
3) G. Kim, T. Shiraki and T. Fujigaya, “Capacitive performance of nitrogen-doped carbons with regular pore sizes synthesized from covalent organic frameworks” 10th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, Sungkyunkwan University, Korea (2019).
4) T. Watanabe and T. Yamamoto, “Topological Impact of Poly(3-hexylthiophene) on the Structure of Nanoparticles” Okinawa Colloids 2019, Okinawa, Japan (2019).

剪断力により誘起される相分離の機構解明

菅瀬謙治[*1] 関山直孝[*2] 吉田紀生[*3]

Elucidation of the Mechanism of Phase Separation Induced by Shear Force

Kenji SUGASE[*1], Naotaka SEKIYAMA[*2] and Norio YOSHIDA[*3]

Phase separation is a phenomenon that two distinct phases are created from a single homogeneous mixture. A common type of phase separation is between two immiscible liquids such as water-ethylamine and water-nicotine. It is well-known that phase separation is induced by pressure or temperature change. Interestingly, phase separation is also induced by shear stress, but its mechanism is elusive. Here we experimentally and theoretically studied the mechanism of phase separation of small compounds and proteins by shear stress.

１．研究背景と狙い

相分離とは，混合系の温度や圧力などを変えることで相溶性が変化し，一相状態から二相状態に変化する現象を言う．水–エチルアミンや水–ニコチンなどの低分子の相分離がよく知られている．近年，細胞内のタンパク質や RNA までもが液–液相分離し，ドロップレットを形成することが見出された．このタンパク質や RNA の液–液相分離は極めてホットなトピックである．相分離現象は，低分子については古くから研究されており，濃度比・温度・圧力を変数とする相図の形で体系づけられている．一方，この枠組みに入らない流体力学的な力（剪断力）も相分離を引き起こす．剪断力による相分離は，マイクロファイバーやシートなど材料分野においても重要な役割を果たすことが知られている．このように剪断力による相分離は広い学問分野に波及するものであるが，原子レベルでは何が起こっているのかが良く分かっていない．そもそも実験データが乏しく，理論的な解析もあまりなされていない．そこで，本研究では，菅瀬（Rheo-NMR を用いた低分子の液–液相分離の解析），関山（Rheo-NMR を用いた天然変性領域の液–液相分離メカニズムの解析），吉田（液–液相分離・液–液界面への液体の統計力学の展開）が共同して，剪断力による相分離のメカニズム解明を目指した．

２．Rheo-NMR を用いた低分子の液–液相分離の解析（菅瀬）

Rheo-NMR とは，試料に剪断力をかけながら NMR 測定を行うことができる装置である．元々，ポリマーや食品の解析に使用されているが，感度が低いためタンパク質などの生体高分子に適用するのは困難であった．我々は，2017 年に極低温高感度プローブ（感度が従来のプローブの約 5 倍）と併用できる新しい Rheo-NMR 装置を開発した[1]．この装置では，NMR 管にガラス棒を挿入し，NMR 管だけを回転させることによって剪断力を発生させる（図 1）．これまでに，剪断力がかかった状態におけるタンパク質の回転運動の解析，タンパク質のアミロイド線維化過程のリアルタイムモニター，アミロイド線維と特異的に結合する低分子化合物との相互作用解析などを実施した[1,2]．最近，開発した装置についての特許を申請し（特願 2019-111013），さらにエアープロ株式会社から販売を開始した．

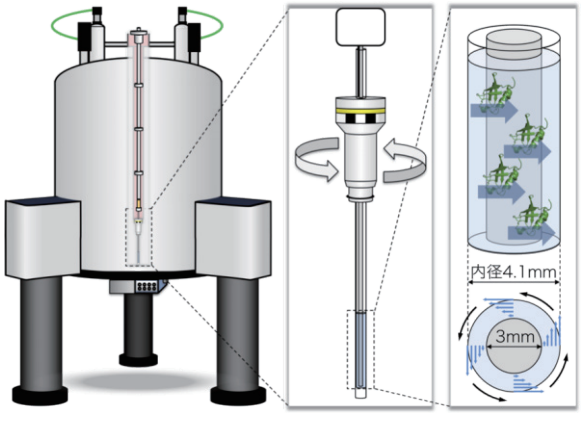


図 1　開発した Rheo-NMR 装置

2020年3月3日 受理
[*1]京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
[*2]京都大学大学院理学研究科生物科学専攻
[*3]九州大学大学院理学研究院化学部門

Rheo-NMR 装置を用いて低分子の液-液相分離の研究を行うに当たり，まずは適切な研究対象を探索した．ここでは以下の３つの要件を考慮した．①容易に入手できる低分子化合物である．②取り扱いが容易な室温付近で相分離する．③NMR スペクトルの解析が容易である．これらの要件から，10% 水/90% エチルアミンを選定した．比率は体積比を表す．この混合試料は温度によって相分離することが知られており，我々も 296 K 以上の温度で均一に混じり合った状態から二相に分離することを確認した．続いて相分離温度より 3 K 低い 293 K で，この試料に Rheo-NMR で剪断力をかけたところ，相分離に起因する NMR スペクトルの変化が観測された．しかし，一相状態から二相状態に変化すると，試料が感じる静磁場の均一性が乱れ，シャープな NMR シグナルを得ることが極めて困難であった．磁場の均一性は，水が主成分の試料であれば NMR 装置に標準で備わった機能により自動的に最適化できる．しかし，水/エチルアミン試料の水を増やしエチルアミンの量を減らすと相分離の温度が NMR で設定できる温度よりも高くなる．この技術的な問題から，一旦，水/エチルアミン系を Rheo-NMR で解析することは断念した．

次に，追加の要件（④主成分が水でそれに少量の低分子化合物が溶けた系である）を考量して研究対象を探索した．その結果，95% 水/5% 2-イソブトキシエタノール（iBE）を選定した．比率はモル比を表す．この試料について，まずは温度を変えながら NMR スペクトルを測定したところ，300 K で突然，シグナルが広幅化した（図 2A, 2B）．これは水/エチルアミンのときと同様に，相分離に伴って試料が感じる静磁場の均一性が乱れたためであると考えられる．興味深いことに，300 K で 30 分放置した後のスペクトルでは，再度，NMR シグナルがシャープになった．このことは温度による相分離では，完全に相分離するのに時間がかかることを意味する．この後に，静磁場の均一性を最適化して測定したところ，少しシグナルがシャープになっただけであった．なお，試料の温度を再度 298 K まで下げて放置したが，元のスペクトルには戻らなかった．これは水と iBE の密度が異なるため放置しておくだけでは容易に混ざらないためである．続いて，同試料に対して相分離温度よりも 1 K 低い 299 K で Rheo-NMR により剪断力をかけた．7, 14, 21, 28, 35 Hz の回転速度で測定を行ったところ，21 Hz までは回転速度に応じてシグナルが全体的に高磁場シフト（右にずれる）のを観測した（図 2C）．水と iBE が相分離し，それぞれの溶媒環境が変わったため，化学シフトが変化したと考えられる．興味深いことに，最後に回転を止めて測定したところ，元の化学シフトに戻った．このことは，剪断力による 95% 水/5% iBE の相分離は局所的なものに留まっており，試料全体に渡るものではないことを示唆する．

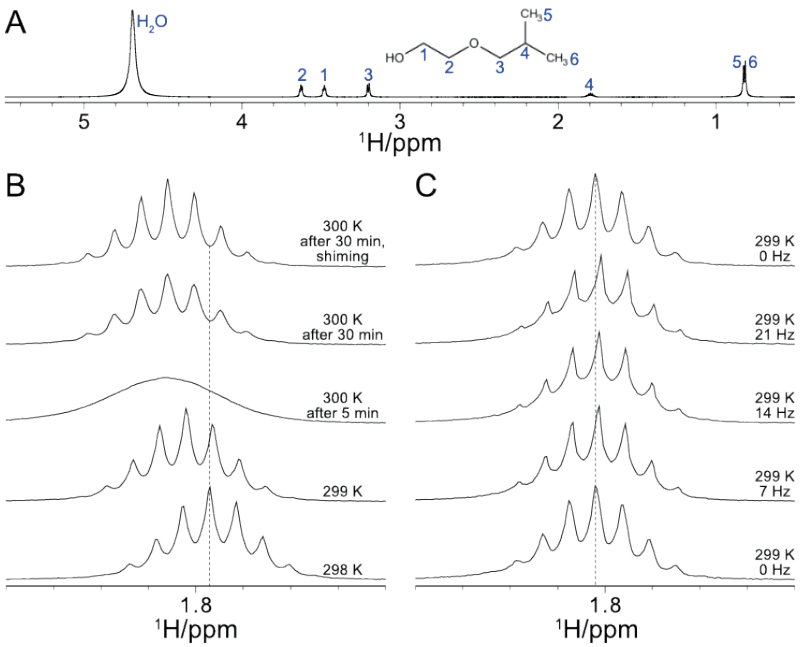


図２　水/iBE の相分離（A）NMR スペクトル全体と iBE の構造．青字は帰属を表す．(B) 温度変化によるシグナル#4 の変化．(C) 剪断力によるシグナル#4 の変化．

３．Rheo-NMR を用いた天然変性領域の液-液相分離メカニズムの解析（関山）

T-cell intracellular antigen 1（TIA-1）は，アミノ末端側に複数の RNA 認識モチーフドメインを持ち，カルボキシ末端側に長い天然変性領域（intrinsic disordered region; IDR）を持つ RNA 結合タンパク質である．最近の研究から，TIA-1 IDR は液-液相分離することが見いだされた．また，家族性の筋萎縮性側索硬化症（amyotrophic lateral sclerosis; ALS）の遺伝子解析から，TIA-1 の IDR に複数のアミノ酸変異が見つかり，これらの変異が ALS 発症に関与していると考えられている．TIA-1 の液-液相分離はアミノ酸変異によって異常凝集体形成することが知られており，この異常凝集体が ALS の原因と考えられている．しかし，そもそも TIA-1 の液-液相分離のメカニズムは良く分かっていない．そこで本研究では，Rheo-NMR を用いて TIA-1 IDR の液-液相分離のメカニズムを原子レベルで解明することを目指した．とくに TIA-1 IDR 野生型と ALS 変異体（P362L TIA-1）を調製し，それぞれの凝集機構について解析を行った．まず TIA-1 IDR 野生型に関して，液-液相分離しない常温常圧条件で Rheo-NMR 測定を行った．ここでは，^{15}N

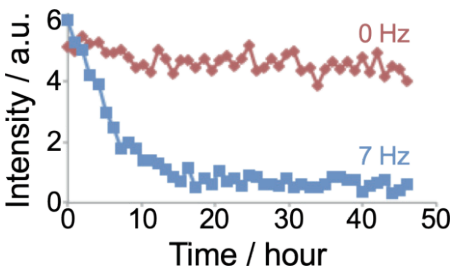


図３　剪断力による TIA-1 野生型の凝集

標識 TIA-1 が入った NMR 管を 7 Hz の速度で回転し，二次元 ^{1}H-^{15}N 相関スペクトルを連続測定することにより TIA-1 の凝集過程を追跡した．二次元 ^{1}H-^{15}N 相関スペクトルでは，アミノ末端とプロリンを除く全てのアミノ酸残基のアミド基シグナルを 1 枚のスペクトルで観測できる．この測定の結果，剪断力を与えたときにのみシグナル強度が著しく減少することが分かった（図 3）．これは，剪断力が TIA-1 の凝集を促進し，モノマーの分子数が減少したためであると考えられる．一般に，タンパク質の凝集体は見かけの分子量が大きすぎるため，凝集体の NMR シグナルを観測することが困難である．各アミノ酸残基の凝集速度を定量的に比較するため，各シグナル強度の変化を指数関数にフィッティングし，凝集速度定数を見積もった．

次に TIA-1 IDR の ALS 変異体を用いて同様な Rheo-NMR 測定を行い，野生型との比較を行った（図 4）．ALS 変異体も野生型と同様に剪断力によるシグナル強度の減少が観測されたが，ALS 変異体の凝集速度はタンパク質全体に渡って野生型よりも速いことが分かった（図 5）．以上の結果から，ALS 変異は IDR の凝集を促進し，神経細胞などでの異常凝集体形成を亢進させていることが示唆された．

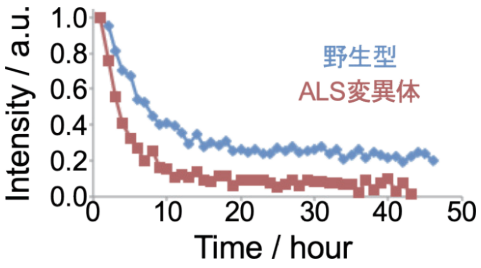


図４　剪断力による TIA-1 野生型と ALS 変異体の凝集速度の解析．Gly382 のプロファイルを示す．

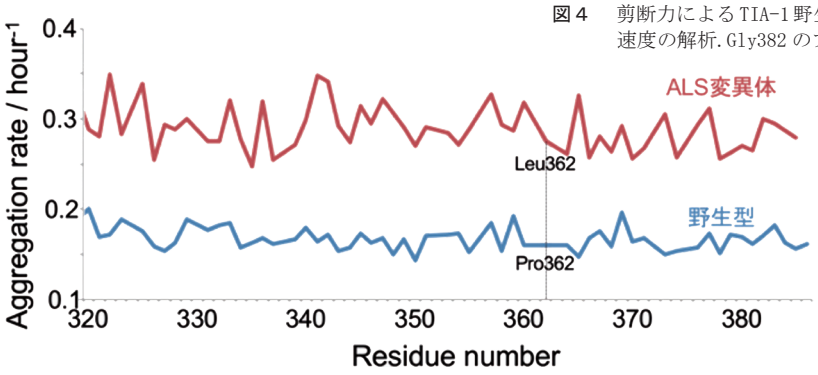


図５　TIA-1 野生型と ALS 変異体の各アミノ酸残基の凝集速度

４．液-液相分離・液-液界面への液体の統計力学の展開（吉田）

ベンゼンやトルエンなどの有機溶媒は水とは混じり合わず二相に分離する．二相の境界である液-液界面では，両親媒性分子の自発的な濃縮が起こることが知られている．他にも，液-液界面では，本来は混ざらない 2 種類の分子が触れ合う場となりえる．このようなことから，液-液界面では均一相とは異なる反応場を提供したり特異な物性を発現したりすることが期待される．例えば，親水性ポリマーと親油性ポリマーは物性が大きく異なるが，この両者を界面で架橋・結合させることによって，均一相では実現できない化学構造や物性を有する高分子の創成が可能となる．界面構造や界面における溶媒和などの分子物性は，基礎と応用の両分野において広く興味が持たれているが，界面の不均一性を正確に取り扱うのが極めて困難である．そのため界面を分子論的に扱える理論手法の開発は進んでいない．

現在，計算化学では分子シミュレーションによる界面の取り扱いが一般的である．しかし，液-液界面と気-液界面は不均一性が極めて強く大きな構造揺らぎを持つ．そのため，界面における溶媒和と化学反応を自由エネルギーレベルで解析するためには，長時間かつ大規模な分子シミュレーションを必要とする．一方，本研究で提案する手法は，不均一系の統計力学理論を用いることにより，少ない計算コストで界面の溶媒和構造を解析可能とする．さらに，開発した理論を量子化学手法や分子シミュレーションと連携させることによって，界面における構造形成･自己組織化･化学反応等への応用も可能となる．

本研究では，液-液界面と気-液界面の溶媒和理論を構築することを目的とし，不均一液体の統計力学理論と複雑分子系の溶媒和理論を組み合わせた基礎理論の構築およびプログラムの作成を行った．以下では，構築した理論を不均一 Ornstein-Zernike 理論(不均一 OZ)と呼ぶ．図 6 に不均一 OZ で求めた単純液体の気液界面における動径分布関数（radial distribution function）を示す．気相（gas）では単純な二体ポテンシャルに基づく分布を示すが，液相（liquid）では多体相互作用による第 2 ピークが見られ，

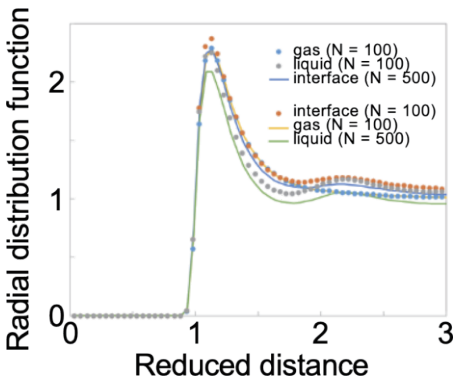


図６　不均一 OZ で求めた単純液体の液相，気相，および気-液界面での分布関数．界面では液相・気相の中間程度の構造を持つ．

その後、振動しながら速やかに 1 に収束する．一方，気–液界面では液相と同様に第 2 ピークを示すが，液相と異なり長距離において緩やかに 1 に収束する．これは界面構造の不均一性を示すものである．

今後は，分子性液体界面の理論である Site-site Lovett-Mou-Buff-Wertheim（SS-LMBW）理論[3]と複雑分子系の溶媒和理論である 3D-reference interaction-site model（3D-RISM）理論[4]を組み合わせることで，液–液界面と気–液界面の溶媒和理論（LMBW/3D-RISM 理論と呼ぶ）の構築へ発展させる．また開発した理論を菅瀬の解析結果と擦り合わせることによって理論の整合性の検証を行う．

一方，バイオロジーの分野では，近年，細胞内でのタンパク質の液–液相分離によるドロップレット形成が注目を浴びている．共同研究者の関山も TIA-1 の液–液相分離に取り組んでいる．タンパク質の液–液相分離は，イオンや ATP との相互作用が駆動力になっていると考えられているが，その立体構造については十分理解されていない．本研究では，将来的に関山が研究している TIA-1 のドロップレット構造を原子レベルで理解することを目指して，3D-RISM 理論と分子動力学シミュレーションによる研究を行った．TIA-1 は比較的に大きいタンパク質であるため，ここでは，まずは分子シミュレーションにより構築されたエラスチン様ペプチド（ELP）のドロップレット構造[5]を用いることとした．ELP は TIA-1 のフラグメントと配列相同性があるため，ここで得られる知見が TIA-1 にも適用できることが期待される．ELP のドロップレット構造をもとに，3D-RISM 理論で水分布を求めた結果（図 7），ドロップレット内にも多くの水分子が存在し，多くの水分子はアミノ酸側鎖と水素結合していることが分かった．今後は，フラグメントベースドラッグデザインの手法[6]を用いて，ELP ドロップレットにおける ATP 分布構造とマグネシウムイオン分布構造の相関について研究を進める予定である．また，関山が NMR や物理化学的手法によって取得する TIA-1 の立体構造情報にもとづいて，TIA-1 のドロップレット構造を構築し，ELP と同様な解析を行う．

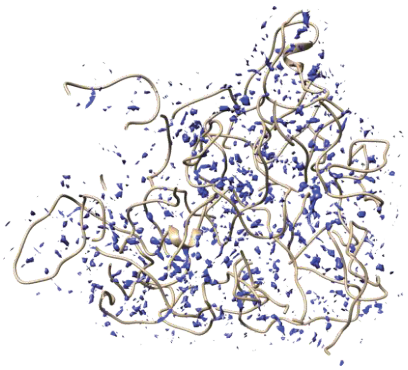


図 7　3D-RISM で得られた ELP ドロップレット中の水分布

5．終わりに

本研究課題では，剪断力による相分離というキーワードのもと，3 人の異分野の研究者が接点を持ちスカラー共同研究を実施するに至った．まずはこのような機会を与えてくれた公益財団法人 豊田理化学研究所に感謝したい．本共同研究の開始当初は，剪断力による相分離についてはよく分かっておらず，それぞれの実験や理論構築の進め方についても手探り状態であった．しかし，この約 1 年間のスカラー共同研究期間にも多くの新しい知見が得られた．例えば，低分子の相分離では化学シフトの変化という形で相分離が観測されたが，タンパク質ではシグナル強度の減少として相分離が観測された．興味深いことに，タンパク質の相分離の場合，シグナル強度が減衰する速度がアミノ酸残基ごとに異なっていた．このような情報は，原子レベルの情報を与えられる Rheo-NMR の特性を活かしたものと言える．また，理論では，液–液界面と気–液界面の溶媒和理論を構築し，さらにタンパク質のドロップレット構造の水和状態を可視化することにも成功した．このように本スカラー共同研究では一定の成果が得られたが，その一方で実験と理論の融合が十分に進まなかった．現状では，各々の研究でようやく結果が出始めたところであるが，実験と理論の融合が必要であることも強く感じている．それぞれの研究が面白くなり始めていることもあるため，今後もこの共同研究を継続していきたい．

REFERENCES

1) D. Morimoto, E. Walinda, N. Iwakawa, M. Nishizawa, Y. Kawata, A. Yamamoto, M. Shirakawa, U. Scheler and K. Sugase, High-sensitivity Rheo-NMR spectroscopy for protein studies, *Anal. Chem.*, **89** (2017) 7286-7290.
2) N. Iwakawa, D. Morimoto, E. Walinda, Y. Kawata, M. Shirakawa and K. Sugase, Real-time observation of the interaction between thioflavin T and an amyloid protein by using high-sensitivity Rheo-NMR, *Int. J. Mol. Sci.*, **18** (2017) 2271.
3) A. Kovalenko and F. Hirata, A molecular theory of liquid interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005) 1785-1793.
4) Kovalenko and F. Hirata, Three-dimensional density profiles of water in contact with a solute of arbitrary shape: a RISM approach, *Chem. Phys. Lett.*, **290** (1998) 237-244.
5) S. Rauscher and R. Pomès, The liquid structure of elastin, *eLife*, **6** (2017) e26526.
6) T. Imai, K. Oda, A. Kovalenko, F. Hirata and A. Kidera, Ligand mapping on protein surfaces by the 3D-RISM theory: toward computational fragment-based drug design, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 12430-12440.

同一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

出　浦　桃　子[*1]　　山　田　晋　也[*2]

Development of Integration Technology of Nitride Semiconductor Film and Thermoelectric Material Film on a Same Platform

Momoko DEURA[*1] and Shinya YAMADA[*2]

We have aimed the integration of nitride semiconductor devices and thermoelectric devices on the same semiconductor platform such as Si substrates for recycling of exhaust heat from semiconductor devices. For the epitaxial growth of high-quality nitrides on Si substrates with a simple buffer layer, SiC thin film formed using Si surface carbonization is useful. In this study, we investigated the GaN growth on SiC/Si substrates with rough surface using Al source preflow technique. With low temperature preflow condition, we succeeded to grow a flat and continuous GaN layer on the rough SiC/Si substrate. As for thermoelectric materials, Fe_2TiSi has been expected to be one of the high-performance thermoelectric full-Heusler alloys. We explored the growth of Fe_2TiSi on a GaN/sapphire template. Using a molecular beam epitaxy technique with nonstoichiometric deposition, a homogeneous Fe_2TiSi epilayer was obtained on GaN without interdiffusion.

1. 背景・目的

半導体デバイスは生活のあらゆる場面で利用されているが，小型化・高性能化・高機能化にともない，動作時に発生する熱が深刻な課題となっている．白色 LED 照明などに実用化されている窒化物半導体は，紫外 LED や小型 AC アダプタなど，種々の光電子デバイスへの応用も期待されているが，いずれも自己発熱による性能低下や周辺回路等への影響が課題である．現在はデバイス自体の高効率化や，効率的な放熱に関して研究開発が行われているが，熱の発生は不可避であり，放熱は地球温暖化にもつながる．そこで，単に放熱するのではなく排熱を有効利用できれば省エネにもつながる．さらに電気に変換し蓄電できれば，停電等の非常時にも半導体デバイスに電力供給を行える他，Internet of Things（IoT）用の自立型センサ等への応用も期待できる．

ここで，低環境負荷の新しい熱電変換材料として，Fe 系ホイスラー合金（Fe_2VAl, Fe_2TiSi, Fe_2TiSn 等）が注目され始めている[1,2]．これらの材料はこれまで，バルク多結晶を中心に材料研究が行われており，Fe_2VAl 系合金では発電モジュールを用いた排熱の回収利用がすでに実証されている．しかし，そのサイズは数十 cm 程度であり，小型で空間的制約の大きい半導体デバイスにはなじまない．これらの材料を半導体基板上に薄膜成長できれば，半導体デバイスと熱電デバイスを Si 基板のような同一プラットフォーム上に一体集積し，小型排熱有効利用システムを実現できる可能性がある．

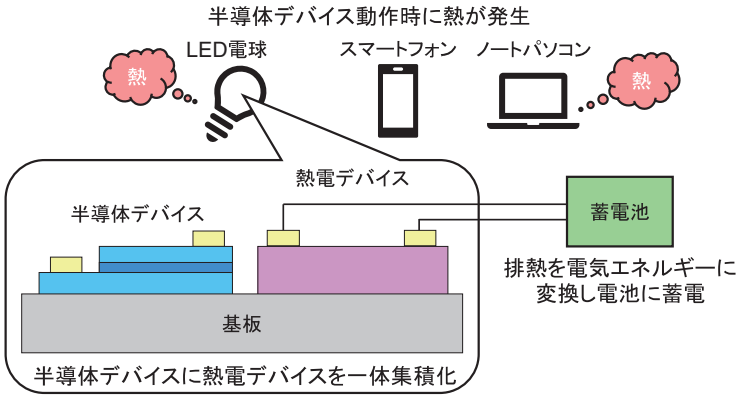


図 1　本研究の実現により期待される，半導体デバイスからの排熱を有効利用するシステムの概念図．

そこで本研究では，図 1 に示すような半導体デバイスから発生する排熱を有効利用するシステムの実現に向けて，窒化物半導体の中で基幹材料である GaN を取り扱い，Si 基板上への高品質 GaN 結晶の新規成長技術の検討と，GaN 上への Fe 系ホイスラー型熱電変換材料 Fe_2TiSi の薄膜成長の検討を行った．

2020 年 3 月 5 日 受理
[*1] 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻
[*2] 大阪大学大学院基礎工学研究科附属スピントロニクス学術連携教育センター

2. Si 基板上への GaN 成長の新規手法

Si 基板上への窒化物半導体成長はヘテロエピタキシャル成長となるため，格子定数差や熱膨張係数差に起因する内部応力による転位発生や基板反りが課題である．これらを解決するためにはバッファ層の挿入が不可欠であり，我々は簡便なバッファ層形成手法として，Si 基板を加熱しながら C 原料を供給するのみである手法の Si 表面炭化を用いることとし，熱力学的アプローチにもとづく新規 Si 表面炭化を用いた SiC 薄膜形成手法を開発している[3]．また，SiC 表面上の GaN 成長において濡れ性・付着確率を改善させる手法として Al 原料先行供給が有効であり[4]，本研究でも採用した．これまでに，市販 SiC 基板や，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)基板に対して，Al 原料先行供給条件と GaN 成長の関係を調べており，表面平坦な SiC/Si 基板上に表面平坦かつ単一配向の GaN 連続層が得られている[5,6].

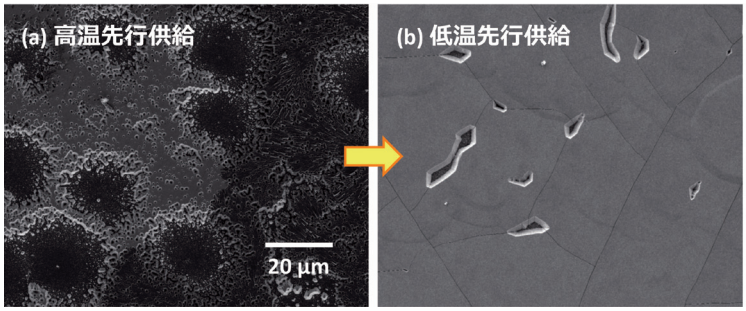


図 2　Al 原料先行供給を（a）高温（GaN 成長と同じ温度）および（b）低温で行った後に成長した GaN 層の表面走査型電子顕微鏡（SEM）像．

本研究では，表面凹凸 SiC(111)/Si(111)基板上への GaN 成長を検討した．この基板には SiC/Si 界面の Si 側にボイド（空隙）が形成されており，GaN 成長における内部応力を緩和できる可能性がある．表面平坦 SiC/Si 基板上の場合には，GaN 成長と同じ温度での Al 原料先行供給が有効であったが，表面凹凸 SiC/Si 基板上では同条件で Al 原料先行供給しても図 2(a)のように GaN が不連続に成長される．これは両者の基板で SiC 薄膜の品質が異なり Al 原料の付着確率や吸着・脱離速度が異なった，あるいは Al 原料が SiC の段差部分を十分に被覆できなかった，などが原因と考えられる．そこで，Al 原料の脱離を抑制するために先行供給温度を下げたところ（GaN 成長条件は従来と同じ），図 2(b)のように表面平坦かつほぼ連続な GaN 層を得ることに成功した．Al 原料先行供給条件を最適化することで，さらなる高品質化が期待される．また GaN 成長条件も，特に成長初期において横方向成長を促進する条件に変更することで，連続層化が期待できる．

3. GaN 上への Fe 系ホイスラー合金の成長

これまでに Fe_2VAl ホイスラー合金で培った結晶成長技術[7-9]をもとに，$MgAl_2O_4$(001)基板上に化学量論組成比で単結晶の Fe_2TiSi 薄膜を作製することに初めて成功した[10]. Fe_2TiSi 薄膜は Fe_2VAl 薄膜[7]よりも高いゼーベック係数を示し，熱電材料としての可能性が示された．そこで本研究では，GaN 上への Fe_2TiSi 薄膜の成長を検討することにした．超高真空中（10^{-7} Pa）で清浄化した GaN/Al_2O_3(0001)テンプレート上に，Fe，Ti，Si をクヌーセンセルを用いて同時蒸着し，Fe_2TiSi 薄膜を成長温度 350 ℃ で形成した[10,11]．この際，薄膜形成後の組成比が Fe:Ti:Si=2:1:1 となるよう，薄膜形成時の元素の供給比を Fe:V:Al=1.7:1.3:1 という非化学量論組成比での蒸着による薄膜形成を行った[10,11]．Fe_2TiSi 薄膜形成後の反射高速電子線回折（RHEED）像から，両者は結晶構造が異なるにもかかわらず良好にエピタキシャル成長していることが確認された．X 線回折（XRD）による構造評価から，作製した Fe_2TiSi 薄膜は<110>配向であることが明らかとなった．作製した試料断面の高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡（HAADF-STEM）像とエネルギー分散型 X 線（EDX）分析結果を図 3 に示す．界面付近に結晶性が乏しい領域がわずかに見られるが，GaN テンプレートと相互拡散することなく均一組成の Fe_2TiSi 薄膜が形成されていることが分かる．半導体基板上への Fe_2TiSi 薄膜のエピタキシャル成長に成功した初めての結果である．

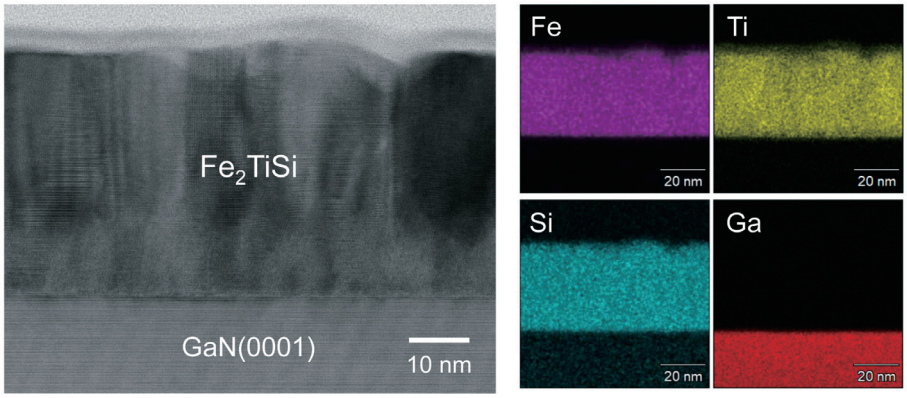


図 3　GaN/Al_2O_3(0001) 層上に形成した，Fe_2TiSi 薄膜断面の HAADF-STEM 像と EDX 面分析結果．

4. まとめと今後の展望

表面凹凸 SiC/Si 基板上に表面平坦かつほぼ連続な GaN 層を成長することに成功した．また，GaN/Al_2O_3 基板上に結晶構造の異なる Fe_2TiSi 薄膜をエピタキシャル成長することに成功した．

今後は，SiC/Si 基板上への窒化物半導体成長を進め，内部応力に対するボイドの効果を検討する．成長層の高品質化およびデバイス構造の積層も検討する．一方，熱電材料については，Si 基板や SiC/Si 基板上への Fe 系ホイスラー合金の成長も検討する．結晶品質改善とその熱電物性の解明にも取り組む．さらに，排熱有効利用システムの具体的なデバイス構造についても議論し，一体集積デバイスの試作により半導体デバイスからの熱電変換の実証を目指す．

謝辞

本研究を遂行するにあたり，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．

REFERENCES

[1] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani, *Phys. Rev. Lett.,* **79** (1997) 1909.
[2] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki and J. Hayakawa, *et al., App. Phys. Express,* **6** (2013) 025504.
[3] M. Deura and H. Fukuyama, *J. Cryst. Growth*, **434** (2016) 77.
[4] Z. Sun, K. Nagamatsu, M. Olsson, P. Song, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano*, Jpn. J. Appl. Phys*., **55** (2016) 05FB06.
[5] 出浦，朱，百瀬，霜垣，第66回応用物理学会春季学術講演会，10a-W541-5・6 (2019).
[6] 出浦，*豊田研究報告*，**72** (2019) 176-177.
[7] S. Yamada, K. Kudo, R. Okuhata, J. Chikada, Y. Nakamura and K. Hamaya*, Appl. Phys. Express,* **10** (2017) 115802.
[8] K. Kudo, S. Yamada, J. Chikada, Y. Shimanuki, T. Ishibe, S. Abo, H. Miyazaki, Y. Nishino, Y. Nakamura and K. Hamaya, *Phys. Rev. B,* **99** (2019) 054201.
[9] 山田，*豊田研究報告*，**72** (2019) 216-217.
[10] Y. Shimanuki, K. Kudo, T. Ishibe, A. Masago, S. Yamada, Y. Nakamura and K. Hamaya, *J. Appl. Phys.,* **127** (2020) 055106.
[11] Y. Shimanuki, S. Yamada, A. Masago, K. Kudo, T. Ishibe, Y. Nakamura and K. Hamaya, *in preparation.*

特定課題研究１
システム疾患学

岩　見　真　吾

Systems Diseases

Shingo IWAMI

研究代表者：岩見　真吾（九州大学大学院・理学研究院生物科学部門）
コアメンバー：佐藤　賢文（熊本大学・エイズ学研究センター）
福原　崇介（大阪大学・微生物病研究所）
安永純一朗（京都大学・ウイルス・再生医科学研究所）
中岡　慎治（北海道大学・先端生命科学研究院）
渡士　幸一（国立感染症研究所・ウイルス第二部）
久保　裕貴（NTTデータ数理システム）

重篤な感染症の死亡率は最先端の治療により大きく改善された一方で，HIVやHTLV-1，HCVをはじめとした慢性ウイルス性感染症では根本的な治癒には至らない，あるいは，解決すべき課題が残されている場合が散見される．従来の医学的あるいは分子生物学的な研究にブレイクスルーを起こすためには，システム工学を中心とした数理科学が主導となり様々な異分野を発展的に統合させた新しい研究領域を開拓する必要がある．

【活動内容】

第１回目コアメンバー全体情報交換会

2019年7月7日～9日まで，岐阜県高山市民文化会館3F学習室3–4にて豊田理化学研究所特定課題研究「システム疾患学」についての情報交換会を開催した．コアメンバーを含めた合計21名が参加し，合計14演題の研究発表が行われ，また，研究代表者のファシリテートによる意見交換会が2回開催された．21名の参加者のうち6名はM.D.であり，臨床医学現場における様々な問題を数理科学アプローチによりどのように解決できるかについて特に議論した．『システム疾患学』という新しい研究領域を展開するためには，数理科学と臨床医学が真に融合する必要がある．第1回目のコアメンバー全体情報交換会は，本特定課題研究の特徴である“融合研究”を実施するための良いネットワーキングの機会を与えることになった．

第１回目公開シンポジウム「システム疾患学の展開」

2019年12月22日に，兵庫県豊岡市出石町永楽館にて第1回目公開シンポジウム「システム疾患学の展開」を実施した．様々な疾患を対象に“システム”として理解するシステム疾患学の創成を目指した研究を

2020年3月3日 受理

多角的に展開し，その研究成果の一部を社会に発信した．コアメンバーを含めた合計27名が参加し，臨床および基礎研究で世界最先端の研究されている東京大学大学院医学系研究科・藤生克仁准教授の招待講演「細胞系譜バーコーディングによる臓器間連携システムの解析」を含む合計10演題の研究発表が行われ，また，研究代表者のファシリテートによる意見交換会も開催された．27名の参加者のうち6名はM.D.であり，臨床医学現場で今後解決していくべき問題について議論した．最先端計測技術と数理科学の融合的アプローチが今後，臨床医学の現場を含む様々な局面で重要になると考えられていることより，本特定課題研究においても注力して実施する必要性を強く感じた．本公開シンポジウムに関する情報はhttps://2019symposium-toyooka.weebly.com/より閲覧可能である．

【成　　果】

様々な疾患を対象に“システム”として理解する『システム疾患学』の創成を目指した研究を多角的に展開してきた．特に，C型肝炎ウイルス（HCV）に由来する肝移植症例に関連する臨床医科学と数理科学の融合研究について実施した．HCV感染患者の末期C型肝硬変に対する治癒的治療法は肝臓移植であり，良好な成績を収めているものの，肝移植後早期のHCVの再感染がグラフト予後に負に影響することが知られている．新たな肝臓にHCVが感染する際にはHCVゲノムの増殖性や遺伝子多型が大きく変化すると考えられており，このHCV準種（多様性）構成が薬剤治療の著効率に大きな影響を及ぼす．つまり，HCV再感染の制御法・予後予測を開発する上では，HCV再感染のダイナミクスを解明する必要がある．本特定課題研究開始後，世界初となるウイルス準種の詳細な時系列データの収集をプロスペクティブに開始し，4月から合計5症例のデータを得ることができた（図1参照）．具体的には，C型肝硬変に対する肝臓移植症例の術前，無肝期，再灌流時，再灌流後1時間，2時間，4時間，6時間，9時間，12時間，15時間，18時間，24時間，48時間，72時間，96時間，120時間，144時間に高頻度で血清を採取して，HCV-RNA量および遺伝子多型をそれぞれ定量PCR解析および次世代配列解析を行った．

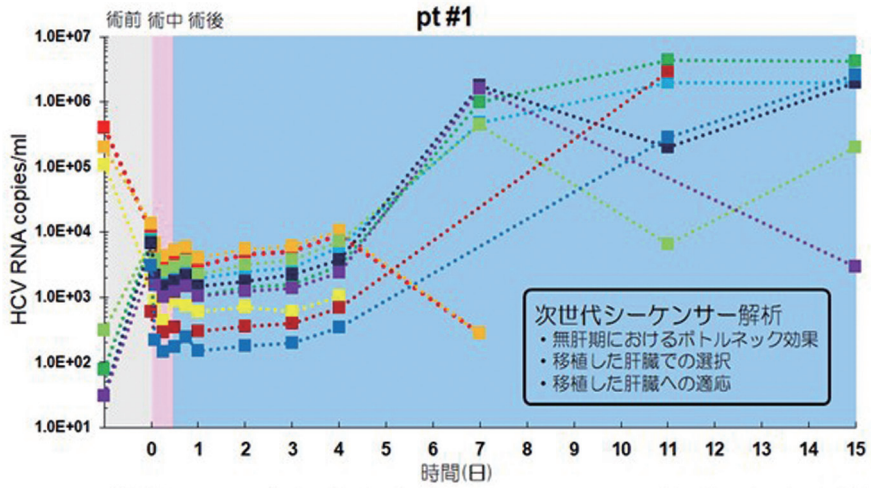


図1　肝移植における術前・術中・術後のC型肝炎ウイルス準種の時系列動態

ウイルス準種の時系列データを含む次世代シーケンサー解析から得られるビックデータは詳細な多型進化動態を追跡することを可能にする．今後，1940年代のKendall modelや1990年代のHubbel modelおよびその派生の群衆生態学モデルと古典理論を拡張することで，ビックデータ時代の中立多型モデルと中立性検定法を開発する．

特定課題研究２
先端磁気分光と理論計算の融合研究：「界面多極子相互作用」が拓く新しい学理

岡　林　　潤

Formulation of Novel “Interfacial Multipole Interaction” by Advanced Magnetic Spectroscopies and Theoretical Calculations

Jun OKABAYASHI

研究代表者：岡林　　潤（東京大学・大学院理学系研究科）
コアメンバー：三浦　良雄（物質・材料研究機構）
増田　啓介（物質・材料研究機構）
辻川　雅人（東北大学・電気通信研究所）
小田　洋平（福島工業高等専門学校）
芝田　悟朗（東京理科大学）
田中　清尚（分子科学研究所）

低消費電力にて動作する磁気デバイスの創出を目指したスピントロニクス研究が進展している中，近年では，スピン軌道相互作用を用いたトポロジカル現象の探索やデバイス開発が進んでいる．特に，超薄膜の界面での空間対称性の破れによって軌道角運動量（磁気モーメント）が増大し，これを用いることが注目されている．スピン軌道相互作用を活用したスピン軌道トルク，垂直磁気異方性などの研究が進展している．スピン軌道相互作用ハミルトニアンは$H=\xi LS$にて記述され，定数ξは元素固有であり，スピン磁気モーメントSは磁気伝導測定において外場による操作性が良いが，軌道成分Lの精密測定と外的な操作は未開拓である．一方，わずかな軌道磁気モーメントLの変化が磁気異方性などを支配する．本研究では，Lが創る物性とその高次の効果に相当する四極子・八極子などの多極子モーメントQがつくる物性の基礎を先端分光実験と理論計算の双方から議論し，磁性薄膜ヘテロ界面の特異な場において創出できる「界面スピン多極子」という全く新しい概念の創出に繋げることを目指す．

この目的達成に向けてコアメンバー間での議論を進め，「界面多極子」の概念を形成しつつある．本プロジェクトでは，時間無制限での徹底議論を行ってきた．全体での「研究会」と少人数からなる「研究打ち合わせ」の2種類の会合を設定し，2019年度は4回の研究会と10回の研究打ち合わせを行うことで，界面多極子の定式化について議論した．そのうち1回は招聘研究会として英語で行った．議論を通して，3d遷移金属化合物の界面における磁気異方性において，空間対称性の破れによる軌道角運動量Lの増大のみならず，四極子$Q=3L_z^2-L^2$を形成しうることを基礎的な代数学から導けることを定式化できた．主に四極子の形（葉巻型か饅頭型か）と符号について検討し，X線磁気分光のスペクトルと第一原理計算によるバンド構

2020年3月18日 受理

造との対応を明確にできた．また，界面の格子ひずみと多極子の共役性を創出しつつある．電気系では，電場と電気分極が共役な関係になる．磁気系では，磁場と磁化の関係となる．これに対して，軌道系では，ひずみと多極子の相関が共役な関係となることを示した．界面多極子を議論する系の一例として，Fe/MgOの界面での垂直磁気異方性が生じる起源について，四極子も含めた異方性の式を導出し，論文を出版した（J. Okabayashi, *et al., Appl. Phys. Lett.,* 2019）．

本プロジェクトにて，X線磁気分光による多極子計測とその理論の分野における世界的第一人者であるGerrit van der Laan博士，Didier Sebilleau博士を2019年10月に約2週間招聘した．滞在中に数回の研究会を主催・共催して，議論を重ねた（共催：高エネ研Photon Factory研究会「X線分光理論の新展開：構造・電子状態解析から磁性研究まで」76名参加）．博士らが導出した四極子を含めた磁気異方性の式について議論し，新しい展開が拓けてきた．界面四極子の重要性を紐解き，新しい研究分野の開拓に展開できる可能性があるため，今後も議論を続けていくこととなった．博士らとの議論により得られたこと，我々による定式化も含めてレビュー冊子（総説）の形で出版していくことを検討している．

このように，当プロジェクトによって界面多極子の学理構築を展開できた．スピントロニクス研究にて未開拓な軌道計測，多極子相互作用について議論を徹底的に行える機会が得られ，テンソル代数などの基礎の理解から全く新しい知見を多く得られ，内殻磁気分光の新分野の創成に繋げられる道筋が得られたことを強調したい．以下に，4回の全体研究会の開催報告と今後の計画について述べる．

【第１回研究会】　2019年6月1日（土）（東京大学）

キックオフ研究会を行った．研究代表者の岡林から当プロジェクトの開始に当たり，趣旨，今後の進め方，事務手続き等の説明を行い，3*d*電子系界面での多極子と磁気異方性の関係を数学的に議論した．招待者の三谷誠司氏（NIMS）から，本プロジェクトに期待することについて講演いただいた．表面Rashba効果の積極的な利用により，スピントロニクス，オービトロニクスを超えた新たな物性展開の可能性について指摘いただいた．コアメンバーの三浦良雄氏が，第一原理計算による磁気異方性の摂動解析について説明した．電子のスピン反転遷移による四極子形成と磁気異方性の関係について議論し，今後定式化していくことを説明された．芝田悟朗氏が，磁場角度依存磁気円二色性装置を用いたMn酸化物のスペクトル解析について説明した．

【第２回研究会】　2019年8月1日（木）–8月2日（金）（分子科学研究所）

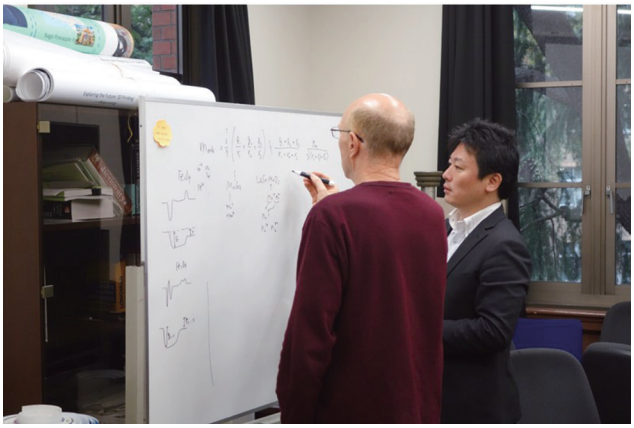
第1回研究会での界面多極子物性の議論の続きから行なった．まず，岡林から10月の招聘準備状況の報告と，X線磁気線二色性（XMLD）から判る四極子の大きさと符号について最新データを提示し，議論を深めた．三浦良雄氏が，四重極子と結晶磁気異方性に関する第一原理計算について報告した．電子系での四極子の形状と符号の関係を説明され，四極子異方性の導出について議論した．招待者の畑田圭介氏（富山大）により，「Scissors modes and spin-orbit locking in rare earths crystals with uniaxial」の題目にて異方的結晶における四極子ダイナミクスの概念について説明された．磁場や光による四極子の集団振動モードを議論できることを理論的に解説された．田中清尚氏が，Fe系超伝導体$BaFe_2As_2$のARPESに基づいた電子状態の議論をした．3*d*軌道分解されたバンド分散の計測による超伝導機構について解説した．増田啓介氏が，「スピン反転項と界面電子状態の相関探索」の題目にてFe/MgO，Fe/MgAlOの界面電子状態とスピン反転過程の必要性について報告した．Fe/MgO界面ではFe $3dz^2$状態がフェルミ準位近傍に現れ，スピン

反転項が効くことを説明された．そして，Fe/$CuInSe_2$などの界面では，スピン反転項を新しく定義できる可能性があることを議論された．辻川雅人氏により，「磁気異方性とその電界制御に関する第一原理的研究」の題目にて，Fe/Pt/MgO界面での電圧によるPtのスピン反転項の変化について第一原理計算に基づいた説明がなされた．また，NiPt多層膜では，Niの格子ひずみにより垂直磁気異方性が生じることを説明され，大きな磁気ペルチェ効果が現れることを検討された．8月2日午後には，招聘するGerrit van der Laan氏の磁気異方性に関する理論論文を読み解き，式変形について徹底的に議論を行った．

【第３回研究会】　2019年10月17日（木）−10月18日（金）（東京大学）

岡林から，界面多極子プロジェクトの概要を説明した．Gerrit van der Laan氏，Didier Sebilleau氏を招聘した経緯，目的等を説明し，我々の目指すところを説明した．三浦良雄氏から，本プロジェクトにて理論計算が目指すところについて，詳細に説明された．芝田悟朗氏が，X線磁気分光についてオリジナルな研究内容について説明し，皆で議論した．昼食の後，Gerrit van der Laan氏によるチュートリアルセミナーを開催し（東京大学理学部化学教室雑誌会共催），2.5時間におよぶセミナーをしていただいた．参加者との熱心な議論により，充実したセミナーとなった．その後，小田洋平氏が，Fe_2O_3ヘマタイトの理論計算と磁気異方性に関する問題点を提起し，議論した．増田啓介氏から，異常ネルンスト効果の最新の研究報告が行われ，議論を深めた．参加者によるfree discussionとして最も充実する議論を展開できた．スライド，ホワイトボードを活用して，界面多極子研究の今後について議論を重ねた（図１）．





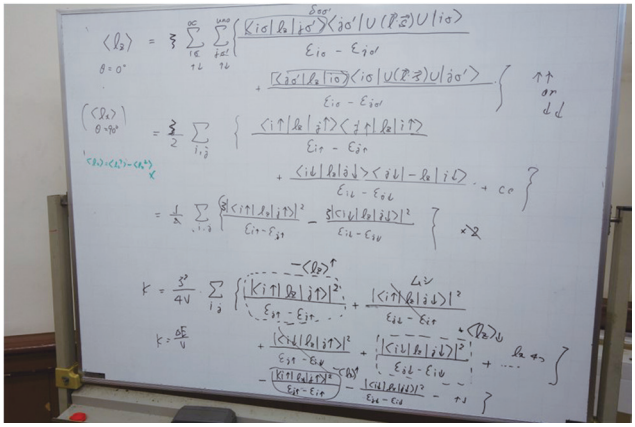


図１（上）研究会での写真．Gerrit van der Laan氏を囲んで．（下）free discussionの様子とホワイトボードを使った議論風景．

【第４回研究会】 2019年12月14日（土）（東京大学）

科研費基盤（S）研究会との共同開催として行った．科研費代表の三谷誠司氏が，Rashba型スピン軌道相互作用が誘起するスピン軌道トルク効果の現状の理解について解説され，非対称な界面に誘起される磁気異方性について説明された．招待者の家田淳一氏（原研）から「反強磁性体でのRashba型垂直磁気異方性」の題目にて講演された．Rashba型スピン軌道相互作用が誘起する垂直磁気異方性がありうること，非対称構造にて増大されることについてモデルを用いて説明された．また，反強磁性体でも効果が増大することを議論された．名和憲嗣氏（NIMS）から「トポロジカル絶縁体のヘテロ構造の第一原理計算」について，トポロジカル絶縁体Bi_2Te_3とGe(111)の界面にTe層を挿入することで界面接合を強固なものにできることを電子状態に基づいて議論された．招待講演者の千葉貴裕氏（福島高専）から「トポロジカル絶縁体表面の輸送特性：磁性・電荷不純物の影響」について講演いただいた．電流–スピン流変換効率について解説され，界面の近接効果が誘発する新しい磁気抵抗効果がありうることを理論的に提唱された．

いずれの研究会も時間が足りずに，予定していた講演の全てが行えない程の熱い議論が交わされた．また，日程の都合がつく人のみで少人数にて集まって議論を行う研究打ち合わせを設定し，2019年度に10回開催した．これらにより，界面多極子の新学理の構築に向けた深い議論を行うことができた．これらの結果をレビュー解説の形でまとめていくことを検討していき，2020年度に完成させたく準備を進めている．2020年度はさらに仲間を増やして，この分野の形成を加速させていきたい．

特定課題研究３
キラルスピン物質科学の探索

戸　川　欣　彦

Exploring Chiral Spin Material Science

Yoshihiko TOGAWA

研 究 代 表 者：戸川　欣彦（大阪府立大学・工学研究科）
コアメンバー：岸根順一郎（放送大学・教養学部）
加藤　雄介（東京大学・総合文化研究科）
大江純一郎（東邦大学・理学部）
山本　浩史（分子科学研究所）
佐藤　琢哉（東京工業大学理学院・物理学系）
高阪　勇輔（大阪府立大学・工学研究科）
橋谷田　俊（理化学研究所）

初年度の研究活動では，次にあげる二つの研究対象を設定して，物理／化学／物性理論の専門家が協力しながら，研究を推進した．一つは，研究代表者らがこれまで先導してきたキラル磁性研究における研究ターゲットであり，キラルな結晶構造を持つ磁性体に現れるキラルスピンソリトン格子（CSL）が示す非線形ダイナミクスである．その学理を構築し，超高速スイッチなどのデバイス機能を検証し，従来型電荷・磁気デバイスと異なる原理で動作する超高速・超低消費電力スピンデバイスへの道筋を描くことを目指している．いま一つは，キラル有機分子からキラル無機結晶までの広範なキラル物質が普遍的に誘導すると期待される量子スピン偏極現象である．従来の磁性の枠を越えて，キラル物質において磁性体や磁場を不要とするスピン偏極技術を確立することを目指している．これらの活動を通して「キラルスピン物質科学」と呼ぶべき研究領域を創出する．

研究代表者は，研究構想の中核として，物質合成（高阪，山本）・物性計測（戸川，山本）・光計測（佐藤，橋谷田）・理論（岸根，加藤，大江）の研究連動のイニシアティブをとった．次の研究会・研究打合せを企画し，互いの研究進捗を確認すると共に，活発に議論する機会を定期的に設けて，参画メンバー間，また，国際的な共同研究を促進した．研究会を開催するにあたり，特に留意したのは，自由な雰囲気において自然体で討論が進むことである．そのため，プログラムの時間を明確に区切らずに，質疑・議論を重要視した．これにより柔軟な視点でアイディアを練る機会を得ることができ，新たな共同研究が産まれている．これらの研究活動を基に，大型予算（科研費）の申請を行い，ロードマップを作成した．

2020年3月24日 受理

【活動内容】

・**第 1 回研究会**（5/8(水)–11(金)，5/8 放送大学東京文京学習センター／茗荷谷，5/9–5/11 放送大学本部／海浜幕張）

参加コアメンバー：山本，大江，岸根，戸川

テーマ：キラル結晶におけるスピン応答（理論，物性計測）

討論内容：最新の実験データ，数値計算データ，理論モデル構築

・**第 2 回研究会**（5/18(土)，分子科学研究所／岡崎）

参加コアメンバー：山本，橋谷田，岸根，戸川

テーマ：キラル物質におけるスピン応答（理論，物性計測）

討論内容：第80回岡崎コンファレンスで入手した最新情報を踏まえた今後の研究展開について．なお，第80回岡崎コンファレンス（5/15–18），第80回分子科学フォーラム（5/17），トヨタ産業技術記念館へのエクスカージョン（5/18）に合わせて開催した．

・**第 3 回研究会**（6/12(水)，大阪府立大学／堺）

参加コアメンバー：山本，高阪，戸川

参加スタッフ：廣部（分子研）

学生参加者：乾，大江，尾藤，平尾，保坂（大阪府大）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答（物性計測）

討論内容：電気的検出に関する実験データ

・**キックオフ会議**（6/19(水)–20(金)，ホテルおかだ／箱根湯本）

参加コアメンバー：橋谷田，佐藤，大江，加藤，岸根，高阪，戸川

参加スタッフ：宍戸（大阪府大）

学生参加者：乾（大阪府大）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答（物質合成，理論，光計測，物性計測）

討論内容：趣旨説明と運営方針，初年度計画，物質合成戦略，理論体系（結合振動子系），光計測（超高速応答），光計測（プラズモン），物性計測（スピン応答）

・**第 4 回研究会**（6/20(木)–21(金)，箱根静雲荘／箱根強羅）

参加コアメンバー：大江，加藤，岸根，戸川

参加スタッフ：宍戸（大阪府大）

学生参加者：乾（大阪府大）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答（理論，物性計測）

討論内容：話題提供（80^{th} Okazaki Conf.／結晶学スクール），理論体系（磁気相図／キラル反強磁性体），物性計測（低次元磁性／Kosterlitz-Thouless（KT）転移の直接観察）

・**第 5 回研究会**（7/12(木)，Hotel Karelia／ロシア・ペトロザボーツク（RUSSIA Petrozavodsk））
参加コアメンバー：岸根，高阪，戸川
国際共同研究者：Alexander Ovchinnikov（ロシア・ウラル連邦大学）
Javier Campo（スペイン・ザラゴザ大学）
テーマ：キラル物質におけるスピン応答（物質合成，理論，物性計測）
討論内容：理論体系（キラルソリトン系集団ダイナミクスのモード解析，磁気相図／低温での磁気渦相安定性），物性合成戦略，物性計測（非相反伝導）．なお，国際ワークショップ DMI 2019（2019/7/8–7/12）に併せて開催した．

・**第 6 回研究会**（7/18(木)–9(金)，分子科学研究所／岡崎）
参加コアメンバー：山本，岸根，戸川
参加スタッフ：廣部（分子研），須田（分子研）
学生参加者：乾（大阪府大），鍋井（総研大）
テーマ：キラル物質におけるスピン応答（物性計測）
討論内容：物性計測（電気的検出），研究会計画（12 月分）

・**第 7 回研究会**（8/1(木)–2(金)，理化学研究所／和光）
参加コアメンバー：橋谷田，佐藤，戸川
テーマ：キラル物質におけるスピン応答（光計測）
討論内容：キラル結合系における電磁キラリティ転送，キラル磁性–キラルプラズモン結合系の光磁気応答

・**第 8 回研究会**（10/5(土)–7(月)，国民宿舎箱根太陽山荘／箱根）
招待講演者：張紀久夫 先生，石橋善弘 先生
参加コアメンバー：岸根，山本，橋谷田，佐藤，大江，加藤，高阪，戸川
参加スタッフ：宍戸（大阪府大）
学生参加者：松本慧大（東工大博士課程），島本雄介（府大博士課程），乾　皓人（府大修士課程），鈴木裕太（東大修士課程）
テーマ：キラル物質におけるスピン応答（物質合成，理論，光計測，物性計測）
討論内容：研究進捗と議論※
◎物性計測（スピン応答の概論と検出，集団ダイナミクス／共鳴・伝搬・非相反）
◎物質戦略（キラル磁性系候補物質，膜合成，ナノ粒子，吸着・共鳴現象）
◎招待講演 1（強誘電体のドメインウオールの活性化エネルギー）
◎招待講演 2（非局所応答理論 ― 一般的背景，微視的＋巨視的応答の形 ―）
◎キラル光学応答（超高速分光によるスピンダイナミクス，キラルプラズモン場）
◎理論体系（キラル磁性系の磁気相図，相安定性，表面バリア，キラル反強系，キラル磁性系集団運動モード）
◎戦略会議（予算申請計画，国際共同研究など）

・**第 9 回研究会**（11/7(木)–8(金)，ダイワロイネットホテル姫路／姫路）

招待講演者：Malcolm Kadodwala 教授（英国・グラスゴー大学）

参加コアメンバー：橋谷田，戸川

学生参加者：吉武侑弥（府大修士課程）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答（光計測）

討論内容：研究進捗と議論

◎キラル光学応答（キラル磁気プラズモン，電磁キラリティ転送，増強場変調）

◎物性計測（吸着・共鳴現象）

◎招待講演（プラズモン増強キラル分光とバイオセンシングとその応用）

・**第10回研究会**（11/14(木)–15(金)，11/14 御影公会堂／東灘区，11/15 ホテルプラザ神戸／六甲アイランド）

招待講演者：張紀久夫 先生，石橋善弘 先生

参加コアメンバー：岸根，山本，佐藤，橋谷田，高阪，戸川

学生参加者：島本雄介（大阪府大博士課程）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答（理論，光計測，物性計測）

討論内容：◎招待講演（非局所応答理論 ―マクロな電磁応答，キラル応答の諸様相―）

◎理論（物質中の Optical Chirality／Zilch，キラル物質系への非局所応答理論の展開）

◎キラル光学応答（超高速分光を用いたスピン波イメージング，プラズモン応答）

◎物性計測（研究進展とイスラエル訪問記）

◎戦略会議（予算申請計画，国際共同研究など）

・**第11回研究会**（11/24(日)–27(水)，11/24–26 別所温泉中松屋，11/26–27 ホテルルートイン Grand 上田駅前／信州上田）

参加コアメンバー：岸根，加藤，大江，橋谷田，高阪，戸川

コア外メンバー：宍戸（大阪府大スタッフ）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答

討論内容：◎Qua Vadis（ロードマップ）の作成／現状の課題及び今後の研究方向性

◎Qua Vadis／キラル物質　キラル無機結晶のキラリティ制御，無機系不斉合成の意義

◎Qua Vadis／キラル物性　キラル磁性系の熱力学／ダイナミクス，キラル結合系における電磁キラリティ転送，応用展開

◎Qua Vadis／理論　キラル磁性系の熱力学／ダイナミクス，結合振動子系のダイナミクス，孤立ソリトン滑走，量子キラル磁性系，物質中の電磁キラリティ，非局所電磁応答

・**第12回研究会**（12/10(火)–16(月)，12/10–11 大阪セッション 大阪府立大／堺，12/12–13 横浜セッション ホテルエディット横濱／桜木町，12/14–15 東京セッション 放送大学文京センター／茗荷谷）

招待講演者：Yossi Paltiel 教授（イスラエル・ヘブライ大学）

参加コアメンバー：大阪セッション　高阪，戸川

横浜セッション　山本，岸根，戸川，佐藤，加藤

東京セッション　山本，岸根，戸川，佐藤，橋谷田，加藤，大江

コア外メンバー：大阪セッション　宍戸（大阪府大スタッフ）

大阪セッション　島本，吉武，奥村，尾藤，平尾（大阪府大）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答

討論内容：招待講演，超伝導ハイブリッド系

・**第13回研究会**（1/17(金)–21(火)，1/17–18 ホテルルートイン Grand 上田駅前／信州上田，1/18–21 別所温泉中松屋）

招待講演者：Alexander Ovchinnikov 教授（ロシア・ウラル連邦大学）

参加コアメンバー：岸根，加藤，大江，佐藤，橋谷田，戸川

コア外メンバー：宍戸（大阪府大スタッフ）

高橋浩久（放送大博士課程），松本慧大（東工大博士課程），島本雄介（府大博士課程），鍋井庸次（総研大修士課程），乾皓人（府大修士課程），鈴木裕太（東大修士課程）

テーマ：キラル物質におけるスピン応答

討論内容：初年度の研究活動の総括，現状の課題，及び，今後の研究方向性

【成　　果】

本研究活動が貢献している共同研究や研究成果（論文）として次のものが挙げられる．

CSL非線形ダイナミクス（物質合成–物性計測–理論）

G. W. Paterson, *et al*., Order and Disorder in the Magnetization of the Chiral Crystal $CrNb_3S_6$, *Physical Review B*, **99** (2019) 224429/1-11, selected as an Editors' Suggestion.

J. Kishine, *et al*., Theory of standing spin waves in finite-size chiral soliton lattice, *Physical Review B*, **100** (2019) 024411/1-16.

Y. Shimamoto, *et al*., Switching behavior of the magnetic resonance in a monoaxial chiral magnetic crystal $CrNb_3S_6$, *Applied Physics Letters*, **115** (2019) 242401/1-4, selected as a Featured Article.

F. J. T. Goncalves, *et al*., Field driven recovery of the collective spin dynamics of the chiral soliton lattice, *Applied Physics Letters*, **116** (2020) 012403/1-5, selected as an Editor's Pick.

キラルプラズモン応答（物性計測–光計測）

C. Gilroy, *et al*., Roles of superchirality and interference in chiral plasmonic biodetection, *Journal of Physical Chemistry C*, **123** (2019) 15195-15203.

【今後の予定】

これまでの研究活動を踏まえ，今後も「CSL非線形ダイナミクス」と「物質キラリティが誘導する量子スピン偏極」を研究テーマに据えて研究に取り組む．そのため，物質合成（高阪，宍戸，戸川，山本）・物性計測（戸川，宍戸，山本）・光計測（佐藤，橋谷田）・理論（岸根，加藤，大江）の研究体制を組み，キラル物質合成，キラル磁性，分子エレクトロニクス，光学精密計測，凝縮系物理，量子伝導を専門とする研究者が協同して，研究を推進する．また，各研究室の博士課程の学生や若手研究者などの交流を促進し，参画コアメンバー間での，また，国際的な共同研究をより活性化させる．これにより，基盤学理・基礎物性・物質機能・デバイス応用を体系化するキラルスピン物質科学を創出することを目指す．

研究会は「非線形格子力学系とキラル磁性の融合」,「キラルプラズモン場とキラル磁性の結合系」,「キラル磁性のスピン系デバイス応用への展望」,「キラル物質の創製と機能：左右産み分けを目指して」,「キラル物質の磁気光学応答」,「キラルスピン物質科学への道」などをテーマとして開催する．1年目の活動を通して，互いの研究進捗を確認し自由に意見交換を行う機会を積極的に設けることが，研究を促進する上で極めて有効であることがわかった．2年目の研究活動に於いても研究会を積極的に開催する．また，自由な雰囲気において自然体で討論が進むことも重要である．研究会のスタイルは2019年度と同様とし，できうる限り時間にゆとりを持たしたプログラム構成とする．国際的な共同研究を促進するために海外学会に参加する機会も積極的に活用する．

第 22 回豊田理研懇話会

ウェアラブルエレクトロニクスと柔軟電子素材

染　谷　隆　夫
（東京大学教授，理化学研究所主任研究員）


染谷　隆夫　先生

講演概要

IoTなど情報通信技術の発展に伴い，ウェアラブルセンサで人間の生体情報を計測する技術の研究開発が活発に進められている．従来のエレクトロニクスは，シリコンを中心とした硬い電子素材で作られてきた．そのため，正確な生体情報のセンシングを目指して，硬い電子部品を生体に直接接触させた場合，装着時の違和感や運動との干渉などが問題となっている．こうした背景の中，高分子フィルムやゴムシートなど柔らかい素材の上に電子部品を形成する技術が盛んに研究開発されるようになった．特に，有機デバイスは，印刷プロセスとの整合性が良いため，大面積のフィルムにハイスループットで製造することができる．我々は，有機デバイスの大面積・軽量性・柔軟性を生かして生体との親和性を高め，侵襲度の低減とセンシングの高感度化・高信頼性化を実現しようとしている．本発表においては，軽量性と柔軟性の視点から，有機デバイスの生体情報センシング応用を目指した研究を紹介する．特に，極薄高分子基材や通気性のあるナノメッシュ上に製造された皮膚密着型ウェアラブルセンサの製造技術や生体情報計測について述べる．さらに，伸縮性デバイスのヘルスケア・医療応用を進めるための課題を整理し，将来展望を述べる．

講演者紹介

1997年東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻博士課程修了，博士（工学），東京大学助手，講師，助教授（後に准教授）を経て，2009年から工学系研究科電気系工学専攻教授．専門は，有機エレクトロニクス，ウェアラブルエレクトロニクス，伸縮性エレクトロニクス．

2011年から2019年までNEDO事業「次世代プリンテッドエレクトロニクス材料・プロセス基盤技術開発」プロジェクト研究開発責任者．2011年から2018年，科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業（ERATO型研究）「染谷生体調和エレクトロニクスプロジェクト」研究総括．2017年7月より科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業（ACCEL）「スーパーバイオイメージャーの開発」研究代表．

主な受賞

2018年　中谷賞大賞
2019年　文部科学大臣表彰　科学技術賞

2019年6月4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 23 回豊田理研懇話会

アインシュタインはなぜ量子力学を嫌ったか？ ── 自然・科学・人間

佐　藤　文　隆
（京都大学名誉教授）


佐藤 文隆　先生

講演概要

1925─27年，Heisenberg，Schrödingerらが量子力学QM（Quantum Mechanics）の数理理論とBohrらのCopenhagen解釈が提起されて，ミクロ世界の探索がスタートした．それ以来，なんの欠陥もなく，QMはミクロ世界の探求で大成功した．1935年，EinsteinらはQMの欠陥としてEPR（Einstein＝Podolsky＝Rosen）相関を提起したが，1980年ごろ，EPR相関は実験で事実と判明，この不思議を積極的に使う量子情報の研究が勃興している．

Einsteinの異議は19世紀末からの科学の学問論争を想起させる．1908年，学長Planckが学生への悪影響としてMachを批判したが，これがKW（Kaiser Willhelm）体制下の教育界に影響を及ぼした．若い時にMachの徒だったEinsteinはQMにMachの臭いを感じて今度は警戒したのである．QMは今でも科学は何をすることかを我々に問うている．

講演者紹介

1960年京都大学理学部卒，64年同大学院中退，理学部助手，同助教授を経て74年京都大学教授．京都大学基礎物理学研究所所長，理学部長を歴任し，2001年から甲南大学教授を歴任．理学博士．基礎物理学研究所所長時代，湯川記念財団の依頼で「湯川秀樹選集」をまとめる．日本物理学会会長，日本学術会議会員，物研連委員長なども務め，きっづ光科学館ふぉとん名誉館長，理化学研究所相談役，核融合エネルギーフォーラム議長，平成基礎科学財団評議員なども歴任．

湯川秀樹門下の故・林忠四郎氏に学び，1973年，冨松彰とともに，アインシュタイン方程式におけるブラックホールの謎に迫る「冨松─佐藤の解」を発見．この業績により冨松とともに仁科記念賞を受賞．この解は裸の特異点の存在を示唆していて，今日では数学的産物だとされている．

著書には，「アインシュタインの反乱と量子コンピュータ」（京大学術出版会）「異色と意外の科学者列伝」「雲はなぜ落ちてこないのか」「火星の夕焼けはなぜ青い」「孤独になったアインシュタイン」「科学者の将来」「宇宙物理」「一般相対性理論」「科学と幸福」（岩波書店），「宇宙物理への道」「湯川秀樹が考えたこと」「アインシュタインが考えたこと」「宇宙物理への道」（岩波ジュニア新書）など多数．

主な受賞

1973　仁科記念賞

2019年10月10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 24 回豊田理研懇話会

時空のゆがみを見る時計

香　取　秀　俊
（東京大学教授，理化学研究所主任研究員）


香取 秀俊　先生

講演概要

普遍な周期現象を利用して時間を共有する道具が時計でした．ところが，この10年間に劇的な進歩を遂げた原子時計は，重力で曲がった相対論的な時空間での時間の共有の難しさを露呈させ，さらには物理学が暗黙の仮定をする物理定数の恒常性まで研究の対象にしようとしています．小型・可搬化を進めている光格子時計の現状や，2台の時計の高低差を重力赤方偏移として数cm精度で読み出す相対論的測地の実験を紹介し，高精度な時計のネットワークが社会実装されたときの未来の時計の役割を展望します．

講演者紹介

1988年東京大学工学部物理工学科卒業．1991年，東京大学工学部教務職員．1994年，博士（工学）．1994年，マックス・プランク量子光学研究所・客員研究員．1999年，東京大学工学部附属総合試験所協調工学部門・助教授．2005年，同大学大学院工学系研究科物理工学専攻助教授を経て，2010年より同教授．2010年—2016年，科学技術振興機構ERATO香取創造時空間プロジェクト研究総括．2011年より理化学研究所，香取量子計測研究室主任研究員を兼務．2018年より科学技術振興機構 未来社会創造事業，クラウド光格子時計による時空間情報基盤の構築，プログラムマネージャー．研究分野は，量子エレクトロニクス，特に，光原子時計とその応用に関する研究．

主な受賞

2006年　第20回日本IBM科学賞
2011年　文部科学大臣表彰　科学技術賞
2011年　フィリップ・フランツ・フォン・ジーボルト賞
2012年　2011年度朝日賞
2013年　仁科記念賞
2013年　第54回藤原賞
2013年　第53回（2012年度）東レ科学技術賞
2014年　紫綬褒章
2015年　日本学士院賞
2017年　江崎玲於奈賞

2020年1月24日（金）　於 公益財団法人豊田理化学研究所井口洋夫記念ホール

著 書 リ ス ト（2019年度分）

著　者　名	出　版　社	書　　名	発行年月
Fumio Hirata	CRC Press	Exploring Life Phenomena with Statistical Mechanics of Molecular Liquids	2020
宮下精二，今田正俊	丸善	統計力学Ⅰ	2019
今田正俊，宮下精二	丸善	統計力学Ⅱ	2019
H. Daimon, K. Hayashi, T. Kinoshita, K. Tsutsui	IOP Science	*Jpn. J. Appl. Phys. Selected Topics in Applied Physics* “Frontier of active site science: new insights on material functions”	2019
Kikuo Cho	Springer Nature	Electromagnetic Metamaterials, ed. K. Sakoda, Chap.12 (p.189-199)	2019
Kunihito Koumoto	NTS Publisher	Thermal Devices	2019
R. Tian, C. Wan, K. Koumoto	The Royal Society of Chemistry	Organic Thermoelectric Materials	2019
小島憲道，錦織紳一，野口　徹，平岡秀一	東京化学同人	ブラックマン　基礎化学	2019
小島憲道，岡澤　厚，榎本真哉	朝倉書店	錯体化合物事典（分担執筆）	2019
榎本真哉，小島憲道	化学同人	CSJカレントレビュー　相転移ダイナミクスの新展開（分担執筆）	2020
加　藤　康　司（日本大学工学部・ロハス工学編集委員会）	日経BP社	ロハス工学	2019
岩澤康裕，小林　修，冨重圭一，関根　泰，上野雅晴，唯美津木	裳華房	触媒化学	2019
竹添秀男，荒木武昭，山本　潤	化学同人	CSJカレントレビュー相転移のダイナミクス Part Ⅱ 研究最前線　7章 液晶の相転移ダイナミクス	2020
T. Enoki, T. Ando	Jenny Stanford Publishing	Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene, 2nd Edition	2019

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Suemoto, N. Sugimoto, K. Nishikawa, K. Yamanaka, S. Inagaki	*EPJ Web of Conferences*, **205** (2019) 04018	Observation of electron decay dynamics in Pt nano-structures by femtosecond infrared luminescence
T. Suemoto, K. Yamanaka, N. Sugimoto	*Phys. Rev. B*, **100** (2019) 125405	Observation of femtosecond infrared luminescence in gold
末 元 徹	*分光研究*, **68(4)** (2019) 156	分光便利帳「高効率バンドパスフィルターを用いたフェムト秒発光スペクトロメータ」
栗原貴之，末元 徹	*固体物理*, **54(11)** 特集号 (2019) 637	テラヘルツ磁場による巨視的磁化の制御
長谷川登，錦野将元，ヂン タンフン，石野雅彦，南 康夫，末元 徹	*J. Plasma Fusion Res.*, **96(23)** (2020) 83-88	Observation of the femto second laser ablation dynamics by using the soft *x*-ray laser
Y. Minami, B. Ofori-Okai, P. Sivarajah, I. Katayama, J. Takeda, K. A. Nelson, T. Suemoto	*Phys. Rev. Lett.,* **124** (2020) 147401	Macroscopic ionic flow in a superionic conductor Na^+ β-alumina driven by single-cycle terahertz pulses
Y. Ikuta, F. Hirata	*J. Mol. Liq.*, **294** (2019) 111567	First principle determinationof dielectric constant of polar liquids by extended RISM theory with the bridge diagrams concerning dipole-dipole interactions
M. Sugita, M. Hamano, K. Kasahara, T. Kikuchi, F. Hirata	*JCTC*, *in press*	A new protocol for predicting the ligand binding site and mode based on the 3D-RISM/KH theory
T. Ishimasa	*Phil. Mag. Lett.*, **99** (2019) 351-359	Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in ternary Zn-based alloys containing Au and Yb/Tb
H. Tanaka, A. Wakamatsu, M. Kondo, S. Kawamura, S. Kuroda, Y. Shimoi, W.-T. Park, Y.-Y. Noh, T. Takenobu	*Communications Physics,* **2** (2019) 96-1-10	Microscopic observation of efficient charge transport process across domain boundaries in donor-acceptor-type conjugated polymers
K. Asaka, S. Toma, Y. Saito	*SN Appl. Sci.,* **1** (2019) 493 (7p)	Raman spectroscopy and transmission electron microscopy of long linear atomic carbon chains generated by field electron emission accompanied with electrical discharge of carbon nanotube films
Y. Otsuki, K. Watanabe, T. Sugimoto, Y. Matsumoto	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **21** (2019) 20442-20453	Enhanced structural disorder at a nanocrystalline ice surface
S. Takahashi, K. Watanabe, Y. Matsumoto	*J. Chem. Phys.,* **151** (2019) 074703	Singlet fission of amorphous rubrene modulated by polariton formation
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
F. Kato, T. Sugimoto, K. Harada, K. Watanabe, Y. Matsumoto	*Physical Review Materials,* **3** (2019) 112001	Unveiling two deuteration effects on hydrogen-bond breaking process of water isotopomers

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
K. Harada, T. Sugimoto, F. Kato, K. Watanabe, Y. Matsumoto	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **22** (2020) 1963-1973	Thickness dependent homogeneous crystallization of ultrathin amorphous solid water films
松 本 吉 泰	*Molecular Science,* **13** (2019) A0107	非線形分光で観る金属表面吸着種の構造とダイナミックス
T. Tadano, Y. Nomura, M. Imada	*Physical Review B,* **99** (2019) 155148 (1-12)	*Ab initio* derivation of an effective Hamiltonian for the La_2CuO_4/$La_{1.55}Sr_{0.45}CuO_4$ heterostructure
M. Hirayama, T. Misawa, T. Ohgoe, Y. Yamaji, M. Imada	*Physical Review B,* **99** (2019) 245155 (1-21)	Effective Hamiltonian for cuprate superconductors derived from multiscale *ab initio* scheme with level renormalization
T. Ohgoe, M. Hirayama, T. Misawa, K. Ido, Y. Yamaji, M. Imada	*Physical Review B,* **101** (2020) 045124 (1-11)	*Ab initio* study of superconductivity and inhomogeneity in a Hg-based cuprate superconductor
K. Ido, M. Imada, T. Misawa	*Physical Review B,* **101** (2020) 075124 (1-13)	Charge dynamics of correlated electrons: Variational description with inclusion of composite fermions
服部 梓，竹本昌平，楊 昊宇，服部 賢，大門 寛，田中秀和	*表面と真空*，**62** (2019) 427-432	原子層制御したシリコン三次元立体表面構造の創製・観察技術
S. Takemoto, K. Hattori, M. Someta, A. N. Hattori, H. Tanaka, K. Kurushima, Y. Otsuka, H. Daimon	*Journal of Applied Crystallography*, **52(4)** (2019) 732-744	Shape-fitting analyses of two-dimensional X-ray diffraction spots for strain-distribution evaluation in a β-$FeSi_2$ nanofilm
T. Yamanaka, A. Hattori, L. Pamasi, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon, K. Sato, H. Tanaka	*ACS Appl. Electron. Mater.,* **1** (2019) 2678-2683	Effects of off-stoichiometry in the epitaxial $NdNiO_3$ film on the suppression of its Metal-Insulator-Transition properties
Hiroshi Daimon	*Jpn. J. Appl. Phys.,* **59** (2020) 010504 STAP REVIEW: Frontier of active site science: new insights on material functions	Atomic-resolution holography for active-site structure
H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth, H. Daimon	*e-Journal of Surface Science and Nanotechnology,* **18** (2020) 1-5	Development of Simple Display-type VD-WAAEL Analyzer
M. Matsushita, T. Morita, K. Nishikawa, Y. Koga	*J. Mol. Liq.,* **302** (2020) Article Number 112560	Characterization of $[P_{4444}]CF_3COO$ in water by the 1-propanol probing methodology
T. Oda, S. Takeda, A. Narita, Y. Maeda	*J Mol Biol*, **431** (2019) 3217-3228	Structural Polymorphism of Actin
T. Homma, U. Mizutani, H. Sato	*Philosophical Magazine,* **100** (2020) 426-455	The Hume-Rothery electron concentration rule studied through interference phenomena in a series of cP12 compounds with either a true gap or pseudogap across the Fermi level
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto	*Chem. Phys. Lett.,* **725** (2019) 59-65	Quantum Chemical Exploration of New π-electron Systems: Capsule-Formed Dimers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Y. Kodaya, T. Oki, H. Yamakado, H. Tokoyama, K. Ohno	*Chemistry Letters,* **48** (2019) 1288-1291	Crystal Structure Exploration of Boron Nitrides Polymorphs using Anharmonic Downward Distortion Following Method with Potential Energy Surface Modified by the Inverse of Lattice Volume
K. Ohno, T. Oki, H. Yamakado	*J. Compt. Chem.,* **41** (2020) 687-697	Quantum Chemical Exploration of Intermolecular Reactions of Acetylene

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
R. Kurihara, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, Y. Kobayashi, M. Sato	*J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 064706	Critical Slowing Down of Quadrupole and Hexadecapole Orderings in Iron Pnictide Superconductor
T. Moyoshi, K. Kamazawa, M. Sato	*Physica B: Physics of Condensed Matter*, **551** (2018) 266-269	Possible excitonic phase of $(Pr_{1-y}R_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (R = Lanthanides and Y)
M. Toyoda, A. Ichikawa, Y. Kobayashi, M. Sato, M. Itoh	*Phys. Rev. B*, **97** (2018) 174507	In-plane anisotropy of the electric field gradient in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ observed by ^{75}As NMR
S. Li, M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, K. Ikeuchi, Y. Yoneda, A. Otani, D. Matsumura, S. Asano, J. Mizuki, M. Sato	*Physica C*, **555** (2018) 4	Local structure study of the iron-based systems of $BaFe_2As_2$ and LiFeAs by X-ray PDF and XAFS analyses
T. Moyoshi, K. Kamazawa, M. Matsuda, M. Sato	*Phys. Rev. B*, **98** (2018) 205105.5-53	Inelastic neutron scattering study on the electronic state change in $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ single crystals
T. Matsumoto, H. Tanaka, N. Nakashima, T. Yatsuhashi	*International Journal of Mass Spectrometry,* **447** (2020) 116236	Multiply charged energetic metal ion emissions from dinuclear metal complex exposed to intense femtosecond laser fields
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
S. Guo, X. Xu, T. Qian, Y. Di, M. Doi, P. Tong	*JFM,* **865** (2019) 650-680 DOI:10.1017/jfm.2019.56	Onset of thin film meniscus along a fiber
Y. Wen, P. Y. Kim, S. Shi, D. Wang, X. Man, M. Doi, T. P. Russell	*Soft Matter* (2019) DOI:10.1039/C8SM02584C	Vapor-Induced Motion of Two Pure Liquid Droplets
T. Yu, Y. Jiang, J. Zhou, M. Doi	*Langmuir*, **35** (2019) 5183-5190	Dynamics of Taylor Rising
M. Doi, J. Zhou, Y. Di, X. Xu	*Phys. Rev. E*, **99** (2019) 063303	Application of Onsager Machlup integral in solving dynamic equations in non-equilibrium systems
M. Wu, Y. Di, X. Man, M. Doi	*Langmuir*, **35**,**45** (2019) 14734-14741	Drying Droplets with Soluble Surfactant
小山剛史，中村新男	*固体物理*，**54** (2019) 13-25	フェムト秒で観るカーボンナノチューブの複合系の励起エネルギー移動
Kazumasa Miyake	*JPS Conf. Proc.,* **29** (2020) 0110021-1-9	Spin-orbit-phonon interaction as an origin of helical-symmetry breaking spin-triplet superconducting state
S. Watanabe, K. Miyake	*JPS Conf. Proc.,* **29** (2020) 014001-1-10	Charge Transfer Effect under Odd-Parity Crystalline Electric Field
S. Watanabe, K. Miyake	*Solid State Commun.,* **306** (2020) 113774-1-6	Non-divergent Grüneisen Parameter in Quantum Critical Quasicrystal $Yb_{15}Al_{34}Au_{51}$: Reflection of Robustness of Quantum Criticality under Pressure
S. Watanabe, K. Miyake	*JPS Conf. Proc.,* **30** (2020) 011023-1-12	Quantum Valence Criticality in Heavy Fermions on Periodic and Aperiodic Crystals and Aperiodic Crystals
K. Miyake, S. Watanabe	*JPS Conf. Proc.,* **30** (2020) 011027-1-7	Theory for Non-Fermi Liquid Temperature Dependence in Resistivity of $Ce_xLa_{1-x}Cu_{5.62}Au_{0.38}$ (x = 0.02–0.10) on the Local Quantum Valence Criticality of Ce Impurities

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
R. Horikawa, M. Yashima, T. Matsumura, S. Maki, H. Mukuda, K. Miyake, H. Murakami, P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, I. R. Fisher	*JPS Conf. Proc.*, **30** (2020) 011127-1-5	Charge Kondo Effect Induced by Valence Skipping Dopants in $Pb_{1-x}Tl_xTe$ and $Pb_{1-x}Na_xTe$ Probed by ^{125}Te-NMR
J. Gouchi, K. Miyake, W. Iha, M. Hedo, T. Nakama, Y. Ōnuki, Y. Uwatoko	*J. Phys. Soc. Jpn., in press*	Quantum Criticality of Valence Transition for the Unique Electronic State of Antiferromagnetic Compound $EuCu_2Ge_2$
渡辺真仁，三宅和正	*固体物理*，**55** (2020) 55-68	量子臨界現象の新展開 （その1）スピンゆらぎのSCR理論
S. Motozuka, S. Iwai, H. Sato, H.Hojo, M. Morinaga	*ISIJ International*, **59** (2019) 192-200	Formation of (001) Fiber Texture in Iron Powder and its Effect on Magnetic Properties and Crystal Orientation of the Powder Compact
M. A.-H. Gepreel, M. Niinomi, M. Nakai, M. Morinaga	*JOM*, **7** (2019) 3631-3639	Invar Properties in Ti-Alloys Achieved through Alloy Design and Thermomechanical Treatments
M. Morinaga, H. Yukawa, M. Yoshino	*Proceedings of the 14th World Conference on Titanium,* 2019, *in press*	Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transforamtion in Titanium Alloys
F. Du, Y. Ueda, K. Ohgushi	*Phys. Rev. Lett.,* **123** (2019) 086601/1-5	Large Magnon Contributions to Thermal Conductance in Quasi-One-Dimensional Fe-Based Ladder Compounds $BaFe_2(S_{1-x}Se_x)_3$
Y. Zhou, X.. Yin, Q. Zhang, N. Wang, A. Yamamoto, K. Koumoto, S. Heping, H. Lin	*Mater. Today Energy*, **12** (2019) 363-370	Perovskite solar cell-thermoelectric tandem system with a high efficiency of over 23%
R. Tian, Y. Liu, K. Koumoto, J. Chen	*Joule*, **3** (2019) 1394-1403	Body Heat Powers Future Electronic Skins
P. Zong, K. Kimata, P. Zhang, J. Liang, C. Wan, K. Koumoto	*J. Appl. Phys.*, **126** (2019) 025102	A p-type thermoelectric material $BaCu_4S_3$ with high electronic band degeneracy
P. Zong, D. Yoo, P. Zhang, Y. Wang, Y. Huang, S. Yin, J. Liang, Y. Wang, K. Koumoto, C. Wan	*Small* (2019) 1901901	Flexible foil of hybrid TaS_2/organic superlattice: fabrication and electrical properties
N. Salah, N. Baghdadi, A. Alshahrie, A. Saeed, A. Memic, K. Koumoto	*J. Euro. Ceram. Soc.*, **39** (2019) 3307-3314	Nanocomposites of CuO/SWCNT: Promising thermoelectric materials for mid-temperature thermoelectric generators
J. Gao , L. Miao, H. Lai, S. Zhu, Y. Peng, X. Wang, K. Koumoto, H. Cai	*ISCIENCE*, **23** (2020) 100753	Excellent Thermoelectric Performance Achieved by Compositional and Length Optimization in Flexible Silver Selenide Films
P. Zong, J. Liang, P. Zhang, C. Wan, Y. Wang, K. Koumoto	*ACS Adv. Energy Mater.*, **3** (2020) 2224-2239	Graphene-based Thermoelectrics

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Nakanishi, Y. Hori, H. Sato, S. Wu, A. Okazawa, N. Kojima, T. Yamamoto, Y. Einaga, S. Hayami, Y. Horie, H. Okajima, A. Sakamoto, Y. Shiota, K. Yoshizawa, O. Sato	*Journal of the American Chemical Society,* **141** (2019) 14384-14393, doi:10.1021/jacs.9b07204	Observation of Proton Transfer Coupled Spin Transition and Trapping of Photoinduced Metastable Proton Transfer State in an Fe^{II} Complex
W. Huang, S. Wu, X. Gu, Y. Li, A. Okazawa, N. Kojima, S. Hayami, M. L. Baker, P. Bencok, M. Noguchi, Y. Miyazaki, M. Nakano, T. Nakanishi, S. Kanegawa, Y. Inagaki, T. Kawae, G. Zhuang, Y. Shiota, K. Yoshizawa, D. Wu, O. Sato	*Nature Communications,* **10** (2019) 5510-1-9, doi:10.1038/s41467-019-13279-y	Temperature Dependence of Spherical Electron Transfer in a Nanosized $[Fe_{14}]$ Complex
N. Kojima, Y. Kobayashi, M. Seto	*KURRI Progress Report,* (2019) PR11-5	Study on the Electronic States of Gold Clusters, $[Au_{25}(SR)_{18}]^n$ (n = +1, 0, –1) by Means of ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy
小 島 憲 道	「短寿命RIを用いた核分光と核物性研究」(ISSN 2434-1088), 京都大学複合原子力科学研究所，8-14 (2019)	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
K. Inaba, R. Iwai, M. Morimoto, M. Irie	*Photochem. Photobiol. Sci.,* **18** (2019) 2136-2141	Thermally reversible photochromism of dipyrrolylethenes
K. Uno, M. L. Bossi, M. Irie, V. N. Belov, S. W. Hell	*J. Am. Chem. Soc.,* **141** (2019) 16471-16478	Reversibly photoswitchable fluorescent diarylethenes resistant against photobleaching in aqueous solutions
H. Sotome, D. Kitagawa, T. Nakahara, S. Ito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **21** (2019) 8623-8632	Cyclization reaction dynamics of an inverse type diarylethene derivative as revealed by time-resolved absorption and fluorescence spectroscopies
G. Naren, C-W. Hsu, M. Morimoto, S. Tang, J. Hernando, G. Guirado, M. Irie, F. M. Raymo, H. Sunden, J. Andreasson	*Nature Commun.,* **10** (2019) 3996	An all-photonic full color RGB system based on molecular photo-switches
H. Sotome, K. Une, T. Nagasaka, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	*J. Chem. Phys.,* **152** (2020) 034301	A dominant factor of the cycloreversion reactivity of diarylethene derivatives as revealed by femtosecond time-resolved absorption spectroscopy
K. Uno, M. L. Bossi, V. N. Belov, M. Irie, S. W. Hell	*Chem. Commun.,* **56** (2020) 2198-2201	Multicolour fluorescent “sulfide-sulfone” diarylethenes with high photo-fatigue resistance
M. Irie, M. Morimoto	*Photochemistry,* **47** (2020) 457-497	Molecular photoswitches: Fundamentals and applications of diarylethenes
M. Matsuo, S. Ohyama, K. Sakurai, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara	*Chem. Phys. Lipids,* **222** (2019) 1-7	A Sustainable Self-reproducing Liposome Consisting of a Synthetic Phospholipid

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
M. Matsuo, Y. Kan, K. Kurihara, T. Jimbo, M. Imai, T. Toyota, Y. Hirata, K. Suzuki, T. Sugawara	*Sci. Rep.*, **9** (2019) 6916	DNA Length-dependent Division of a Giant Vesicle-based Model Protocell
I. Ishii, Y. Ominato, A. Karasawa, T. Takahashi, M. Matsuo, K. Suzuki, T. Sugawara	*Chem. Lett.*, **48** (2019) 932-935	Morphological Changes of Kinetically Trapped Tubular Vesicles Driven by the Production of Synthetic Phospholipids in a Vesicular Membrane
美 宅 成 樹	*CBI学会誌*, **7** (2019)	偶然性と必然性の不思議
美 宅 成 樹	*CBI学会誌*, **8** (2020)	「偶然性と必然性の不思議」についてのコメント
DECIGO Collaboration	*Int. J. Modern Physics D*, **28** (2019) 845001	Space gravitational-wave antennas DECIGO and B-DECIGO
KAGRA Collaboration	*Nature Astronomy,* **3** (2019) 35-40	KAGRA: 2.5 generation interferometric gravitational wave detector
S. Chen, J. Li, S. Zhou, H. Zhao, K. Ueda	*Optics Express,* **27** (2019) 15136	Generation of vector polarization in a Nd:YAG laser
B. Shi, Q. Zhang, F. Tang, K. Ueda, J. Li	*Laser Physics Letters,* **6** (2019) 065103	Q-switched mode-locked ytterbium-doped fiber laser with radial polarization
植 田 憲 一	*応用物理*, **88** (2019) 545-547	研究総括の役割（さきがけ）
植 田 憲 一	*光技術コンタクト*, **58** (2020) 43-54	高出力ファイバーレーザー　その歴史と展開から学ぶ
L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, S. Masaoka, T. Yokoyama	*J. Phys. Chem. C,* **123** (2019) 603-611	Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
S. Takahashi, N. Todoroki, R. Myochi, T. Nagao, N. Taguchi, T. Ioroi, F. E. Feiten, Y. Wakisaka, K. Asakura, O. Sekizawa, T. Sakata, K. Higashi, Y. Iwasawa, T. Wadayama	*J. Electroanal. Chem.*, **842** (2019) 1-7	Effective Surface Termination with Au on PtCo@Pt Core-Shell Nanoparticle: Microstructural Investigations and Oxygen Reduction Reaction Properties
X. Zhao, S. Takao, T. Kaneko, Y. Iwasawa	*Chem. Rec.,* **19** (2019) 1337-1353	Key Factors for Simultaneous Improvements of Performance and Durability of Core-Shell Pt_3Ni/Carbon Electrocatalysts Toward Superior Polymer Electrolyte Fuel Cell
T. Uruga, M. Tada, O. Sekizawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	*Chem. Rec.,* **19** (2019) 1444-1456	SPring-8 BL36XU: Synchrotron Radiation X-ray-based Multi-analytical Beamline for Polymer Electrolyte Fuel Cells under Operating Conditions
S. S. Acharyya, S. Ghosh, Y. Yoshida, T. Kaneko, T. Sasaki, Y. Iwasawa	*Chem. Rec.,* **19** (2019) 2069-2081	NH_3-Driven Benzene C-H Activation with O_2 that Opens a New Way for Selective Phenol Synthesis

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
A. Ishihara, T. Nagai, K. Ukita, M. Arao, M. Matsumoto, L. Yu, T. Nakamura, O. Sekizawa, Y. Takagi, K. Koichi, T. Napporn, S. Mitsushima, T. Uruga, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, H. Imai, K. Ota	*J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 18150-18159	Emergence of Oxygen Reduction Activity in Zirconium Oxide-Based Compounds in Acidic Media: Creation of Active Sites for Oxygen Reduction Reaction
O. Sekizawa, T. Uruga, Y. Iwasawa	*Research Frontiers 2018*, JASRI/SPring-8 (2019) pp.86-87	Simultaneous Operando Time-Resolved XAFS-XRD Measurements of a Pt/C Cathode Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell under the Transient Potential Cyclic Operations
T. Uruga, M. Tada, O. Sekizawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	*Synchrotron Radiation News*, **33** (2020) 28-31	Status of Synchrotron Radiation X-ray-based Multi-analytical Beamline BL36XU for Fuel Cell Electrocatalysis Research at SPring-8
S. Takao, O. Sekizawa, K. Higashi, G. Samjeské, T. Kaneko, T. Sakata, T. Yamamoto, T. Uruga, Y. Iwasawa	*ACS Appl. Mater. Interfaces, in press* (2020), DOI:10.1021/acsami.9b16393	Visualization Analysis of Pt and Co Species in Degraded Pt_3Co/C Electrocatalyst Layers of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using a Same-View Nano-XAFS/STEM-EDS Combination Technique
Y. Shimizu, A. Otsuka, M. Maesato, M. Tsuchiizu, A. Nakano, H. Yamochi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	*Phys. Rev. B*, **99** (2019) 174417/1-7	Molecular Diamond Lattice Antiferromagnet as a Dirac Semimetal Candidate
Y. Yoshida, M. Maesato, G. Saito, H. Kitagawa	*Inorg. Chem.,* **58** (2019) 14068-14074	Conducting Coronene Cation Radical Salt Containing Magnetic Metal Ions
Y. Yoshida, M. Maesato, Y. Nakamura, M. Ishikawa, H. Yamochi, G. Saito, H. Kishida, H. Kitagawa	*Inorg. Chem.*, **58** (2019) 16703-16711	Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene Cation Radical Salts Composed of Nonuniform Silver (I) Complex Polyanions
K. Mizukoshi, H. Ito, Y. Nakamura, H. Hayama, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	*J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2020) 024710-1 – 024710-11	Charge Disproportionation and Its Cooling-Rate Dependence in κ-(BEDT-TTF)$_2CF_3SO_{30}$
A. Otsuka, Y. Shimizu, G. Saito, M. Maesato, A. Kiswandhi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, H. Yamochi, M. Tsuchiizu, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito	*Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **93** (2020) 260-272 (BCSJ Award Article)	Canting Antiferromagnetic Spin-Order (T_N = 102 K) in a Monomer Mott Insulator (ET)$Ag_4(CN)_5$ with a Diamond Spin-Lattice
萩澤武仁，大森俊洋，大沼郁雄，貝沼亮介，石田清仁	*日本金属学会誌*，**83** (2019) 166-175	Fe-In 合金におけるαFe の再結晶と結晶粒成長におよぼす液相 In粒子の影響
Y. Chen, C. Wang, J. Ruan, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, X. Liu	*Acta Materialia,* **170** (2019) 62-74	High-strength CoAlV-base superalloys streng thened by γ'-Co_3(Al,V) with high solvus temperature

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
I. Ohnuma, S. Shimenouchi, T. Omori, K. Ishida, R. Kainuma	*CALPHAD*, **67** (2019) 101677	Experimental determination and thermodynamic evaluation of low-temperature phase equilibria in the Fe-Ni binary system
R. Nomura, H. Matsuda, Y. Okuda	*J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 035003-1-2	Crystallization Onset of Liquid Pockets via Mass Flow through Solid ^{4}He in Aerogel

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Ishino, D. Thanh-Hung, T. Kawachi, Y. Minami, M. Baba, T. Suemoto	Laser Solutions for Space and the Earth 2019 (Yokohama, Japan)	Observation of the femtosecond laser ablation dynamics of metals by using the soft *x*-ray laser	2019-4
末元　徹，山中健一，杉本憲昭	日本分光学会年次講演会	金属における超高速赤外発光	2019-5
T. Suemoto, K. Yamanaka, N. Sugimoto	20th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Christchurch, NZ)	Observation of intense femtosecond luminescence from bulk gold with microscopic surface roughness	2019-8
末元　徹，杉本憲昭，山中健一	日本物理学会秋季大会（岐阜）	AgとCuにおけるフェムト秒赤外発光ダイナミクスの観測	2019-9
末元　徹，杉本憲昭，山中　健	応用物理学会第80回秋季学術講演会（札幌）	アルミニウムにおけるフェムト秒赤外発光	2019-9
Y. Minami, B. Ofori-Okai, P. Sivarajah, I. Katayama, J. Takeda, K. A. Nelson, T. Suemoto	44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (Paris, France)	Ionic Current in Superionic Conductor Na^+ Beta-Alumina Induced by Terahertz Electric Fields	2019-9
T. Kurihara, M. Bamba, T. Suemoto	44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (Paris, France)	Nonlinear Modulation of Optical Absorption in Orthoferrites due to Spin Precession induced by Intense Terahertz Magnetic Field	2019-9
N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Ishino, D. Thanh-Hung, T. Kawachi, Y. Minami, M. Baba, T. Suemoto	レーザー学会中四国支部講演会（広島）	高強度レーザーを用いたレーザー応用研究（Applied studies using high power lasers）	2019-10
末元　徹，杉本憲昭，山中健一	日本物理学会第75回年次大会（名古屋）	11族貴金属（Au, Ag, Cu）と10族金属（Pt, Pd, Ni）における発光ダイナミクスの比較	2020-3
Fumio Hirata	Himakajima Workshop 2019 Spring “Multiscale Simulation and Data Science of complex Molecular Systems,” (Himakajima, Japan)	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen’s Dogma	2019-3
Fumio Hirata	The 10th Toyota Riken International Workshop on “Science of Life Phenomena Woven by Water and Biomolecules,” (Nagakute, Japan)	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen’s Dogma	2019-9
Fumio Hirata	2nd International Conference on Materials Research and Innovation, (Bangkok, Thailand)	Exploring life phenomena woven by water and biomolecules	2019-9

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
Fumio Hirata	A Series of Lectures in "19th Protein Folding Winter Scheool (KIAS) (Korea)	Exploring Life Phenomena with Statistical Mechanics of Molecular Liquids	2020-1
T. Ishimasa	QSC 2019	Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in Zn-Au-L (L = Yb, Tb) alloys	2019-6
K. Imura, S. Yokota, K. Sakamoto, K. Namba, S. Hirokawa, K. Deguchi, H. Yamaoka, Y. Yamamoto, T. Kawai, J. Mizuki, N. Hiraoka, H. Ishii, T. Ishimasa, N. K. Sato	QSC 2019	Valence instability and quantum criticality in Yb-based quasicrystals and approximant crystals	2019-6
平野由真，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 2019年秋季大会	Zn系準結晶及びCd-Mg-Yb準結晶の電気抵抗率の温度依存性の研究	2019-9
石　政　　勉	日本物理学会 2019年秋季大会	ランタノイドとAuを含むZn基合金における正20面体準結晶，2/1, 1/1近似結晶の形成	2019-9
井村敬一郎，米山祐樹，出口和彦，石政　勉，佐藤憲昭	日本物理学会 2019年秋季大会	Tsai型クラスター構造を持つZn-Au-Yb準結晶及び近似結晶の磁性	2019-9
T. Ishimasa, K. Deguchi, K. Imura, N. K. Sato	SCES 2019	Quasicrystals as a new platform of valence fluctuating systems	2019-9
石　政　　勉	新学術領域「ハイパーマテリアル」キックオフMeeting	Unresolved issue: What is the key factors governing quasicrystal formation?	2019-9
石　政　　勉	電子顕微鏡学会 北海道支部学術講演会	ランタノイドとAuを含むZn基合金における準結晶関連構造の形成	2019-12
石　政　　勉	第24回準結晶研究会	Modulations in Tsai-type: the problems can be solved but could not be solved	2020-2
平野由真，林　裕人，豊永　詞，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 第75回年次大会	準結晶の電気抵抗と比熱の研究	2020-3
井村敬一郎，米山祐樹，安藤秀行，出口和彦，山岡人志，平岡　望，石井啓文，石政　勉，佐藤憲昭	日本物理学会 第75回年次大会	Zn-Au-Yb準結晶・近似結晶における価数揺動と磁性	2020-3
S. Kuroda, H. Tanaka	15th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2019)	ESR spectroscopy of charge carriers in high-mobility organic transistors of semicrystalline conjugated polymers	2019-8
下位幸弘，田中久暁，竹延大志，黒田新一	日本物理学会 2019年秋季大会	共役高分子のねじれポテンシャル：構造―物性相関の理解に向けて	2019-9
黒田新一，田中久暁，下位幸弘，瀧宮和男	日本物理学会 第75回年次大会	高移動度分子材料C_8-BTBTにおけるキャリア波動関数の空間広がり	2020-3
冨宅　喜代一	第67回質量分析総合討論会	質量分析機能を備えた気相核磁気共鳴分光法の開発	2019-5

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
安坂幸師，西川耕史， 齋藤弥八	ナノ学会第17回大会	カーボンナノチューブへの通電による発光のその場TEM観察	2019-5
安坂幸師，油田海維， 齋藤弥八	日本顕微鏡学会 第75回学術講演会	多層カーボンナノチューブの電界放出誘起発光その場TEM観察	2019-6
Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, S. Nagai, H. Ikemizu, K. Kunoh, K. Hata	第57回FNTG 総合シンポジウム	Electronic Orbitals and Spin-Polarization at Graphene Edge Revealed by Field Emission and Field Ion Microscopy	2019-9
Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, S. Nagai, H. Ikemizu, K. Kunoh, K. Hata	Recent Progress in Graphene and 2D Materials Research	Edge States of Graphene Revealed by Field Emission Microscopy	2019-10
K. Asaka, S. Toma, T. Wakabayashi, Y. Saito	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Raman spectroscopy and TEM of long linear carbon chain formed in CNT field emitter cathode	2019-10
K. Asaka, K. Nishikawa, Y. Saito	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Light emission from a suspended multiwall carbon nanotube by applying an electric current	2019-10
K. Kunoh, S. Nagai, T. Kishi, H. Uchikoshi, T. Iwata, K. Hata, Y. Saito	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Evidence of spin-polarized electronic state at edges of graphene oxide studied by field emission spin polarimetry	2019-10
D. J. Shin, M. Yamamoto, H. Nakahara, Y. Saito, Y. Horio, S. Kashiwaya	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Development of an environmental RHEED with rocking pattern measurement capability	2019-10
齋　藤　弥　八	物質材料研究機構， セミナー講演	カーボンナノチューブおよびグラフェンからの電界放出と特異な現象	2020-1
石田稔幸，小西富雅， 小林英敏，三村秀典， 齋藤弥八	第67回応用物理学会 春季学術講演会	レーザー照射を利用した焦電体X線源のX線量増化に関する検討	2020-3
齋藤弥八，星野　徹， 中原　仁，安坂幸師， 永井滋一，畑　浩一	第67回応用物理学会 春季学術講演会	FEM/FIMによるグラフェンエッジの電子軌道の観察	2020-3
久納和也，打越　伯， 永井滋一，畑　浩一， 齋藤弥八	第67回応用物理学会 春季学術講演会	酸化グラフェンエッジからの電界放出電子のスピン偏極度	2020-3
Y. Saito, K. Asaka, T. Ishida	第58回FNTG 総合シンポジウム	Long Linear Carbon Chains inside CNT Formed by Electric Discharge of a SWCNT film	2020-3
Masatoshi Imada	KAIST Workshop, Quantum Many-Body Systems 2019 (Daejong, Korea)	Dark Fermion and High Temperature Superconductivity	2019-3
Masatoshi Imada	International Workshop on Frontiers of Correlated Electron Systems (Tokyo, Japan)	Perspectives on Descriptions of Correlated Electron Phenomena	2019-3

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
今　田　正　俊	物理科学の最前線	物質が見せるひしめきあいともつれあい ～超伝導から大気乱流までの流体の魅力～	2019-7
Masatoshi Imada	International Workshop on Computational Approaches to Quantum Many-body Problems (CAQMP 2019) (Kashiwa, Japan)	Variational Monte Carlo method and applications to strongly correlated systems	2019-7
今　田　正　俊	第64回物性若手夏の学校	電子相関が生み出す超伝導の姿	2019-8
Masatoshi Imada	CCQ Informal Seminar at Flatiron Institute	How can we estimate normal and anomalous self-energies in strongly correlated systems? — Insight into the superconducting mechanism	2019-10
今　田　正　俊	京都大学基礎物理学研究所研究会 「電子相関が生み出す超伝導現象の未解決問題と新しい潮流」	銅酸化物超伝導体の超伝導相図と相競合	2019-10
今　田　正　俊	2019年度早稲田大学材研オープンセミナー 「機械学習とマテリアルズインフォマティクスに立脚した物性研究と材料探索の新潮流」	物理のグランドチャレンジに機械学習は役立つか？── 量子多体問題と高温超伝導	2019-11
Masatoshi Imada	Theoretical Physics Symposium 2019 (Hamburg, Germany)	Numerical Studies on High-Tc Cuprate Superconductors	2019-11
Masatoshi Imada	The 32nd International Symposium on Superconductivity (Kyoto, Japan)	Pseudogap and Superconductivity in Cuprate Superconductors Solved by *ab initio* and Machine Learning Studies	2019-12
大　門　　寛	平成31年度日本表面真空学会九州支部特別講演会 （特別講演）	原子分解能ホログラフィーで初めて見えた活性サイト原子周りの立体原子配列	2019-4
大　門　　寛	2019年度141委員会 研修セミナー 「電子分光の基礎と応用」	電子分光技術の発展と今後	2019-4
桃野浩樹，松田博之， László Tóth，大門　寛	マイクロビームアナリシス第141委員会第176回研究会（ポスター）	広角・高エネルギー分解能二次元表示型光電子分析器の開発	2019-5
大　門　　寛	立命館大学SRセンター 研究成果報告会 （特別講演）	原子分解能ホログラフィーが解明する活性原子周りの三次元原子配列	2019-6
T. Matsushita, T. Muro, T. Kinoshita, K. Tsutsui, T. Yokoya, F. Matsui, H. Daimon	The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (San Francisco, USA)	Dopant structure measurements using photoelectron holography and its analysis tools	2019- 7
大　門　　寛	ポストグラフェン材料のデバイス開発研究会 （招待講演）	原子分解能ホログラフィーによる3D活性サイト解析	2019-7
細川伸也，木村耕治， 八方直久，松下智裕， 林　好一，大門　寛	SPring-8シンポジウム2019（ポスター）	原子分解能ホログラフィー研究会の最近の活動及び成果	2019-8

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
H. Daimon, H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth	2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2019)（招待講演）	Valence-selective photoelectron holography and cutting-edge two-dimensional angular-distribution analyzer	2019-9
大　門　　寛	日本物理学会 2019年秋季大会（招待講演）	光電子ホログラフィーで切り拓く局所物性科学の新展開	2019-9
Hiroshi Daimon	The XL annual meeting of Brazilian Vacuum Society (CBrAVIC)（基調講演）	Atomic-resolution holographies to reveal structure around active functional atoms	2019-10
H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth, H. Daimon	The 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ’19 (ALC ’19)（招待講演）	Valence-selective atomic resolution holography and high-energy-resolution display-type analyzer	2019-10
Hiroshi Daimon	The 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ’19 (ALC ’19)（招待講演）	Prof. Fadley’s achievements and thanks from ALC	2019-10
Hiroshi Daimon	14th Asia-Pacific Physics Conference (APPC14)（基調講演）	3D ATOMIC ARRANGEMENT AROUND SPECIFIC ATOMS REVEALED BY ATOMIC-RESOLUTION HOLOGRAPHY	2019-11
W. D. Rieken, A. Bhargava, R. Horie, J. Akimitsu, H. Daimon	The 32nd International Symposium on Superconductivity (ISS2019)（ポスター）	Advances in Novel $YBa_2Cu_3O_{x-\delta}$ Superconducting Materials	2019-12
Hiroshi Daimon	Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)	3D atomic-resolution holography around non-periodic active atoms	2019-12
H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth, H. Daimon	Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)（ポスター）	Development of High-Energy-Resolution Display-type Analyzer	2019-12
Y. Kato, D. Tsujikawa, Y. Hashimoto, T. Yoshida, S. Fukami, H. Matsuda, M. Taguchi, T. Matsushita, H. Daimon	Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)（ポスター）	Active/Inactive Dopant-site in Boron-doped diamond in diamond power device	2019-12
Hiroshi Daimon	Symposium on Surface and Nano Science 2020 (SSNS ’20)	New Display-type Analyzer Compact-DELMA for Nano-area Atomic-Resolution Holography	2020-1
西川惠子，藤井幸造，西里健太，橋本佑介，東崎健一	分子科学会	イオン液体中に存在する複数ドメインからの並列結晶化	2019-9
松下　碧，西川恵子，古賀精方，森田　剛	分子科学会	微分熱力学的手法を用いたイオン液体[$P_{4,4,4,4}$]CF_3COOの疎水性／親水性	2019-9
西里健太，藤井幸造，遠藤太佳嗣，西川惠子	分子科学会	NMRで観るアンモニウム系イオン液体のダイナミクスと相挙動の相関	2019-9

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
西里健太，藤井幸造， 森田　剛，遠藤太佳嗣， 桝飛雄馬，西川恵子	イオン液体討論会	柔軟な構造を持つアンモニウム系イオン液体の特徴的な融解挙動	2019-11
松下　碧，西川恵子， 古賀精方，森田　剛	イオン液体討論会	テトラブチルホスホニウム系イオン液体の親水性／疎水性	2019-11
Yuichiro Maeda	16th Alpbach Conference 2019	Crystal structure of F-actin at atomic resolutions: coupling between polymorphic transition and ATP hydrolysis	2019-3~4
Yuichiro Maeda	16th Alpbach Conference 2019	Polymorphism of actin	2019-3~4
前 田　雄 一 郎	「筋生理の集い」 （慈恵会医科大学）	F-actin結晶構造の意義	2019-12
前 田　雄 一 郎	日本物理学会 第75回年次大会（2020年） 領域12シンポジウム	F-form actin structure at an atomic resolution: how the molecular assembly and the ATP hydrolysis are coupled	2020-3
本間智之，佐藤洋一， 水谷宇一郎	日本金属学会	フェルミ準位にギャップを有するcP12化合物のヒュームロザリー電子濃度則	2020-3
北　川　禎　三	第6回分子設計研究会	蛋白質高次構造変化と機能制御：ヘモグロビンの協同的O_2結合の構造化学のその後の進展	2019-12
大野公一，岸本直樹， 佐藤寛子，岩本武明	第100回日本化学会 春季年会	アミノ酸分子の異性体・反応経路の量子化学探索	2019-3
大野公一，沖　卓人， 山門英雄	第22理論化学討論会	分子集団の構造と反応の探索：アセチレン分子集合体	2019-5
大野公一，佐藤寛子， 岩本武明	第13回分子科学討論会	未知分子の量子化学探索：多環芳香族炭化水素多量体の構造と安定性	2019-9
Koichi Ohno	APATCC2019 (Sydney, Australia)	Quantum Chemical Exploration of Novel Chemistry on Potential Energy Surfaces	2019-10
松田晶平，中島信昭， 横山啓一，八ッ橋知幸， Haik Chosrowjan， 谷口誠治，染川智弘	2019光化学討論会 （名古屋大学 東山キャンパス）	Eu(Ⅲ)の*f-f*遷移を介する多光子励起による光還元のフルエンス依存性	2019-9
溜島和哉，中島信昭， 迫田憲治，八ッ橋知幸	OCU Conf. 先端光科学シンポジウム ―ナノフォトニクスが切り拓く分子運動，化学反応制御の探求 （大阪市立大学）	フェムト秒レーザー照射によるEuイオンの価数変化	2019-10
中　島　信　昭	DNA損傷，修復と高強度レーザー化学の交差点 （東北大学）	フェムト秒フィラメンテーションによる光反応 ―金属イオンの還元，微粒子生成―	2020-1
溜島和哉，中島信昭， 迫田憲治，八ッ橋知幸	日本化学会 第100春季年会 （東京理科大学）	高強度フェムト秒レーザー照射によるユーロピウムイオン水溶液の還元反応	2020-3
Masao Doi	European Polymer Federation (Crete, Greece)	Structure Formation of Polymers during Solvent Evaporation — When a droplet dries on a substrate —	2019-6
土　井　正　男	高分子学会	ソフトマターダイナミクス―― Onsager Principle and its Application to Soft Matter Physics	2019-7
Masao Doi	Institute of Physics	Variational principle in soft matter dynamics	2019-9

講 演 リ ス ト（2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
Nobuhiko Nishida	Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019)	μSR Approach to the Understanding of Hydrogen Embrittlement in Steels	2019-12
Kazumasa Miyake	10th Condensed Matter Physics in the Cities 2019, week 1 (London & Didcot, UK)	Aspects of extra “magnetization” in varieties of superconductors and possible scenarios: Spin-orbit-phonon interaction as an origin of spin-triplet superconductivity	2019-7
Kazumasa Miyake	10th Condensed Matter Physics in the Cities 2019, week 2 (Paris, France)	Valence Skipping, Charge Kondo Effect, and Superconductivity	2019-7
三　宅　和　正	新学術領域「J-Physics：多極子伝導系の物理」地域研究会（大阪）	スピン軌道相互作用と電子格子相互作用の協奏による新しいスピン3重項超伝導	2019-7
三宅和正，渡辺真仁	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	$Ce_xLa_{1-x}Cu_{5.62}Au_{0.38}$（$x$ = 0.02–0.10）における量子価数臨界ゆらぎによる非フェルミ液体的振る舞いの理論Ⅱ	2019-9
渡辺真仁，三宅和正	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	奇パリティ結晶場における電荷移動効果：β-$YbAlB_4$における磁気トロイダルゆらぎの発散	2019-9
鶴田篤史，三宅和正	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	複数不純物2チャンネルアンダーソン模型における非フェルミ液体	2019-9
堀川瑠星，八島光晴，吉見光平，松村隆史，牧　翔太，椋田秀和，三宅和正，村上博成，P. Walmsey，P. Giraldo-Gallo，T. Geballe，I. Fisher，高橋武士，小林夏野	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	PbTe系超伝導体におけるドーパントに依存した電荷近藤効果の異常と超伝導状態	2019-9
Kazumasa Miyake	J-Physics 2019 International Conference (Kobe University)	Spin-orbit-phonon interaction as an origin of helical-symmetry breaking spin-triplet superconducting state	2019-9
K. Miyake, S. Watanabe	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Theory for Non-Fermi Liquid Temperature Dependence in Resistivity of $Ce_xLa_{1-x}Cu_{5.62}Au_{0.38}$ (x = 0.02–0.10) on the Local Quantum Valence Criticality of Ce Impurities	2019-9
A. Tsuruta, K. Miyake	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Essentially the Same Non-Fermi Liquid Behaviors in Two-Channel Anderson Impurities and Lattice Model	2019-9
S. Watanabe, K. Miyake	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Quantum Valence Criticality in Heavy Fermions on Periodic and Aperiodic Crystals	2019-9

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
R. Horikawa, M. Yashima, T. Matsumura, S. Maki, H. Mukuda, K. Miyake, H. Murakami, P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, I. R. Fisher	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Charge Kondo Effect Induced by Valence Skipping Dopants in $Pb_{1-x}Tl_xTe$ Probed by ^{125}Te- and ^{205}Tl-NMR	2019-9
三　宅　和　正	第19回琉球物性研究会（琉球大学理学研究科）	電荷近藤効果によるNMR縦緩和率の異常な温度依存性 —$Pb_{1-x}Tl_xTe$ の場合—	2019-11
三宅和正，松浦弘泰	日本物理学会 第75回年次大会（名古屋大学）	電荷近藤効果によるNMR緩和率の異常の理論Ⅱ	2020-3
鶴田篤史，三宅和正	日本物理学会 第75回年次大会（名古屋大学）	有限濃度不純物2チャンネルアンダーソン模型における非フェルミ液体Ⅱ	2020-3
Masahiko Morinaga	Egypt-Japan University of Science and Technology	A Quantum Approach to Alloy Design	2019-6
M. Morinaga, H. Yukawa, M. Yoshino	The 14th World Conference on Titanium, (Nantes, France)	Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transforamtion in Titanium Alloys	2019-6
森永正彦，湯川　宏，吉野正人	日本金属学会 春期講演大会	チタンおよび鉄中の原子空孔の近傍の局所格子歪	2020-3
上　田　　寛	日本物理学会 北海道支部講演，第259回エンレイ草の会	擬1次元導体と金属 ── 絶縁体転移	2019-7
K. Koumoto, C. L. Wan, R. Tian, N. Salah, L. Miao, H. Lin	11th Chinese International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-11), *Invited Talk* (Kunming, China)	Low-dimensional Nanomaterials-based Thermoelectrics	2019-3
Kunihito Koumoto	International School of Physics “Enrico Fermi”, Advances in Thermoelectricity: Foundational Issues, Materials, and Nanotechnology, *Invited Lecture* (Varenna, Italy)	Low-dimensional Inorganic/Organic Hybrid Thermoelectrics	2019-7
K. Koumoto, C. Wan, H. Lin, R. Tian, N. Salah, L. Miao, Y. Wang	10th NTTH Joint Symposium, *Invited Talk* (Hakodate, Japan)	Thermoelectric Nanomaterials and Devices	2019-7
K. Koumoto, N. Salah, L. Miao, R. Tian, C. Wan	MANUTEC-2, *Invited Talk* (Fukuoka, Japan)	Low-dimensional nanomaterials-based thermoelectrics for energy harvesting	2019-11
Y. Ishikawa, Y. Fujii, Y. Koizumi, T. Omija, A. Fukuda, A. Matsubara, T. Mizusaki, S. Lee, E. Kobayashi, H. Kikuchi,	2019 ISMAR-EUROMAR Joint Conference GDCh FGMR Discussion Meeting	Development of Meanderline Coils for Millimeter-Wave ESR/NMR Double Magnetic Resonance Measurements of Thin Samples	2019-8

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
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，	日本赤外線学会	^{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	2019-5
石川裕也，藤井　裕， 光藤誠太郎，浅野貴行， 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	第六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Ⅱ	2019-9
Masahiro Irie	International Symposium on Photochromism (Paris, France)	Diarylethene Molecular Photoswitches: Recent Progress and Future Prospects (Plenary Lecture)	2019-9
西山仁騎，鈴木健太郎， 菅原　正	第30回構造有機科学討論会	分子認識によりゲストモノマーを共重合させる触媒姓分子の合成	2019-9
Y. Hirara, M. Matsuo, K. Kurihara, S. Nonaka, K. Suzuki, T. Sugawara	日本化学会 第100回春季年会	Intrusion into Lipid Bilayer of Giant Vesicle-based Protocell	2020-3 （予定）
美宅成樹，澤田隆介	CBI学会年会	第3回オミックスを原理的なところから考える―「生命」と生物多様性を生み出す原理は？―『生命』という状態を生み出す原理	2019-10
澤田隆介，美宅成樹	CBI学会年会	第3回オミックスを原理的なところから考える―「生命」と生物多様性を生み出す原理は？―種属の多様性を生み出すゲノム配列のパラメータ変化 ―生物多様性の原理―	2019-10
Ken-ichi Ueda	APLS 2019 (Yokohama, Japan)	Thermal-Lens-Free Top-Capped HCAM Laser	2019-4
Ken-ichi Ueda	OWPT 2019, *Special Invited Talk* (Yokohama, Japan)	Zero-Emission-Energy Power Feeding System to Electric Vehicle from Solar Power Station in Tokyo Metro Area	2019-4
Ken-ichi Ueda	ALAT 2019, *Plenary Talk* (Shenzhen, China)	Heat Capacitive Active Mirror Design for Thermal-Lens-Free Solid State Laser	2019-5
Ken-ichi Ueda	STAR-10, *Plenary Talk* (Chengdu, China)	Pumping profile effect on the thermal-lens reduction of Heat Capacitive Active Mirror (HCAM)	2019-6
Ken-ichi Ueda	Xidian Univ. 111 base WS IWOP 2019 (Xi'an, China)	High power fiber laser: history and future	2019-7
Ken-ichi Ueda	SUILS 2019, *Invited Talk* (Kushiro, Japan)	Recent Advances in High Power Laser Systems	2019-8
Ken-ichi Ueda	LCS 2019, *Opening Plenary Talk* (Zakopane, Poland)	Pumping profile effect on ther thermal-lens reduction of heat capacitive active mirror (HCAM)	2019-9
植　田　憲　一	レーザーとプラズマ研究会（光産業創成大学院大学，浜松）	透明クラッド付きHCAMレーザーによる完璧な熱レンズフリー特性	2020-1

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
植　田　憲　一	日本学術振興会 第136委員会講演会， 特別講演 （浜松）	高出力ファイバーレーザー　その歴史と展開から学ぶ	2020-1
植　田　憲　一	応用物理学会 （上智大学，東京）	熱障壁制御による熱レンズフリー固体レーザー HCAM	2020-3
岩　澤　康　裕	METI・NEDO主催 “水素・燃料電池 プロジェクト評価・ 課題共有ウィーク”	MEA解析技術開発	2019-6
Yasuhiro Iwasawa	258th ACS National Meeting (San Diego, USA)	Regulation and *in situ/operando* characterization of active structures, reaction intermediate behaviors and degradation factors at catalyst surfaces and electrodes for developments of selective catalysis	2019-8
中村優斗，水越和志， 伊東　裕，巴山洋美， 吉田幸大，齋藤軍治， 岸田英夫	日本物理学会 2019年秋季大会	有機三角格子物質κ-(BEDO-TTF)$_2$CF$_3$SO$_3$の光学スペクトル	2019-9
大塚晃弘，清水康弘， 齋藤軍治，前里光彦， Andhika Kiswandhi， 平松孝章，吉田幸大， 矢持秀起，土射津昌久， 中村優斗，岸田英夫， 伊東　裕	第18回京都大学 物性科学センター講演会・ 研究交流会	ダイヤモンド型スピン格子を持つ(ET)Ag$_4$(CN)$_5$の性質	2020-2
中村優斗，吉田幸大， 前里光彦，齋藤軍治， 岸田英夫	日本物理学会 第75回年次大会	混晶系量子スピン液体物質κ-(BEDT-TTF)$_2$Ag$_{2x}$Cu$_{2(1-x)}$(CN)$_3$の分光学的研究	2020-3 （開催中止）
Y. Nakamura, T. Takahashi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	APS March Meeting 2020	Electronic Raman scattering spectra of various types of BEDT-TTF compounds	2020-3 （開催中止）
T. Omori, K. Ando, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida	CALPHAD XLVIII (Singapore)	BCC-HCP-FCC multiple martensitic transformations in Fe-Co-Cr-Mn high entropy alloys	2019-6
I. Ohnuma, K. Ishida	CALPHAD XLVIII (Singapore)	Calculation of grain boundary segregation in steels by CALPHAD method	2019-6
T. Omori, K. Shinagawa, Y. Onuki、T. Matsukawa, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma	EUROMAT 2019 (Stockholm, Sweden)	Phase equilibria and γ/γ' microstructure in the Co-Ni-Al-W-Cr system	2019-9
友重竜一，井野川人姿， 石田清仁	日本金属学会秋季大会	Zr$_2$SC MAX相の材料特性に及ぼすモリブデンの添加効果	2019-9
R. Nomura, Y. Okuda	International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) University of Alberta, Edmonton (Alberta, Canada)	Liquid Pocket Formation and Its Crystallization Onset via Mass Flow through Solid ^{4}He in Aerogel	2019-8

講 演 リ ス ト（2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
R. Nomura, H. Abe, Y. Okuda	International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) University of Alberta, Edmonton (Alberta, Canada)	Asymmetry in Melting and Growth Relaxations of ^{4}He Crystals after Manipulation by Acoustic Radiation Pressure Pulse	2019-8
野村竜司，奥田雄一	日本物理学会 2019年秋季大会 （岐阜大学）	冷却によるエアロジェル中の^{4}He液滴の結晶化	2019-9

受賞リスト（2019年度分）

受賞者	組織名・団体名	受賞	受賞月日
松本吉泰	分子科学会	分子科学会賞	2019年9月17日
今田正俊	文部科学省	文部科学大臣表彰 科学技術賞 「強相関電子系の理論的・計算科学的研究」	2019年4月
Masao Doi	Polymer Physics Group, Institute of Physics (U.K.)	Founders' Prize	2019年9月12日
Kunihito Koumoto	The Chinese Ceramic Society	CICC Friendship Award	2019年5月26日
Ken-ichi Ueda	The Polish Ceramic Society	The Polish Ceramic Society Award	2019年9月13日
植田憲一	中国市崑山市政府	名誉市民 "額紫陽花賞"	2019年10月28日
植田憲一	日本国政府　内閣府	瑞宝中綬章	2019年11月3日
岩澤康裕	日本国政府　内閣府	瑞宝中綬章	2019年5月21日
石田清仁	日本鉄鋼協会	卓越論文賞	2020年3月17日

特許リスト（2019年度分）

発明者	発明の名称	特許出願国	特許番号	登録日
K. Ueda, *et al*.	Laser medium unit and laser device	USA	US 2019/0356105 A1	2019年11月21日
K. Ueda, *et al*.	Laser medium unit and laser device	EU	EP 3 582 343 A1	2019年12月18日

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Suemoto, N. Sugimoto, K. Nishikawa, K. Yamanaka, S. Inagaki	*EPJ Web of Conferences*, **205** (2019) 04018	Observation of electron decay dynamics in Pt nano-structures by femtosecond infrared luminescence
T. Suemoto, K. Yamanaka, N. Sugimoto	*Phys. Rev. B*, **100** (2019) 125405	Observation of femtosecond infrared luminescence in gold
末 元 徹	*分光研究*, **68(4)** (2019) 156	分光便利帳「高効率バンドパスフィルターを用いたフェムト秒発光スペクトロメータ」
栗原貴之，末元 徹	*固体物理*, **54(11)** 特集号 (2019) 637	テラヘルツ磁場による巨視的磁化の制御
長谷川登，錦野将元，ヂン タンフン，石野雅彦，南 康夫，末元 徹	*J. Plasma Fusion Res.*, **96(23)** (2020) 83-88	Observation of the femto second laser ablation dynamics by using the soft *x*-ray laser
Y. Minami, B. Ofori-Okai, P. Sivarajah, I. Katayama, J. Takeda, K. A. Nelson, T. Suemoto	*Phys. Rev. Lett.,* **124** (2020) 147401	Macroscopic ionic flow in a superionic conductor Na^+ β-alumina driven by single-cycle terahertz pulses
Y. Ikuta, F. Hirata	*J. Mol. Liq.*, **294** (2019) 111567	First principle determinationof dielectric constant of polar liquids by extended RISM theory with the bridge diagrams concerning dipole-dipole interactions
M. Sugita, M. Hamano, K. Kasahara, T. Kikuchi, F. Hirata	*JCTC*, *in press*	A new protocol for predicting the ligand binding site and mode based on the 3D-RISM/KH theory
T. Ishimasa	*Phil. Mag. Lett.*, **99** (2019) 351-359	Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in ternary Zn-based alloys containing Au and Yb/Tb
H. Tanaka, A. Wakamatsu, M. Kondo, S. Kawamura, S. Kuroda, Y. Shimoi, W.-T. Park, Y.-Y. Noh, T. Takenobu	*Communications Physics,* **2** (2019) 96-1-10	Microscopic observation of efficient charge transport process across domain boundaries in donor-acceptor-type conjugated polymers
K. Asaka, S. Toma, Y. Saito	*SN Appl. Sci.,* **1** (2019) 493 (7p)	Raman spectroscopy and transmission electron microscopy of long linear atomic carbon chains generated by field electron emission accompanied with electrical discharge of carbon nanotube films
Y. Otsuki, K. Watanabe, T. Sugimoto, Y. Matsumoto	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **21** (2019) 20442-20453	Enhanced structural disorder at a nanocrystalline ice surface
S. Takahashi, K. Watanabe, Y. Matsumoto	*J. Chem. Phys.,* **151** (2019) 074703	Singlet fission of amorphous rubrene modulated by polariton formation
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
F. Kato, T. Sugimoto, K. Harada, K. Watanabe, Y. Matsumoto	*Physical Review Materials,* **3** (2019) 112001	Unveiling two deuteration effects on hydrogen-bond breaking process of water isotopomers

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
K. Harada, T. Sugimoto, F. Kato, K. Watanabe, Y. Matsumoto	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **22** (2020) 1963-1973	Thickness dependent homogeneous crystallization of ultrathin amorphous solid water films
松 本 吉 泰	*Molecular Science,* **13** (2019) A0107	非線形分光で観る金属表面吸着種の構造とダイナミックス
T. Tadano, Y. Nomura, M. Imada	*Physical Review B,* **99** (2019) 155148 (1-12)	*Ab initio* derivation of an effective Hamiltonian for the La_2CuO_4/$La_{1.55}Sr_{0.45}CuO_4$ heterostructure
M. Hirayama, T. Misawa, T. Ohgoe, Y. Yamaji, M. Imada	*Physical Review B,* **99** (2019) 245155 (1-21)	Effective Hamiltonian for cuprate superconductors derived from multiscale *ab initio* scheme with level renormalization
T. Ohgoe, M. Hirayama, T. Misawa, K. Ido, Y. Yamaji, M. Imada	*Physical Review B,* **101** (2020) 045124 (1-11)	*Ab initio* study of superconductivity and inhomogeneity in a Hg-based cuprate superconductor
K. Ido, M. Imada, T. Misawa	*Physical Review B,* **101** (2020) 075124 (1-13)	Charge dynamics of correlated electrons: Variational description with inclusion of composite fermions
服部 梓，竹本昌平，楊 昊宇，服部 賢，大門 寛，田中秀和	*表面と真空*，**62** (2019) 427-432	原子層制御したシリコン三次元立体表面構造の創製・観察技術
S. Takemoto, K. Hattori, M. Someta, A. N. Hattori, H. Tanaka, K. Kurushima, Y. Otsuka, H. Daimon	*Journal of Applied Crystallography*, **52(4)** (2019) 732-744	Shape-fitting analyses of two-dimensional X-ray diffraction spots for strain-distribution evaluation in a β-$FeSi_2$ nanofilm
T. Yamanaka, A. Hattori, L. Pamasi, S. Takemoto, K. Hattori, H. Daimon, K. Sato, H. Tanaka	*ACS Appl. Electron. Mater.,* **1** (2019) 2678-2683	Effects of off-stoichiometry in the epitaxial $NdNiO_3$ film on the suppression of its Metal-Insulator-Transition properties
Hiroshi Daimon	*Jpn. J. Appl. Phys.,* **59** (2020) 010504 STAP REVIEW: Frontier of active site science: new insights on material functions	Atomic-resolution holography for active-site structure
H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth, H. Daimon	*e-Journal of Surface Science and Nanotechnology,* **18** (2020) 1-5	Development of Simple Display-type VD-WAAEL Analyzer
M. Matsushita, T. Morita, K. Nishikawa, Y. Koga	*J. Mol. Liq.,* **302** (2020) Article Number 112560	Characterization of $[P_{4444}]CF_3COO$ in water by the 1-propanol probing methodology
T. Oda, S. Takeda, A. Narita, Y. Maeda	*J Mol Biol*, **431** (2019) 3217-3228	Structural Polymorphism of Actin
T. Homma, U. Mizutani, H. Sato	*Philosophical Magazine,* **100** (2020) 426-455	The Hume-Rothery electron concentration rule studied through interference phenomena in a series of cP12 compounds with either a true gap or pseudogap across the Fermi level
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto	*Chem. Phys. Lett.,* **725** (2019) 59-65	Quantum Chemical Exploration of New π-electron Systems: Capsule-Formed Dimers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Y. Kodaya, T. Oki, H. Yamakado, H. Tokoyama, K. Ohno	*Chemistry Letters,* **48** (2019) 1288-1291	Crystal Structure Exploration of Boron Nitrides Polymorphs using Anharmonic Downward Distortion Following Method with Potential Energy Surface Modified by the Inverse of Lattice Volume
K. Ohno, T. Oki, H. Yamakado	*J. Compt. Chem.,* **41** (2020) 687-697	Quantum Chemical Exploration of Intermolecular Reactions of Acetylene

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
R. Kurihara, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, T. Goto, Y. Kobayashi, M. Sato	*J. Phys. Soc. Jpn.*, **86** (2017) 064706	Critical Slowing Down of Quadrupole and Hexadecapole Orderings in Iron Pnictide Superconductor
T. Moyoshi, K. Kamazawa, M. Sato	*Physica B: Physics of Condensed Matter*, **551** (2018) 266-269	Possible excitonic phase of $(Pr_{1-y}R_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ (R = Lanthanides and Y)
M. Toyoda, A. Ichikawa, Y. Kobayashi, M. Sato, M. Itoh	*Phys. Rev. B*, **97** (2018) 174507	In-plane anisotropy of the electric field gradient in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ observed by ^{75}As NMR
S. Li, M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, K. Ikeuchi, Y. Yoneda, A. Otani, D. Matsumura, S. Asano, J. Mizuki, M. Sato	*Physica C*, **555** (2018) 4	Local structure study of the iron-based systems of $BaFe_2As_2$ and LiFeAs by X-ray PDF and XAFS analyses
T. Moyoshi, K. Kamazawa, M. Matsuda, M. Sato	*Phys. Rev. B*, **98** (2018) 205105.5-53	Inelastic neutron scattering study on the electronic state change in $(Pr_{1-y}Y_y)_{1-x}Ca_xCoO_3$ single crystals
T. Matsumoto, H. Tanaka, N. Nakashima, T. Yatsuhashi	*International Journal of Mass Spectrometry,* **447** (2020) 116236	Multiply charged energetic metal ion emissions from dinuclear metal complex exposed to intense femtosecond laser fields
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
S. Guo, X. Xu, T. Qian, Y. Di, M. Doi, P. Tong	*JFM,* **865** (2019) 650-680 DOI:10.1017/jfm.2019.56	Onset of thin film meniscus along a fiber
Y. Wen, P. Y. Kim, S. Shi, D. Wang, X. Man, M. Doi, T. P. Russell	*Soft Matter* (2019) DOI:10.1039/C8SM02584C	Vapor-Induced Motion of Two Pure Liquid Droplets
T. Yu, Y. Jiang, J. Zhou, M. Doi	*Langmuir*, **35** (2019) 5183-5190	Dynamics of Taylor Rising
M. Doi, J. Zhou, Y. Di, X. Xu	*Phys. Rev. E*, **99** (2019) 063303	Application of Onsager Machlup integral in solving dynamic equations in non-equilibrium systems
M. Wu, Y. Di, X. Man, M. Doi	*Langmuir*, **35**,**45** (2019) 14734-14741	Drying Droplets with Soluble Surfactant
小山剛史，中村新男	*固体物理*，**54** (2019) 13-25	フェムト秒で観るカーボンナノチューブの複合系の励起エネルギー移動
Kazumasa Miyake	*JPS Conf. Proc.,* **29** (2020) 0110021-1-9	Spin-orbit-phonon interaction as an origin of helical-symmetry breaking spin-triplet superconducting state
S. Watanabe, K. Miyake	*JPS Conf. Proc.,* **29** (2020) 014001-1-10	Charge Transfer Effect under Odd-Parity Crystalline Electric Field
S. Watanabe, K. Miyake	*Solid State Commun.,* **306** (2020) 113774-1-6	Non-divergent Grüneisen Parameter in Quantum Critical Quasicrystal $Yb_{15}Al_{34}Au_{51}$: Reflection of Robustness of Quantum Criticality under Pressure
S. Watanabe, K. Miyake	*JPS Conf. Proc.,* **30** (2020) 011023-1-12	Quantum Valence Criticality in Heavy Fermions on Periodic and Aperiodic Crystals and Aperiodic Crystals
K. Miyake, S. Watanabe	*JPS Conf. Proc.,* **30** (2020) 011027-1-7	Theory for Non-Fermi Liquid Temperature Dependence in Resistivity of $Ce_xLa_{1-x}Cu_{5.62}Au_{0.38}$ (x = 0.02–0.10) on the Local Quantum Valence Criticality of Ce Impurities

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
R. Horikawa, M. Yashima, T. Matsumura, S. Maki, H. Mukuda, K. Miyake, H. Murakami, P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, I. R. Fisher	*JPS Conf. Proc.*, **30** (2020) 011127-1-5	Charge Kondo Effect Induced by Valence Skipping Dopants in $Pb_{1-x}Tl_xTe$ and $Pb_{1-x}Na_xTe$ Probed by ^{125}Te-NMR
J. Gouchi, K. Miyake, W. Iha, M. Hedo, T. Nakama, Y. Ōnuki, Y. Uwatoko	*J. Phys. Soc. Jpn., in press*	Quantum Criticality of Valence Transition for the Unique Electronic State of Antiferromagnetic Compound $EuCu_2Ge_2$
渡辺真仁，三宅和正	*固体物理*，**55** (2020) 55-68	量子臨界現象の新展開 （その1）スピンゆらぎのSCR理論
S. Motozuka, S. Iwai, H. Sato, H.Hojo, M. Morinaga	*ISIJ International*, **59** (2019) 192-200	Formation of (001) Fiber Texture in Iron Powder and its Effect on Magnetic Properties and Crystal Orientation of the Powder Compact
M. A.-H. Gepreel, M. Niinomi, M. Nakai, M. Morinaga	*JOM*, **7** (2019) 3631-3639	Invar Properties in Ti-Alloys Achieved through Alloy Design and Thermomechanical Treatments
M. Morinaga, H. Yukawa, M. Yoshino	*Proceedings of the 14th World Conference on Titanium,* 2019, *in press*	Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transforamtion in Titanium Alloys
F. Du, Y. Ueda, K. Ohgushi	*Phys. Rev. Lett.,* **123** (2019) 086601/1-5	Large Magnon Contributions to Thermal Conductance in Quasi-One-Dimensional Fe-Based Ladder Compounds $BaFe_2(S_{1-x}Se_x)_3$
Y. Zhou, X.. Yin, Q. Zhang, N. Wang, A. Yamamoto, K. Koumoto, S. Heping, H. Lin	*Mater. Today Energy*, **12** (2019) 363-370	Perovskite solar cell-thermoelectric tandem system with a high efficiency of over 23%
R. Tian, Y. Liu, K. Koumoto, J. Chen	*Joule*, **3** (2019) 1394-1403	Body Heat Powers Future Electronic Skins
P. Zong, K. Kimata, P. Zhang, J. Liang, C. Wan, K. Koumoto	*J. Appl. Phys.*, **126** (2019) 025102	A p-type thermoelectric material $BaCu_4S_3$ with high electronic band degeneracy
P. Zong, D. Yoo, P. Zhang, Y. Wang, Y. Huang, S. Yin, J. Liang, Y. Wang, K. Koumoto, C. Wan	*Small* (2019) 1901901	Flexible foil of hybrid TaS_2/organic superlattice: fabrication and electrical properties
N. Salah, N. Baghdadi, A. Alshahrie, A. Saeed, A. Memic, K. Koumoto	*J. Euro. Ceram. Soc.*, **39** (2019) 3307-3314	Nanocomposites of CuO/SWCNT: Promising thermoelectric materials for mid-temperature thermoelectric generators
J. Gao , L. Miao, H. Lai, S. Zhu, Y. Peng, X. Wang, K. Koumoto, H. Cai	*ISCIENCE*, **23** (2020) 100753	Excellent Thermoelectric Performance Achieved by Compositional and Length Optimization in Flexible Silver Selenide Films
P. Zong, J. Liang, P. Zhang, C. Wan, Y. Wang, K. Koumoto	*ACS Adv. Energy Mater.*, **3** (2020) 2224-2239	Graphene-based Thermoelectrics

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Nakanishi, Y. Hori, H. Sato, S. Wu, A. Okazawa, N. Kojima, T. Yamamoto, Y. Einaga, S. Hayami, Y. Horie, H. Okajima, A. Sakamoto, Y. Shiota, K. Yoshizawa, O. Sato	*Journal of the American Chemical Society,* **141** (2019) 14384-14393, doi:10.1021/jacs.9b07204	Observation of Proton Transfer Coupled Spin Transition and Trapping of Photoinduced Metastable Proton Transfer State in an Fe^{II} Complex
W. Huang, S. Wu, X. Gu, Y. Li, A. Okazawa, N. Kojima, S. Hayami, M. L. Baker, P. Bencok, M. Noguchi, Y. Miyazaki, M. Nakano, T. Nakanishi, S. Kanegawa, Y. Inagaki, T. Kawae, G. Zhuang, Y. Shiota, K. Yoshizawa, D. Wu, O. Sato	*Nature Communications,* **10** (2019) 5510-1-9, doi:10.1038/s41467-019-13279-y	Temperature Dependence of Spherical Electron Transfer in a Nanosized $[Fe_{14}]$ Complex
N. Kojima, Y. Kobayashi, M. Seto	*KURRI Progress Report,* (2019) PR11-5	Study on the Electronic States of Gold Clusters, $[Au_{25}(SR)_{18}]^n$ (n = +1, 0, –1) by Means of ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy
小 島 憲 道	「短寿命RIを用いた核分光と核物性研究」(ISSN 2434-1088), 京都大学複合原子力科学研究所，8-14 (2019)	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
K. Inaba, R. Iwai, M. Morimoto, M. Irie	*Photochem. Photobiol. Sci.,* **18** (2019) 2136-2141	Thermally reversible photochromism of dipyrrolylethenes
K. Uno, M. L. Bossi, M. Irie, V. N. Belov, S. W. Hell	*J. Am. Chem. Soc.,* **141** (2019) 16471-16478	Reversibly photoswitchable fluorescent diarylethenes resistant against photobleaching in aqueous solutions
H. Sotome, D. Kitagawa, T. Nakahara, S. Ito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	*Phys. Chem. Chem. Phys.,* **21** (2019) 8623-8632	Cyclization reaction dynamics of an inverse type diarylethene derivative as revealed by time-resolved absorption and fluorescence spectroscopies
G. Naren, C-W. Hsu, M. Morimoto, S. Tang, J. Hernando, G. Guirado, M. Irie, F. M. Raymo, H. Sunden, J. Andreasson	*Nature Commun.,* **10** (2019) 3996	An all-photonic full color RGB system based on molecular photo-switches
H. Sotome, K. Une, T. Nagasaka, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	*J. Chem. Phys.,* **152** (2020) 034301	A dominant factor of the cycloreversion reactivity of diarylethene derivatives as revealed by femtosecond time-resolved absorption spectroscopy
K. Uno, M. L. Bossi, V. N. Belov, M. Irie, S. W. Hell	*Chem. Commun.,* **56** (2020) 2198-2201	Multicolour fluorescent “sulfide-sulfone” diarylethenes with high photo-fatigue resistance
M. Irie, M. Morimoto	*Photochemistry,* **47** (2020) 457-497	Molecular photoswitches: Fundamentals and applications of diarylethenes
M. Matsuo, S. Ohyama, K. Sakurai, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara	*Chem. Phys. Lipids,* **222** (2019) 1-7	A Sustainable Self-reproducing Liposome Consisting of a Synthetic Phospholipid

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
M. Matsuo, Y. Kan, K. Kurihara, T. Jimbo, M. Imai, T. Toyota, Y. Hirata, K. Suzuki, T. Sugawara	*Sci. Rep.*, **9** (2019) 6916	DNA Length-dependent Division of a Giant Vesicle-based Model Protocell
I. Ishii, Y. Ominato, A. Karasawa, T. Takahashi, M. Matsuo, K. Suzuki, T. Sugawara	*Chem. Lett.*, **48** (2019) 932-935	Morphological Changes of Kinetically Trapped Tubular Vesicles Driven by the Production of Synthetic Phospholipids in a Vesicular Membrane
美 宅 成 樹	*CBI学会誌*, **7** (2019)	偶然性と必然性の不思議
美 宅 成 樹	*CBI学会誌*, **8** (2020)	「偶然性と必然性の不思議」についてのコメント
DECIGO Collaboration	*Int. J. Modern Physics D*, **28** (2019) 845001	Space gravitational-wave antennas DECIGO and B-DECIGO
KAGRA Collaboration	*Nature Astronomy,* **3** (2019) 35-40	KAGRA: 2.5 generation interferometric gravitational wave detector
S. Chen, J. Li, S. Zhou, H. Zhao, K. Ueda	*Optics Express,* **27** (2019) 15136	Generation of vector polarization in a Nd:YAG laser
B. Shi, Q. Zhang, F. Tang, K. Ueda, J. Li	*Laser Physics Letters,* **6** (2019) 065103	Q-switched mode-locked ytterbium-doped fiber laser with radial polarization
植 田 憲 一	*応用物理*, **88** (2019) 545-547	研究総括の役割（さきがけ）
植 田 憲 一	*光技術コンタクト*, **58** (2020) 43-54	高出力ファイバーレーザー　その歴史と展開から学ぶ
L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, S. Masaoka, T. Yokoyama	*J. Phys. Chem. C,* **123** (2019) 603-611	Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
S. Takahashi, N. Todoroki, R. Myochi, T. Nagao, N. Taguchi, T. Ioroi, F. E. Feiten, Y. Wakisaka, K. Asakura, O. Sekizawa, T. Sakata, K. Higashi, Y. Iwasawa, T. Wadayama	*J. Electroanal. Chem.*, **842** (2019) 1-7	Effective Surface Termination with Au on PtCo@Pt Core-Shell Nanoparticle: Microstructural Investigations and Oxygen Reduction Reaction Properties
X. Zhao, S. Takao, T. Kaneko, Y. Iwasawa	*Chem. Rec.,* **19** (2019) 1337-1353	Key Factors for Simultaneous Improvements of Performance and Durability of Core-Shell Pt_3Ni/Carbon Electrocatalysts Toward Superior Polymer Electrolyte Fuel Cell
T. Uruga, M. Tada, O. Sekizawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	*Chem. Rec.,* **19** (2019) 1444-1456	SPring-8 BL36XU: Synchrotron Radiation X-ray-based Multi-analytical Beamline for Polymer Electrolyte Fuel Cells under Operating Conditions
S. S. Acharyya, S. Ghosh, Y. Yoshida, T. Kaneko, T. Sasaki, Y. Iwasawa	*Chem. Rec.,* **19** (2019) 2069-2081	NH_3-Driven Benzene C-H Activation with O_2 that Opens a New Way for Selective Phenol Synthesis

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
A. Ishihara, T. Nagai, K. Ukita, M. Arao, M. Matsumoto, L. Yu, T. Nakamura, O. Sekizawa, Y. Takagi, K. Koichi, T. Napporn, S. Mitsushima, T. Uruga, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, H. Imai, K. Ota	*J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 18150-18159	Emergence of Oxygen Reduction Activity in Zirconium Oxide-Based Compounds in Acidic Media: Creation of Active Sites for Oxygen Reduction Reaction
O. Sekizawa, T. Uruga, Y. Iwasawa	*Research Frontiers 2018*, JASRI/SPring-8 (2019) pp.86-87	Simultaneous Operando Time-Resolved XAFS-XRD Measurements of a Pt/C Cathode Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell under the Transient Potential Cyclic Operations
T. Uruga, M. Tada, O. Sekizawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	*Synchrotron Radiation News*, **33** (2020) 28-31	Status of Synchrotron Radiation X-ray-based Multi-analytical Beamline BL36XU for Fuel Cell Electrocatalysis Research at SPring-8
S. Takao, O. Sekizawa, K. Higashi, G. Samjeské, T. Kaneko, T. Sakata, T. Yamamoto, T. Uruga, Y. Iwasawa	*ACS Appl. Mater. Interfaces, in press* (2020), DOI:10.1021/acsami.9b16393	Visualization Analysis of Pt and Co Species in Degraded Pt_3Co/C Electrocatalyst Layers of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using a Same-View Nano-XAFS/STEM-EDS Combination Technique
Y. Shimizu, A. Otsuka, M. Maesato, M. Tsuchiizu, A. Nakano, H. Yamochi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito	*Phys. Rev. B*, **99** (2019) 174417/1-7	Molecular Diamond Lattice Antiferromagnet as a Dirac Semimetal Candidate
Y. Yoshida, M. Maesato, G. Saito, H. Kitagawa	*Inorg. Chem.,* **58** (2019) 14068-14074	Conducting Coronene Cation Radical Salt Containing Magnetic Metal Ions
Y. Yoshida, M. Maesato, Y. Nakamura, M. Ishikawa, H. Yamochi, G. Saito, H. Kishida, H. Kitagawa	*Inorg. Chem.*, **58** (2019) 16703-16711	Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene Cation Radical Salts Composed of Nonuniform Silver (I) Complex Polyanions
K. Mizukoshi, H. Ito, Y. Nakamura, H. Hayama, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	*J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2020) 024710-1 – 024710-11	Charge Disproportionation and Its Cooling-Rate Dependence in κ-(BEDT-TTF)$_2CF_3SO_{30}$
A. Otsuka, Y. Shimizu, G. Saito, M. Maesato, A. Kiswandhi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, H. Yamochi, M. Tsuchiizu, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito	*Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **93** (2020) 260-272 (BCSJ Award Article)	Canting Antiferromagnetic Spin-Order (T_N = 102 K) in a Monomer Mott Insulator (ET)$Ag_4(CN)_5$ with a Diamond Spin-Lattice
萩澤武仁，大森俊洋，大沼郁雄，貝沼亮介，石田清仁	*日本金属学会誌*，**83** (2019) 166-175	Fe-In 合金におけるαFe の再結晶と結晶粒成長におよぼす液相 In粒子の影響
Y. Chen, C. Wang, J. Ruan, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, X. Liu	*Acta Materialia,* **170** (2019) 62-74	High-strength CoAlV-base superalloys streng thened by γ'-Co_3(Al,V) with high solvus temperature

論 文 リ ス ト （2019年度分）

発 表 者	掲 載 誌	題 名
I. Ohnuma, S. Shimenouchi, T. Omori, K. Ishida, R. Kainuma	*CALPHAD*, **67** (2019) 101677	Experimental determination and thermodynamic evaluation of low-temperature phase equilibria in the Fe-Ni binary system
R. Nomura, H. Matsuda, Y. Okuda	*J. Phys. Soc. Jpn.*, **88** (2019) 035003-1-2	Crystallization Onset of Liquid Pockets via Mass Flow through Solid ^{4}He in Aerogel

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Ishino, D. Thanh-Hung, T. Kawachi, Y. Minami, M. Baba, T. Suemoto	Laser Solutions for Space and the Earth 2019 (Yokohama, Japan)	Observation of the femtosecond laser ablation dynamics of metals by using the soft *x*-ray laser	2019-4
末元　徹，山中健一，杉本憲昭	日本分光学会年次講演会	金属における超高速赤外発光	2019-5
T. Suemoto, K. Yamanaka, N. Sugimoto	20th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Christchurch, NZ)	Observation of intense femtosecond luminescence from bulk gold with microscopic surface roughness	2019-8
末元　徹，杉本憲昭，山中健一	日本物理学会秋季大会（岐阜）	AgとCuにおけるフェムト秒赤外発光ダイナミクスの観測	2019-9
末元　徹，杉本憲昭，山中　健	応用物理学会第80回秋季学術講演会（札幌）	アルミニウムにおけるフェムト秒赤外発光	2019-9
Y. Minami, B. Ofori-Okai, P. Sivarajah, I. Katayama, J. Takeda, K. A. Nelson, T. Suemoto	44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (Paris, France)	Ionic Current in Superionic Conductor Na^+ Beta-Alumina Induced by Terahertz Electric Fields	2019-9
T. Kurihara, M. Bamba, T. Suemoto	44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (Paris, France)	Nonlinear Modulation of Optical Absorption in Orthoferrites due to Spin Precession induced by Intense Terahertz Magnetic Field	2019-9
N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Ishino, D. Thanh-Hung, T. Kawachi, Y. Minami, M. Baba, T. Suemoto	レーザー学会中四国支部講演会（広島）	高強度レーザーを用いたレーザー応用研究（Applied studies using high power lasers）	2019-10
末元　徹，杉本憲昭，山中健一	日本物理学会第75回年次大会（名古屋）	11族貴金属（Au, Ag, Cu）と10族金属（Pt, Pd, Ni）における発光ダイナミクスの比較	2020-3
Fumio Hirata	Himakajima Workshop 2019 Spring “Multiscale Simulation and Data Science of complex Molecular Systems,” (Himakajima, Japan)	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen’s Dogma	2019-3
Fumio Hirata	The 10th Toyota Riken International Workshop on “Science of Life Phenomena Woven by Water and Biomolecules,” (Nagakute, Japan)	Structural Fluctuation of Protein and Anfinsen’s Dogma	2019-9
Fumio Hirata	2nd International Conference on Materials Research and Innovation, (Bangkok, Thailand)	Exploring life phenomena woven by water and biomolecules	2019-9

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
Fumio Hirata	A Series of Lectures in "19th Protein Folding Winter Scheool (KIAS) (Korea)	Exploring Life Phenomena with Statistical Mechanics of Molecular Liquids	2020-1
T. Ishimasa	QSC 2019	Icosahedral quasicrystal, 1/1 and 2/1 approximants in Zn-Au-L (L = Yb, Tb) alloys	2019-6
K. Imura, S. Yokota, K. Sakamoto, K. Namba, S. Hirokawa, K. Deguchi, H. Yamaoka, Y. Yamamoto, T. Kawai, J. Mizuki, N. Hiraoka, H. Ishii, T. Ishimasa, N. K. Sato	QSC 2019	Valence instability and quantum criticality in Yb-based quasicrystals and approximant crystals	2019-6
平野由真，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 2019年秋季大会	Zn系準結晶及びCd-Mg-Yb準結晶の電気抵抗率の温度依存性の研究	2019-9
石　政　　勉	日本物理学会 2019年秋季大会	ランタノイドとAuを含むZn基合金における正20面体準結晶，2/1, 1/1近似結晶の形成	2019-9
井村敬一郎，米山祐樹，出口和彦，石政　勉，佐藤憲昭	日本物理学会 2019年秋季大会	Tsai型クラスター構造を持つZn-Au-Yb準結晶及び近似結晶の磁性	2019-9
T. Ishimasa, K. Deguchi, K. Imura, N. K. Sato	SCES 2019	Quasicrystals as a new platform of valence fluctuating systems	2019-9
石　政　　勉	新学術領域「ハイパーマテリアル」キックオフMeeting	Unresolved issue: What is the key factors governing quasicrystal formation?	2019-9
石　政　　勉	電子顕微鏡学会 北海道支部学術講演会	ランタノイドとAuを含むZn基合金における準結晶関連構造の形成	2019-12
石　政　　勉	第24回準結晶研究会	Modulations in Tsai-type: the problems can be solved but could not be solved	2020-2
平野由真，林　裕人，豊永　詞，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 第75回年次大会	準結晶の電気抵抗と比熱の研究	2020-3
井村敬一郎，米山祐樹，安藤秀行，出口和彦，山岡人志，平岡　望，石井啓文，石政　勉，佐藤憲昭	日本物理学会 第75回年次大会	Zn-Au-Yb準結晶・近似結晶における価数揺動と磁性	2020-3
S. Kuroda, H. Tanaka	15th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2019)	ESR spectroscopy of charge carriers in high-mobility organic transistors of semicrystalline conjugated polymers	2019-8
下位幸弘，田中久暁，竹延大志，黒田新一	日本物理学会 2019年秋季大会	共役高分子のねじれポテンシャル：構造―物性相関の理解に向けて	2019-9
黒田新一，田中久暁，下位幸弘，瀧宮和男	日本物理学会 第75回年次大会	高移動度分子材料C_8-BTBTにおけるキャリア波動関数の空間広がり	2020-3
冨宅　喜代一	第67回質量分析総合討論会	質量分析機能を備えた気相核磁気共鳴分光法の開発	2019-5

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
安坂幸師，西川耕史， 齋藤弥八	ナノ学会第17回大会	カーボンナノチューブへの通電による発光のその場TEM観察	2019-5
安坂幸師，油田海維， 齋藤弥八	日本顕微鏡学会 第75回学術講演会	多層カーボンナノチューブの電界放出誘起発光その場TEM観察	2019-6
Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, S. Nagai, H. Ikemizu, K. Kunoh, K. Hata	第57回FNTG 総合シンポジウム	Electronic Orbitals and Spin-Polarization at Graphene Edge Revealed by Field Emission and Field Ion Microscopy	2019-9
Y. Saito, Y. Watanabe, T. Hoshino, H. Nakahara, S. Nagai, H. Ikemizu, K. Kunoh, K. Hata	Recent Progress in Graphene and 2D Materials Research	Edge States of Graphene Revealed by Field Emission Microscopy	2019-10
K. Asaka, S. Toma, T. Wakabayashi, Y. Saito	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Raman spectroscopy and TEM of long linear carbon chain formed in CNT field emitter cathode	2019-10
K. Asaka, K. Nishikawa, Y. Saito	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Light emission from a suspended multiwall carbon nanotube by applying an electric current	2019-10
K. Kunoh, S. Nagai, T. Kishi, H. Uchikoshi, T. Iwata, K. Hata, Y. Saito	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Evidence of spin-polarized electronic state at edges of graphene oxide studied by field emission spin polarimetry	2019-10
D. J. Shin, M. Yamamoto, H. Nakahara, Y. Saito, Y. Horio, S. Kashiwaya	12th Inter. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC 19)	Development of an environmental RHEED with rocking pattern measurement capability	2019-10
齋　藤　弥　八	物質材料研究機構， セミナー講演	カーボンナノチューブおよびグラフェンからの電界放出と特異な現象	2020-1
石田稔幸，小西富雅， 小林英敏，三村秀典， 齋藤弥八	第67回応用物理学会 春季学術講演会	レーザー照射を利用した焦電体X線源のX線量増化に関する検討	2020-3
齋藤弥八，星野　徹， 中原　仁，安坂幸師， 永井滋一，畑　浩一	第67回応用物理学会 春季学術講演会	FEM/FIMによるグラフェンエッジの電子軌道の観察	2020-3
久納和也，打越　伯， 永井滋一，畑　浩一， 齋藤弥八	第67回応用物理学会 春季学術講演会	酸化グラフェンエッジからの電界放出電子のスピン偏極度	2020-3
Y. Saito, K. Asaka, T. Ishida	第58回FNTG 総合シンポジウム	Long Linear Carbon Chains inside CNT Formed by Electric Discharge of a SWCNT film	2020-3
Masatoshi Imada	KAIST Workshop, Quantum Many-Body Systems 2019 (Daejong, Korea)	Dark Fermion and High Temperature Superconductivity	2019-3
Masatoshi Imada	International Workshop on Frontiers of Correlated Electron Systems (Tokyo, Japan)	Perspectives on Descriptions of Correlated Electron Phenomena	2019-3

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
今　田　正　俊	物理科学の最前線	物質が見せるひしめきあいともつれあい ～超伝導から大気乱流までの流体の魅力～	2019-7
Masatoshi Imada	International Workshop on Computational Approaches to Quantum Many-body Problems (CAQMP 2019) (Kashiwa, Japan)	Variational Monte Carlo method and applications to strongly correlated systems	2019-7
今　田　正　俊	第64回物性若手夏の学校	電子相関が生み出す超伝導の姿	2019-8
Masatoshi Imada	CCQ Informal Seminar at Flatiron Institute	How can we estimate normal and anomalous self-energies in strongly correlated systems? — Insight into the superconducting mechanism	2019-10
今　田　正　俊	京都大学基礎物理学研究所研究会 「電子相関が生み出す超伝導現象の未解決問題と新しい潮流」	銅酸化物超伝導体の超伝導相図と相競合	2019-10
今　田　正　俊	2019年度早稲田大学材研オープンセミナー 「機械学習とマテリアルズインフォマティクスに立脚した物性研究と材料探索の新潮流」	物理のグランドチャレンジに機械学習は役立つか？── 量子多体問題と高温超伝導	2019-11
Masatoshi Imada	Theoretical Physics Symposium 2019 (Hamburg, Germany)	Numerical Studies on High-Tc Cuprate Superconductors	2019-11
Masatoshi Imada	The 32nd International Symposium on Superconductivity (Kyoto, Japan)	Pseudogap and Superconductivity in Cuprate Superconductors Solved by *ab initio* and Machine Learning Studies	2019-12
大　門　　寛	平成31年度日本表面真空学会九州支部特別講演会 （特別講演）	原子分解能ホログラフィーで初めて見えた活性サイト原子周りの立体原子配列	2019-4
大　門　　寛	2019年度141委員会 研修セミナー 「電子分光の基礎と応用」	電子分光技術の発展と今後	2019-4
桃野浩樹，松田博之， László Tóth，大門　寛	マイクロビームアナリシス第141委員会第176回研究会（ポスター）	広角・高エネルギー分解能二次元表示型光電子分析器の開発	2019-5
大　門　　寛	立命館大学SRセンター 研究成果報告会 （特別講演）	原子分解能ホログラフィーが解明する活性原子周りの三次元原子配列	2019-6
T. Matsushita, T. Muro, T. Kinoshita, K. Tsutsui, T. Yokoya, F. Matsui, H. Daimon	The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (San Francisco, USA)	Dopant structure measurements using photoelectron holography and its analysis tools	2019- 7
大　門　　寛	ポストグラフェン材料のデバイス開発研究会 （招待講演）	原子分解能ホログラフィーによる3D活性サイト解析	2019-7
細川伸也，木村耕治， 八方直久，松下智裕， 林　好一，大門　寛	SPring-8シンポジウム2019（ポスター）	原子分解能ホログラフィー研究会の最近の活動及び成果	2019-8

講 演 リ ス ト（2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
H. Daimon, H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth	2019 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2019)（招待講演）	Valence-selective photoelectron holography and cutting-edge two-dimensional angular-distribution analyzer	2019-9
大　門　　寛	日本物理学会 2019年秋季大会（招待講演）	光電子ホログラフィーで切り拓く局所物性科学の新展開	2019-9
Hiroshi Daimon	The XL annual meeting of Brazilian Vacuum Society (CBrAVIC)（基調講演）	Atomic-resolution holographies to reveal structure around active functional atoms	2019-10
H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth, H. Daimon	The 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (ALC '19)（招待講演）	Valence-selective atomic resolution holography and high-energy-resolution display-type analyzer	2019-10
Hiroshi Daimon	The 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 (ALC '19)（招待講演）	Prof. Fadley's achievements and thanks from ALC	2019-10
Hiroshi Daimon	14th Asia-Pacific Physics Conference (APPC14)（基調講演）	3D ATOMIC ARRANGEMENT AROUND SPECIFIC ATOMS REVEALED BY ATOMIC-RESOLUTION HOLOGRAPHY	2019-11
W. D. Rieken, A. Bhargava, R. Horie, J. Akimitsu, H. Daimon	The 32nd International Symposium on Superconductivity (ISS2019)（ポスター）	Advances in Novel $YBa_2Cu_3O_{x-\delta}$ Superconducting Materials	2019-12
Hiroshi Daimon	Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)	3D atomic-resolution holography around non-periodic active atoms	2019-12
H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth, H. Daimon	Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)（ポスター）	Development of High-Energy-Resolution Display-type Analyzer	2019-12
Y. Kato, D. Tsujikawa, Y. Hashimoto, T. Yoshida, S. Fukami, H. Matsuda, M. Taguchi, T. Matsushita, H. Daimon	Materials Research Meeting 2019 (MRM2019)（ポスター）	Active/Inactive Dopant-site in Boron-doped diamond in diamond power device	2019-12
Hiroshi Daimon	Symposium on Surface and Nano Science 2020 (SSNS '20)	New Display-type Analyzer Compact-DELMA for Nano-area Atomic-Resolution Holography	2020-1
西川惠子，藤井幸造，西里健太，橋本佑介，東崎健一	分子科学会	イオン液体中に存在する複数ドメインからの並列結晶化	2019-9
松下　碧，西川恵子，古賀精方，森田　剛	分子科学会	微分熱力学的手法を用いたイオン液体[$P_{4,4,4,4}$]CF_3COOの疎水性／親水性	2019-9
西里健太，藤井幸造，遠藤太佳嗣，西川惠子	分子科学会	NMRで観るアンモニウム系イオン液体のダイナミクスと相挙動の相関	2019-9

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
西里健太，藤井幸造， 森田　剛，遠藤太佳嗣， 桝飛雄馬，西川恵子	イオン液体討論会	柔軟な構造を持つアンモニウム系イオン液体の特徴的な融解挙動	2019-11
松下　碧，西川恵子， 古賀精方，森田　剛	イオン液体討論会	テトラブチルホスホニウム系イオン液体の親水性／疎水性	2019-11
Yuichiro Maeda	16th Alpbach Conference 2019	Crystal structure of F-actin at atomic resolutions: coupling between polymorphic transition and ATP hydrolysis	2019-3~4
Yuichiro Maeda	16th Alpbach Conference 2019	Polymorphism of actin	2019-3~4
前 田　雄 一 郎	「筋生理の集い」 （慈恵会医科大学）	F-actin結晶構造の意義	2019-12
前 田　雄 一 郎	日本物理学会 第75回年次大会（2020年） 領域12シンポジウム	F-form actin structure at an atomic resolution: how the molecular assembly and the ATP hydrolysis are coupled	2020-3
本間智之，佐藤洋一， 水谷宇一郎	日本金属学会	フェルミ準位にギャップを有するcP12化合物のヒュームロザリー電子濃度則	2020-3
北　川　禎　三	第6回分子設計研究会	蛋白質高次構造変化と機能制御：ヘモグロビンの協同的O_2結合の構造化学のその後の進展	2019-12
大野公一，岸本直樹， 佐藤寛子，岩本武明	第100回日本化学会 春季年会	アミノ酸分子の異性体・反応経路の量子化学探索	2019-3
大野公一，沖　卓人， 山門英雄	第22理論化学討論会	分子集団の構造と反応の探索：アセチレン分子集合体	2019-5
大野公一，佐藤寛子， 岩本武明	第13回分子科学討論会	未知分子の量子化学探索：多環芳香族炭化水素多量体の構造と安定性	2019-9
Koichi Ohno	APATCC2019 (Sydney, Australia)	Quantum Chemical Exploration of Novel Chemistry on Potential Energy Surfaces	2019-10
松田晶平，中島信昭， 横山啓一，八ッ橋知幸， Haik Chosrowjan， 谷口誠治，染川智弘	2019光化学討論会 （名古屋大学 東山キャンパス）	Eu(Ⅲ)の*f-f*遷移を介する多光子励起による光還元のフルエンス依存性	2019-9
溜島和哉，中島信昭， 迫田憲治，八ッ橋知幸	OCU Conf. 先端光科学シンポジウム ―ナノフォトニクスが切り拓く分子運動，化学反応制御の探求 （大阪市立大学）	フェムト秒レーザー照射によるEuイオンの価数変化	2019-10
中　島　信　昭	DNA損傷，修復と高強度レーザー化学の交差点 （東北大学）	フェムト秒フィラメンテーションによる光反応 ―金属イオンの還元，微粒子生成―	2020-1
溜島和哉，中島信昭， 迫田憲治，八ッ橋知幸	日本化学会 第100春季年会 （東京理科大学）	高強度フェムト秒レーザー照射によるユーロピウムイオン水溶液の還元反応	2020-3
Masao Doi	European Polymer Federation (Crete, Greece)	Structure Formation of Polymers during Solvent Evaporation — When a droplet dries on a substrate —	2019-6
土　井　正　男	高分子学会	ソフトマターダイナミクス―― Onsager Principle and its Application to Soft Matter Physics	2019-7
Masao Doi	Institute of Physics	Variational principle in soft matter dynamics	2019-9

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
Nobuhiko Nishida	Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019)	μSR Approach to the Understanding of Hydrogen Embrittlement in Steels	2019-12
Kazumasa Miyake	10th Condensed Matter Physics in the Cities 2019, week 1 (London & Didcot, UK)	Aspects of extra “magnetization” in varieties of superconductors and possible scenarios: Spin-orbit-phonon interaction as an origin of spin-triplet superconductivity	2019-7
Kazumasa Miyake	10th Condensed Matter Physics in the Cities 2019, week 2 (Paris, France)	Valence Skipping, Charge Kondo Effect, and Superconductivity	2019-7
三　宅　和　正	新学術領域「J-Physics：多極子伝導系の物理」地域研究会（大阪）	スピン軌道相互作用と電子格子相互作用の協奏による新しいスピン3重項超伝導	2019-7
三宅和正，渡辺真仁	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	$Ce_xLa_{1-x}Cu_{5.62}Au_{0.38}$（$x$ = 0.02–0.10）における量子価数臨界ゆらぎによる非フェルミ液体的振る舞いの理論Ⅱ	2019-9
渡辺真仁，三宅和正	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	奇パリティ結晶場における電荷移動効果：β-$YbAlB_4$における磁気トロイダルゆらぎの発散	2019-9
鶴田篤史，三宅和正	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	複数不純物2チャンネルアンダーソン模型における非フェルミ液体	2019-9
堀川瑠星，八島光晴，吉見光平，松村隆史，牧　翔太，椋田秀和，三宅和正，村上博成，P. Walmsey，P. Giraldo-Gallo，T. Geballe，I. Fisher，高橋武士，小林夏野	日本物理学会 2019年秋季大会（岐阜大学）	PbTe系超伝導体におけるドーパントに依存した電荷近藤効果の異常と超伝導状態	2019-9
Kazumasa Miyake	J-Physics 2019 International Conference (Kobe University)	Spin-orbit-phonon interaction as an origin of helical-symmetry breaking spin-triplet superconducting state	2019-9
K. Miyake, S. Watanabe	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Theory for Non-Fermi Liquid Temperature Dependence in Resistivity of $Ce_xLa_{1-x}Cu_{5.62}Au_{0.38}$ (x = 0.02–0.10) on the Local Quantum Valence Criticality of Ce Impurities	2019-9
A. Tsuruta, K. Miyake	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Essentially the Same Non-Fermi Liquid Behaviors in Two-Channel Anderson Impurities and Lattice Model	2019-9
S. Watanabe, K. Miyake	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Quantum Valence Criticality in Heavy Fermions on Periodic and Aperiodic Crystals	2019-9

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
R. Horikawa, M. Yashima, T. Matsumura, S. Maki, H. Mukuda, K. Miyake, H. Murakami, P. Walmsley, P. Giraldo-Gallo, T. H. Geballe, I. R. Fisher	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (Okayama)	Charge Kondo Effect Induced by Valence Skipping Dopants in $Pb_{1-x}Tl_xTe$ Probed by ^{125}Te- and ^{205}Tl-NMR	2019-9
三　宅　和　正	第19回琉球物性研究会（琉球大学理学研究科）	電荷近藤効果によるNMR縦緩和率の異常な温度依存性 —$Pb_{1-x}Tl_xTe$ の場合—	2019-11
三宅和正，松浦弘泰	日本物理学会 第75回年次大会（名古屋大学）	電荷近藤効果によるNMR緩和率の異常の理論Ⅱ	2020-3
鶴田篤史，三宅和正	日本物理学会 第75回年次大会（名古屋大学）	有限濃度不純物2チャンネルアンダーソン模型における非フェルミ液体Ⅱ	2020-3
Masahiko Morinaga	Egypt-Japan University of Science and Technology	A Quantum Approach to Alloy Design	2019-6
M. Morinaga, H. Yukawa, M. Yoshino	The 14th World Conference on Titanium, (Nantes, France)	Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transforamtion in Titanium Alloys	2019-6
森永正彦，湯川　宏，吉野正人	日本金属学会 春期講演大会	チタンおよび鉄中の原子空孔の近傍の局所格子歪	2020-3
上　田　　寛	日本物理学会 北海道支部講演，第259回エンレイ草の会	擬1次元導体と金属 ── 絶縁体転移	2019-7
K. Koumoto, C. L. Wan, R. Tian, N. Salah, L. Miao, H. Lin	11th Chinese International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-11), *Invited Talk* (Kunming, China)	Low-dimensional Nanomaterials-based Thermoelectrics	2019-3
Kunihito Koumoto	International School of Physics “Enrico Fermi”, Advances in Thermoelectricity: Foundational Issues, Materials, and Nanotechnology, *Invited Lecture* (Varenna, Italy)	Low-dimensional Inorganic/Organic Hybrid Thermoelectrics	2019-7
K. Koumoto, C. Wan, H. Lin, R. Tian, N. Salah, L. Miao, Y. Wang	10th NTTH Joint Symposium, *Invited Talk* (Hakodate, Japan)	Thermoelectric Nanomaterials and Devices	2019-7
K. Koumoto, N. Salah, L. Miao, R. Tian, C. Wan	MANUTEC-2, *Invited Talk* (Fukuoka, Japan)	Low-dimensional nanomaterials-based thermoelectrics for energy harvesting	2019-11
Y. Ishikawa, Y. Fujii, Y. Koizumi, T. Omija, A. Fukuda, A. Matsubara, T. Mizusaki, S. Lee, E. Kobayashi, H. Kikuchi,	2019 ISMAR-EUROMAR Joint Conference GDCh FGMR Discussion Meeting	Development of Meanderline Coils for Millimeter-Wave ESR/NMR Double Magnetic Resonance Measurements of Thin Samples	2019-8

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
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，	日本赤外線学会	^{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	2019-5
石川裕也，藤井　裕， 光藤誠太郎，浅野貴行， 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	第六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Ⅱ	2019-9
Masahiro Irie	International Symposium on Photochromism (Paris, France)	Diarylethene Molecular Photoswitches: Recent Progress and Future Prospects (Plenary Lecture)	2019-9
西山仁騎，鈴木健太郎， 菅原　正	第30回構造有機科学討論会	分子認識によりゲストモノマーを共重合させる触媒姓分子の合成	2019-9
Y. Hirara, M. Matsuo, K. Kurihara, S. Nonaka, K. Suzuki, T. Sugawara	日本化学会 第100回春季年会	Intrusion into Lipid Bilayer of Giant Vesicle-based Protocell	2020-3 （予定）
美宅成樹，澤田隆介	CBI学会年会	第3回オミックスを原理的なところから考える―「生命」と生物多様性を生み出す原理は？―『生命』という状態を生み出す原理	2019-10
澤田隆介，美宅成樹	CBI学会年会	第3回オミックスを原理的なところから考える―「生命」と生物多様性を生み出す原理は？―種属の多様性を生み出すゲノム配列のパラメータ変化 ―生物多様性の原理―	2019-10
Ken-ichi Ueda	APLS 2019 (Yokohama, Japan)	Thermal-Lens-Free Top-Capped HCAM Laser	2019-4
Ken-ichi Ueda	OWPT 2019, *Special Invited Talk* (Yokohama, Japan)	Zero-Emission-Energy Power Feeding System to Electric Vehicle from Solar Power Station in Tokyo Metro Area	2019-4
Ken-ichi Ueda	ALAT 2019, *Plenary Talk* (Shenzhen, China)	Heat Capacitive Active Mirror Design for Thermal-Lens-Free Solid State Laser	2019-5
Ken-ichi Ueda	STAR-10, *Plenary Talk* (Chengdu, China)	Pumping profile effect on the thermal-lens reduction of Heat Capacitive Active Mirror (HCAM)	2019-6
Ken-ichi Ueda	Xidian Univ. 111 base WS IWOP 2019 (Xi'an, China)	High power fiber laser: history and future	2019-7
Ken-ichi Ueda	SUILS 2019, *Invited Talk* (Kushiro, Japan)	Recent Advances in High Power Laser Systems	2019-8
Ken-ichi Ueda	LCS 2019, *Opening Plenary Talk* (Zakopane, Poland)	Pumping profile effect on ther thermal-lens reduction of heat capacitive active mirror (HCAM)	2019-9
植　田　憲　一	レーザーとプラズマ研究会（光産業創成大学院大学，浜松）	透明クラッド付きHCAMレーザーによる完璧な熱レンズフリー特性	2020-1

講 演 リ ス ト （2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
植　田　憲　一	日本学術振興会 第136委員会講演会， 特別講演 （浜松）	高出力ファイバーレーザー　その歴史と展開から学ぶ	2020-1
植　田　憲　一	応用物理学会 （上智大学，東京）	熱障壁制御による熱レンズフリー固体レーザー HCAM	2020-3
岩　澤　康　裕	METI・NEDO主催 “水素・燃料電池 プロジェクト評価・ 課題共有ウィーク”	MEA解析技術開発	2019-6
Yasuhiro Iwasawa	258th ACS National Meeting (San Diego, USA)	Regulation and *in situ/operando* characterization of active structures, reaction intermediate behaviors and degradation factors at catalyst surfaces and electrodes for developments of selective catalysis	2019-8
中村優斗，水越和志， 伊東　裕，巴山洋美， 吉田幸大，齋藤軍治， 岸田英夫	日本物理学会 2019年秋季大会	有機三角格子物質κ-(BEDO-TTF)$_2$CF$_3$SO$_3$の光学スペクトル	2019-9
大塚晃弘，清水康弘， 齋藤軍治，前里光彦， Andhika Kiswandhi， 平松孝章，吉田幸大， 矢持秀起，土射津昌久， 中村優斗，岸田英夫， 伊東　裕	第18回京都大学 物性科学センター講演会・ 研究交流会	ダイヤモンド型スピン格子を持つ(ET)Ag$_4$(CN)$_5$の性質	2020-2
中村優斗，吉田幸大， 前里光彦，齋藤軍治， 岸田英夫	日本物理学会 第75回年次大会	混晶系量子スピン液体物質κ-(BEDT-TTF)$_2$Ag$_{2x}$Cu$_{2(1-x)}$(CN)$_3$の分光学的研究	2020-3 （開催中止）
Y. Nakamura, T. Takahashi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	APS March Meeting 2020	Electronic Raman scattering spectra of various types of BEDT-TTF compounds	2020-3 （開催中止）
T. Omori, K. Ando, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida	CALPHAD XLVIII (Singapore)	BCC-HCP-FCC multiple martensitic transformations in Fe-Co-Cr-Mn high entropy alloys	2019-6
I. Ohnuma, K. Ishida	CALPHAD XLVIII (Singapore)	Calculation of grain boundary segregation in steels by CALPHAD method	2019-6
T. Omori, K. Shinagawa, Y. Onuki、T. Matsukawa, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma	EUROMAT 2019 (Stockholm, Sweden)	Phase equilibria and γ/γ' microstructure in the Co-Ni-Al-W-Cr system	2019-9
友重竜一，井野川人姿， 石田清仁	日本金属学会秋季大会	Zr$_2$SC MAX相の材料特性に及ぼすモリブデンの添加効果	2019-9
R. Nomura, Y. Okuda	International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) University of Alberta, Edmonton (Alberta, Canada)	Liquid Pocket Formation and Its Crystallization Onset via Mass Flow through Solid ^{4}He in Aerogel	2019-8

講 演 リ ス ト（2019年度分）

発　表　者	学　会　名	題　　名	発表年月
R. Nomura, H. Abe, Y. Okuda	International Conference on Quantum Fluids and Solids (QFS2019) University of Alberta, Edmonton (Alberta, Canada)	Asymmetry in Melting and Growth Relaxations of ^{4}He Crystals after Manipulation by Acoustic Radiation Pressure Pulse	2019-8
野村竜司，奥田雄一	日本物理学会 2019年秋季大会 （岐阜大学）	冷却によるエアロジェル中の^{4}He液滴の結晶化	2019-9

受賞リスト（2019年度分）

受賞者	組織名・団体名	受賞	受賞月日
松本吉泰	分子科学会	分子科学会賞	2019年9月17日
今田正俊	文部科学省	文部科学大臣表彰 科学技術賞 「強相関電子系の理論的・計算科学的研究」	2019年4月
Masao Doi	Polymer Physics Group, Institute of Physics (U.K.)	Founders' Prize	2019年9月12日
Kunihito Koumoto	The Chinese Ceramic Society	CICC Friendship Award	2019年5月26日
Ken-ichi Ueda	The Polish Ceramic Society	The Polish Ceramic Society Award	2019年9月13日
植田憲一	中国市崑山市政府	名誉市民 "額紫陽花賞"	2019年10月28日
植田憲一	日本国政府　内閣府	瑞宝中綬章	2019年11月3日
岩澤康裕	日本国政府　内閣府	瑞宝中綬章	2019年5月21日
石田清仁	日本鉄鋼協会	卓越論文賞	2020年3月17日

特許リスト（2019年度分）

発明者	発明の名称	特許出願国	特許番号	登録日
K. Ueda, *et al*.	Laser medium unit and laser device	USA	US 2019/0356105 A1	2019年11月21日
K. Ueda, *et al*.	Laser medium unit and laser device	EU	EP 3 582 343 A1	2019年12月18日

2020 年 5 月 28 日　印　刷
2020 年 5 月 28 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
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

発行所
公益財団法人　豊田理化学研究所
電話　長久手〈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