

## Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 74

2021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

昨年,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 ざみました.これもひとえに関係各位のご支援の賜物と,心より感謝申し上げ ます.この機会に,創設者豊田喜一郎の崇高な想いを今一度,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.

昨年の年頭あいさつはこのように慶祝ムードで始まったのでした.まさか新 型コロナウイルスCOVID-19パンデミックに見舞われようとは思ってもいませ んでした.多くのイベントが中止や延期となる中,インターネット技術の発展 の恩恵で.オンライン会議やオンライン講演会などが数年くらいは先取りで一



玉尾 皓平 所長

気に普及,実用化されたのはコロナ禍のもたらした恩恵といえなくもありません.オンラインで開催 した「フェロー研究報告会」には過去最多の参加者を得るなど,メリットも少なくなく,コロナ終息 後もモノによってはオンライン方式が定着する可能性すら感じられました.

そのような困難な中でも、創立80周年記念事業もいくつか実施しました.

「記念植樹」:11月3日「文化の日」に深田池の岸辺に栗の木を植樹しました.栗の木は,堅く重く 腐りにくい性質から家屋の土台に用いられていることにあやかり,研究財団の永遠の礎となるように 願いを込めたものです.

「豊田理研創立80周年・豊田中研創立60周年記念講演会」を11月11日に、科学技術振興機構研究 戦略センター長の野依良治先生をお迎えして、リアルとオンラインのハイブリッド方式で開催し、合 わせて600名余が聴講しました。

「豊田理化学研究所80年史」を編纂しました.「60年史」に次ぐもので,その後の20年間の特に井 口洋夫前所長時代の豊田理研再興,「自由研究」再生の歴史に的を絞った内容で,3月に発行いたしま した.

重点施策の若手育成事業のうち、5年目を迎えた「豊田理研スカラー」を中心とした「異分野若手 交流会」もオンラインでの研究紹介方式に変更になりました。本来の1泊2日合宿方式への復帰を待ち 望んでいます。2019年度から始めた「海外大学院進学支援制度」では、第1期生2名を、渡航制限の ある中、9月末に無事、英国オックスフォード大学に送り出すことができました。現地での感染のリ スクにも打ち勝ち、研究面はもとより国際人として大きく成長してくれることを願っています。

人類は、これまで幾度となく経験した感染症大流行を科学技術の力で克服してきました. 今回の COVID-19も必ず科学技術の手で終息させることができます. それが1年後か2年後かもしれません. そのような状況下にあっても、だからこそ、豊田理研はたゆむことなく、科学技術の発展に貢献すべ く、しっかりと取り組んでいく所存です. 引き続きのご指導、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				
2020年度豊田理化学研究所の活動 《研究報告》						. 3
《豊田理研フェロー》						
結晶性共役高分子ポリチオフェンにおける	電荷キャリアの電 	場誘起ESR観測	黒 田	新		. 21
気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究			冨 宅	喜代	;—	. 29
ナノカーボン表面及びエッジの電界放出/	電界イオン顕微鏡	法による観察	齋藤	弥	八	. 41
バナジン酸ビスマス薄膜における光電気化	学反応速度の正孔	濃度依存性	松本	吉	泰	. 51
分光実験と計算科学の連携による強相関電	子系の探究・・・・・		今田	Æ	俊	. 59
ナノ領域の組成と立体原子配列を解析する。	原子分解能ホログ	、 ラフィー顕微鏡Co	ompact D 大門	ELMA	の開発 寛	€ . 67
イオン液体の特異な相挙動と動的ゆらぎ( trimethylethylammonium bis(fluorosulfo	2) —柔粘性イオ nyl)amideへの適月	ン結晶の回折強度 月—	の定式化 西川	と 恵	子	. 75
液式調湿空調機の調湿材となるイオン液体	デザイン		伊藤	敏	幸	. 85
ブロック共重合体新分子設計によるメソス	ケールアルキメデ	。 スタイリングの躍	₩ 松下	裕	秀	. 93
《豊田理研客員フェロー》						
グラフェンの特異な磁気抵抗効果の理論			安藤	恒	也	. 101
W, Nbドープした光触媒BaTaO <sub>2</sub> Nの電子状態I	こ関する理論的研	究	山下	晃		. 115
《特别寄稿》						
F型アクチンの高分解能結晶構造とATP加水	分解反応メカニズ	`ムの解明	前 田	雄一	·郎	. 123
化学反応における対称性の破れの理論(11 開核分子種のアイソローバル及びアイソス	): ピン類似に基づく 山口 川上貴	酸化反応解析 兆・庄 司 光 男 資・宮 川 晃 一	・磯 部 ・中 嶋	隆	寛 人	. 133

《豊田理研スカラー》

糖鎖セグメントの導入を鍵とする高付加価値バイオベースポリマーの設計.....磯野拓也... 154

複数のアンビデント反応剤の同時精密制御による構造異性体の作り分け 百	合野	大	雅	. 156
ー次代謝の違いを利用した経路特異的な阻害剤の探索小	笠原	泰	志	. 158
光学活性フッ素化アミノ酸の迅速合成法の開発清	水	洋	平	. 160
分子構造スイッチングに基づく革新的応答系の開発石	垣	侑	祐	. 162
自在な化学ドーピングが可能な多孔性分子導体の開発井		弘	章	. 164
トポロジカル強相関電子の超高速光磁気ダイナミクス川	Ŀ	洋	平	. 166
DNA配列の特徴に基づくプラスミドの宿主域の予測と検証新	谷	政	2	. 168
マルチコア構造磁性ナノ粒子における磁化応答モデルの探索と解析手法の確立 大	多	哲	史	. 170
高Q値有機結晶リング共振器のフーリエ分光によるQ値解析阪	東	_	毅	. 172
連続フロー合成に有効なコア―コロナ型高分子キラル触媒の開発原		直	樹	. 174
高分子材料の分子構造を反映した粗視化流動特性計算モデルの開発畝	山 🕯	多加	志	. 176
電子供与性配位子を有する新規高機能鉄触媒の開発伊	藤	淳		. 178
基部陸上植物のペプチドホルモン―受容体ペアの機能解明 篠	原	秀	文	. 180
新規植物ペプチドシグナリング解明に向けたゲノム科学および化学的研究手法の開 	発 畑		亮	. 182
近赤外蛍光タンパク質を利用した光合成生物の明反応機能の拡張近	藤	政	晴…	. 184
2周波液晶混合物の誘電特性の解明と現象論による解析	Ш	佳	紀	. 186
受精卵画像からの妊娠成否確率の推定と深層学習による推定根拠の可視化	田	宗	伯…	. 188
電位依存性Ca <sup>2+</sup> チャネルサブユニットが司るエピジェネティクス制御における新規:	分子衫	复合	体の摺	索
中	尾:	草	人	. 190
革新的ナノカーボン材料「単層クラフィジイン」の精密合成とその半導体特性の解 	明 本	良	太	. 192
π相互作用クロマトグラフィーによる微弱分子間相互作用の解明久	保	拓	也	. 194
水の窓域軟×線による液相の生体分子の反応ダイナミクスの観測足	立	俊	輔	. 196
微小センサーを用いた電流誘起電子相の検出技術の創製成	田	秀	樹	. 198
光遺伝子治療を志向した近赤外光に応答する人工DNA修復酵素の開発山	元	淳	平	. 200

異なる磁気揺らぎのフラストレーションが生み出す新奇量子相の探索中	島	正	道	202
血球細胞における小胞体形態かく乱に起因するNotchシグナル阻害因子の産生機構				
	Ш	智	子	204
人工腸管デバイスによる腸内フローラ構成細菌の解明加	地	範	匡	206
らせんキラリティを持つ多核金属錯体の創製と円偏光発光材料への応用小	野	利	和	208
DNA損傷応答キナーゼATR活性化の分子機構大	橋	英	治	210
複数の生体機能に応答する分子プローブの創製 三	木	康	嗣	212
《スカラー共同研究》				
ピコリットル液体の物理化学計測を用いたがん細胞の理解				
池ノ内 順 一・大	塚	洋		216
箱型分子ペル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	ī	742	010
秋 田 みとり・柳	澖		隆	218
多階層設計による複合ナノ粒子触媒の創出	++	エ	hΠ	221
	т	Т	лц	221
光照射下における励起状態解析に基づく機能性分子の物性評価 三本 康 嗣・菅	瀬	謙	治	225
	112	HAILA	<i>и</i>	
《特定課題研究》				
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 				
	林		潤	229
キラルスピン物質科学の探索戸	Ш	欣	彦	233
全固体エネルギー変換デバイスにおける力学的作用井		史	匡	237
著書リスト	••••			243
論文リスト	••••			244
講演リスト				253
受賞リスト				257

# CONTENTS

Annual Reports of 2020 Fiscal Year	 3
	-

# $\langle\!\!\langle {\bf Research} \; {\bf Reports} \rangle\!\!\rangle$

## **«Fellow**»

Field-induced ESR Spectroscopy of Charge Carriers in High-mobility Organic Transistors	
of a Semicrystalline Conjugated Polymer, poly(3-hexylthiophene) P3HT	
Shin-ichi KURODA	21
Development of Gas-phase NMR SpectroscopyKiyokazu FUKE	29
Observation of Surface and Edges of Nano-Carbon by Field Emission/Field Ion Microscopy	
	41
Hole Density Dependence of Photoelectrochemical Reaction Rate of Bismuth Vanadate Thin Film	
Yoshiyasu MATSUMOTO	51
Studies on Strongly Correlated Electron Systems by Collaborations of Spectroscopic Experiments	
and Computational Sciences	59
Development of Atomic-resolution Holography Microscope Compact DELMA for Analysis	
of Composition and Stereoscopic Structure in Nano Region Hiroshi DAIMON	67
Unique Phase Behavior and Dynamic Fluctuation of Ionic Liquids (2)	
- Formularization of Diffraction Intensity of Ionic Plastic Crystal and Application to	
trimethylethylammonium bis(fluorosulfonyl)amide —Keiko NISHIKAWA	75
Ionic Liquids as Desiccants for an Air-conditioning System	85

Completion of the Archimedean Tiling Map by Multiblock Polymers
《Visiting Fellow》
Theory of Anomalous Magnetoresistance in Graphene Tsuneya ANDO 101
A Theoretical Study on the Electronic Structure of W, Nb-doped BaTaO <sub>2</sub> N
Koichi YAMASHITA 115
<b>«Special Contribution</b> »
Crystal Structures of F-form Actin and Reaction Mechanisms of ATP Hydrolysis
Yuichiro MAEDA 123
Isolobal and Isospin Analogy between Organic and Inorganic Open-shell Molecules Application to
Oxygenation Reactions by Active Oxygens and Oxyradicals
Takashi KAWAKAMI, Koichi MIYAGAWA and Takahito NAKAJIMA
« I oyota Riken Scholar»
Designing High-value-added Bio-based Polymers by Installing Glycan Segments
Regionary and the second se
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents Taiga YURINO 156
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents 
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents 
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents 
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents 
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents Taiga YURINO 156 Search for Pathway Specific Inhibitors to Develop Narrow Spectrum Antibiotics Yasushi OGASAWARA 158 Rapid Synthesis of Optically Active Fluorinated Amino Acids
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents
Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents 

Control of Chemical Doping in Porous Molecular Conductors Hiroaki IGUCHI 164
Ultrafast Optomagnetic Dynamics in Correlated Topological Systems Yohei KAWAKAMI 166
Validation of Predicted Host Range of Plasmids Based on the Features of Their DNA Sequences 
Investigation of Magnetization Dynamics Model in Multicore Magnetic Nanoparticles and Its Evaluation Method 170
Analysis of Q-factor of an Organic Crystalline Ring Resonator with High Q-factor Using Fourier Spectroscopy
Development of Core-corona Polymer-immobilized Chiral Catalyst for Continuous Flow Synthesis
Development of a Coarse-grained Model for Rheological Simulations of Polymers which Incorporates Molecular Structures
Development of New Iron Catalysts with Highly Electron Donating Ligands 
Study on Functions of Peptide Hormone-receptor Pairs in Basal Land Plant Hidefumi SHINOHARA 180
Development of Genomics and Chemical Approach for the Novel Plant Peptide Signaling 
Expansion of Light Reaction Function of Photosynthetic Organisms Using Near-Infrared Fluorescent Proteins

Elucidation of Dielectric Properties and Phenomenological Analysis of Dual Frequency Liquid
Crystal Mixtures
Pregnancy Probability Estimation and Evidence Visualization in Embryonic Cell Images Norimichi UKITA 188
Elucidation of Novel VGCC β Subunit Complex-mediated Epigenetic Regulation
Precise Synthesis of Innovative Nanocarbon "Single-layer Graphdiyne" and Elucidation
of Its Semiconductor Property 192
Study on the Weak Intermolecular Interactions by $\pi$ -interaction Chromatography 
Reaction Dynamics of Biomolecules Using Soft X-ray Time-resolved Spectroscopy
in the Liquid Phase 196
Development of Current-induced Electronic Phase Detection Technology Using a Micro Sensor Hideki NARITA 198
Development of an Artificial DNA Repair Enzyme in Response to Near-infrared
Toward Photosensitive Gene Therapy 200
Exploration of Novel Quantum Phases Induced by Frustration of Magnetic Fluctuations Masamichi NAKAJIMA 202
Mechanism of Notch Signal Inhibitor Production Caused by Endoplasmic Reticulum
Morphological Disruption in Hemocyte 204
Investigation on Intestinal Bacteria by Artificially Reconstructed Intestine Devices

Creation of Polynuclear Metal Complexes with Helical Chirality ar	nd Application
to Circularly Polarized Luminescence Materials	Toshikazu ONO 208
Molecular Mechanisms of Activation of ATR Kinase, a Master Reg	gulator of DNA Damage Response Eiji OHASHI 210
Dual Stimuli-responsive Probes for Evaluation of Biofunctions	Koji MIKI 212
《Toyota Riken Scholar Joint Research》	
Elucidation of Molecular Mechanisms in Cancer Cells by Physicoc	hemical Measurement
of Picoliter LiquidJunichi IKENOU	CHI and Yoichi OTSUKA 216
Synthesis and Electric Property of Novel Charge Transfer Complex	kes Using Box Shaped Perfluorocubane
Midori AKIYAN	MA and Takashi YANASE 218
Multi scaled Design of Hybrid Nanoparticle Catalysts	
Hiroshi NAKA Takaaki SATO and Chi	ња ТАКА I-VAMASHITA 221
	Ru 1/11/11 1/10/101111/1 221
Evaluation of Excited-state Properties of Organic Molecules under	Photoirradiation
Koji	MIKI and Kenji SUGASE 225
《Specially Promoted Research Program》	
Formulation of Novel "Interfacial Multipole Interaction" by Advan	ced Magnetic Spectroscopies and
Theoretical Calculations	Jun OKABAYASHI 229
Exploring Chiral Spin Material Science	Yoshihiko TOGAWA 233
Mechanical Effect on All Solid State Energy Conversion Devices	
	Fumitada IGUCHI 237
List of Books	

List of Papers	
List of Presentations	
List of Awards	

## 2020年度豊田理化学研究所の活動

2020年は豊田理化学研究所創立80周年の記念すべき年でした.しかし,2019年末に発生した新型コロナウィルスの 感染拡大は,年間を通じて社会全体に多大な影響を及ぼし,豊田理研もその例外ではありませんでした.フェロー,事 務局職員共に,断続的に在宅勤務や分散執務を余儀なくされました.出張,会議も可能なものはオンラインへと移行し ましたが,やむを得ず中止となった行事もありました.このような厳しい状況の中,創立80周年記念行事として,何 とか植樹式や記念講演会などを行うと共に,80年史を発行することができました.

本稿では、2020年度コロナ禍の中での豊田理研の活動を紹介します.

#### 1. 研究事業

#### 1-1. フェロー研究活動

1-1-1. フェローと研究テーマ

2020年4月1日入所式を行い,新たにフェロー3名,客員フェロー1名が就任しました(写真1,写真2).今年は, 新型コロナ感染症拡大による緊急事態宣言が全国に発令される直前のタイミングであったため,豊田章一郎理事長,玉 尾皓平所長,新任の尾崎幸洋客員フェローも出席を見合わせ,在宅勤務者を除く常勤のフェローと事務局スタッフのみ で入所式を執り行いました.玉尾所長からの祝辞は斎藤卓常務理事が代読しました.

これによりフェローは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 斎藤常務理事から辞令を受ける伊藤フェロー



写真2 右から伊藤,川村,松下フェローと斎藤常務理事

表1	2020年度	フェロー	と研究テーマ
----	--------	------	--------

年 次	氏名	研 究 テ ー マ
4年日	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
4平日	富宅 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
3年目	齋藤 弥八 (名古屋大学 名誉教授)	ナノカーボンを用いた電界放出顕微鏡法と新物質合成の 研究
	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

年 次	氏名	研 究 テ ー マ
2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)	原子分解能ホログラフィー顕微鏡Compact DELMAの開 発とその応用
	西川 惠子 (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
1年目	伊藤 敏幸 (鳥取大学 名誉教授)	イオン液体水溶液の水蒸気吸放出機構の解明
	川村 光 (大阪大学 名誉教授)	フラストレーションが創るスピンテクスチャ
	松下 裕秀 (名古屋大学 名誉教授)	ブロック共重合体新分子設計によるメソスケールアルキ メデスタイリングの踏破

表2 2020年度 客員フェローと研究テーマ

年 次	氏名	研 究 テ ー マ
2 年日	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
340	山下 晃一 (東京大学 名誉教授)	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
2年目	喜多村 曻 (北海道大学 名誉教授)	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
1年目	尾崎 幸洋 (関西学院大学 名誉教授)	凝集体の遠紫外分光法の基礎と応用

入所式に引き続いて,新任フェロー3名のテーマ紹介を行いました(写真3).この新任フェローテーマ紹介は,例年,歴代フェローをはじめとする関係者も多数聴講しますが,今回は,出勤フェローのみの参加で開催しました.

新型コロナの感染状況がやや落ち着いた6月9日には,新任の尾崎客員フェローに来所していただき,改めてテーマ 紹介を行いました.ここで新任フェロー全員が揃い,常勤のフェローとの意見交換が出来ました(写真4).

#### 1-1-2. フェロー研究報告会

フェローの研究成果を発表・議論する「フェロー研究報告会」は、例年年2回、夏(6-7月)と冬(1-2月)に開催 していました.特に冬は、退任フェローの終了報告会を兼ねていましたが、2020年2月の報告会(2019年度退任フェ ローの報告会)は新型コロナウィルス感染拡大の影響で開催できず、延期になっていました.当初は、感染状況の好転 を期待していましたが、集会方式では開催不可能と判断し、9月にオンライン形式で2019年度退任フェローの報告会を 行いました.続く11月の報告会は、発表者5名全員が常勤のフェローであったため、講演は井口ホールで行い、それを オンラインで配信するという方式を採りました.また2021年2月の退任フェロー報告会は、発表者が遠隔の客員フェ ローを含むため、再びオンラインのみの実施としました.また、第27回と第29回の報告会後には、オンラインツール (Remo, Spatial Chat)を用いた意見交換会も試みました.フェロー研究報告会の概要を表3に示します.

4



写真3 4月1日,入所式後の新任フェローテーマ紹介で講演する伊藤フェロー(左)と松下フェロー(右)



**写真4**6月9日,2回目の新任フェローテーマ紹介で講演する尾崎客員フェロー(左)と集合写真(前列:新任フェローと斎藤常務理事, 後列:常勤のフェロー)

通算回数	開催日	開催方法	発 表 者	聴講者数	意見交換会
第27回	2020年9月29日	オンライン	末元     徹     元フェロー       平田     文男     元フェロー       石政     勉     元フェロー       前田雄一郎     元客員フェロー	59名	オンライン 実施
第28回	2020年11月26日	井口ホールで講演 + オンライン配信	<ul><li>齋藤 弥八 フェロー</li><li>松本 吉泰 フェロー</li><li>今田 正俊 フェロー</li><li>大門 寛 フェロー</li><li>西川 恵子 フェロー</li></ul>	97名	無し
第29回	2021年2月25日	オンライン	<ul> <li>富宅喜代一 フェロー</li> <li>黒田 新一 フェロー</li> <li>安藤 恒也 客員フェロー</li> <li>山下 晃一 客員フェロー</li> </ul>	91名	オンライン 実施

表3 フェロー研究報告会概要



**写真5** 第27回フェロー研究報告会 (左:オンラインで講演する末元 元フェロー,右:玉尾所長と発表者のオンライン意見交換会).



写真6 第28回フェロー研究報告会(左:オンラインで挨拶する玉尾所長,右:会場で講演する松本フェロー)



写真7 第29回フェロー研究報告会(左:挨拶する玉尾所長と聴講者,右:講演する冨宅フェロー)

1-1-3. 豊田中研との技術交流会

基礎科学,基礎工学の分野で顕著な業績を挙げた豊田理研フェローと,豊田中研の若手研究者が交流する場として, 技術交流会が企画,実施されました.伊藤敏幸フェローから「イオン液体の現状と展望」と題して,井口ホールで表4 に示すように3回に渡って講義が行われました.

講	師	슻	場	開催日	テ	_	<b>र</b>	聴講者数
伊藤敏幸フェロー		井口ホール		10月23日	イオン液体ス	乀門		24名
				10月30日	イオン液体液	容媒に よ	、る化学反応	26名
				11月6日	イオン液体権	才料科学	色のすすめ	28名

表4 技術交流会概要



写真8 技術交流会での講義と聴講者の様子

## 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.2020年度は,表5に示すように29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,採択者合計は276名になりました.

大	学	所	属	氏	名	職	位	テーマ		
				磯野	拓也	助	教	糖鎖セグメントの導入を鍵とする高付加価値バイオベースポリマー の設計		
-14 ×	¥	Ţ	学	百合興	予大雅	助	教	複数のアンビデント反応剤の同時精密制御による構造異性体の作り 分け		
北 海	退			小笠质	原泰志	助	教	一次代謝の違いを利用した経路特異的な阻害剤の探索		
		ŦĦ	岸	清水	洋平	講	師	光学活性フッ素化アミノ酸の迅速合成法の開発		
		生	+	石垣	侑祐	助	教	分子構造スイッチングに基づく革新的応答系の開発		
-k "		TH	шж	井口	弘章	助	教	自在な化学ドーピングが可能な多孔性分子導体の開発		
术	ᅱᇈ	理	+	川上	洋平	助	教	トポロジカル強相関電子の超高速光磁気ダイナミクス		
						新谷	政己	准孝	文 授	DNA 配列の特徴に基づくプラスミドの宿主域の予測と検証
静  岡		Ţ	学	大多	哲史	助	教	マルチコア構造磁性ナノ粒子における磁化応答モデルの探索と解析 手法の確立		
		理	学	阪東	一毅	准孝	文 授	高Q値有機結晶リング共振器のフーリエ分光によるQ値解析		
豊橋技	術科学	I	学	原口	直樹	准考	な 授	連続フロー合成に有効なコア―コロナ型高分子キラル触媒の開発		

表5 2020年度豊田理研スカラーの所属と研究テーマ

大学	所厦	禹	氏	名	職	位	$ar{ au}$ – $ar{ au}$
	<b>-</b>	兴	畝山多加	加志	准孝	改授	高分子材料の分子構造を反映した粗視化流動特性計算モデルの開発
		子	伊藤	淳一	講	師	電子供与性配位子を有する新規高機能鉄触媒の開発
名古屋	理	学	篠原 秀	秀文	講	師	基部陸上植物のペプチドホルモン―受容体ペアの機能解明
	生命農業	学	田畑	亮	特任講師		新規植物ペプチドシグナリング解明に向けたゲノム科学および化学 的研究手法の開発
夕十巳工要	<b>T</b>	兴	近藤 🛛	政晴	助	教	近赤外蛍光タンパク質を利用した光合成生物の明反応機能の拡張
石白座丄未		<del></del>	瀧川(	佳紀	助	教	2周波液晶混合物の誘電特性の解明と現象論による解析
豊田工業	I ž	学	浮田	宗伯	教	授	受精卵画像からの妊娠成否確率の推定と深層学習による推定根拠の 可視化
			中尾	章人	助	教	電位依存性Ca <sup>2+</sup> チャネルサブユニットが司るエピジェネティクス 制御における新規分子複合体の探索
	工 4	学	坂本 」	良太	准孝	改授	革新的ナノカーボン材料「単層グラフィジイン」の精密合成とその 半導体特性の解明
泉 都  			久保 扌	拓也	准孝	牧 授	π相互作用クロマトグラフィーによる微弱分子間相互作用の解明
	104	兴	足立 亻	俊輔	准孝	牧 授	水の窓域軟X線による液相の生体分子の反応ダイナミクスの観測
	<u></u> 理 :	子	成田 考	秀樹	特定	助教	微小センサーを用いた電流誘起電子相の検出技術の創製
	基礎工業	学	山元	淳平	准孝	牧 授	光遺伝子治療を志向した近赤外光に応答する人工DNA 修復酵素の 開発
大 阪	тан	24	中島	正道	助	教	異なる磁気揺らぎのフラストレーションが生み出す新奇量子相の探 索
		子	山川 名	智子	助	教	血球細胞における小胞体形態かく乱に起因する Notch シグナル阻害 因子の産生機構
			加地	範匡	教	授	人工腸管デバイスによる腸内フローラ構成細菌の解明
九州	工 <sup>4</sup>	学	小野 オ	利和	助	教	らせんキラリティを持つ多核金属錯体の創製と円偏光発光材料への 応用
	理	学	大橋	英治	助	教	DNA 損傷応答キナーゼ ATR 活性化の分子機構

### 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。2020年度は表6に示す継続2件、新規1件の計3件を採択し、助 成を行いました。2011年度の制度発足以来、採択数の合計は15テーマになりました。

No.	分類	研究代表者	コア メンバー数	研究テーマ
1	継続	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
2	継続	大阪府立大学 教授 戸川 欣彦	8名	キラルスピン物質科学の探索
3	新規	東北大学 准教授 井口 史匡	6名	全固体エネルギー変換デバイスにおける力学的作用

表6 2020年度特定課題研究の体制と研究テーマ

#### 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「豊田理研異分野若手交流会」を開催しています。例年7月に1泊2日の合宿形式で行っていましたが、今年度は新型コロナ感染拡大の影響で実施を延期していました。しかし、集会方式で開催できる見込みが立たず、12月18日~19日の2日間オンラインで開催しました。概要を表7に示します。

日時	2020年12月18日(金)~19日(土)
参加者	2020年度スカラー(29名), 2019年度スカラー(10名), 特定課題研究代表者(3名), 所長・理事(5名), 審査委員(6名), フェロー(9名) 合計62名
内容	<ul> <li>&lt;1日目&gt; <ol> <li>全体会議 <ol> <li>開会式,所長講演</li> <li>研究紹介(予め提出された約4分/テーマのビデオを編集,連続で配信)</li> </ol> </li> <li>個別質疑(スケジュールに合わせて説明者がZoom会議を開設, (質問者は関心あるテーマの会議室に入室し討議)</li> <li>1回目―11テーマ実施</li> </ol> </li> <li>2 日目&gt; <ol> <li>個別質疑(続き)</li> <li>2回目―11テーマ実施</li> <li>3回目―10テーマ実施</li> <li>全体会議 <ol> <li>スカラー共同研究の案内</li> <li>総括</li> </ol> </li> </ol></li></ul>

表7 第5回豊田理研異分野若手交流会概要



写真9 第5回異分野若手交流会(左:全体会議開会式,右:玉尾所長の講演)

#### 2-4. スカラー共同研究

この制度は「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も ので、2016年度から始まりました。例年、7月に行われる交流会参加者からテーマ提案があり、企画・運営委員会での 審査を経て、その年度の下期に「豊田理研スカラー共同研究(Phase 1)」として共同研究の立ち上げを支援していま 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っています。表8に2020年度実施の「Phase 2」の所属と研究 テーマを示します。

一方「Phase 1」に関しては、前項で述べたように2020年度の交流会開催が12月になり、年度内に共同研究の立ち上 げを行う時間的余裕が無くなってしまいました. そこで2020年度はPhase 1を実施せず、採択されたテーマ(3件)は 2021年度から1年6カ月の期間、助成を実施することになりました.

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	ピョリットル海体の物理化学計測を用いたボノ知時の理解		
	大阪大学 助教 大塚 洋一	とコリッドル 彼体の物理化子前側を用いたがん和他の理解		
2	北海道大学 助教 柳瀬 隆	箱型分子ペル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		
2	東京大学 特任助教 秋山みどり	その電子物性評価		
	岐阜大学 助教 高井 千加			
3	名古屋大学 助教 中 寛史	多階層設計による複合ナノ粒子触媒の創出		
	京都大学 助教 佐藤 喬章			
4 -	京都大学 准教授   菅瀬 謙治	火昭白化にわけて励起性能留近に其べく機能性公子の物性証価		
	京都大学 准教授 三木 康嗣	元照射11における励延休患性性に基づく機能性分子の物性評価		

表 8	豊田理研スカラ	ラー共同研究	(Phase 2)	の所属と研究テーマ
-----	---------	--------	-----------	-----------

## 3. 学術談話会

#### 3-1. 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.物性談話会も、当初新型コロナ感染拡大の影響で実施を延期していましたが、8月からはオンライン形式 で表9に示す6回を開催しました.通算の開催回数は2021年3月末で414回になりました.

口 実施年月 講 演 講 聴講者数 者 演 テ - マ 北京航空航天大学 The CTR phenomena 2020年8月19日 51名 1 教授 土井 正男 氏 ―中国に行ったばかりの時の研究― 東北大学 情報科学を用いた薄膜試料における表面・界面状態 2 2020年9月25日 23名 教授 若林 裕助 氏 の放射光解析 東京大学 2020年10月30日 強磁性マグノンのボース・アインシュタイン凝縮 22名 3 准教授 宇佐見康二 氏 東北大学 ヘリカルスピントロニクス ~電子スピン波が生み 4 2020年11月18日 19名 准教授 好田 誠 氏 出す新奇スピン物性とその制御~ 物質·材料研究機構構造材料 2020年12月8日 研究拠点 5 材料変形の局所力学物性評価 20名 副拠点長 大村 孝仁 氏 筑波大学数理物質科学研究群 半導体量子情報処理のトレンドとコヒーレントスピ 6 2020年12月23日 21名 教授 都倉 康弘 氏 ン操作

#### 表9 物性談話会の講演者,講演テーマ

#### 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。2020年度は4回 のフォーラムを予定していましたが、7月はコロナ感染症拡大の影響で中止とし、10月以降はオンライン講演会で表 10に示す3回のフォーラムを開催しました。通算の開催回数は2021年3月末で127回になりました。

回	実施年月	講演者	講 演 テ ー マ
1	2020年10月23日	物質·材料研究機構 広報室長 小林 隆司 氏	恋愛下手? それじゃ科学は伝わらない ~何が人をその気にさせるのか~
2	2020年12月4日	產業技術総合研究所 理事 臼田 孝 氏	科学が進めば単位が変わる 〜究極の基準を求めて〜
3	2021年2月5日	自然科学研究機構分子科学研究所 准教授 草本 哲郎 氏	ラジカル — 奇数個の電子をもつ分子が示 すユニークな機能

表10 分子科学フォーラムの講演者と講演テーマ

#### 4. 若手人材育成事業

2019年度から,豊田理研はこれまでの(1)研究事業(2)研究助成事業(3)学術談話会に加え,(4)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.)取得を目指す日本国籍の学生に対して、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。2019年度の1名に続いて、2020年度も1名 が海外大学院進学コースに採択されました。期せずして、2名とも留学先はイギリスオックスフォード大学大学院の博 士課程で、コロナ禍の中、不安要素は多々ありましたが、2020年10月から留学し、元気に研究活動を行っています。

氏名	髙橋 拓豊	早川 知志
採 択 年	2019年	2020年
コース	海外大学院	進学コース
応募時所属	東京大学理学部 物理学科	東京大学大学院 情報理工学系研究科 数理情報工学専攻
留学先	University of Oxford, DPhil in Condensed Matter Physics — Max Planck Graduate Center for Quantum Materials	University of Oxford, DPhil in Mathematics
留学開始	2020年	<b>F10</b> 月
国際科学 オリンピック実績	第46回 国際物理オリンピック インド大会(2015年)	第55回 国際数学オリンピック 南アフリカ大会(2014年)
	銅メタル	金メタル

#### 表11 海外大学院進学支援制度 2020年留学生



写真10 2020年留学生 左:髙橋拓豊さん、右:早川知志さん オックスフォードにて(ソーシャルディス タンスを保ってやや離れている)

## 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.2020年度は,「将来の日本の科学技術を担う高い能力と国際性をもつ人材 育成」を目的としている,科学オリンピックの活動を支援するために表12,13に示す2種類3件の寄付を行いました.

対象機関	日本科学オリンピック委員会
活動内容	<ul> <li>・科学オリンピックは、7つの教科(数学、化学、生物学、物理、情報、地学、地理)で構成されている</li> <li>・本委員会は、上記7教科の実施団体が組合を結成し、「教科、産官学の枠を超えた協同」を目指して、 一体となって活動を推進している</li> <li>・事務局は科学技術振興機構(JST)が担当し、横断的な支援を実施している</li> </ul>
寄付金用途	寄付金は各教科に規定の割合で配分され、各団体の国内大会実施のための活動費用の一部に充当
寄付金額	1,000万円

表12 日本科学オリンピック委員会への寄付

#### 表13 国際科学オリンピック日本大会開催への寄付

大会名	第53回国際物理オリンピック IPhO 2023日本大会	第 64 回国際数学オリンピック IMO 2023 日本大会	
開催日程	2023年7月10日~17日(東京)	2023年7月2日~13日(千葉)	
実施団体	国際物理オリンピック2023協会	数学オリンピック財団	
参加国数	約90ヵ国	約110ヵ国	
寄付金用途	大会運営費の一部に充当	大会運営費の一部に充当	
寄付金額	300万円	300万円	

#### 5. 創立80周年記念行事

2020年度,豊田理研は創立80周年を迎えました.80周年を記念して計画していたオープンラボは中止せざるを得ま せんでしたが(1)記念植樹式(2)記念講演会(3)豊田理化学研究所80年史発行を行いました.

#### 5-1. 記念植樹式

11月3日に豊田理事長,玉尾所長,および常勤のフェロー,事務局職員出席の下,深田池北側の高台で記念植 樹式を行いました.植樹したのは種類の異なる2本の栗の木(丹沢,銀寄)です.栗はブナ科の落葉高木で,堅 くて重く,腐りにくいという材質であり,家屋の土台や線路の枕木などに用いられています.これにあやかり, 豊田理研では日本の科学技術の進歩,発展を祈念し,研究財団として永遠の礎となるよう願いを込めて選定しま した.







写真11 創立80周年記念植樹 左上:植樹を行う玉尾所長,右上:記念銘板の除幕式(豊田理事長,玉尾所長,斎藤常務理事) 左下:植樹した2本の栗の木 — 手前から銀寄と丹沢,右下:記念銘板を囲んで(フェローと事務局スタッフ)

#### 5-2. 記念講演会

2020年に創立60周年を迎えた豊田中央研究所と共催で、11月11日にノーベル化学賞受賞者の野依良治博士(理化 学研究所前理事長)をお招きし、東京・大手町三井ホール(500人収容)において、参加人数を100名程度に絞り込み、 記念講演会を開催しました.「科学技術は我が国の『生存の条件』である」という演題で行われた講演は、豊田理研や 豊田中研の関係者・社員にも、オンライン中継されました.



**写真12** 創立80周年記念講演会 (左:会場の様子,右上:玉尾所長の質問に答える野依先生,右下:野依先生と歓談する豊田理事長)

#### 5-3. 豊田理化学研究所80年史

豊田理研では2000年の創立60周年に際し,豊田理研創立60周 年記念誌が発行されています.しかしこの20年間で豊田理研は大 きく変貌し,設立時の「自らの手で研究する自立した研究所」に 回帰しました.この変化を記録に残すため,2019年3月に編集委 員会を発足させ80年史の編纂を進めてきました.A4版全255ペー ジで,以下の3部構成になっています.

- (1) 沿革編:設立からの60年間を再構成するとともに,近20 年間を追加した通史.
- (2) テーマ編:近20年間の4つのトピックス(i)豊田理研フェ ロー制度(ii)新研究棟の建設(iii)刈谷少年発明クラブの 分離独立(iv)井口洋夫記念ホールの建設.



写真13 豊田理化学研究所80年史

(3) 資料編:各種資料.

年史編纂に当たっては、以下の方針で取り組みました。①元資料まで遡り、史実に即した記述を心掛ける。②読者の 興味に応える写真、資料、グラフをできるだけ多く掲載する。中でも、関係者の顔写真は、関係大学、トヨタグループ 各社、豊田中研、豊田理研OB、関係者の親族にも協力を求め、できるだけ当時撮影されたものを抽出する。新型コロ ナ感染拡大の影響を受け、編纂作業は滞りましたが、何とか年度末の発行に漕ぎ付けました。

本80年史は、豊田理研のホームページでも公開します.

#### 6. 新型コロナウィルス感染拡大への対応

2019年末に発生した新型コロナウィルスの世界的な感染拡大は、豊田理研の活動全体に大きな影響を及ぼしました. 感染状況の変化に応じて、フェロー、事務局職員とも1年を通じて、在宅勤務や分散執務を余儀なくされました.海外 出張は全面禁止、国内出張や帰省も感染状況に応じて規制を行いました.やむを得ない場合は、帰着後職場での接触を 避ける等の措置を行いました.

エントランスの各所には、非接触の体温計と消毒液を常備、事務室や会議室には、飛沫防止のパーティションを設置 しました.新規感染者数がピークとなった第3波(2021年1月~2月)の際は食堂の利用も中止し、パーティション設 置のテーブルで弁当を喫食する、等の対応を取りました. 各種行事も前述の通り, できるものから順次オンラインに切り換えて開催しましたが, 豊田理研ワークショップ, 名 古屋大学リーディング大学院, 豊田理研懇話会などは実施を断念しました. 一方オンラインで実施した研究報告会など は, 直接議論することは出来ないものの, 地理的な障壁が無くなることで, これまで以上の参加が得られるという利点 もありました. 今後コロナ禍が収束した後も, 集会方式とオンラインを組み合わせた方法が主流になっていくものと考 えられます.



図1 国内での新型コロナウィルス1日当たりの新規感染者数の推移







写真14 新型コロナ感染拡大防止策の一例 左上:エントランス設置の非接触体温計と消毒液,右上:応接室設置のパーティション 左下:事務室執務の状況 右下:パーティション設置の会議室

## 7. 広報活動

#### 7-1. 豊田研究報告

2020年5月に豊田研究報告第73号を発行しました.研究論文,報告はフェロー10件,特別寄稿1件,豊田理研スカ ラー33件,スカラー共同研究3件,特定課題研究3件で,合計50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

2020年度は監事の改選期でした. 2020年6月22日付で好川純一監事が退任し、山口千秋評議員が新たに監事に就任しました.また、豊田鐵郎監事は評議員に就任しました.

#### 8-2. 研究職員人事

2020年度は4月1日付で伊藤敏幸,川村光,松下裕秀の3名がフェローに,尾崎幸洋が客員フェローに就任,光元亨 汰が研究員として採用されました.また2020年度末までに川村光,黒田新一,富宅喜代一の3名のフェローと,安藤 恒也,山下晃一客員フェロー2名が退任,光元亨汰研究員が退職しました.

#### 8-3. 事務局人事

2020年10月1日付で太田充彦がテクニカルスタッフとして豊田中央研究所から出向しました.また,2020年度末 に,嘱託職員でテクニカルスタッフの宮下政則が退職,また派遣社員の三宅智美が派遣終了になりました.

# 結晶性共役高分子ポリチオフェンにおける 電荷キャリアの電場誘起ESR 観測

黒 田 新 一"

## Field-induced ESR Spectroscopy of Charge Carriers in High-mobility Organic Transistors of a Semicrystalline Conjugated Polymer, poly(3-hexylthiophene) P3HT



\*黒田 新一 フェロー

## Shin-ichi KURODA\*

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) is a typical semicrystalline conjugated polymer for high-mobility organic transistors. Regioregular attachment of the alkyl side chains brings about the formation of a lamellar crystalline structure at the transistor interface, giving high mobilities. Recently, for the higher molecular weight polymers, the existence of a tie-molecule between crystal grains has been proposed, which provides as an attractive mechanism for improving mobilities. By using a field-induced electron spin resonance (FI-ESR) method, which we have developed for directly detecting electric-field injected charge carriers at the interface of organic transistors, we have for the first time successfully observed the efficient integrain carrier motion from the motional narrowing effect of the ESR spectra. We have fabricated P3HT transistors with SiO<sub>2</sub> gate insulator surface being covered by a self-assembled monolayer, hexamethyl disilazane (HMDS), by employing a high-molecular weight P3HTs (~500,000 molecular weight). As a result, FI-ESR has shown a clear motional narrowing effect, supporting the existence of tie-molecules. On the other hand, the device without HMDS only showed un-narrowed signals, indicating not only the molecular weight but also the surface chemical treatment is an important device fabrication parameter for activating the role of tie-molecule.

結晶性共役高分子ポリアルキルチオフェン(P3HT)は代表的な高移動度高分子トランジスタ材料であ る.アルキル側鎖の立体規則性の結果、トランジスタ界面でラメラ状の結晶構造を形成し高移動度を与 える.さらに最近は高分子の分子量が高い場合、結晶グレイン間の結合を促進するtie-moleculeの存在 が提唱され、移動度向上の重要な機構として注目されている.ここでは、われわれが開発した電場誘起 ESR (Field-induced Electron Spin Resonance ; FI-ESR)法により、有機トランジスタ界面の電界注入 キャリアを直接検出し、ESR 信号における motional narrowing効果により、P3HT における tie-molecule の存在による高効率の結晶グレイン間のキャリア移動をはじめてミクロに観測した研究について報告す る.実験は、従来より約1桁高い高分子量のP3HT(分子量~500,000)を使用して、低ドープSi基板上 のSiO2絶縁膜表面を自己組織化単分子膜の一種HMDSで化学修飾したデバイスを用いてFI-ESR測定を 行った.その結果、高分子結晶子間のキャリア移動効果を直接検出できる磁場//基板のスペクトルに顕 著な narrowing効果を観測することに成功し、tie-moleculeの存在を裏付けた.一方、HMDS 修飾しない デバイスでは narrowingのない従来の低分子量のP3HTの信号と同様なスペクトルが観測され、分子量と ともに SiO2界面の化学修飾も tie-molecule を活性化させるうえで重要なデバイスパラメタであることが 示された.

## 1. はじめに

近年, π共役系の高分子や低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<sup>1.2)</sup>. その中でも,有機トランジスタはアモ

2021年3月17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 ルファスシリコンの移動度を超える1-10 cm<sup>2</sup>/Vsの高移 動度が実現し,高性能化が進んでいる<sup>3)</sup>.高分子系の材 料は導電性高分子材料の発見と開発にともなって発展し てきている<sup>4.5)</sup>.低分子系有機半導体材料と比較して移 動度は少し低いが,溶液プロセスによる成膜の容易さや 高い耐熱性などの優れた特徴を有している.高移動度を 示す高分子材料として開発されて来たのが,アルキル側 鎖の立体規則性を持ち従来の高分子より結晶性の高い. いわゆる semicrystalline conjugated polymer である<sup>6.7)</sup>. 典型的な材料は、ポリヘキシルキルチオフェンP3HT (図1(a)) やチエノチオフェン基を有するPBTTT であ る. これらの高分子ではラメラ構造の結晶子がトランジ スタ界面に形成され(図1(b)) 高移動度を与える.



 図1 (a) 立体規則性共役高分子 P3HT の分子構造.
 (b) SiO<sub>2</sub>絶縁膜上の P3HT の分子配向. 右は炭素原子の pπ軌道.

高分子トランジスタのキャリア輸送はデバイス界面に おける1~数分子層(特に結晶性高分子の場合は1分子 層)の厚みを持つ有機活性層で行われている.われわれ は、有機トランジスタ界面の電界注入キャリアを直接検 出する手法として電場誘起ESR(Field-induced Electron Spin Resonance; FI-ESR) 法を開発した<sup>8,9)</sup>. 電子スピ ン共鳴(ESR)はデバイス界面へ注入されたキャリアの スピンを高感度に検出でき(約10<sup>11</sup>スピン),導電性高 分子の電荷やスピンのキャリアであるソリトン、ポーラ ロンの研究にも用いられてきた<sup>10-13)</sup>. 電場誘起ESR検 出は、立体規則性ポリチオフェン (P3HT) に始まり、そ の後、ペンタセン<sup>14)</sup>やルブレン、チエノチオフェン系低 分子材料<sup>15-17)</sup>,高分子系ではPBTTT<sup>18)</sup>などの典型的な トランジスタ材料へ適用範囲が広がっている. これらの 研究から電場誘起ESRは、キャリアのスピン・電荷関 係、波動関数の広がり、ダイナミクス、あるいはデバイ ス界面における局所的な分子配向など、デバイス動作に とって本質的な情報を与えることが示されて来た<sup>7.19)</sup>.

ここでは,我々が最近行ったP3HTの電場誘起ESR測 定による高分子量体に関する研究について紹介する.高 分子の分子量はその物性に影響を与える重要なパラメー タであるが,近年,P3HTではトランジスタの移動度に 関する影響などが研究され,高分子量体における移動度 の増大の効果と,その起源として結晶グレイン間をつな ぐtie-moleculeの存在が指摘され注目されている<sup>20.21)</sup>. 通常の溶液法で製膜した高分子薄膜では絶縁膜上で結晶 子がランダム配向しているが、tie-moleculeでグレイン 間のキャリア移動が促進される場合は、電場誘起ESR はその現象を検出する有力な方法となる.高分子鎖は ESR信号のg値が固有の異方性を持っており、それがラ ンダム配向した場合はg値の分布による線幅の広がりが ある.もしグレイン間のキャリア移動がある場合はg値 の平均化が生じ、ESR信号の先鋭化(motional narrowing)が観測される.結晶グレイン間のキャリア移動に よるESR信号の先鋭化効果は、すでに高分子系<sup>22,23)</sup>およ び低分子系<sup>16,22)</sup>の材料を用いた有機トランジスタのESR で報告されているが、P3HT系ではそもそもtie-molecule の存在が提唱されて来た系であるにもかかわらず、観測 例がなかった.

今回,従来の電場誘起ESR研究に使用していたP3HTの 分子量よりも約一桁大きな分子量の高分子材料を用いて, Si基板上のSiO2固体絶縁膜上にデバイスを作製し, ESR 測定した結果, SiO2表面に自己組織化単分子膜 (SAMs) による化学修飾を行ったデバイスでは,明瞭なESR信号 の先鋭化を観測し、P3HT系としてはじめてtie-molecule の存在を示す結果を得ることに成功した.以下では、 P3HTデバイスの作製およびESR信号の観測結果につい て、SiO2に化学修飾を行う前後の信号を比較しながら議 論する. 化学修飾を行わないデバイスでは、従来のP3HT と同様ESR信号の先鋭化は観測されず、界面の化学修 飾がtie-moleculeを活性化することが示された.活性化 のメカニズムについてデバイス界面における分子配向の 観点から考察する. これらの結果は基本的な結晶性高分 子のもつ未知の可能性と高分子半導体材料としてのポテ ンシャルを示すものである.

## ポリヘキシルキルチオフェンP3HTと 電場誘起ESR

電場誘起ESR法は、P3HTを有機半導体層とする金属-絶縁体-半導体 (MIS) デバイスで最初の信号の検出に 成功して以来, 有機トランジスタ (FET) 構造でも種々 の絶縁層材料を使用したデバイスで観測が行われてい る. 当初絶縁層としてスパッタ法で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を 使用したが、その後、汎用性の高い低ドープ量のシリコ ン基板<sup>24)</sup>を導入したESR用デイバス構造の開発を行い (図2),今回もこの構造を高分子量体材料へ適用してい る. Si基板は低ドープ量のものを用いて伝導度を低く抑 え, ESR装置に挿入した際の感度低下を最小に抑えてい る. 絶縁膜としてはSiO2熱酸化膜を用いている. SiO2絶 縁膜は平滑性が高く、そのままの状態で高分子膜をキャ ストしても良好なデバイス特性が得られ、さらに表面を 自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAMs) の一種のヘキサメチルジサラザン (hexamethyldisilazane, HMDS) で化学修飾すると移動度が向上する.



 図2 低ドープシリコン (SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si) 基板を用いた電場誘起ESR 測定用の有機電界効果トランジスタの構造.
 SiO<sub>2</sub>絶縁膜表面は自己組織化単分子膜であるHMDSで化学修 飾するか,または修飾なし (bare SiO<sub>2</sub>)の状態で用い,その 上にP3HT薄膜をdrop castする.

図3はSiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si基板を用いたP3HTデバイスの典型 的な電場誘起ESRの方向依存性を示している.従来用い ていたP3HTの分子量は87,000(アルドリッチ社)であ り,図3のデバイスでは無修飾のSiO<sub>2</sub>(bare SiO<sub>2</sub>)膜 のMISデバイスの結果を示すが,bare SiO<sub>2</sub>やHMDS修 飾したFETデバイスでも同等のESR信号が得られる. 図3(a)は、磁場が基板に垂直および平行な場合の電場 誘起ESR信号の異方性を示す.共鳴磁場を与えるg値お よび線幅 $\Delta H_{\rm pp}$ に明瞭な異方性が観測されている.図3 (b)は、g値および線幅の角度依存性を示し、 $\theta$ は磁場と 基板法線の角度を表わす.この変化より、 $g_{\perp}>g_{\parallel}$ および  $\Delta H_{\perp} < \Delta H_{\parallel}$ という特徴的な異方性が示される<sup>8.9,24)</sup>.観測 された異方性は、電荷キャリアであるポーラロンの不対



図3 (a) P3HTのMIS構造における電場誘起ESR信号の磁場方向 依存性.測定温度は室温.磁場が基板平面に垂直(⊥)お よび平行(//)な場合を示す.

(b) ESR 信号のg値および線幅の角度変化<sup>24)</sup>. θは基板法線と 外部磁場のなす角を示す.  $\pi$ 電子が、ESRパラメタであるg値や線幅の原因となる 超微細相互作用に示す固有の異方性でよく説明され、高 分子はデバイス界面で図1(b)に示すような結晶性のラ メラ構造を形成し、特にg値の角度依存性から分子面が edge-on 配向していることが明らかとなった。

これらの結果で、磁場が基板に平行な場合の線幅が垂 直な場合に比較して広いことは、後で配向した単分子膜 FETのESRの結果を用いて議論するように、超微細相 互作用による固有の線幅に加えて、高分子鎖が基板面内 でランダム配向したことによるg値の分布による線幅を 含んでいるためである<sup>25)</sup>.したがって高分子量体の P3HTを用いたデバイスでESRを行う場合、ΔH<sub>1</sub>に運動 による先鋭化効果が観測されるかどうかがグレイン間の キャリア移動を検出するキーポイントとなる.

## 高分子量体を使用した P3HT トランジスタの 電場誘起 ESR 観測

筆者は豊田理研における電場誘起ESR研究の主要な テーマの一つとして高分子量体のP3HTトランジスタの 研究をすすめて来た. 高分子材料の分子量としては、分 子量400,000-700,000のものと、それより少し低い分子 量90,000-130,000の2種類の高分子試料(いずれも Wako社)を使用した.研究は、デバイス作製用の蒸着 装置などの設備の整備とシリコン基板等の材料の準備な ど、ESR 測定用デバイス作製の初期段階から開始した. その結果, ESR 試料管に入れたデバイスとして、これま でESRで使用したデバイスに近いレベルの移動度の FETが作製できた. FI-ESR は上記の2つの分子量を用 いたデバイスでは、化学修飾を行わないデバイスでは、 従来のP3HTと同様ESR信号の先鋭化は観測されず, HMDS 修飾したデバイスではESR 信号の先鋭化効果が 観測された点では同様の結果を与えたが、以下では、主 に実験を行ったより高い分子量(400,000-700,000)の 試料の結果について報告する.

## 3.1. ESR 測定用 P3HT トランジスタの作製

図4に作製したESR測定用デバイスのFET出力特性の例を示す.図4(a)はSiO<sub>2</sub>表面が無修飾の場合(以下bare SiO<sub>2</sub>と略)図4(b)はSiO<sub>2</sub>表面をHMDSで化学修飾した場合(以下,HMDSと略)の特性を示す.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 $\mu$ を求めることが出来る.

$$I_{\rm d} = (WC_{\rm i}/2L)\mu (V_{\rm g} - V_{\rm th})^2$$
(1)

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20 mmおよび0.4 mmであった. また $C_i$ は厚さ300 nmの SiO<sub>2</sub>絶縁膜のキャパシタンス ( $C_i = 11 \text{ nF/cm}^2$ )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



図4 P3HTトランジスタの出力特性. (a) SiO<sub>2</sub>表面が無修飾の場合(bare SiO<sub>2</sub>).(b) SiO<sub>2</sub>表面をHMDSで化学修飾した場合.

圧を示す. 今回のデバイスでは、 $V_{th}$ として0V~-10V 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 $\mu$ はbare SiO<sub>2</sub>の場合で $\mu$ ~5×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Vs, HMDSの場合で、2~3×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs程度となり、これ までESRで使用したデバイスに近いレベルの移動度の FETが作製できた<sup>25-27)</sup>.

### 3.2. 高分子量体P3HTの電場誘起ESR信号

作製したデバイスの電場誘起ESR信号測定は主に分 子研の機器センターに設置されているBrukerE500スペ クトロメータに高感度キャビティ(high-Q cavity)を装 着して行われた.分子研のESR装置では、電場誘起 ESR測定はこれまで行われたことがなかったため、ESR 測定用デバイスへ電場を印可するためにKeithley社の 2460型ソースメータを使用し信号の検出に成功した. また、豊田理研で作製したデバイスのESR測定を開始 した初期には、名大の竹延研究室に設置されている E500スペクトロメータでも電場誘起ESR測定を行い信 号の同等性を確認している.

#### 3.2.1. bare SiO<sub>2</sub>絶縁膜デバイスのESR 信号

図5は、bare SiO<sub>2</sub>絶縁膜デバイスの電場誘起ESR信号のゲートバイアス依存性の例を示す.以下、測定はすべて室温で行われた.ゲート電圧の印可により増加する電場誘起ESR信号が明瞭に観測されている.外部磁場は基板に垂直に印可されており、 $g_{\perp}$ =2.003、 $\Delta H_{\perp}$ =1.1Gは誤差の範囲内でこれまでの報告と符合し(図3(b)参照)、edge-on配向を示す.低磁場側のブロードなピークはシリコン基板からのESR信号である.図5のデータでの最大印可電圧である-80Vでは、これまでのP3HTデバイスで観測されたと同様なスピン飽和傾向が観測されている<sup>9,24,26,27)</sup>.これは、ポーラロンから非磁性のバイポーラロン(またはポーラロン対)へとキャリアが変化する過程を示すが、本章ではこれ以上立ち入らない.

図6は、bare SiO<sub>2</sub>絶縁膜デバイスの電場誘起ESR信号の方向依存性を示す.磁場が基板に垂直および平行な場合の電場誘起ESR信号の異方性を示している.図3(a)と同様に、共鳴磁場を与えるg値および線幅ΔH<sub>pp</sub>に



図5 SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si基板上(bare SiO<sub>2</sub>絶縁膜)に作製されたP3HTの FET構造における電場誘起ESR信号のゲートバイアス依存 性. 測定温度は室温. 磁場は基板法線方向.



図6 bare SiO<sub>2</sub>絶縁膜デバイスの電場誘起ESR 信号の磁場方向依存 性. 測定温度は室温. 磁場が基板平面に垂直(⊥)および平 行(//)な場合を示す.

明瞭な異方性が観測され、 $g_{\perp}>g_{\parallel}$ および $\Delta H_{\perp}<\Delta H_{\parallel}$ という特徴的な異方性およびg値や線幅の値も実験誤差の範囲内で従来のP3HTの測定結果とよく一致している.後で図11に示すように角度変化もよく一致し、分子面がedge-on配向していることが確認される.

ここで、前章の最後でふれたように、磁場が基板に平行な場合の線幅が垂直な場合に比較して広いことは、図7で模式的に示すように高分子鎖が基板面内でランダム配向したことによるg値の分布による線幅を含んでいるためである。後で高分子量体のHMDS修飾したデバイスのESR信号で、 $\Delta H_{\parallel}$ について運動による先鋭化効果の有無を議論するためには、このランダム配向によるg値の分布による線幅への大きさをあらかじめ評価しておく必要がある。このためには、基板面内でランダム配向する高分子鎖の鎖方向のg値である $g_y$ と、それと垂直な $\pi$ スタック方向のg値である $g_z$ の値を知る必要がある。



図7 P3HTのSiO<sub>2</sub>絶縁膜上の結晶グレインのランダム配向とグレ イン間のキャリアホッピングの模式図.

これらの値は、以前われわれが行った、基板面内で高 分子鎖が一軸配向した超薄膜P3HTトランジスターの電 場誘起ESRの実験により報告されている<sup>25)</sup>.面内配向 した超薄膜FETは、LB(ラングミュア・プロジェット) 法により水面上にP3HTと液晶分子混合液体を展開し圧 縮配向した単分子膜をHMDS修飾したSiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si基板 上に移しとることにより作製された.基板に移しとった 後は液晶分子だけが蒸発して飛び去り、配向した高分子 膜だけが基板上に残り累積される.

図8はこのようにして作製された一軸配向した超薄膜 P3HTトランジスターの電場誘起ESRのg値と線幅の角 度依存性を示したものである.図8(a)は、FETのソー スとドレイン電極を結ぶ方向がπスタック方向と一致す るデバイスIと、高分子鎖方向と一致するデバイスIIの 構造を模式的に示したものである.図8(b)は、それぞ れのデバイスのFI-ESR信号のg値と線幅の角度依存性 を示す.この結果、高分子鎖の各主軸のg値と超微細相 互作用による固有線幅の大きさがはじめて明らかにされ た.特に表1にまとめられたg値の各成分は、下位によ るチオフェン6量体のDFT計算値とその異方性がきわめ てよい一致をすることがわかった(表1).異方性の特 徴は主鎖方向の主値gyが各成分の最小値を与え自由電子 のg値よりも小さい値である点で、この異方性はその 後、他のP3HTとフラーレン複合体の光励起時間分解



- 図8(a) 一軸配向した超薄膜トランジスターの構造の模式図. FETのソースとドレイン電極を結ぶ方向がデバイスIで はπスタック方向と一致し、デバイスIIでは高分子鎖方 向と一致する.
  - (b)上記のデバイスにおけるFI-ESR信号のg値および線幅の 角度依存性<sup>25)</sup>. θは基板法線と外部磁場のなす角を示す. 比較として通常のdrop cast法で製膜した,面内で高分子 鎖がランダム配向した膜のg値と線幅の角度変化もプ ロットされている.

ESRの解析でも確認されている<sup>28)</sup>. また, 図9には, DFT計算で得られたチオフェン6量体のスピン密度分布 が示されている.

表1 一軸配向した超薄膜P3HTトランジスターの電場誘起ESRに より決定された各主軸のg主値<sup>25)</sup>(Observed)およびチオフェン 6量体のDFT計算で求められた各主軸のg主値(DFT Calc.)

	g <sub>x</sub>	$g_{y}$	gz		
Observed <sup>a)</sup>	2.00310	2.00152	2.00203		
DFT Calc. <sup>b)</sup>	2.0029	2.0009	2.0021		

<sup>a)</sup> Appl. Phys. Lett 2010 (Ref. 25), <sup>b)</sup>B3LYP/6-31G(d)

また図8(b)には、比較として通常のdrop cast法で製 膜した、面内で高分子鎖がランダム配向した膜のg値と 線幅の角度変化も比較のためにプロットされている.そ の結果、キャスト膜の面内方向のg値は一軸配向膜の各 軸(y,z)成分の平均であることがわかる.それに対し て、キャスト膜の面内方向の線幅は、各軸成分の平均値 とはならず、それよりも明瞭に広がっていることがわか る.これがg値の分布による寄与を与えている.さらに 観測されたキャスト膜の面内方向のg値と線幅の大きさ は、ここで求められたg値と線幅の主軸成分を用いてラ ンダム配向した場合のESR信号をシミュレートした結



図9 チオフェン6量体(6T)のカチオンラジカルのスピン密度分布.

果, 観測値をよく再現することがわかった. このように キャスト膜の面内方向の線幅には超微細相互作用による 線幅に加えてg値の分布による線幅の寄与が明瞭に含ま れていることが明らかとなった. 図6に, ここで得られ たg値のy,z成分の位置が示されており, 確かに平行方 向のg値は両者の平均値であり,また, 観測されている 線幅はg値の分布による線幅の広がりに超微細相互作用 による固有線幅がコンボリュートされたものであること がわかる.

3.2.2. HMDS化学修飾デバイスのグレイン間キャリア輸送と tie-molecule

図10は、HMDS修飾した絶縁膜デバイスの電場誘起 ESR信号の方向依存性を示す.磁場が基板に垂直および 平行な場合の電場誘起ESR信号の異方性を示している. bare SiO<sub>2</sub>の場合の信号と比較して、明らかな信号の先鋭 化が見られる.g値の方向依存性は図5と比較して変化 しておらず,edge-on配向が保たれている.一方,線幅に ついては特に磁場平行方向の線幅の減少が顕著であり、 bare SiO<sub>2</sub>の場合の1.6~1.8 Gの値から、1 G程度の値 に減少している.また、平行方向の線形も、キャリアが 運動している場合に特徴的な単一のローレンツ型の線形 に近づいていることがわかった.これら、磁場平行方向



図10 HMDS 修飾した絶縁膜デバイスの電場誘起ESR 信号の磁場 方向依存性.測定温度は室温.磁場が基板平面に垂直(⊥) および平行(*II*) な場合を示す.

の線幅の減少と線形の変化は, ESR 信号が motional narrowing を起こしていることを直接的に示すものである.

その起源としては、磁場が垂直な方向の信号に見られ る、超微細相互作用による固有線幅の減少がそれほど大 きくないことを考慮すると、磁場平行方向の超微細線幅 の減少は同程度と予想され、観測された大きさの線幅の 減少は説明できない。したがって平行方向の線幅の減少 は、結晶グレイン間のキャリア移動の活性化により高分 子鎖のランダム配向に起因する∆gに基づく線幅が大幅 に減少にしたことを示すものであると結論できる。低分 子量のESRの場合と比較すると、グレイン間キャリア 移動の活性化はtie-moleculeの存在を直接裏付けるもの である。この場合、motional narrowingが生ずる条件 は、結晶グレイン間のキャリアのホッピング周波数を周 波数単位でvinterとすると、

$$hv_{\text{inter}} \gg (g_z - g_y)\mu_B H_{\text{ext}} = \Delta g\mu_B H_{\text{ext}}$$
 (2)

で与えられる<sup>29.30)</sup>. ここで, hはプランク定数,  $\mu_B$ はボー ア磁子,  $H_{ext}$ は外部磁場の大きさを表す.ただし,上式 は極端な narrowing (extreme narrowing) の場合の条件 で不等号が≫となっているが,実際には通常の不等号 程度の大きさの違いと予想される.この式に各数値をあ てはめると, $v_{inter} > 2$  MHz, ホッピング時間としてはそ の逆数でサブマイクロ秒程度と予想される.正確な見積 もりは運動の効果を取り入れた磁気共鳴理論で取り扱う 必要があり,今後の問題であるが,線幅は約1/2程度に 減少しているので, $v_{inter}$ のオーダーは変わらないと思わ れる.

図11は、高分子量体の電場誘起ESR信号のg値およ び線幅の角度変化を示したものである. 横軸は基板法線 からの角度を表し、左縦軸はg値、右縦軸は線幅を示 す. bare SiO<sub>2</sub>の場合のデータは白抜きの $\triangle$ 印を用い, それぞれg値(青色△印)および線幅(赤色△印)を示 している.また、HMDS修飾の場合は塗りつぶした■印 で, g値(青色■印)および線幅(赤色■印)を示して いる. これらかわかることは、まず第一にg値はいずれ の場合も誤差の範囲でよく一致し、HMDSのあるなしに かかわらず, edge-on 配向が保たれている. これに対し て線幅はbare SiO<sub>2</sub>の結果は、図3(b) に示した低分子量 体の結果と誤差範囲でよく一致し, motional narrowing 効果は見られない. これに対してHMDS修飾の場合は, bare SiO<sub>2</sub>に比較して明瞭に減少しており、角度変化も 非常に弱い. このことは、Δgに基づく線幅がグレイン 間のキャリア移動による motional narrowing 効果により 平均化されていることを示し, tie-moleculeの存在をさ らに裏付けるものである.

それでは、なぜHMDSの場合はtie-moleculeの効果が 表れ、bare SiO<sub>2</sub>の場合はそれがあらわれないのであろ



図11 高分子量体の電場誘起ESR信号のg値および線幅の角度変化. 横軸は基板法線からの角度を表し、左縦軸はg値、右縦軸は 線幅を示す.bare SiO<sub>2</sub>の場合のデータは白抜きの△印を用 い、それぞれg値(青色△印)および線幅(赤色△印)を示 す.また、HMDS修飾の場合は塗りつぶした■印で、g値 (青色■印)および線幅(赤色■印)を示す.

うか? その理由は定性的には以下のように考えられる. 図12は、SiO<sub>2</sub>絶縁膜上におけるP3HT結晶子の配向と それらをつなぐtie-moleculeを模式的に文献20にした がって示したものである.結晶子の平均的なサイズは, 高分子鎖方向で15-20 nm,高さは3-4 nm (3分子層程 度の厚み)と考えられており,高分子量体では,一つの 結晶子から界面に沿って伸びた高分子鎖が隣の結晶子へ とつながっている様子を模式的に示している.この時, 電荷キャリア(ポーラロン)がtie-moleculeに沿って一 つの結晶子から隣の結晶子へとスムーズに移動できるた めには,tie-moleculeに対して次の条件が満たされる必 要がある.

すなわち一つの結晶からもう一つの結晶にうつる領域 (tie-moleculeの領域)で分子面のねじれが抑えられ,結 晶1--tie-molecule--結晶2の繋がり領域で共平面的(cofacial)であることが必要である.そうでない場合は ポーラロンは結晶子界面で反射されて,結晶子からtiemoleculeへ移動することが困難になることが予想され る.この条件がみたされるには,tie-moleculeも結晶子 と同じedge-on配向していることが求められる.この条 件を実現しているのが、HMDS 修飾であり、事実HMDS 修飾は少なくとも P3HT 結晶の配向を edge-on 的に向け る分子間力を発揮し<sup>6)</sup>、bare SiO<sub>2</sub>ではその力が弱まり、 たとえ tie-molecule が存在してもキャリア移動には不利 な face-on 的な配向になりやすい可能性があり得る.以 上は、定性的な予想であるが、高分子量体のHMDS上 や bare SiO<sub>2</sub>でも結晶成長のシミュレーションなどが今 後発展してゆけば興味深い問題の一つになり得るのでは ないかと思われる.

以上、今回の電場誘起ESR観測による高分子量体で HMDS修飾デバイスで観測されたP3HTとしては初めて の結晶グレイン間のキャリア移動に対して一つの解釈を 述べた.結論としては、従来の低分子量のP3HTでは、 bare SiO<sub>2</sub>、HMDS修飾いずれにの場合にも結晶グレイ ン間のキャリア移動は観測されず、高分子量体では HMDS修飾だけにせよグレイン間のキャリア移動が観 測されたことは、種々の実験から高分子量体で予想され ているtie-moleculeの存在をはじめてミクロに裏付けた ものと言える.

#### 4. まとめと今後の展望

結晶性共役高分子ポリアルキルチオフェン (P3HT) の有機トランジスタによる電場誘起ESR測定を行った. 従来より約1桁高い高分子量のP3HT (分子量~500,000) を使用して、低ドープSi基板上のSiO2絶縁膜表面を自己 組織化単分子膜の一種 HMDS で化学修飾したデバイスを 用いてFI-ESR測定を行った. その結果, ESR信号の motional narrowing効果から, 高効率の結晶グレイン間 のキャリア移動をP3HT系としてはじめてミクロに観測 することに成功しtie-moleculeの存在を裏付けた.一方, HMDS修飾しないデバイスではnarrowingのない従来の 低分子量のP3HTの信号と同様なスペクトルが観測され, 分子量とともにSiO2界面の化学修飾もtie-moleculeを活 性化させるうえで重要なデバイスパラメタであることが 示された. 高分子の結晶子間のtie-moleculeを直接AFM などで観測することはまだ難しい課題とおもわれるが, tie-moleculeはナノサイエンスの領域の問題でもあり,高



図12 SiO<sub>2</sub>絶縁膜上における P3HT 結晶子の配向とそれらをつなぐtie-moleculeの模式図(文献20を参考). さらにtie-moleculeの絶縁膜上の 配向予想図として, HMDS 修飾の場合には edge-on 的配向(右下図), bare SiO<sub>2</sub>の場合には face-on 的な配向(左下図)が示されている.

分子の分子量といった材料制御の問題と,界面の化学修 飾といったデバイスプロセッシングの問題のクロスする 領域に結晶性高分子を制御し,より高効率の材料を設計 する指針を得る研究領域があることが示唆されている.

以上, P3HTの高分子量体のtie-moleculeの研究を述 べたが、この研究のほかに、P3HTでは、キャリア注入 量を増加させたときに、キャリアがスピンと電荷をもつ ポーラロンから、スピンを持たないバイポーラロンへと 変化するスピン飽和現象が見出され、今回高分子量体で もこの現象が再確認された.一方,最近キャリア波動関 数が100分子に広がることが明らかにされ注目されるチ エノチオフェン系高移動度低分子半導体材料<sup>17)</sup>でも、極 低温領域で同様のスピン飽和現象が観測されており, ポーラロン・バイポーラロン平衡現象がπ共役系有機半 導体で普遍的なスピン現象であることを示している. こ れらの結果は、P3HTやC<sub>8</sub>-BTBTなどの結晶性有機半 導体が、高効率の有機デバイスを構築する上で優れたポ テンシャルを有する分子材料であることを示すものであ る. 今後, 有機半導体材料の合成, デバイス開発や有機 半導体の物性のミクロ計測、理論的研究などが、学際的 に一層発展し, 有機半導体の科学とエレクトロニクスへ の貢献が進展して行くことを期待したい.

#### 謝 辞

ここに紹介したポリアルキルチオフェンP3HTの高分 子量体を用いた電場誘起ESRの研究は、田中久暁(名 大)、下位幸弘(産総研)の両氏との共同研究であり感 謝申し上げます.また、名大の竹延大志氏にはESR装 置の使用について、また伊東裕氏には有機トランジスタ 計測についてご協力いただきました.また分子科学研究 所の機器センターにおける電場誘起ESR計測について は、中村敏和、浅田瑞枝の両氏にご協力いただきまし た.これらの方々へ感謝申し上げます.豊田理研におけ るデバイス作製や電気計測装置関係の立ち上げでは、豊 田理研テクニカルスタッフの宮下政則(電気関係)、松 島悟(機械関係)、鈴木教友(材料関係)の各氏にご協 力いただきました.あわせて感謝いたします.本研究 は、JSPS科研費25287073および17K05506の助成を受 けています.

## 文 献

- 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.
- H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J.C.S. Chem. Commun.* (1977) 578.

- A. J. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60** (1988) 781.
- H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. de Leeuw, *Nature*, **401** (1999) 685.
- 7) 黒田新一, 豊田研究報告, 72 (2019) 53.
- K. Marumoto, Y. Muramatsu, S. Ukai, H. Ito and S. Kuroda, J. Phys. Soc. Jpn., 73 (2004) 1673.
- 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.
- K. Mizoguchi and S. Kuroda, in *Handbook of Conductive* Organic Molecules and Polymers, ed. H. S. Nalwa (Wiley, Chichester, 1997) Vol. 3, p. 251.
- 11) S. Kuroda and H. Shirakawa, Phys. Rev. B, 35 (1987) 9380.
- 12) 黒田新一, 日本物理学会誌, 51 (1996) 273.
- 13) S. Kuroda, Int. J. Mod. Phys. B, 9 (1995) 221.
- 14) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 256603.
- H. Tanaka, M. Kozuka, S. Watanabe, H. Ito, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Phys. Rev. B*, 84 (2011) 081306(R).
- Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2014) 033301.
- S. Kuroda, H. Tanaka, Y. Shimoi and K. Takimiya, *Appl. Phys. Express*, **13** (2020) 041003.
- 18) H. Tanaka, S. Nishio, H. Ito and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015) 243302.
- 19) 黒田新一, 豊田研究報告, 73 (2020) 51.
- 20) K. J-F. Chang, J. Clark, N. Zhao, H. Sirringhaus, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, M. Giles, M. Heeney and I. McCulloch, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 115318.
- R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F. P. V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney and A. Salleo, *Nature Mater.*, **12** (2013) 1038.
- 22) H. Matsui, D. Kumaki, E. Takahashi, K. Takimiya, S. Tokito and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 035308.
- 23) 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.
- 24) S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L792.
- 25) S. Watanabe, H. Tanaka, S. Kuroda, A. Toda, S. Nagano, T. Seki, A. Kimoto and J. Abe, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 173302.
- 26) H. Tanaka, S. Watanabe, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 103308.
- 27) H. Tanaka, M. Hirate, S. Watanabe, K. Kaneko, K. Marumoto, T. Takenobu, Y. Iwasa and S. Kuroda, *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 045309.
- 28) Y. Kobori, R. Noji and S. Tsuganezawa, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 1589.
- 29) R. Kubo and K. Tomita, J. Phys. Soc. Jpn., 9 (1954) 888.
- 30) P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Jpn., 9 (1954) 316.

## 気相イオンの核磁気共鳴分光法の研究

富 宅 喜代一\*

## **Development of Gas-phase NMR Spectroscopy**

## Kiyokazu FUKE\*



\*冨宅 喜代一 フェロー

Mass spectroscopic 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 and the results on computer simulations for the key techniques to detect the NMR by the present method such as the preparation of cold ions in a strong magnetic field. We also present the experimental procedures for a RF magnetic field excitation of the cold 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法は物質の構造や物性の研究手法 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.<sup>1.2)</sup> 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 を核スピン状態の異なるイオンが空間的に分離する核ス ピン分極として検出するため、試料分子イオンとして低

2021年3月15日 受理

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

速で速度分布幅が充分狭い極低温状態の分子イオンが必 要となる.これまでの実験的研究で気相NMR装置を製 作し,検出部としてNMRセルとRF磁場励起システム を開発してきた.NMR検出の要となる極低温イオンの 発生についても新しい極低温冷却法を見出してきたが, 実験が先行し冷却の仕組みと最適化条件について未解決 な点が多々あった.本年度はこれらの問題点ついてイオ ン軌道計算を用いた計算機実験により検証し理解を深め ると共に,極低温冷却法を確立した.本報告ではこれら の成果をもとにして気相NMR装置の開発経過と原理検 証実験結果をまとめると共に,今後の課題について議論 した.

## 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範な分野で利用さ れている.しかしこの方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<sup>3,4)</sup>大きく発展してきているが,こ こで対象とする気相イオンに凝縮系のNMR分光法を適

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所フェロー

用する場合,数桁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<sup>5)</sup>.この方法で 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,中間に設置した静磁 場内を通過時にRF共鳴磁場励起することにより誘起す る分子線の偏向変調を観測し,原子・分子の磁気モーメ ントの測定を実現している.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Stern-Gerlach型実 験法が最適と考えられる.この方法はまた単一プロトン 粒子の磁気モーメントの測定にも利用されている.<sup>6</sup>

本研究ではRabiの方法を気相イオンに拡張するため, 超電導磁石内に捕捉したイオンについてStern-Gerlach 型の実験を行う「磁気共鳴加速法」を提案し<sup>1,2)</sup>,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,高磁場下での共鳴実験によ り質量分析を行うイオンサイクロトロン共鳴(ICR)法<sup>7)</sup> 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期待される.

## 2.2. 気相イオンの核磁気共鳴の測定原理と要素技術 開発

図1に磁気共鳴加速法を用いた気相イオンのNMR検 出の測定原理の模式図を示す.図1aに示す両端が平坦 で間が傾斜磁場となる磁場分布をもつ超電導磁石のボー ア内に、図1bに示す捕捉電極を有する長軸のイオント ラップ(NMRセル)を設置し、このセル内にイオンを 捕捉してStern-Gerlach型の実験を行う.気相イオンの 磁気共鳴の情報を引き出すために、NMRセルの捕捉電 極の内側に高磁場と低磁場仕様のRFコイルを設置する. 低速で速度分布の非常に狭い試料イオン束を高磁場側か ら導入してセル内を往復運動させ、この運動に同期して RFコイル通過時にπパルス励起して核スピンを交互に 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(Δν)に 差が生じ、図1bで模式的に示すようにイオン束の空間



図1 (a) 超電導磁石の磁場分布, (b) NMR セルの模式図.

的な分離状態(核スピン分極)が誘起される. 適当な往 復回数後に捕捉電極の電圧を下げて低磁場(下流)側に イオン束を開放し, MCP検出器で飛行時間を観測する ことによりΔvが測定される.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<sub>0</sub>と初期速 度分布幅Δv<sub>0</sub>は100 m/s, 0.5 m/s (FWHM) 程度という 結果を得ている.従って.この低速イオンを発生し制御 してNMR検出を実現するために、以下の要素技術を含 めた装置の開発が必要となる. 上記の初期速度分布幅は サブmKの並進温度に相当し、(1)核スピン分極の観測 を行うためにイオンの極低温冷却技術の開発が必須とな 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、(2)気相イオンの並進運動に影響を与えな いRF磁場励起を実現する(溶液NMRのプローブに相 当する)超高真空仕様のRFコイルと同調回路系を創製 する必要がある. さら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 オン束の制御が重要となる.本研究ではこれらの要素技 術の開発を含め、気相NMR分光装置の研究開発を進め てきた.

## 気相イオンのNMR検出の要素技術と 分光装置の開発

本研究で用いる超伝導磁石<sup>8)</sup>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開発の一環として研究を遂行 した.平成29年に豊田理化学研究所に異動後、受託研 究員として分子研で装置の開発研究を継続した.

気相イオンの非常に弱い磁気相互作用を検出するため に、前記の要素技術として(1)速度分布の非常に狭い 極低温イオンの発生と(2)NMR用のRFプローブの開 発を考慮して試行装置の開発を進めてきた.試行装置で は試料イオンの冷却を容易にするために、イオン源とし て分子線冷却した中性分子のレーザー光イオン化法を採 用した.図2は製作した試行装置の写真と概略図を示 す.図2bはイオン源とNMRセルに相当し、図2c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( $B_{\rm H}$ )と低 磁場( $B_{\rm L}$ )域に9.4 Tと3.1 Tの均一磁場域(約700 mm


(b) 概略図と(c) 超電導磁石の磁場分布.

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<sup>8)</sup>. イオン源はイオン化部位と減速器から なる.NMRセルはイオン源に近い上流端のフロント ゲート(FG)と検出器に近い下流側のバックゲート (BG)の両捕捉電極で構成される.これらの円筒電極対 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. 前記のように気相イオン のNMRを検出するために、試料として低速で速度分布 幅の非常に狭いイオン束を必要とする. この条件を満た すイオン束の発生法として, 試行装置では先ずイオン束 をイオン源で所定の速度まで減速し、その後、NMR セ ル内で速度選別等により速度分布幅を狭帯化する方法を 採用した. イオン源では試料を分子線法で予備冷却し光 イオン化するので,光イオン化部位と後述の(a)二段 型ポテンシャルスイッチや(b)進行波型多段減速器を 開発した、イオン源での減速だけではイオンの極低温冷 却は実現できないため、開発初期からNMR セルの入口 には後述のようにイオン源から導入されるイオンの速度 選別の目的で2枚のメッシュ電極を組み込んだ(図2b). また冷却機能をさらに高めるため、新たに速度分散の補 償による冷却法を考案し、速度分散補償器(図2b)を 導入した.

本方法を用いた磁気共鳴の検出では、上記の方法で発 生した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 れ誘起す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.この目的で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できる 同調回路からなるNMRプローブと磁場励起システムか らなるNMR検出系を独自に開発した.これらの開発成 果とシミュレーション計算による検証結果を以下で述べ る.

### 3.1. イオンの極低温冷却技術の開発

低速で速度分布幅の非常に狭い極低温イオン束は,イ オンの特性を調べる上で重要となる.極低温イオン束は 無衝突状態でのみ実現されるため,真空中での分子線発 生と密接に関連する.分子線の局所的な温度は分子流の 方向とこれに垂直な方向での並進温度として定義でき る.後者の冷却法については分子線技術として古くから 研究され,主にスキマーを用いた冷却技術が確立されて きた.本研究で目指す気相イオンのNMR検出では,傾 斜磁場と核磁気モーメントの相互作用で発生する並進速 度の変調を観測するため,分子流の方向に速度の揃った 極低温イオン束が検出の要となるが,サブmKに相当す る温度までの冷却実験例は無い.ここでは試行装置の開 発過程で行ったイオンの減速法と極低温冷却法の研究成 果とシミュレーション計算による特性評価について述べ る.

装置部位の特性評価と最適化条件の探索の理論計算は 市販のイオン軌道計算プログラム(SIMION)を用いて 行った.ここでは実験で用いたイオン光学系の電極類を 実寸大でSIMION内に構築し(図3参照),強磁場下で のイオン束の軌道のシミュレーション計算を行った. SIMIONを用いることにより、与えた境界条件に対して 有限要素法で電場ポテンシャルを計算し、4次のRunge-Kutta 法で運動方程式を解いて、イオンの軌道を計算す ることが可能である.SIMIONでは磁場ポテンシャルの 取り扱いは制限されており、磁場の実験条件を精度よく 再現するために、超電導磁石の設計時に計算され、製作 後に強度測定で計算精度が検証された磁場ベクトルの値 を用いた.<sup>8)</sup>磁場はNMRセル内に設置した高磁場側の RF励起用コイル中心で最大になるよう設計されており, この位置を中心にイオン源とNMRセル全体がおおわれ る上流側600 mmと下流側800 mmの全長1400 mmで, 半径40 mmの円柱空間について、円筒対称を仮定して 1mm間隔で磁場ベクトルのデータ(57400ポイント) を入力し、磁場ポテンシャルを計算した. この磁場ポテ ンシャル(図3の緑で示す曲線)を先の電場ポテンシャ ルと重ね電磁場ポテンシャルとした. 本装置ではイオン 束の運動を制御するため、イオンの運動と同期してイオ ン光学系の電極電場を時間変化させている. ここでは 100個の電極の電圧制御はLua言語を用いたサブルーチ ンプログラムを作成し、SIMIONに組み込んで行った. 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,<sup>9)</sup>本装置に 必要な低エネルギーイオン (< 50 meV) 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

イオン源		NMRセル	
600	*	800	-

図3 気相NMR装置のイオン光学系と磁場ポテンシャル(緑線).

### 3.1.1. イオン源の開発

試行実験では主に分子線法で予備冷却した中性分子の 光イオン化で生成するイオンを試料として用いており, イオン源の開発は減速器を中心に進めた.減速方法とし ては主に(1)ポテンシャルスイッチをパルス動作させ て減速後のイオン束の速度分布幅の拡がりを抑制する改 良方法と(2)新たに進行波型多段減速法を用いた減速 器を開発した.

3.1.1.1. パルスポテンシャルスイッチ減速器

イオンの減速には通常, cw型のポテンシャルスイッ チ(cw-PSW)が使われる.ここでは単純なcw-PSWに 改良を加え,速度分布幅の広がりを抑制した減速器の開 発を試みた.cw-PSWではイオン光学系内に円筒を置 き、イオンが円筒内に入るのを見計らって円筒に負電圧 を印加し、出口に発生する負電場勾配で減速する. 図2 に円筒電極を組み合わせて製作した減速器を示す. cw-PSWの特徴を見るため、SIMIONで実験と同じ構成の ポテンシャルアレイを作製し、上記の過程で発生する出 口側のポテンシャルを図4に示した. この図のようにア インツエルレンズの半分に相当するポテンシャルが発生 し、イオンは出口付近で電位差に相当して減速されると 同時に、フリンジ効果によるポテンシャルの歪みでイオ ンは集光される.減速器の負電圧を印加し続けるcw-PSW法では減速電圧の増加とともに単調に減速が進み, 同時に速度分布幅も単調に拡がる.また集光位置が電圧 の増加と共に出口に近づくため、後方でビーム径が大き く広がる.この速度分布幅とビーム径の拡がりを抑制す るために、同じ減速器を用い、イオン束が減速器出口の ポテンシャル勾配を通過する時間を見計らって、印加 電圧を0Vに戻すパルス法 (p-PSW) を検討した. この 方法ではイオン束の速い成分は出口のポテンシャル勾配 を登るため大きく減速され、遅い成分は減速途中で負勾 配が無くなり減速が不十分となるためイオン束の速度分 布幅が圧縮され、減速と速度分布の圧縮が同時に実現さ れる.しかし、p-PSW法では速度と速度分布幅の制御 に負電圧とパルス幅をパラメータとして変化させるが, 2つの変数は独立でないため速度分布幅を抑えた十分な 減速ができないことが実験でも確認された. この制限を 取り除き減速機能を向上させるために、図2の17枚の 円筒電極を二分割して抵抗で繋ぎ、減速器の出口のポテ



図4 cw-PSWの電場ポテンシャルとイオンの軌跡.

ンシャル障壁の手前にイオンの移動に合わせて新たに障 壁を設ける二段型ポテンシャルスイッチ (TS-PSW) 法 を新たに導入した.この場合,ドリフトチューブ内を移 動するイオンを一段目の障壁で予め減速し、減速器出口 の障壁で再度、減速調整を行う.光の場合の組み合わせ レンズ系に類似するもので、調整パラメーターが増える ために減速の調整が容易になることが実験的に確認され た. この方法の特性を詳しく調べるために、SIMIONを 用いたシミュレーション計算を行った. その結果. cw-およびp-PSW法で現れる出口での集光が無くなり、減 速器を出た後のイオンの拡がりが大きく抑えるられるこ とが明らかになった. また集光点で発生する空間電荷効 果による速度分布幅の拡がりの問題も解消される。本研 究では高磁場下でイオンを扱うため、イオンビーム径は 磁場強度で決まるので問題ないが、通常の磁場の無い所 でのイオンの実験でもこの方法はビーム拡がりの小さい 減速器として有効に動作すると考えられる. 本研究では イオン源で発生したイオンを速度分布幅をできるだけ抑 えて減速しNMRセルに導入する必要があり、TS-PSW 減速器は非常に有効な減速器の候補となることが明らか になった.

3.1.1.2. 進行波型多段減速器

上記のTS-PSW 減速器は多くの利点を有するが減速に 伴う速度分布幅の拡がりがあるため、この拡がりのより 有効な制御が期待される方法として新たに進行波型多段 減速器(TPW)を開発した.進行波型減速法は、最近、 極性分子やラジカルの減速器として, Stark減速器<sup>10)</sup>や Zeeman減速器<sup>11)</sup>に応用されており、中性分子を損失を 最小限に抑えて減速できる特徴がある. この方法の原理 は、Veksler<sup>12)</sup>とMcMillan<sup>13)</sup>によって荷電粒子のシンク ロトロン型加速原理として見出されたもので、ここでは 同原理を減速場に適用する. 図5にこの方法による減速 の仕組みを模式的に示す. この図のようにイオン束の進 行と同期して周期的なポテンシャル障壁(周期間隔2L) を発生させることにより、減速場でできた進行波型のポ テンシャルの中にイオン束を捕捉することが可能とな る. 今, 中心速度v。をもつイオン束を時間間隔 (2L/v。) で発生する障壁に導入すると,速度v<sub>0</sub>のイオン(質量m) は順次, 障壁の同じ高さ  $(W(\phi_0))$  の位置に到達する. この振る舞いは位相如を用いて表せ、速度voのイオンは



図5 進行波型多段減速器の原理図.

"synchronous" イオンと呼ぶ. この周期ポテンシャルの 中で速度 vを持つイオンの位相を $\phi$ で表すと,  $\phi < \phi_0$ のイ オンは次の障壁でより大きく減速され, また $\phi > \phi_0$ のイ オンはより小さく減速されことになる. 速度の違うそれ ぞれのイオンの位相を, "synchronous" イオンとの差,  $\Delta \phi (\Delta \phi = \phi - \phi_0)$  で表すと $\Delta \phi$ は(1)式で表せ, この値 が小さい場合に $\phi$ は $\phi_0$ の周りで調和振動することが知ら れている.<sup>14)</sup> このイオンの位相を保ちながら一定の割合 で $\Delta T$ を大きくしていくと, イオンは順次, 減速場で一 定の並進エネルギーを失い初期の位相空間体積中の密度 を保ちながら減速される.

$$\frac{mL}{\pi} \frac{d^2 \Delta \phi}{dt^2} + \frac{1}{L} \left[ W(\phi_0 + \Delta \phi) - W(\phi_0) \right] = 0 \tag{1}$$

この方法を減速器として応用するため、ここでは32 枚の円筒電極を4枚づつ抵抗列で繋ぎ、8段のポテン シャル障壁(1-8チャネル)となる減速器を設計・製作 した.減速器は各チャネルで一定の並進エネルギーを失 うように、イオンの下流への移動に同期して1V、20µs のパルス電圧を適切な遅延時間を設けて印加し動作させ る.図6aは分子線冷却し、248 nm光照射で生成したp-キシレンイオンの減速実験のTOFスペクトル例を示す. 最上段は0Vに設定した場合で、最初のピーク(N=0) は直接検出器に到達したイオン束、二番目のピーク(N =1)はセルを1往復後、検出器に到達したイオンに相 当する(ピーク時間差から初速度は620 m/sと求まる). 二段目、三段目と四段目のスペクトルはそれぞれチャネ ル1-2、1-4と1-6に電圧パルスを印加した場合の結果 を示しており、減速の途中経過に相当する.最下段のス ペクトルはチャネル1-8に電圧パルスを順次印加し,8 段のポテンシャル障壁で減速した結果で,イオン束の拡 がりを最小限に抑えて190 m/sまで減速される.また図 6bは同じ質量のイオンを実験と同じ条件で発生した進 行波ポテンシャルに捕捉し減速過程のシミュレーション 計算を行った結果を示しており,各ピークはそれぞれ実 験で得られたスペクトルのN=0に対応している.実験 結果の方がイオン束幅が少し広くなっており,もう少し 最適化の必要性があることを示している.これらの結果 から,この方法はイオンの位相安定性を確保しながら効 率よく減速でき,本装置の最適のイオン源として活用で きることが明らかになった.

# 3.1.2. NMR セルを用いた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2K程度と高く、実験で要請される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さらに冷却するために、 イオンの速度選別と速度分散補償法を新たに考案し開発 してきた.この2つの方法の組み合わせによりNMRセ ル内でのイオンの極低温冷却が実現されることが明らか になってきたが、実験ではイオン軌道の観測が著しく制 限されるため冷却機構の詳細は不明な部分が多く、最適 条件の探索は困難であった.極低温イオンの発生が NMR検出の要となるため、実験結果の詳細を計算機に よるシュミレーション計算により再現し、その解析によ り実験結果を検討すると共に冷却機構の解明と最適条件 の探索を行った.



3.1.2.1. 速度選別法によるイオンの冷却

分子線冷却により速度分布幅は数10 m/s (数K)と狭 くなるが、さらに狭帯化するために速度選別を行う.分 子の並進速度を揃える方法は古くから研究されており, 中性分子線では速度分布の一部を多重回転セクターで切 り出す速度選別法が開発されている. ここではNMRセ ル内を伝搬するイオン束について類似の速度選別を試み るため、前述のようにセルはイオン捕捉のためのフロン トゲート (FG) とバックゲート (BG) の他にイオン束 を切り出す1対のメッシュ電極対をFGの上流側に設置 した(図2,図7b参照).NMRセルに導入した幅広い イオン束をセル内で数回往復運動させた後、このイオン 束が上流側に移動してイオン束のピークがFGを通過す る時間にFG電圧を0Vに下げ、イオンを上流側に開放 する. この時間の前後にメッシュ対の上流側電極にパル ス電圧を印加して、イオン束の速度分布の一部をセルに戻 す操作により速度選別を行った(図7bの模式図参照).<sup>15)</sup> 図7はトリメチルアミンイオン(TMA<sup>+</sup>)の速度選別の 実験例を示しており、図7aは分子線冷却したTMAを光 イオン化後,263 m/sまで減速してNMRセルに導入し、 セル内で往復運動するTOFスペクトルを示す. 図7bは 3回往復後に上記の操作で速度選別した結果を示してお り. 速度分布幅が±2 m/sの狭いイオン束が観測された. しかし、この速度選別は狭い遅延時間域でのみ実現さ れ,狭帯化の機構は実験だけでは解明できなかった.

この速度選別の機構を明らかにするため、SIMIONを 用いたシミュレーション計算を行った.図8は上記の操



図8 速度選別法のシミュレーション計算結果.

作で発生する幅の狭いイオン束を計算で再現した結果を 示す.初期速度と速度分布幅が150 m/s, 20 m/s (FWHM) のイオン束をNMRセル内に導入し,3回往復の後FG電 圧を0Vに下げ,その後,0.3 ms遅延してメッシュ電圧 を立ち上げる.図8aは比較のためFG電圧を保った場合 について下流の検出位置に到達するイオンのTOF信号 を示す.図8bの青線と赤線はFG電圧を0Vに下げメッ シュにパルス電圧を印加しない場合と印加した場合のイ オンのTOFスペクトルに相当する.メッシュに電圧を 印加しない場合は,主にFGで反射した一部のイオンが 検出され,初期速度分布を反映したブロードな応答特性



図7(a) TMA<sup>+</sup>のNMRセル内での往復運動のTOFスペクトル.
 (b) (c) 速度選別と速度分散補償法の模式図と実験結果.

を示す.しかし、メッシュにパルス電圧(1V,時間幅 0.5 ms) を印加すると、図8bに示すような強度が2倍以 上の幅の狭いピークが出現する. このピークをBGでイ オン束として切り出してNMRセルに捕捉した後,3回 往復させると往復回数(n)と共に0.3 ms(n=0), 0.45 ms (n = 1), 0.7 ms (n = 2), 1.0 ms (n = 3) とTOF幅は 徐々に拡がる. このイオン束のTOF幅を解析するとイ オン束の速度分布幅は7.1 m/sと求まり、初期速度分布 幅20 m/sに較べ約1/3程度まで狭められ、図7bに示す 実験結果をほぼ再現する.通常,FGで解放されたイオ ンを単純にメッシュで反射してセルに戻した場合は、図 8bの青線で示すような初期速度分布幅を反映した遅い 応答特性が予測される.この速度選別操作によるピーク の先鋭化の機構を明らかにするため、メッシュに印加す る電圧パルスの①電圧。②時間幅と③FGの開放時間と の時間差.および④二枚のメッシュ電極の間隔をパラ メーターとしたシミュレーション計算を行い,ピークの 発生機構と電圧パルスの最適値を検討した.この結果, メッシュ電極の立ち上がりの際にイオン束の一部が加速 され、かつピーク強度がメッシュ電極間の距離に比例す ることが明らかになった.これらの結果から、FGと メッシュ電極の組み合わせで発生するシャープなピーク は、パルス電圧の印加時にメッシュ電極の電極間に到達 したイオンが発生する傾斜電場で加速されて生成するこ とが明らかになった.このシャープなイオン束を試料と して切り出すために、1 ms程度の時間幅のパルス電圧 をBGに印加してピーク部分をNMRセル内に戻して捕 捉する.このBGによる切り出し条件を最適化し、極低 温冷却の第一段階となる速度選別法を確立した.

### 3.1.2.2. 速度分散補償法による極低温冷却

前述の速度選別法を見出したことにより、速度分布幅 の広いイオン束から速度分布の切り出しにより、数m/s の分布幅の速度の揃ったイオン束を発生することが可能 になった. しかし、NMR検出ではさらに1 m/s以下の 極低温に相当する非常に速度分布幅の狭い試料イオン束 が必須条件となる. この条件を満たすイオン束を発生す る目的で速度分散補償器(VDC)を考案し開発した. NMRセル中を伝搬する充分分散したイオン束は、早い イオンと遅いイオンが前方と後方を伝搬し、フェムト秒 光パルスと類似の負の分散特性を持つ.従って、適当な エネルギー分散補償器を導入することにより、中心速度 に大きな影響を与えることなく速度を揃えることが可能 と考えられる. ここでは低速イオンの運動を妨げる浮遊 電場の浸み込み防止を兼ねて、分割抵抗で繋いだ28枚 の円筒電極からなる補償器を製作した。分散補償器は NMRセルの上流から20枚目の電極に負パルス電圧を印 加して並進軸方向に図9aに示すような負勾配の電場ポ テンシャルを発生させる. セル内を伝搬するイオン束が 補償器通過時にパルス電圧を印加するとポテンシャルス イッチとして作用し並進エネルギーの分散が補償される ことが期待される.図7cに補償器内を前記の速度選別 で狭帯化されたTMA<sup>+</sup>を通した結果を示しており、速度 分布幅が0.4 m/sまで圧縮され極低温状態に冷却される ことが実験的に検証された.<sup>15)</sup>ここでは分散補償器の動 作特性を検証し実験結果の理解を深めるために、速度分 散補償のシミュレーション計算を行った. 図9bはイオ ン源位置でイオン(M=106)を初速度150 m/s,速度 分布幅±2 m/s (FWHM) で発生させてNMRセルに導



図9(a) VDCの電場ポテンシャル,(b) N=8のイオン束のTOFの電圧依存性,
 (c) N=8のTOF幅(左)とTOF(右)と電圧の関係.

入し、1回往復後にVDCを通過するイオンに負パルス電 圧(0.9 ms幅)を印加した後、セルを8回往復させて検 出したイオンのTOF信号を示す. イオン束の時間幅は -1.2 mVでは0.38 msと広がるが、電圧を下げていくと –2.2 mVで最小幅に圧縮される(またTOFと時間幅の) 関係を種々の電圧でさらに詳しく計算しプロットした結 果を図9cに示す). この結果より, 初速度150 m/sのイ オンでは-2.1 mVの電圧で、イオン束の時間幅が最小に 圧縮される. また補償器はポテンシャルスイッチに相当 し減速機能をもつため、負パルスの遅延時間を固定して 電圧を下げるとイオンは減速されTOFが増加する.初 速度条件. 250±4 m/sと120±1.6 m/sについても計算 し最適電圧を探索すると共に、並進エネルギーと最適の 電圧ポテンシャルの相関を調べた. その結果、イオンの 並進エネルギーは印加した負電圧と良い相関を示し、イ オン束のエネルギー分散が電場勾配とほぼ一致するとき に速度分散が最も効率よく補償され、速度分布幅が非常 に狭い、サブmKに冷却されたイオン束が発生できるこ とが明らかになった.

以上のようにして,実験と計算による検証により上記 の速度選別法と速度分散法を組み合わせた極低温冷却法 が確立された.

### 3.2. NMR検出系の開発

本方法によるNMR検出は前記のようにπパルスを用 いたRF磁場励起で核スピンを反転させ、誘起する核ス ピン分極を観測することにより行う. 同様のパルス磁場 励起は溶液NMR法で広く使われているが、市販の溶液 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コイルと真空槽外から調整できる 同調回路からなるNMRプローブを独自に開発しセルに 組み込んだ. RFコイルは有効にイオン束に磁場励起で きるサドル型を採用し、磁場強度の理論計算<sup>16)</sup>を参考に して設計・製作した. コイル内を低速イオンを通過させ 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. ここでは銅パイプ (内径26-35 mm, 2.5 mm 厚)から切り出し金 (1µm)/銀 (3µm)メッキ を施して製作したコイル(図10b)を図2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回路系を両方の 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+pF)は周囲の金属材料との間の浮遊 容量に近く、振動やNMRセルのたわみで静電容量が非 常に容易に変化する.1m長のNMRセルに設置するコ イルと同調回路の特性はセルの機械的たわみと振動によ り極めて敏感に変化するため、機械的強度を確保し高周 波回路を安定に動作させるのに多くの試行錯誤と時間を 要した. ここでは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ZrO2製の固定具にトリマーを取り付けることにより、同調回路系の安定化に成功した.

図11にこのRFコイルを駆動し磁場励起を行うシステムを示す.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 (9.4 T)と132 MHz (9.1 T)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構築した.気相イオンの核スピン分極を高感度で観測するた



めに、 $\pi$ パルス条件を満たす磁場強度(RF電力)をでき るだけ正確に設定する必要がある。磁気モーメントの回 転角 $\theta$ は磁気回転比 $\gamma$ , RF磁場強度 $B_1$ と励起パルス幅  $\Delta T$ により決まり、

$$\theta = \gamma \times B_1 \times \Delta T \tag{2}$$

で表される.本装置ではΔTは後述のようにイオンのコ イル通過時間(有効長:100 mm)に相当し、イオンの 速度で決まる.核スピン分極の観測が可能なイオンの速 度条件は計算で予測されており、9.4Tと3.1T磁場域に 設置するコイルのπパルス条件を満たすB1は推定できる ので, ここでは先ず, 現有の電力増幅器でこの磁場を発 生しうる適切な内径のコイルを準備した. このコイルを NMRセルに組み込み、水のNMRスペクトル強度測定 で校正して電力値を決め、測定の際はこの値をRF電力 増幅器に入力してB<sub>1</sub>を設定する方法を採用した.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11). この場合, 周波数比はコイル位置の静磁場強 度に比例するので、3.1T用コイルの周波数は9.4T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<sub>3.1T</sub>/f<sub>9.4T</sub> = 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.図10は5回往復させた場合のRF励 起を模式的に示している. ここでは速度分散補償後,通 過するイオン束の時間幅が最も狭くなる3T側の捕捉電 極で到達時間を測定し、この時間 (T<sub>0</sub>)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、上記の時間を基準してNMRセル内の2 個のコイルの配置とイオンの速度で決まる遅延時間で任 意波形発生器を駆動し、発生する方形パルスをゲート信 号として電力増幅器をON/OFF制御することにより行っ た.本装置ではイオンに数百mGのRF磁場を照射する が、この磁場発生に際しコイルに数百V<sub>pp</sub>のRF電場が 発生する.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(2)式のΔTはイオンのコイル通過時間とし て設定した.イオンの速度が変化した際にこれらの時間 設定が煩雑になると考えられるが,任意波形発生器の時 間軸はサンプルクロックで決まるため,イオンの往復時 間から求まるクロック数を入力するだけで2個のコイル の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.

### 4. 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<sup>+</sup>は化学環境の同 じ複数個のプロトンを持ち核スピン分極に伴う速度増分 が大きくなることが予測され、標準イオンとして適して いる.気相イオンのNMR実験は皆無でTEA<sup>+</sup>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の実験は過去に行われており共鳴周波数差 は+127 Hz@9400 Gと報告されている.<sup>17)</sup>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<sup>+</sup>(-CH<sub>2</sub>-)のRF 共鳴周波数を設定した.

図12a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TMA<sup>+</sup>をNMRセル内に導入 し,前記の速度選別法と速度分散補償法により冷却し圧 縮したイオン束のTOFスペクトルに相当する.<sup>18)</sup>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 されている.図12bと12cは図10に示す励起方式で5回 のRF磁場照射を行った実験結果をまとめて示している. 図12bはRF磁場の無い場合の5回往復後のTEA<sup>+</sup>のTOF スペクトルを示す.また図12cは5回のRF磁場照射後の



(a) TOFスペクトル, (b) RF OFF, (c) RF ON.

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 るため、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.

またこの原理検証実験に先立って,Stern-Gerlach実 験の一環として,電子スピンの分極の確認実験を行っ た.前記のように本研究で用いたイオンは光イオン化で 生成しており,開殻電子構造を有している.電子スピン と傾斜磁場の相互作用はプロトン核に較べ3桁大きいた め、イオンの電子スピン状態の緩和時間が数ms以上あ れば,NMR セルに導入したイオンが傾斜磁場を通過し て検出器に到達する際に観測可能な電子スピン分極が誘 起されることが期待される.ここでは極低温冷却したア ンモニアやトリメチルアミンイオンについて,分極の観 測実験を繰り返したが,電子スピン分極は実験誤差内で 観測できなかった.この結果は最近報告されている電子 の分子線磁気共鳴実験の結果と符合し,<sup>19)</sup>磁場内での電 子スピン状態の緩和時間は上記の値に較べ短いと考えら れる.

### 5. まとめと今後の課題

本研究では気相イオンの一般的な構造解析法として気 相NMR法の開発を進めてきた.気相分子イオンのNMR 検出は本研究で初めて試みるもので,検出原理の発案に 始まり,超電導磁石の設計,気相イオンの極低温冷却, RF磁場励起システム等の要素技術の創成を要した.磁 石の製作は神戸大学で済ませたが,これらの要素技術の 基礎部分の開発は分子科学研究所で進めた.豊田理化学

研究所では、速度選別に加え新たに速度分散補償法を開 発し組み合わせることにより、本NMR法の要となる極 低温冷却法を完成した.他方,NMR プローブに相当す るRFコイルと同調回路の動作特性を改良し, πパルス の校正法を完成した.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<sup>+</sup>) 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. 研究期間の後半では, 実寸大のイオン光学系を計算機内に構築し, NMR セル と冷却操作をシミュレーション計算で再検証し、極低温 冷却法を確立した.

今後は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.また上記の研究開発期間で特に豊田理研で は浮遊電場の抑制に時間を要したが,装置製作後の実験 経過とともにイオン光学系の電極表面の試料吸着に起因 する残留水分の増加が主因と考えられる.将来の開発研 究では,真空装置内部の清浄度の維持,管理を配慮した 装置設計が必要と考えられる.

### 謝 辞

気相イオンのNMR分光法の研究開発を継続させて頂 いた分子科学研究所の大峯巌前所長,川合眞紀所長に深 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),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.



(開発した気相NMR分光装置の写真)

文 献

- K. Fuke, M. Tona, A. Fujihara and H. Ishikawa, *Rev. Sci. Instrum.*, 83 (2012) 085106-1.
- 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.
- F. Bloch, W. W. Hansen and M. Packard, *Phys. Rev.*, **69** (1946) 127.
- 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.
- S. Guan and A. G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 146 (1995) 261.
- K. Kominato, M. Takeda, I. Minami, R. Hirose, O. Ozaki, H. Ohta, H. Tou, H. Ishikawa, M. Sakurai and K. Fuke, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, **20** (2010) 736.

- I. G. Brown, ed, "The physics and technology of Ion Sources", Wiley-VCH, 2004.
- 10) H. L. Bethlem, et al. Phys Rev. Lett., 84 (2000) 5744.
- 11) E. Narevicius, et al., Phys. Rev. Lett., 100 (2008) 093003.
- 12) V. I. Veksler, J. Phys. (Moscow), 9 (1945) 153.
- 13) E. M. McMillan, Phys. Rev., 68 (1945) 143.
- S. Humpries, Jr., "Principles of Charged Particle Accelerators", (Wiley, New York, 1986).
- 15) 冨宅喜代一, 豊田研究報告, 72 (2019) 62.
- D. M. Ginsberg and M. J. Melchner, *Rev. Sci. Instrum.*, 41 (1970) 122.
- 17) A. L. Allred and E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 5361.
- 18) 冨宅喜代一, 豊田研究報告, 73 (2020) 68.
- T. M. Fuchs and R. Shafer, *Meas. Sci. Technol.*, **32** (2021) 035502.

# ナノカーボン表面及びエッジの 電界放出/電界イオン顕微鏡法による観察

齋藤弥八\*

Observation of Surface and Edges of Nano-Carbon by Field Emission/Field Ion Microscopy



Yahachi SAITO\*

Field emission and field ion microscopies (FEM/FIM) are powerful techniques to reveal surface structures and dynamic phenomena on the surface, with atomic resolution especially for FIM. Carbon nanotubes (CNTs) and graphene exhibit exotic FEM and FIM images with enigmatic fine structures, which are not expected in ordinary metal emitters such as tungsten and molybdenum. FIM and FEM of capped CNTs show clear five-membered spots and diffuse pentagonal patterns, respectively, revealing the presence of carbon pentagons on the cap and the spatial distribution of electronic orbitals on the pentagon. FEM of graphene edges and open-ended CNTs show arrayed fringes with a dark node at the center of each fringe, and the corresponding FIM images show sharp streaks and sometimes split-double spots, running transverse to a graphene plane. These patterns are considered to reflect the symmetry and distribution of electronic orbitals at a graphene edge.

電界放出および電界イオン顕微鏡法(FEM/FIM)は表面の原子構造や動的現象を明らかにする強力な 顕微法であり,FIMでは原子分解能を実現することができる.カーボンナノチューブ(CNT)やグラ フェンは興味深いFEMとFIM像を示し、タングステンのような通常の金属エミッタでは見られない不 思議な微細構造が現れる.先端の閉じたCNTのFIMでは明瞭な五員環原子に対応する輝点,FEMでは 五員環附近の電子軌道の空間分布を反映する像が得られる.グラフェンや先端の破れたCNTのFEMは、 グラフェン面に垂直に伸びて、中央の暗くなった筋状のパターンを示す.対応するFEMはよりシャープ な筋状パターンのほかに、輝点が2つに分裂して対をなすスポットも観察される.これらのパターンは グラフェン端の電子軌道の対称性と空間分布を映していると考えられる.

### 1. 緒

論

カーボンナノチューブ(CNT)とグラフェンの表面・ エッジの電界放出像について述べる前に,CNTやグラ フェンなどのニューカーボンが現れる以前の炭素材料, およびCNT発見(1991年)後の電界放出に関する研究 をそれぞれ振り返ってみる.

# 1.1. CNT発見(1991年)以前における炭素材料からの電界放出に関する研究

電子線は研究用から医療・産業応用まで広く利用され ているが、電子源として熱電子よりも電界放出電子を使 うほうが明らかに有利となる装置がある.電界放出電子 源は、高分解能電子顕微鏡に実用されているが、その他 にも、電子管、X線源、光源、ディスプレイ、センサな どへの利用も期待されている.炭素材料からの電界放出

(FE; field emission) は、カーボンファイバーが生産さ れるようになった1970年代から、研究が始まった<sup>1-4)</sup>. タングステン(W)などの金属エミッタから連続して安 定な電界放出を得るには、超高真空(10<sup>-8</sup> Pa以下の圧 力)の環境が要求されるのに対して、炭素(カーボン ファイバー)エミッタでは10<sup>-5</sup> Paオーダーでも連続稼 動が可能であることが示された.実際に、走査電子顕 微鏡 (SEM) の電子源として搭載した試験もこの当時 に実施され、0.2µmの分解能が得られている<sup>2)</sup>. 真空に 対する要求が金属のFEエミッタほどには厳しくないと いう点で、カーボンFE電子源は金属エミッタの欠点を 補う可能性を有することが指摘された. それでも、カー ボンエミッタの動作する真空圧力が高い(~10<sup>-5</sup> Pa以 上)場合や放出電流が多い(>10 nA)場合には、電流 変動が目立ってくる. その原因には残留ガス分子の吸 着脱離、イオン衝撃やジュール加熱による損傷などが ある<sup>3-7)</sup>.

<sup>2021</sup>年2月19日 受理

<sup>\*</sup> 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

CNT発見以前における炭素材料の電界放出顕微鏡 (FEM; field emission microscopy) および電界イオン 顕微鏡法 (FIM; field ion microscopy) による研究のな かで、本研究と関連する重要なものをここで紹介する. 1968年にWilliamsによって、単結晶グラファイトの FIM観察が初めて行なわれ、そのFIM像はグラファイ ト層面に垂直に(c軸方向に)伸びた筋(streaks)の列 になることが報告された<sup>8)</sup>. それぞれの筋は, 層面から 突出した部分にある単一の原子(あるいはクラスター) に対応すると推測されている.原子像が筋状に伸びる原 因は結晶の二次元性(後でも述べるように倍率の異方 性)によることが指摘されている. グラファイトの電子 放出パターン (FEM像) も層面に垂直に伸びた縞状パ ターンを示すことも記述されているが、FEM 写真はそ の論文には示されていない、その特徴は後述するグラ フェンからの"リップ (lip)" パターンと同じと推察さ れる.

その後、カーボンファイバー<sup>5.9)</sup>や鉛筆の芯<sup>10)</sup>をエミッ タとするFIM研究が行なわれ、グラファイトと同様の筋 状パターンのほかに、筋が分裂したdouble spots(また は、dipole spots)<sup>9)</sup>が観察されている。一方、電子放出 (FEM)像については、カーボンファイバーにおいて斑 状あるいは複数の斑点の重なったパターンが報告されて いるが<sup>11.12)</sup>、詳細な表面構造を反映するようなFEM像 は得られていない.

### 

1991年に飯島により、アーク放電の電極堆積物の中に 発見されたCNTは、高温で成長したことにより、欠陥 が少なく、ほぼ理想的な炭素六角網面を円筒状に継ぎ目 無く巻いた構造をもつ<sup>13)</sup>. 多層CNT (MWCNT; multiwall CNT)の外径は5~50 nm (内径3~10 nm), そ の後に合成が可能となった単層CNT (SWCNT; singlewall CNT) は直径1~3 nm である<sup>14-16)</sup>. CNTの長さは 10µmを超え、大きなアスペクト比(直径に対する長さ の比)を持っている. CNTの両端は通常, 半球状に閉じ ていて、その曲率半径はCNTの半径と同程度で、1-10 nmオーダーと極めて小さい. このような極細の形状に 加えて、化学的に安定で、機械的に強靭、電導性に優れ るなど、電界放出エミッタとして打って付けの性質を備 えている. CNTを使った電界電子放出の報告は、CNT 発見の4年後の1995年にSmalley<sup>17)</sup>およびDe Heer<sup>18)</sup>の 2つの研究グループからなされた.前者は、先端を破る 処理をした開端MWCNTの電子放出が低い印加電圧で も起こることから、開いたグラフェン端から一次元炭素 鎖がほどけて引出されているという興味深い仮説を立て た.後者は精製したMWCNTの膜を使って、FE電子源 としての優れた電子放出特性を明らかにし、その利用可 能性を示した.

著者らは、FEMを使ったCNTの電界放出像の報告を 1997年に世界で初めて報告した<sup>19)</sup>. それまでは、FEM によるCNTの先端構造の研究はほとんどなされていな かったが、開端MWCNTからは、中心空洞を反映した ドーナツ状のFEMパターンを観測することに成功し、 FEMのCNT研究への有用性を示した. その後、先端の 閉じた閉端MWCNTでは、表面が清浄な場合には、五 員環から優先的な電子放出が起き、その電子軌道を反映 した五員環パターンが得られることを示した<sup>20)</sup>. 電子放 出像であるFEMと相補的なイオン像(FIM)を使った MWCNTキャップの五員環観察と、キャップが破れた 時の開端MWCNTの観察を2002年に報告した<sup>21)</sup>.

SWCNTに関しては、そのFEM像がフラーレンの走 査トンネル顕微鏡 (STM)像に酷似した斑パターンを示 すことがDeanらにより1999年に報告された<sup>22)</sup>. 先端が 破れた直径の細い開端MWCNTからのFEM像は放射状 に広がった何本かの縞からなる"daisy"パターンを示す ことが中山らにより報告された<sup>23)</sup>. グラフェンのFEM/ FIM観察に関して例を1つ挙げると、Yamaguchiら<sup>24)</sup>が 還元した酸化グラフェン(GO)をエミッタに用いて、 FEMでは縞状のパターン、FIMでは若干伸びた輝点の 列のパターンを示すことが報告された. 彼らは、縞状の FEMパターンを電子干渉によると解釈しているが、十 分な検討がなされていない. また、輝点列のFIMパター ンについては、それぞれの輝点が突出した原子に対応す ると解釈されている.

### 1.3. 本研究の目的

著者らは、これまでにCNTとグラフェンからのFEM 像は、従来の金属エミッタに対する自由電子モデルでは 説明の出来ないパターンが観察されることを報告し、そ の特異なパターンは、グラフェン表面および端の電子状 態/電子軌道を反映するとの考えを提唱してきた.この 仮説の検証と補強を目指して、FEMと相補的な顕微法 であるFIMを併用し、ナノカーボンに独特なFEM/FIM 像の起源を明らかにすることにより、CNT/グラフェン のエッジ状態(構造と電子軌道)の電界放出法による観 察の可能性を示すことを本研究の目的とする.

### 2. FEMとFIMの比較

CNT/グラフェン表面およびエッジの観察に用いる電 界放出顕微鏡(FEM)と電界イオン顕微鏡(FIM)法 の原理と特徴をここで簡単に解説する.

CNTやグラフェンは、先端の尖ったアスペクト比の 大きな形状をしているため、これらに電圧を掛けると、 先端部分に電界が集中して、強電界が得られる.先端 表面における電界強度Fは先端の曲率半径rに反比例し て、



Fig. 1. Comparison of FEM (top panel) and FIM (bottom). Principles of image formations (left), examples of microscope images of a tungsten-tip (middle), and potential energy diagrams (right).

 $F = V/kr \tag{1}$ 

と近似される. ここで, Vは印加電圧, kはエミッタの 形状によって決まる幾何学因子で, 円柱状あるいは円錐 形のshank (先端と付け根の間の部分)を持つエミッタ においては, その値は概ね5である<sup>25)</sup>. r=10 nmの場 合, 印加電圧500 Vで, 先端表面には10 V/nmオーダー の強電界が掛かることになる. 電子の電界放出を観察す るのに必要な電界強度は1 V/nm程度であるので, CNT ではその電界が容易に得られることが分かる.

FEMの分解能は、原理的に放出電子のde Broglie波 長で制限されて、通常は数nmであるが、ナノティップ などの原子スケールの突起の場合には、最も突出した1 つの原子あるいはクラスターが一つの輝点として観察さ れることがある<sup>26,27)</sup>.

他方, FIMの場合には,結像に使う粒子がイオンであ るため,そのde Broglie波長は電子に比べて格段に短 く,FEMより遥かに高い分解能が期待できる.実際に 表面の原子像を得る事が可能で,人類が初めて原子を直 接観察したのは,Muellerによって発明されたこの方法 である<sup>28)</sup>.

**Figure 1**にFEMとFIMの比較のために、それぞれの結 像原理、観察例および電位分布の模式図を示す.FEM では先端を尖らせた(曲率半径r < 100 nm)針状エミッ タに負の電位を印加することにより、トンネル効果によ り表面の電位障壁をすり抜け真空中へ飛び出た電子を蛍 光板に投射して、針先端の拡大像を得る.拡大率Mはエ ミッタ先端とスクリーンとの距離をLとすると、 $M \sim L/r$ で与えられ、L = 30 nmで先端曲率半径r = 10 nmなら ば、 $10^6$ 倍オーダーの拡大像が得られる.

FIM では. He. Ne などの結像用ガスの雰囲気(10<sup>-4</sup>か ら10<sup>-3</sup> Pa台)において、低温に冷却した(20-100 K) エミッタに正の電位を印加する.結像ガス分子(Fig.1 ではNeで表現)はエミッタ先端の不均一電界の中で分 極力によって、電界の強い先端に向かって引き付けられ る.エミッタ表面に衝突したガス分子は、その熱エネル ギーを失いながら表面をホッピングする間に、分子内の 電子がエミッタ側にトンネルして,ガス分子はイオン化 する. その正イオンはクーロン力によりエミッタから跳 ね返されて、スクリーンに向かって放射状に加速され、 衝突してスクリーンを光らせる. FIMの場合は, 蛍光体 の発光効率が低いので、マイクロチャンネルプレート (MCP)を用いて、スクリーンの発光強度を増幅する. エミッタ表面では分子のイオン化の頻度が局所的に変化 していて、イオン化頻度の高い部分は明るく、低い部分 は暗くなる. イオン化頻度は、分子から表面への電子の トンネル確率と分子の供給速度の積で与えられる. 局所 的なトンネル確率は、局所電界強度(トンネル障壁)と トンネル先の空状態の局所状態密度で決まる. なお、従 来のWなどの金属エミッタにおいては、Neを結像ガス とした場合のFIMに適した電界強度は約35 V/nmで, イオン化が起こる場所は表面から臨界距離(critical distance, ~0.6 nm) だけ上に離れた円盤状(直径は原子 サイズ)の狭い領域(ionization diskと呼ばれる)であ ると考えられている<sup>29)</sup>. 電界強度35 V/nmに曝されたエ ミッタには1 TPaオーダーの引張応力(Maxwell応力) が加わる.これに耐えうる材料はWなどの高張力(引 張強度 $\sigma$  = 1.5 – 3.5 TPa)の物質に限られる. CNT は引 張強度が $\sigma = 0.1 - 0.2 \text{ TPa}^{30,31)}$ であるので、エミッタが 損傷を受けることもある.



### Fig. 2. Capped MWCNT.

(a) FEM image (emitter voltage  $V_E = -700$  V, at room temp.), (b) the corresponding FIM image ( $V_E = 2.7$  kV, at liq. N<sub>2</sub> temp., Ne 8.4 × 10<sup>-4</sup> Pa), and (c) structure model of a capped CNT.

### 3. Capped CNTのFEMとFIM

**Figures 2**(a) と (b) は、アーク放電法で作製された MWCNTからの典型的なFEMと対応するFIM像である<sup>32)</sup>. アーク放電のような高温環境で形成されたCNTはグラ ファイト構造が良く発達し、ほぼ完全な六員環網目構造 の円筒で構成されている. 六員環シートの円筒の先端に は、それぞれの端に6個ずつの五員環が導入されて キャップされている (Fig. 2(c)). CNTの先端は、五員 環部分以外の六員環領域は平らな面で、五員環部分が 尖った角になった多面体の形状をしている.局所的に 尖った五員環部分で特に電界強度が強く、電子のトンネ ル確率が高くなり、五員環からの電子放出が優先的に起 こる. **Figure 2**(a) の FEM 像では,五員環を反映した五 角形の輪郭をもつリングが5つ観察される(残りの1つ は、先端より後ろに在るためか、見えていない). 五角 形状のリングの中心が暗くなっていることも五員環から のパターンの特徴である. 電子放出強度は電子のトンネ ル確率と電子状態密度の積であるから、五員環の中心部 分ではFermi準位附近の電子の局所状態密度分布には節 (node) があることを示している. 五員環パターンのも う一つの特徴は、隣接する五員環リングの間に干渉縞が 観察される事である (Fig. 2(a) の矢印). これは, 電子 状態がキャップ全体にコヒーレントに広がっていること を示唆している.

FIM像(Fig. 2(b))には、細かい輝点の集合が5つ観察される(5つの矢印). それぞれの細かい輝点は、Neのイオン化頻度が局所的に高くなっている位置を表している. そのような場所は、Fig. 3に図解するように、局所的に尖っていて電界強度が特に強い五員環の炭素原子の上のionization diskと推測されるので、個々の輝点は、五員環を構成する炭素原子に対応すると考えられる.しかし、輝点間の距離(Fig. 2(b)のd)は、ionization diskが原子の位置からおよそ0.6 nm上にあるとすれば、実際の最隣接の炭素原子間距離(一重結合)0.145 nm よりも大きなっているであろう.

炭素五員環のFIM像のもう一つの例を**Fig.4**に示す<sup>32)</sup>. ここでは、一つの五員環に注目して、印加電圧*V*<sub>E</sub>によ



Fig. 3. Schematic diagram showing the ion image formation and ionization zones on locally protruding surface atoms. Red circles represent carbon atoms at the corners of a pentagon, and blue crescents representing ionization disks are diffuse and located at a distance (~0.6 nm) above the corner atoms.



Fig. 4. FIM images of a pentagon measured at varied emitter voltages  $V_{\rm E}$  from 3.0 to 3.6 kV. The MWCNT emitter at liq. N<sub>2</sub> temp., Ne  $3.3 \times 10^{-4}$  Pa.

るイオン像の変化を示す. $V_{\rm E}$ が高くなると,五員環のサ イズが広がり、5つの原子に対応する輝点が分離して明 瞭に観測される. $V_{\rm E}$ が高くなるとともにionization disk が表面(原子)から離れることにより、それぞれのイオ ン化領域が分離したために、5個の輝点が分解されたと 推測される.

### 4. 開端CNTのFEMとFIM

CNTを酸化処理すると、Fig.5(c)のTEM写真に示す ように、先端のキャップを破ることが出来る<sup>33)</sup>.このよ うな開端MWCNTからのFIM像の例をFig.5(b)に示 す<sup>34)</sup>.前節で述べた閉端MWCNTとは全く様相が変 わって、放射状に伸びた何本もの細い筋からなるパター ン("daisy" pattern)が観察される.開端MWCNTから の電子放出像(FEM像)は、Fig.5(a)に示すように、 中心が暗くなった単純な円環状のパターンで微細構造は 見られない.FIM像の方が遥かに微細な構造を映してい



#### Fig. 5. Open-ended MWCNTs.

(a) FEM image, (b) FIM image ("daisy"-like pattern),  $V_E = 4.0$  kV, at 70K, He-H<sub>2</sub> mixture ( $6.0 \times 10^{-6}$ ,  $5.4 \times 10^{-5}$  Torr), and (c) TEM image.

ることが分かる. Figure 5(b)のFIM像には,筋状の縞 模様の他に,矢印で示すように,対になった輝点(dipole spots)も幾つか観察される.開端CNTの特徴である筋 状の縞模様とdipole spotsは後で述べるグラフェンから のFIMでも観察される共通した特徴である.このこと は,開端CNTの端はグラフェンの自由端が露出してい ることを示している.

先端の閉じた**MWCNT**のFIM像を観察している時に, 突然に**Fig.5**(b) に類似の "daisy" パターンに変化するこ とがある<sup>21)</sup>. これは,強電界に曝された**CNT**のキャッ プが破れて,開端になったためである.

# 5. SWCNT束のFEMとFIM

SWCNTは、合成時に金属触媒微粒子が使われる.酸処理により金属を除去し精製された単層CNT (SWCNT, single wall carbon nanotube) は、互いのvan der Waals 力により凝集して、強固な束を形成する. Figure 6(c)は、そのSWCNT束の先端部分のTEM写真である.精製されたSWCNTの束からのFEMとFIM像の例をFigs.  $6(a) \ge (b)$ にそれぞれ示す<sup>34)</sup>. Figure 6(a)の電子放出像(FEM)は、ぼんやりと明るい領域が不明瞭に広がっているのみで、MWCNTの五員環像のような構造は示さない.一つの束の中でも、先端部で特に突き出た数本のSWCNTが電子放出に寄与していると考えられる.

他方, **Fig. 6**(b) のイオン像 (FIM) では, 細かい輝点 が多数観察される. 印加電圧を上げると, 輝点の数が増 えることの他に, 開端 CNT の FIM (**Fig. 5**(b)) でも見ら れた dipole spots が現れる (**Fig. 6**(b) の矢印). これは, 強電界下で SWCNT のキャップが破れたことを示してい る.

# 6. グラフェンのFEMとFIM 6.1. グラフェンエミッタの作製

グラフェンの金属針先への固定には、(1) 高配向熱分 解グラファイト(HOPG)からの剥離、(2)酸化グラ フェン(GO)水溶液の誘電泳動の他に、(3)GO水溶 液の針先への滴下/乾燥という手法を用いた。(1)およ び(2)のグラフェンエミッタ作製方法に関しては、既 に2019年の豊田研究報告<sup>35)</sup>に記述したので説明を省き、 ここでは(3)GO水溶液の滴下/乾燥法を説明する。

加熱したホットプレート(約100℃)にアルミホイル を敷き、タングステン(W)針がスポット溶接されたU 字形Wフィラメント(直径0.15 mm)をその上に置く、 純水で希釈したGO水溶液をW針の上に少量(1滴)滴 下して乾燥させる(Fig.7(a)).乾燥後、W針の付いた U字形フィラメントを乾燥GOから剥がせば、針の先端 と側面にGO薄片が付着したグラフェン(GO)エミッ タが得られる(Fig.7(b)).このGOエミッタ作製方法 は、永井ら(三重大学)により発案されたものである.







**Fig. 7.** (a) Photograph of a W needle/U-shape filament after dropping aqueous solution of GO, and (b) optical micrograph, and (c) SEM image of a GO flake adhered to the W needle (primary *e*-beam of SEM, HV = 10 kV).

GOの幾何学的化学的構造は幾つか提案されている が,最も広く受け入れられている構造モデル<sup>36)</sup>をFig.8 に示す. エッジ部にはカルボニル基やカルボキシ基が. グラフェン面にはエポキシ基およびヒドロキシ基が存在 するものの、非酸化のグラフェンドメインも存在する. 乾燥GOエミッタの構造を評価するために、ラマン散乱 スペクトルを測定した.得られたラマン散乱スペクトル (Fig. 9(a)) は典型的なGOの特徴を示す. D-バンドと G-バンドの強度比 (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) はほぼ1である. その強度比 から、Ferrari-Robertson 関係式<sup>37)</sup>を使えば、グラフェン 領域のサイズ(あるいは欠陥間の距離)L<sub>a</sub>は1.3 nm程 度と見積もられるが<sup>38)</sup>,GOエッジ部の高倍率SEM像 (Fig.9(b)) が示すように結晶性を反映した直線的な エッジや,層数の変化を示すシャープなコントラストの 変化が観察されることから、六角網面の構造的骨格の広 がりは1.3 nmよりも遥かに大きく、1 µmに及ぶことが 示唆される. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>比によるグラフェン領域がSEMに比 べて小さく見積もられるのは、ラマン散乱では、π電子 のコヒーレントな広がりの大きさを見ているので、グラ フェン面内に点欠陥(エポキシ基およびヒドロキシ基な ど)が存在すると、それにより結晶子のサイズが制限さ れためである.他方,SEMでは、点欠陥のような小さ な構造欠陥は見逃していることによると考えられる.

### 6.2. 剥離グラフェンのFEM 及びFIM 像

HOPGからの剥離により作製したグラフェンからの FEMおよびFIM像をFigs. 10(a)および(b) にそれぞれ 示す<sup>39)</sup>. 図の中の破線は,推定されるグラフェエッジの 位置を示している.FEM像(Fig. 10(a))は,グラフェ ン端の電子放出像に典型的なリップ(lip)パターンを示 している.その特徴は,一昨年の豊田研究報告<sup>35)</sup>にも述 べたように,(1)グラフェン面に垂直な方向に伸びた筋



Fig. 8. Structure model of GO, Lerf-Klinowski model<sup>36</sup>).



Fig. 9. (a) Raman spectrum of a GO flake adhered to the W needle.(b) High magnification SEM image of an edge of the GO flake (SEM, HV = 2 kV).



Fig. 10. (a) FEM image of graphene scratched from HOPG (emitter voltage  $V_{\rm E}$  = -1.5 kV, at 80 K), and (b) the corresponding FIM image ( $V_{\rm E}$  = 2.5 kV, at 80 K, Ne 1 × 10<sup>-3</sup> Pa). White broken lines indicate the positions of edges of graphene. Split spots (dipole spots) and arced streaks in the FIM image are indicated by arrows and two-headed arrows, respectively.

状の斑点の列からなり、(2) 像全体が中央の暗線に対し て鏡面対称を有することである.伸びた斑点の列は、グ ラフェン面の両側に伸びたπ電子軌道に対応していると 推測している.FEM像がグラフェン面を横切って長く 伸びて見える原因は、Fig.11に図解するように、グラ フェン面に垂直な方向では、グラフェン端に沿った方向 に比べて、等電位面の曲がりが強いことにより、FEM の倍率が高くなっているためである.

グラフェンエミッタのイオン像(Fig. 10(b))にもグ ラフェン面を横切る方向に伸びた筋の列が観察される が、電子放出像(FEM)に比べてシャープであり、微 細構造が認められる.また、観察されるエッジの数が、 FEM像よりも多く映し出されている.その原因は定か ではないが、結像原理が異なる(例えば、FIMでは、表



Fig. 11. Schematics illustrating the electric field distribution near a graphene edge. (a) Cross-section view, (b) plan view.

面で単に突出しているだけではなく, Ne分子のホッピ ングと供給が結像において重要な因子になっている)こ とによると考えられる.

グラフェンのFIM像が、グラフェン面を横断する方向 に伸びるという特徴は、Williamsが1968年に示した単 結晶グラファイトのFIM像<sup>8)</sup>と共通であるが、単なる伸 びたスポットとは別に、スポットの分裂などの微細構造 が観察される.FIM像(Fig.9(b))を注意深く見ると、 幾つかの筋は2つの輝点に分裂したdipole spots (図中の 矢印)や、円弧状あるいは楕円状の形(二重矢印)を示 していることがわかる.dipole spotsは、前節でも述べ たように、開端MWCNTとSWCNTのイオン像でも共 通して観察される.Figure 10(b)の二重矢印で示した円 弧状あるいは楕円状パターンは、印加電圧を高くすると 観察される傾向があり、時には、円環形になることもあ る.

### 6.3. 乾燥GOのFEM及びFIM像

Figures 12(a) および (b) に,乾燥GO片からのFEM およびFIM像をそれぞれ示す.FEMはグラフェンに特 有のリップパターンを示している.イオン像も前節の剥 離グラフェンと同様に,グラフェン面を横切る方向に伸 びた筋状パターンを示し,dipole spots (矢印)と中央の 暗い楕円 (二重矢印)も認められる.前節までに述べた と同様に,FIMは,FEMよりも微細な構造を示してい る.dipole spots は,グラフェン面の両側に垂直に広がっ



Fig. 12. (a) FEM images of GO ( $V_{\rm E} = -0.8$  kV, at 90 K) and (b) the corresponding FIM image ( $V_{\rm E} = 2.5$  kV, at 100 K, Ne 3 × 10<sup>-3</sup> Pa). White broken lines indicate the positions of edges of graphene. Arrows and two-headed arrows in (b) indicate split spots (dipole spots) and arced streaks, respectively.

たπ軌道の2つのローブ (lobe) を連想させる. FIM に おいては、既に述べたように、エミッタ先端附近の表面 をホッピングする結像ガス分子(本研究ではNe)のイ オン化確率の高い領域が明るく映し出される. Neの外 殻電子(2p電子)が炭素原子の空軌道へトンネルするこ とによりイオン化されるが、グラフェンエミッタで観察 されるFIMの微細構造(dipole spots)は、表面におけ るイオン化の確率が、電界強度だけでなく、表面の空準 位の局所的な状態密度を反映していることを示唆してい る. Figure 13に図解するように, sp<sup>2</sup>炭素ネットワーク のエッジ部において,非占有電子状態がπ\*軌道のよう にグラフェン面に垂直にlobeを持っていれば、その2つ の lobe 近傍で、トンネル確率が局所的に高くなると推測 される.他方,分裂していない筋状パターンはグラフェ ン面内にある軌道(例えば,  $\sigma^*$ 軌道)を強く反映してい る可能性がある.



Fig. 13. Schematic diagram illustrating the origin of double spots in FIM images of graphene. Ne is the imaging gas.

double spotsの解釈については、緒論で述べた1971年 のMurr-Inalによるカーボンファイバーの報告<sup>9)</sup>では, 2つの輝点のそれぞれがグラファイト薄片の両端にある 原子に由来すると解釈されているが、それは以下の理由 で無理がある.この解釈の場合,先ず,グラファイト結 晶片の両側面にある最先端の原子が結晶片の厚みを隔て て、その両側に対称な位置に常に存在しなければならな い. 二次元結晶であるグラファイト薄片の端面(c軸に 垂直な面)は、層が乱雑に出入りした不規則な凸凹構造 になっているので、そのようなこと(グラファイト端面 が通常の三次元結晶のようなファセットで形成されてい るような構造)は考え難い.次に、厚みの大きなグラ ファイトではなく、我々のグラフェン(あるいは数層グ ラフェン)においても類似のdouble spotsが観察される ことから、(バルクな)グラファイト結晶片の両端の2 個の原子に由来するというよりは、1枚のグラフェン シートのエッジにある1個の原子に由来すると解釈する ほうが自然である.

**Figures 10**(b) と12(b) に二重矢印で指し示した円弧 状あるいは楕円状パターンは, 隣り合う dipole spots が 融合したようにも見えるが、印加電圧を上げていく(す なわち電界強度を強くする)と観察される.電界強度が 強くなれば、Neの2p電子はグラフェンエッジから離れ た位置でも、エッジ原子の軌道半径の大きい真空準位に 近いエネルギー準位にある空の状態にトンネルできるの で、イオン像はその軌道の形を反映することになると推 測される.一度現れた円弧状/楕円状パターンが、1本 の筋に戻ることも観察されるが、これはそのパターンを 出していた原子あるいはクラスターが電界蒸発したこと によると思われる.円弧状/楕円状パターンの起源は、 まだ良く分からないのが現状である.

### 7. まとめと展望

従来の金属を対象とするFEMやFIMでは、表面の電 子軌道の対称性や空間分布を映すことは無く、仕事関数 の局所的な変化、原子スケールの突起による局所的な電 界増強を反映した像しか得られない.これは金属におい ては、価電子は固体内の一様な電位分布の中を遍歴する 自由電子して振舞い、固体内に非局在に分布した状態に あることによる.一方,固体炭素では,電子構造は自由 電子ではなく、2sと2pの原子軌道からなる種々の混成 軌道をとるため, 価電子の分布は一様ではなく, 原子間 に局在する. そのため、ナノカーボンでは、FEM/FIM が表面炭素原子の被占および空の分子軌道の対称性や空 間分布を反映する顕微鏡像を示す可能性がある. FIMの 微細構造の起源を解明するには、グラフェンエッジの空 準位の電子軌道の対称性と空間分布のシミュレーション とFIM像との比較が必要であるが、フェルミ準位より上 の空軌道の計算は難しいようであり、今後の課題であ る.

最近,走査プローブ顕微鏡STM/AFMにおいて,CO 分子を先端に吸着させた探針を使うことにより,面内分 解能が格段に向上して,有機分子の分子軌道を直視でき ることが報告されている<sup>40</sup>.現在,原子分解能を有する 顕微法としてSTM,AFM,FE電子源搭載電子顕微鏡が 普及しているが,興味深いことに,これらは全て原子ス ケールの細い針先を利用している.ナノカーボンも原子 スケールの細い先端を持っていることから,そのFEM/ FIMも原子像あるいは分子軌道を映す可能性を有してい ると期待される.

### 謝 辞

GO試料は仁科勇太教授(岡山大学)からご提供頂いた.ここに掲載のFEMおよびFIM像の一部は、名古屋 大学および三重大学の旧研究室の学生諸君によって撮影 されたものである.

# 引用文献

- F. S. Baker, A. R. Osborn and J. Williams, *Nature*, 239 (1972) 96.
- F. S. Baker, A. R. Osborn and J. Williams, J. Phys. D: Appl. Phys., 7 (1974) 2105.
- S. Yamamoto, S. Hosoki, S. Fukuhara and M. Futamoto, Surface Sci., 86 (1979) 734.
- H. Heinrich, M. Essig and J. Geiger, *Appl. Phys.*, **12** (1977) 197.
- M. A. More and D. S. Joag, J. Phys. D: Appl. Phys., 25 (1992) 1844.
- K. Hata, A. Takakura and Y. Saito, *Surface Sci.*, **490** (2001) 296.
- Y. Saito, K. Seko and J. Kinoshita, *Diamond & Related Mater.*, 14 (2005) 1843.
- 8) W. S. Williams, J. Appl. Phys., 39 (1968) 2131.
- 9) L. E. Murr and O. T. Inal, J. Appl. Phys., 42 (1971) 3487.
- R. S. Khairnar, C. V. Dharmadhikari and D. S. Joag, J. Appl. Phys., 65 (1989) 4735.
- 11) C. Lea, J. Phys. D: Appl. Phys., 6 (1973) 1105.
- 12) M. S. Mousa, Appl. Surf. Sci., 94/95 (1996) 129.
- 13) S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56.
- 14) S. Iijima and T. Ichihashi, Nature, 363 (1993) 603.
- D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature*, 363 (1993) 605.
- 16) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya and Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solid*, **54** (1993) 1849.
- 17) A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Science*, **269** (1995) 1550.
- 18) W. A. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte, *Science*, 270 (1995) 1179.
- Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya and Y. Nishina, *Nature*, 389 (1997) 554.
- 20) Y. Saito, K. Hata and T. Murata, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) L271.
- Y. Saito, R. Mizushima and K. Hata, *Surface Sci. Lett.*, **499** (2002) L119.
- K. A. Dean and B. R. Chalamala, J. Appl. Phys., 85 (1999) 3832.
- 23) T. Hiroyoshi, S. Akita, L. Pan and Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) L197.
- 24) H. Yamaguchi, et al., ACS Nano, 5 (2011) 4945.
- R. Gomer, "Field Emission and Field Ionization" (Harvard University Press, 1961), Chap. 1.
- 26) H.-W. Fink, Physica Scripta, 38 (1988) 260.
- 27) V. T. Binh, N. Garcia and V. Semet, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **353** (1995) 281.

- 28) E. W. Mueller, Science, 149 (1965) 591.
- 29) M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington and G. D. Smith, "Atom Probe Field Ion Microscopy" (Oxford Scientific Publications, 1996) Chap. 2.
- 30) B. G. Demczyk, Y. W. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl and R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A*, **334** (2002) 173.
- 31) T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang and S. Y. Wu, *Nature*, **405** (2000) 769.
- 32) 西脇謙一郎, 三重大学大学院工学研究科 平成14年度前 期博士課程学位論文.
- 33) Y. Saito, *ed.*, "Nanostructured Carbon Electron Emitters and its Applications" (Pan Stanford Pub., 2021) Chap. 1 (to be published).

- 34) 水島 凉, 三重大学大学院工学研究科 平成11年度前期 博士課程学位論文.
- 35) 齋藤弥八, 豊田研究報告, 72 (2019) 69.
- 36) H. He, J. Klinowski, M. Forster and A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.*, **287** (1998) 53.
- A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095.
- 38) J. S. Mehta, A. C. Faucett, A. Sharma and J. M. Mativetsky, J. Phys. Chem., 121 (2017) 16584.
- 39) 星野 徹,名古屋大学大学院工学研究科 平成29年度前 期博士課程学位論文.
- 40) 例えば, N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox and L. Gross, *Nature Nanotech.*, **12** (2917) 308.

# バナジン酸ビスマス薄膜における光電気化学 反応速度の正孔濃度依存性

松本吉泰\*

# Hole Density Dependence of Photoelectrochemical Reaction Rate of Bismuth Vanadate Thin Film



Yoshiyasu MATSUMOTO\*

In the heterogeneous photocatalysis, the dynamics of photo-generated charge and the electrochemical reactions at catalyst surfaces are involved in a complex manner, thus it is difficult to elucidate the overall reaction mechanism. Because oxygen evolution reaction (OER) is a rate determining step of total water splitting, it is important to understand how co-catalyst enhances the reaction rate. Here, we conducted simultaneous measurements of transient absorption of photohole and anodic photocurrent density at a working electrode of bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) thin film during the irradiation of a 405 nm light pulse (time duration 2 s). These measurements provide the hole concentration accumulated in the working electrode and the reaction rate (charge transfer rate) at the interface with electrolyte. The choice of co-catalyst is cobalt oxide (CoO<sub>3</sub>). First, we confirm that the reaction rate is approximately doubled by loading the co-catalyst. Second, the simultaneous measurements provide invaluable information for an understanding of OER kinetics: the relation between reaction rate and hole density. In the case of oxidation of effective hole scavenger, SO<sub>3</sub><sup>2–</sup>, the photocurrent increases with photohole density linearly. In contrast, the photocurrent of OER depends on photohole density nonlinearly particularly for BiVO<sub>4</sub> with the co-catalyst. This indicates that OER has a rate determining step that proceeds when multiple photoholes are accumulated at a reaction site.

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.特に、酸素発生反応は水の完全分解において律 速となっており、反応加速のために用いられる助触媒を担持した場合を含む反応機構の解明が重要であ る.本研究では、バナジン酸ビスマス(BiVO<sub>4</sub>)薄膜を陽極とした光電気化学的水の酸化反応について、 光誘起正孔による過渡吸収と反応による光電流を同時測定することにより反応機構の理解を促進するこ とを試みた.助触媒としてはコバルト酸化物(CoO<sub>x</sub>)を用いた.この同時測定により405 nm励起光照 射中のBiVO<sub>4</sub>薄膜に蓄積された正孔密度と電極界面での反応速度(電荷移動速度)を見積ることができ る.まず、助触媒担持により反応速度には約2倍の増強がみられた.さらに反応速度論を展開する上で 重要な反応速度の正孔密度依存性を明らかにした.興味深いことに、有効な正孔スカベンジャーである 亜硫酸イオンの速い酸化反応においては反応速度が正孔密度にほぼ線形に増加するのに対して、反応速 度がはるかに遅い水の酸化においては反応速度が正孔密度に大きく非線形に依存する.酸素発生反応で はいくつもの素過程が関与しているが、この実験結果は複数個の正孔が活性サイトに集結してから酸素 発生に至るという律速過程が存在することを示唆している.

### 1. はじめに

半導体の粒子や薄膜の光励起で生成される正孔や電子 により半導体表面にある分子を酸化,あるいは還元する ことができる.このようなヘテロ界面で進行する光誘起 酸化・還元反応の中で最も興味深いものの一つとして水

2021年2月17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 の完全分解を挙げることができる.現在,この方法は励 起光として太陽光を利用し,将来のエネルギーキャリア として期待されている水素の発生のための有望な方法と して注目され活発な研究がなされている<sup>1-8)</sup>.この反応を 全体としてみれば,光による半導体の励起で生成された 電荷により反応物である水を酸素と水素に分解するとい うものであるが,この中には(1)光吸収によるエキシ トン生成,(2)エキシトンの電荷分離,(3)粒子表面 への電荷輸送,(4)表面での酸化還元反応,などの多様 な過程が関与しており,いまだに反応機構が十全に理解 されているとは言い難い.このように光触媒による水の 酸化反応は複雑ではあるが,光触媒内での電荷ダイナ 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,学術的 にきわめて興味深い研究対象である.

一種類の光触媒で集光から表面での酸化・還元反応ま でを有効に進行させることができるのが実用面からみた 理想ではあるが、現実に効率よくこれを実現できる物質 はまだ見出されていない. したがって、光を有効に吸収 して電子と正孔を生成する物質に酸化、あるいは還元反 応を促進できる物質とを組合せることが有用である.光 触媒研究においては後者を助触媒とよんでいるが、実際 にはこれが界面での酸化・還元反応における真の意味で の触媒であり、前者は光の集光系と考えることができ る. 助触媒としては電気化学研究によって見出された触 媒が流用される場合が多く,酸素発生触媒の代表的なも のとしてはイリジウムやルテニウムの酸化物が挙げられ る<sup>4,9)</sup>.しかし、これらは希少金属であるため、天然存 在比が高い金属の酸化物が注目されている<sup>10,11)</sup>. その 内の一つが本研究で取り上げるコバルトの酸化物であ  $Z^{12-17)}$ 

これまでにきわめて多くの光触媒反応研究が成されて きたが、これらを大別すると次の二つに分類することが できる.まず、照射する光量と生成物の生成量や生成速 度との相関を調べる研究である.これから対象とする物 質の光触媒反応性の優劣を明らかにすることができる. この方法は触媒合成の立場や実用的な立場から盛んに行 われており光触媒反応研究の大部分に相当する.もう一 つはより物理化学的な立場からの研究である.光触媒の 反応性は生成された電子と正孔の再結合による消失に大 きく依存するため、この立場からは特に励起された電荷 のダイナミックスに注目する場合が多く、フェムト秒か らミリ秒におよぶ広い時間領域での計測がなされている.

これらの研究方法は反応機構解明には重要ではある が、どちらも全体の一部の情報に注目しており、複雑な 光触媒反応の反応機構解明においては不十分と言わざる を得ない.反応機構の解明の正統的な研究方法は反応速 度論に立脚しているべきであろう.すなわち、反応物、 および生成物の時間変化を測定することにより、関与す る素過程とその反応速度定数を決定する必要がある.こ の立場から俯瞰すると、第一の方法は最終生成物の収量 に重点が置かれ、第二の方法では反応物である光誘起電 荷のみに注目しており、それが最終生成物にどのように 関与しているかという点はほとんど解明されていない.

この二つの研究方法を融合し、反応速度論の立場か ら光触媒反応を研究し、その反応機構を解明すること が本研究の目的である. 化学反応における速度論的理 解を促進させるためには、反応速度論における基本で ある反応物の濃度と生成物濃度の時間変化と両者を結 びつける反応速度を明らかにしていかねばならない. そこで、本研究では水の酸化による酸素発生反応を対 象とし、この反応の反応物である正孔の濃度とそれが 関わる酸化反応の反応速度を電気化学的な方法で測定 することとした.対象とする光触媒はBiVO4であり、 今年度は特に助触媒である CoO<sub>x</sub>の担持効果について注 目した.反応速度論的研究では反応物の濃度を系統的 に変化させ、それがどのように生成物濃度に反映され るかを解明するのが常道である.この点.本研究では 励起光強度を制御することにより正孔濃度を変化させ, 反応速度がどのようにこれに依存するかを明らかにし た、昨年度もこの立場から計測を開始し反応速度が正 孔濃度に非線形に依存するという初期的な結果を得た が、これらの結果はそれぞれ異なる電位で測定したもの であるため、これからこの非線形性の原因を論じること は困難であった. そこで本年度は、水の光電気化学的酸 化反応において作用電極の電位をある一定の値に固定し た状態で、励起光強度を系統的に変化させることにより 初期正孔濃度を制御した. さらに,酸素発生にくらべる とより単純で反応速度が飛躍的に大きな亜硫酸イオン (SO<sub>3</sub>)の酸化反応についても実験を行い、これらを比較 検討した.

### 2.実 験

光触媒試料としてはBiVO<sub>4</sub>をITO基板に薄膜成長さ せたものと、さらにこれに助触媒CoO<sub>x</sub>を担持した二種 類を用いた.まず、光学顕微鏡により薄膜の形状を観察 し、できるだけ平坦な部分を確認した.反応性が高い試 料の場合や反応性が低くても励起光強度が高く照射時間 が長い場合には光触媒表面から酸素のバブルが発生する ので、その様子も光学顕微鏡により観察し、酸素バブル 発生を実時間の動画として撮像した.

光電気化学実験では、BiVO<sub>4</sub>/ITO電極を作用電極,白 金細線を補助電極,銀一塩化銀電極(Ag/AgCl)を基準 電極とし,試作した電気化学セルを倒立型顕微鏡の試料 台に取り付けて用いた.水の酸化(酸素発生)反応の測 定では、pH9.1のホウ酸緩衝溶液を電解質溶液として用 いた.また,比較のため正孔の有効なスカベンジャーで あるSO<sub>3</sub><sup>--</sup>の酸化反応についても測定を行なった.この 場合は1 MのNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液を電解質として用いた.作 用電極電位の制御,および光電流の観測にはポテンショ スタット(Gamry Interface 1010)を用いた.励起光照 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:2s,繰り返し周波数:0.2 Hz,デューティ 比:40%)として強度変調し,対物レンズ(5)により ITO基板側から薄膜試料の一部に集光した.励起光側の 絞りにより半径3.8 mmのほぼ円形の領域に励起光照射 を制限し,この励起光スポット内に波長550±25 nmの プローブ光を重ねあわせた.550 nmの過渡吸収は正孔 に由来することがすでに知られており<sup>18)</sup>,この吸収強度 は正孔濃度に比例する.矩形波励起光を照射した際の過 渡吸収,および外部回路に流れる光電流の過渡信号を励 起光強度の関数として同時測定した.測定中には作用電 極の電位を基準電極に対して0.0 V,あるいは0.6 V (RHE基準でそれぞれ0.74, 1.34 V)に固定した.

### 3. 酸素バブルの観察

助触媒が担持されていたり,未担持のものであっても 励起光強度を増加させたり,照射時間を長くしたりする と水の酸化により生成された酸素が巨視的なバブルを形 成する.この様子を顕微鏡により撮像をした.図1にそ のスナップショットを示す.



図1 CoO<sub>x</sub>を担持したBiVO<sub>4</sub>薄膜試料に405 nmの励起光を照射した際に発生する酸素のバブル(中心が明るい円形状の像)の 観察.バブルが発生する場所はほぼ一定で,照射時間に応じてバブルは成長し,ある程度大きくなると表面を漂いはじめ, さらに成長すると表面から離脱する.

同じところで間歇的に酸素バブルを発生する場所,数 多くの小さいバブルを活発に生成する場所,生成したバ ブルがゆっくり成長しある程度大きくなると表面を漂流 する場所など,酸素バブルの形成・成長過程は場所に よって様々である.ただし,バブルの発生箇所はほぼ 決っている.また,表面を漂流中のバブルが近傍の別の バブルを吸収しながら成長する様子も観察された.この ようなバブル発生の様子の違いは表面のモーフォロジー や局所的な膜厚などに依存すると考えられるがその関連 の詳細はまだ明らかではない. このように用いた光触媒試料によって励起光照射によ り水が分解されて酸素が発生するのは明らかであるが, バブル発生は過渡吸収や光電流測定にはむしろ擾乱とし て作用する.すなわち,界面に酸素バブルが発生すると 過渡吸収測定のためのプローブ光が散乱されたり,バブ ルの部分では表面への水分子の供給が不足するために光 電流値が低下したりする.したがって,過渡吸収と光電 流の同時測定においては酸素バブルが発生することがな いように励起光強度と照射時間を制限した.

# 4. 過渡信号波形の観測

### 4.1. 過渡吸収と光電流波形

助触媒を担持した試料と未担持のBiVO<sub>4</sub>薄膜試料に矩形の励起光パルスを照射し550 nmでの過渡吸収と光電流波形を同時観測した典型的な例を図2に示す.ここで,BiVO<sub>4</sub>の作用電極は0.6 vs. Ag|AgClに固定してある.



 図2 405 nmの矩形波(パルス幅:2s)で励起したときの(a)プローブ波長550 nmにおける過渡吸収と(b)光電流の波形. 青色が助触媒未担持,橙色が助触媒を担持したBiVO4試料での観測結果である.励起光強度は152 mW cm<sup>-2</sup>で陽極電位は0.6 V vs. Ag|AgClに固定してある.

550 nmにおける過渡吸収は光誘起された正孔の吸収 であり,光電流は主に薄膜内および電解質との界面での 電荷移動を含む過程により外部回路に流れる陽極電流で ある.どちらの信号強度も励起光の強度とともに増加 する.

過渡吸収波形は成長する3つの指数関数成分で表現で きる.これに対して、光電流波形は光励起パルスがオ ン・オフされるt=0,および2sにおいて鋭いスパイク 状の信号が現われ、これと照射中に流れる直流成分が重 畳している. 励起光オン・オフ時の鋭いスパイク状信号 は、励起光により生成された電荷がBiVO4薄膜の空間電 荷領域や触媒と電解質界面にある電気二重層に充放電さ れることに起因する過渡的な電流である.したがって. この信号の相対的な大きさと時定数は電極と電極・電解 質界面の電気容量や薄膜における電子・正孔対再結合に よる電荷損失速度に依存し、BiVO4薄膜の厚さによって 変化する.一方,励起光照射されている間に流れる直流 成分は酸素発生に関わる電極界面での電荷移動にもとづ くファラデー電流である.したがって、同じ薄膜試料で 測定したときに、励起光オン時の鋭いスパイク信号と直 流成分との比が小さいほど試料の反応性が高いと大雑把 に判断できる.たとえば、作用電極の電位をより高くす ると電子と正孔の再結合速度が抑制されるため界面での 電荷移動反応が促進され、直流電流値に対するスパイク 状信号強度は相対的に小さくなる。また、注意すべきは 励起光が消光されると光電流はほぼそれに追随するよう に迅速に消失するが、過渡吸収はゆっくり緩和している ことである.これから励起光消光後に残存する正孔は酸 化反応に寄与しないことがわかる.

### 4.2. 助触媒担持効果

助触媒を担持した試料と未担持のものの信号波形を比 較することにより過渡吸収と光電流波形との対応関係を よく理解することができる. 図2のデータはどちらも同 じ強度の励起光で照射されたものであるが、この二つの 試料の結果は好対照である. すなわち, 助触媒未担持の BiVO<sub>4</sub>薄膜試料は担持試料に比べてより大きな過渡吸収 信号を示すが光電流の直流成分は小さい. また, 未担持 試料におけるt=0sで特徴的な鋭いスパイク状信号は顕 著であるが、担持試料ではほぼこの信号は消失してい る. この対照的な実験結果は両者の反応性を如実に反映 している.まず、助触媒担持試料の大きな直流電流は、 この試料の反応性の高さをよく表している. すなわち, 薄膜内に生成された正孔は反応によって効率よく消費さ れるため薄膜内に蓄積される正孔濃度は低く、また、再 結合による正孔の損失が抑制されているため励起光オン 時のスパイク信号はほとんど消失している. これに対し て、未担持の試料では界面での反応速度が遅いため薄膜 内に蓄積される正孔濃度は高くなり、また電子との再結 合による損失も大きいため,スパイク信号が明瞭であ る. このように過渡吸収信号強度と光電流信号とは試料 の反応性に対して互いに相反する挙動を示す.これは, 正孔の過渡吸収は作用電極であるBiVO4薄膜内にストッ クされている正孔濃度を反映するのに対して、光電流に

おける直流成分は電解質との界面での電荷移動による酸 素発生反応速度を反映する,いわば正孔のフローに対応 することを示している.

# 4.3. 速度論モデルによる過渡信号波形の半定量的理 解

前項では観測された過渡信号波形の様子を定性的に説 明したが,次のような速度論モデルで半定量的に理解す ることができる.速度論モデルを図3に示す.



図3 BiVO<sub>4</sub>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p<sub>1</sub> (バルク内), p<sub>2</sub> (表面), p<sub>3</sub> (表面トラップ 準位内)の3種類,速度定数としてはk<sub>0</sub> (バルクにおいて光 励起された電子・正孔再結合),k<sub>1</sub> (半導体内に内在していた 電子との再結合),k<sub>12</sub> (バルクから表面への正孔輸送),k<sub>2</sub> (表 面から電解質への正孔移動),k<sub>3</sub> (p<sub>2</sub>正孔のp<sub>3</sub>へのトラップ過 程),k<sub>4</sub> (表面トラップ準位から電解質への正孔移動),k<sub>5</sub> (p<sub>3</sub> 正孔の電子との再結合)の7つの過程を考える.また、WE はBiVO<sub>4</sub>薄膜を担持した透明作用電極,REはAg/AgCI基準 電極,CEは補助電極,VBEはBiVO<sub>4</sub>の価電子帯上端,CBE は伝導帯下端を表わす.

このモデルではBiVO<sub>4</sub>薄膜の空間電荷層においてバン ドが湾曲しており,次の3種類の正孔状態が関与すると 考える.すなわち,光吸収により生じたバルク内の正孔 (*p*<sub>1</sub>),これが電解質との界面まで輸送された正孔 (*p*<sub>2</sub>), そして,バンドギャップ内の表面準位にトラップされた 正孔 (*p*<sub>3</sub>)である.

このモデルでは、過渡吸収波形におけるもっとも速い 立ち上がり成分は $p_1$ 正孔によるものであり、その立ち上 がりの時定数はほぼ電子との再結合の速度定数の逆数  $1/(i_0k_0 + k_1)$ が対応する、次の速い立ち上がり成分は $p_2$ 正孔の成長であり、この時定数は $p_2$ 正孔が界面での電荷 移動(酸化反応)と $p_3$ への捕捉により消失する速度定数 の逆数1/(k<sub>2</sub>+k<sub>3</sub>)が対応する.そして,最も遅い立ち上がり成分はp<sub>3</sub>正孔の成長であり,この時定数はこの正孔 種が消失する過程の速度定数の逆数1/(k<sub>4</sub>+k<sub>5</sub>)が対応する.

### 5. 正孔濃度と反応速度との相関

### 5.1. BiVO<sub>4</sub>における水の酸化反応

水の酸化による酸素発生における反応物は薄膜内に励 起光照射により生成されたカチオン種(正孔)と界面に おける水分子であり,最終生成物は酸素分子である.こ の内,界面における水分子濃度は圧倒的に大きいので常 に一定であると考えることができる.一方,前述したよ うに光電流の直流成分が酸素発生の反応速度に比例す る.したがって,光電気化学的酸素発生の速度論的理解 には薄膜内の正孔濃度と反応速度との関係を明らかにす る必要がある.

速度論的解析をするためには反応物の量に対して反応 速度がどのように変化するかを知らねばならない. そこ で,反応物である薄膜内の正孔濃度を励起光強度により 制御した. 2秒間の矩形波による励起では系は定常状態 には至らないが,ここでは簡便のためt=2sでの過渡吸 収量と光電流値を擬似定常値としてそれぞれを励起光強 度に対してプロットした(図4).

助触媒未担持試料では過渡吸収量も光電流値も励起光 強度の増加に伴ない飽和する傾向がみられる.ただし, 過渡吸収値は光電流値よりもより低い励起光強度から飽 和が始まっている.これに対して助触媒担持試料では過 渡吸収は未担持のものとよく似た飽和傾向を示すが,光 電流値は励起光強度にほぼ比例するように増加する.

そこで、両試料について図4にある光電流値を過渡吸 収値に対してプロットしたものを図5に示す.

注目すべきは、光電流は過渡吸収とともに増加する が、その増え方が著しく非線形的である点である.また、 非線形性の程度は助触媒担持試料の方がきわめて顕著で ある.測定した励起光強度の全範囲内のデータを正孔濃 度の整数のべき乗でフィットすることはできないが、正 孔濃度の一次関数と三次関数の組合せで全領域を良好に フィットすることができた.すなわち、低励起光強度領 域では光電流値は正孔濃度にほぼ比例して増加するが、 励起光強度が高くなると主に三次関数的に急激な増加を 示す.未担持のBiVO4でのこのような反応速度の正孔濃 度依存性はDurrantらにより報告されているが<sup>19.20)</sup>、助 触媒担持試料でのより顕著は非線形性はこれまで知られ ていなかった.

### 5.2. 亜硫酸イオンの酸化反応

水からの酸素発生反応は4電子酸化の多段階反応であ り、その反応速度は遅く水の完全分解反応のボトルネッ クとなっている.そこで、この複雑な過程の正孔濃度に



図4 過渡的な波形における励起光をオフにする直前(t=2s)の (a)電流、および(b)過渡吸収の励起光強度依存性、青色 が助触媒未担持、橙色が助触媒を担持したBiVO4試料での観 測結果である.陽極電位は0.6 V vs. Ag|AgClで固定してある.



図5 過渡吸収,および光電流の過渡的な波形での励起光をオフに する直前(t=2s)の光電流値の過渡吸収量依存性.青色が 助触媒未担持,橙色が助触媒を担持したBiVO4試料での観測 結果である.陽極電位は0.6 V vs. Ag|AgClで固定してある.

対する反応速度の非線形依存性についての考察を進める 前に, 亜硫酸イオンの酸化反応

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$$

についても同様の測定を行ない比較検討した. この反応 における標準電極電位は-0.93 V (vs NHE) であり2電 子酸化ではあるが反応速度は非常に大きく, 亜硫酸イオ ンは良好な正孔スカベンジャーとしてよく用いられる.

1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>水溶液を電解質溶液として過渡吸収と光 電流を同時測定した.ここでは作用電極の電位を0.0 V vs. Ag|AgClとした.観測した過渡信号波形は図2に示 したものと類似の特徴を持つが,この系ではきわめて大 きな光電流が得られる点で水の酸化反応とは大きく異な る.これはまさにSO<sup>2</sup>の酸化反応速度がきわめて大き いことを反映している.

図6に励起光パルスが終焉するt=2.0sにおける過渡 吸収と光電流の値をプロットした.



図6 亜硫酸イオンの酸化反応における過渡的な波形における励起 光をオフにした直前(t=2s)の光電流値の過渡吸収量に対 するプロット. 陽極電位は0.0 V vs. Ag|AgClで固定してある.

注目すべきことは、水の酸化反応の場合と異なり、こ の反応においては光電流値が過渡吸収量にほぼ比例して 変化することである.すなわち、反応速度は反応物であ る正孔の濃度に対して一次の速度式で表されることを意 味している.このように光電流・過渡吸収プロットは反 応系の反応機構の違いを如実に表している.

### 5.3. 反応速度と正孔濃度との相関についての考察

2019年度の研究報告書においても、水の酸化反応に おける反応速度と正孔濃度との間の非線形性について言 及したが、そこで用いたデータはすべて異なる電位で測 定したものであり、また、電流値も過渡吸収濃度の範囲 もかなり限定されたものであった。今年度はより系統的 かつ詳細な実験を行なったので、反応速度の正孔濃度依 存性をより確実に示すことができた。特に、昨年度は非 線形が顕著であるのは助触媒未担持試料であるとした が、助触媒担持試料のほうが線型からより強く逸脱する ことがわかった。

昨年度は、この非線形な関係から反応機構が励起光強 度に応じて変化するのではないかという可能性について 以下の点から疑義を呈した.すなわち、過渡吸収には反 応に直接関与する正孔種のみならず酸化力が低下した深 いトラップに捕捉された正孔種も寄与するために,過渡 吸収量が反応に有効な正孔種濃度を必ずしも反映しない のではないか,という点であった.しかし,速度論モデ ルを詳細に検討すると,励起光照射中の擬似定常状態に おいては,酸化力が低下し酸化反応に直接寄与しないと 考えられる正孔種の濃度は活性な正孔種の濃度に比例す ることがわかった.したがって,擬似定常状態における 過渡吸収量をもってこれが活性な正孔種の濃度を表わす とする仮定もまったく根拠がないわけではない.また, SO<sup>2</sup>の酸化反応と水の酸化反応において酸素発生とは異 なる依存性がみられる点もこの相関関係が反応機構を反 映しているという点で重要である.したがって,やはり 光電流値が正孔による過渡吸収の量に非線形に依存する という実験事実には反応機構についての貴重な情報が含 まれていると考えられる.

助触媒 $Co_3O_4$ における反応機構についてはFreiらの先 行研究<sup>21)</sup>がある.彼らは光吸収によって生成された電子 励起状態にある $Ru(bpy)_3^{3+}$ から正孔を $Co_3O_4$ に移動さ せ、水の酸化反応速度と中間体の測定を行なった.その 結果、彼らが提唱した反応機構を図7に示す.



図7 水の4電子酸化による酸素発生反応機構.(a)では金属酸化 物表面の単一のサイトで反応が進行するのに対して(b)で は助触媒Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面での隣接したサイトが関与する<sup>21)</sup>.

ここで重要なことは水の酸化反応については図7(a) にあるような金属酸化物の一つのサイトにおいて4電子 酸化反応が進行すると仮定されている場合が多いが、こ れに加えて隣接する二つのサイトが関与するものがある という点である.彼らは前者に遅い水の酸化反応,後者 に速い反応を対応させている.このモデルを鑑みると本 研究で観測された低い励起光強度における正孔濃度に線 形に比例するものが前者の反応経路に対応し,高強度領 域において顕著になる非線形な応答を示すのは2つのサ イトが関与する反応経路に相当すると考えるのが妥当で ある.

このように非線形な応答を示す過程は反応機構に関す る重要な示唆を与える.すなわち,水の酸化反応のよう に多段階でかつ遅い反応における反応の律速段階に関与 する酸化状態は複数の正孔が蓄積された状態であると考 えられる.また,このような反応機構がCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のような 助触媒担持系だけではなく,未担持のバナジン酸ビスマ ス<sup>19)</sup>やヘマタイト<sup>22)</sup>,チタニア<sup>23)</sup>にも類似の現象が観測 されていることに留意する必要がある.これだけの例で 一般化するのは時期尚早ではあるが,水の酸化反応にお ける有効な反応経路として隣接するサイトが関与し,複 数の正孔がそこに蓄積されるような反応中間体を経て反 応が進行するというメカニズムが有力であり,今後様々 な光触媒反応についてもこの観点から研究を進めること が重要である.

### 6. まとめと今後の展望

今年度は、作用電極の電位を固定した状態で過渡吸収 と光電流波形の同時測定実験を励起光強度の関数として 系統的に行った.助触媒CoO<sub>x</sub>担持効果は著しく,助触媒 担持が光変換効率を向上させるのに有効であることを確 認した.反応機構を考える上でより重要な知見としては, BiVO<sub>4</sub>における水の酸化においては助触媒担持の有無に かかわらず,反応速度が薄膜に蓄積される正孔濃度に非 線形に増加するという点である.BiVO<sub>4</sub>におけるこの事 実は既報のものを定性的に再確認するものではあるが, この非線形性が助触媒担持によりきわめて増幅されるこ とは今回の測定で初めてわかった.加えて反応速度が速 い亜硫酸イオンの酸化ではこのような非線形性はみられ ず,非線形性は多段階の遅い反応に特有である可能性が 高い.このように本研究で行った正孔濃度と反応速度の 同時計測は反応機構の解明に有用な知見を与える.

ただし、反応機構の全貌を解明するにはまだ不十分な 点が多い.速度論モデルに立脚したシミュレーションは 観測結果を定性的には再現できているが、広い励起光強 度範囲のデータを定量的に説明するところまでには至っ ていない.これは今後の課題である.さらに、非線形性 の原因である反応機構の正孔濃度依存性を微視的に理解 することがより重要である.困難ではあるが複数個の正 孔が集積することにより生成する反応中間体の寿命など を実験的に解明することを試みたい.また、反応機構の 分子論的理解には理論研究との共同研究が必要でこの面 も進めていきたい.

さらに、これまで時間領域の測定結果について議論し てきたが、本研究で対象としているヘテロ界面反応にお いては、触媒の表面モーフォロジーと反応性との相関と いった空間領域での知見が重要である.今後、走査型顕 微鏡などによる測定を導入し、より緻密な議論を展開で きるようにしたい.

### 謝 辞

本研究で用いたBiVO<sub>4</sub>の薄膜試料は東京理科大学の工 藤昭彦教授の研究室で作製され,共同研究のため提供さ れたものである.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. J. Bard and M. A. Fox, Acc. Chem. Res., 28 (1995) 141.
- N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proceedings of the National* Academy of Sciences, 103 (2006) 15729.
- 3) M. R. Wasielewski, Acc. Chem. Res., 42 (2009) 1910.
- 4) A. Kudo and Y. Miseki, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 253.
- K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe and K. Domen, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 5858.
- M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori and N. S. Lewis, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 6446.
- 7) Q. Wang and K. Domen, Chem. Rev., 120 (2020) 919.
- T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi and K. Domen, *Nature*, 581 (2020) 411.
- R. Nakamura and H. Frei, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 10668.
- C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 16977.
- C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 4347.
- V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 7238.
- Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier and H. Dai, *Nature Materials*, **10** (2011) 780.
- 14) M. Higashi, K. Domen and R. Abe, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 6968.
- J. Rosen, G. S. Hutchings and F. Jiao, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 4516.
- 16) X. Deng and H. Tüysüz, ACS Catal., 4 (2014) 3701.
- 17) M. W. Kanan and D. G. Nocera, Science (n.d.) 1162018.

- 18) Y. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. Le Formal and J. R. Durrant, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 2964.
- 19) 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.
- 20) 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.
- M. Zhang, M. de Respinis and H. Frei, *Nat. Chem.*, 6 (2014) 362.
- 22) F. Le Formal, E. Pastor, S. D. Tilley, C. A. Mesa, S. R. Pendlebury, M. Grätzel and J. R. Durrant, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 6629.
- 23) A. Kafizas, Y. Ma, E. Pastor, S. R. Pendlebury, C. Mesa, L. Francàs, F. Le Formal, N. Noor, M. Ling, C. Sotelo-Vazquez, C. J. Carmalt, I. P. Parkin and J. R. Durrant, ACS Catal., 7 (2017) 4896.

# 分光実験と計算科学の連携による強相関電子系の探究

今田正俊\*

Studies on Strongly Correlated Electron Systems by Collaborations of Spectroscopic Experiments and Computational Sciences

# Masatoshi IMADA\*

Spectroscopic experiments offer powerful tools to understand physics of electron correlation. Recently the energy-momentum resolutions and measurable physical quantities are dramatically improved and expanded. Angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is one of such techniques to probe the single particle dynamics and the resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) spectroscopy is another technique for the two-particle dynamics. Spectroscopic measurements are rapidly developing but they have been usually analyzed independently. However, the difficulty in strongly correlated electron systems hamper the complete understanding of the correlated electrons for decades in such independent analyses. Here an initial attempt to overcome such difficulty first with the aid of computational science and next by combining different tools to reach the integrated understanding of the electron dynamics is discussed. In the first part we show the high-accuracy calculation of the single particle electron dynamics represented by the spectral function, which can be measured by ARPES or scanning tunnel microscope. The d-wave superconducting gap structure is for the first time quantitatively estimated in the quantum simulation of the spectral function, which implies that the method can be used to predict the superconducting properties quantitatively for high-temperature superconductors. Next we present an attempt to combine ARPES and RIXS in an integrated analyses. By using the ARPES data, the two-component fermion model is constructed from the insight inspired by the data and it is applied to predict the prominent feature of RIXS spectra. It predicts a substantial enhancement of the RIXS intensity in the superconducting phase relative to the normal phase, which is absent in the conventional superconductors. In this test the validity of the electron fractionalization represented by the two-component model can be examined. From this achievement, we argue that the integrated spectroscopy method is expected to offer a powerful route to overcome the difficulty in strongly correlated systems.

分光学的実験は電子相関を理解するための強力な手法である. 最近エネルギー--運動量分解できる手 法の解像度や測定可能対象は劇的な進歩を遂げてきた. そのような手法の一つは角度分解光電子分光 (ARPES) であり、1電子ダイナミクスを詳細に観測できる. 共鳴非弾性X線散乱は2体のダイナミクス を測定できるもう一つの顕著な例である.これらの分光手法は著しい進歩を遂げているものの,個別独 立に実験解析される場合がほとんどである. しかしながらそのような個別の解析にとどまっていること にも起因して,強相関電子系の統合的理解は何十年にもわたって困難に直面している. ここではその困 難を克服するために計算科学的手法の支援を活用し、さらに異なる分光実験手法を統合解析する試みを 述べる.前半では強相関電子系の困難を克服してARPESやトンネル分光で測定できるスペクトル関数の 高精度計算を可能にした例について述べる、具体的には、この手法を用い大きなサイズの系でd波超伝 導のギャップ構造を初めて定量的に求めることに成功した例を議論する. この成果は今後高温超伝導体 の物性予測に活用できる.後半ではARPESとRIXSの手法を計算科学や機械学習と理論の橋渡しによっ て統合解析した結果、問題の本質を捉え得る2成分フェルミオン模型の妥当性を検証する解析を提案す る.得られた結果は、電子の分数化が起きているならば、RIXSの強度が超伝導状態で増大することを予 測する.この実験によって、高温超伝導体が電子の分数化を重要な要因としているかどうかを検証でき る. この成果は「統合分光学」が強相関電子系の理解の困難を乗り越える道筋として有望であることを 示している.

2021年2月22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

\*今田 正俊 フェロー

### 1. はじめに

豊田理研における私の研究では、電子相関の強い系の 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など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、電子相関の強い系で は、現象や機構の複雑さのため計算科学的なシミュレー ションが重要な役割を果たすにもかかわらず、数値手法 には困難が多い.これを克服していくために、第一原理 的計算手法の開発や量子シミュレーション法の高度化. 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ィを失って、基本粒子とし ての性格を持たなくなり分裂(分数化と呼ぶ)して生じる ような特異な磁性やトポロジカル物質の物性などであ る. これらの対象の研究を進めるにあたって、相関の強 い量子多体系では異なる秩序間の競合やゆらぎが顕著な ことが多く、実験手段として運動量とエネルギーを分解 して測定できる分光学的な手法の役割が大きく、新たに 発展する分光手法の理論的解析も研究の重要な柱である.

物理学における分光学的研究は、17-19世紀に光の波 動性を示したホイヘンス、ヤングらの研究に始まる.物 質科学においても、発光のスペクトル解析が原子の構造 解明と量子力学の基礎の確立に貢献し、物質科学の成立 当初から不可欠な実験手段であった.20世紀後半に至っ て光電子分光、トンネル分光、種々の光学スペクトル測 定、また物質波としての電子や中性子等の散乱分光が飛 躍的に発展した.

実際,物質科学における分光実験はテラヘルツからX 線までの電磁波散乱・吸収分光,中性子等の物質波分光 など多様であり,物質科学を越えて素粒子物理など他の 物理分野のみならず工学,生物学,医療等の広範な分野 で計測手段として多大な影響を与えてきた.一方近年の 実験計測技術の革命的な進歩は,角度分解光電子分光 (ARPES),準粒子干渉(QPI)を観測できる走査トンネ ル分光(STM/STS),電荷やスピンの2体相関を観測で きる共鳴非弾性X散乱(RIXS)などのX線散乱,従来 の光学スペクトル解析,中性子散乱などで個々の実験手 法の精緻化や新規な解析手法,桁違いの解像度の改良を もたらした.この進歩により,対象物質や現象そのもの や,時間・空間(或いはエネルギー・運動量)領域にお いて,カバーする範囲は,個々の手段ごとに他にはない 特有の測定可能領域を持つに至った.分光的測定の圧倒 的な強みと重要性は,エネルギー(時間)と運動量(空間座標)ごとに分解して,電子のような素粒子やマグノン,フォノンなどの素励起など,「粒子」の量子力学的な運動を直接観測できることに由来する.

しかし分光技術の革命的な進歩をもってしても,直接 測定可能な基本物理量は限定的であり,超伝導機構など 強相関量子物質理解の壁となっている.豊田理研で発展を 模索する統合分光学はこの障壁を乗り越える道筋となる.

一方,物理学は実験と理論の両輪によって発展する. 計算機の発展と相俟って,計算物理学分野が物理学研究 の三極目として,物質科学の発展を支えるようになった (図1左参照).さらに任意パラメタを含まずに物性を定 量的に予測しうる第一原理的な手法が発展し,実験解 析,基本原理の解明等に貢献するようになってきた.ま た解析困難な強相関電子系に適用するため,階層的な第 一原理手法 (MACE)が発展してきた<sup>1)</sup>.この第一原理 計算の結果と分光データを統合解析すれば,個別解析で の不確実さを取り除き飛躍的発展が期待できる.

しかしそれだけでは十分ではない. 統合といっても図 1 左の三極の連携は、依然研究者の直感や、実験条件に 関する仮定・単純な理想化に頼る部分が多い、そのため 実験測定で隠れている本質的な多くの物理量は現在も抽 出困難であり、高温超伝導機構,強く競合する秩序やゆ らぎの理解等、強相関電子系が直面する困難の原因とも なっている. また最先端分光であっても測定限界や困難 は多い.特に電子間相互作用の効果の強い強相関電子系 では、理論解析手法が未確立な部分もあり、データの解 釈を困難にしている. さらに近年の物質開発のフロン ティアは,バルクの熱平衡とは異なる特性と機能性を持 つ界面・表面や新奇な高温超伝導体、トポロジカル物 質、ポンププローブ分光による非平衡系、高圧下の系な どに対象を大きく拡大した. この最前線は、界面でのマ ヨラナ粒子検証の可能性やトポロジカル超伝導発現の提 案に代表されるように意義も高い. だが革新的測定手段 を用いても界面物理量や超伝導自己エネルギー、非平衡 での時間発展等,理論的理解に必要な物理量の直接測定 が困難なことが高機能性の探求や高温超伝導などの現象 の機構・原理の基礎科学的解明の障害となってきた.



多くの分光実験と第一原理計算の統合促進による困難 の克服に向けて、最近になって重要なヒントが得られ た.このヒントは、昨年の研究報告でも述べたが、銅酸 化物高温超伝導体のARPESの高解像度実験データ<sup>2)</sup>を もとに,機械学習とデータ科学の手法を用いて, ARPES が与える電子のスペクトル関数を解析した研究から得ら れた<sup>3)</sup>. その結果,実験結果からは直接決められない超 伝導(異常)自己エネルギーを任意パラメタなしに実験 データから単独抽出することに理論・実験研究の協力で 成功した. そしてエネルギーωの関数として超伝導自己 エネルギーが顕著なピーク構造を持ち(図2参照),こ のピークが高温超伝導の主因であることも見出した。今 まで30年以上、この決定的なピークが同定されてこな かった理由は、測定できるスペクトル関数には異常部と 正常部が両方寄与し、この寄与の和が完全相殺して測定 量から隠れてしまうという予想されていなかった理由の ためである.しかし機械学習とデータ科学手法を駆使す ることでこのピーク構造を定量的に炙り出せた. 未だ決 着しない銅酸化物超伝導体の機構の鍵となる「隠れた物 理量」が抽出されたことになる.

また、このピークの相殺は単純な理論模型である、ハ バード模型の超伝導での研究でも得られていた<sup>4.5)</sup>. さ らに相殺は電子が分数化して混成する2成分のフェルミ 粒子によって記述されるときに厳密に成り立っているこ とも示された<sup>6)</sup>.



図2 ARPES データ<sup>2</sup>を用いて機械学習によって抽出されたグリーン関数に寄与する正常部分の自己エネルギーの虚部 Im∑<sup>nor</sup>と異常部分の虚部の寄与 ImW<sup>3</sup>. いずれも顕著なピークを持つが和は相殺して、その総和で与えられるグリーン関数やスペクトル関数への寄与は黒□のプロットのようにピークが消える.

この典型例での成功はより深い意味を持ち,波及効果 が期待できる.すなわち強相関電子系のような困難に立 ち向かうのに,機械学習のような最新の情報科学的手 法,データ科学的手法で解析することによって,新たに

強力な解析の武器が用意され、実験研究者と理論研究者 が共同して、汎用的で新しい自然科学研究の手法や分野 が開けることをも意味する.上で述べた成果は光電子分 光という単独実験のデータを解析して得られた. しかし 目覚ましい分光手段の進展は,いくつもの相補的だが断 片的な生のデータを生んでいる. これらを機械学習等の 情報・データ科学手法を軸に据えて一体解析することで 隠れた物理量を抽出する信頼性を高め、実験へフィード バックするサイクルで連携する学問分野「統合分光学」 を発展させれば、各分光手段で射影された断片から元の 物質像の全体を再現し、包括的理解が質的に深まると容 易に想像できる、この統合分光学に、上述の大きな成果 を生んだ階層的第一原理手法(MACE)も組込めば解析 の信頼性は飛躍的に高まる.このように、従来の理論-実験--計算科学の連携を質的に超えた新しい物性物理学 発展の道筋を開拓できるという展望のもとに、2020年 度に行なった研究の中から、本報告ではARPES データ に対応する1粒子グリーン関数とスペクトル関数を多変 数変分モンテカルロ法を用いて精度良く求める方法とこ れを用いて得られた超伝導状態でのスペクトル関数の特 徴を議論する.次にARPESのデータと物理的洞察を基 礎にRIXSの実験観測から得られるはずのデータを組み 合わせる研究について述べる.

### 2.1粒子スペクトル関数

運動量kとエネルギー $\omega$ に依存する1粒子スペクトル 関数 $A(k, \omega)$ は1粒子グリーン関数 $G(k, \omega)$ の虚部

$$A(k,\omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(k,\omega) \tag{1}$$

で与えられ、電子のダイナミクスを記述している、この スペクトル関数は角度分解光電子分光 (ARPES) でω<0 (占有部分)については高精度で測定することができる. またこのスペクトル関数は電子間の相互作用の効果も忠 実に反映し、銅酸化物高温超伝導体を含む非従来型の超 伝導体や,特異な磁性を発現する強相関電子系の電子構 造を解明するうえで欠かせない実験手段となってきてい る. また超伝導相においてはギャップ構造を詳細に明ら かにできる数少ない手段でもある. 一方ダイナミクスの 計算は強相関電子系の中でも困難の多い対象であり、基 底状態の静的な物理量に比べてその計算法はまだ発展途 上にある. 最近になって、基底状態で大きな威力を発揮 している変分モンテカルロ法<sup>7)</sup>をダイナミクスの計算に 拡張する試みが広がってきたが<sup>8)</sup>一体のスペクトル関数 は粒子数の異なる状態を中間状態に含むことから計算の 困難が大きかった. その中にあって, Charleboisらは 我々の開発した手法をハバード模型に適用して、超伝導 相でのギャップ構造を計算することに成功した<sup>9)</sup>.図3 が超伝導相で求められたA(k, ω)である. ハバード模型



図3 12×12,2次元正方格子上のハバード模型のd波超伝導状態 で多変数変分モンテカルロ計算を行なって求められたスペク トル関数A(k,ω).

(a) ブリルアンゾーンの対称線に沿ってのスペクトル関数 (b), (c), (d) フェルミエネルギー付近でのスペクトル関数 ブリルアンゾーンでの強度. 値の大きな部分がフェルミ面の 形状を与える. ( $\omega$  = 0.0がフェルミエネルギー) (e). (f), (g) 対称線(0,  $\pi$ )-( $\pi$ , 0)-(0,  $\pi$ )に沿った運動量-エネルギー空間 でのスペクトル関数. ここでは (b), (c), (d) で得られる最 大強度のラインに沿って (すなわち超伝導のない正常状態で のフェルミ面に沿って) 横軸の運動量をたどりプロットして いる. (f) に*d*波的な超伝導ギャップがはっきり見える.

のパラメタである局所クーロン相互作用Uと隣のサイト へのホッピングの大きさtの比U/tは8に設定されてお り、現実の銅酸化物と比べて、同程度である.正常相で はフェルミ面が存在すべきブリルアンゾーン上の軌跡に 沿ってのエネルギー運動量空間でのスペクトル関数が (f) に示されており、ノード構造を持つ*d*波超伝導の様 相がはっきり捉えられた.しかし、この計算結果から見 積もられるギャップの大きさは $\Delta \sim 0.3t$ もあり、銅酸化 物で現実的な $t \sim 0.5$  eVを考慮すると、0.15 eVとなり実 験的に測定されるギャップに比べて数倍大きい.また秩 序パラメタの計算値 $F \sim 0.055$ を考慮すると、有効引力 の大きさ $V_a = \Delta/F$ は1.7tもあることになる.このように 大きな有効引力は非現実的であるが、ハバード模型には 現実を少なからず誇張していることが読み取れる.この ように定性的な物性予測ではなく、現実の定量的評価が 高精度な計算によって行えるようになったことによっ て、分光実験の解析の信頼性が高まってきている.

### 3. 共鳴非弾性X線散乱(RIXS)

RIXSは2体の電子間の相関関数とダイナミクスを測 定できる実験手法であり、その実験精度は近年急速に高 まってきていて、強相関電子系の電子構造を解明するう えでの強力な手法を提供するようになってきた. X線に よる共鳴非弾性散乱の原理について述べよう(図4参 照). X線が原子コアにある電子を伝導電子に励起させ、 さらにコアにできたホールに価電子が落ち込むと同時に





(a) コア電子がX線によって伝導電子帯に励起される.
 (b) 励起された電子のコアホールポテンシャルのもとでの時間発展.
 (c) 価電子帯電子のコアホールへの遷移とそれに伴うX線の放出.
 (d) 電子一ホール対(励起子)の時間発展.

X線を再放出することで、フェルミ準位近くに電子正孔 対(励起子)が残って時間発展するが、この再放出され るX線のスペクトルを観測することで、物質の電子構造 を探るのが共鳴非弾性散乱の原理である.このダイナミ クスによって得られる再放出X線の強度は

$$I_{\text{RIXS}}(Q, \Delta \omega; \sigma, \rho) \propto$$
(2)

$$\sum_{j} |B_{li}(\omega, Q; \sigma, \rho)|^{-} \delta(E_{l} - \Delta \omega),$$
$$B_{li}(Q, \omega; \sigma, \rho) = \sum_{m, j} e^{iQ \cdot R_{m}} \chi_{\rho, \sigma} \langle l | c_{m\sigma} | j \rangle$$
(3)

$$\langle j | (\boldsymbol{\omega} - E_i + i\Gamma)^{-1} | j \rangle \langle j | c_{mo}^{\dagger} | i (k = 0) \rangle,$$

によって表される. ここで  $\Omega$ が図に示されている入射X 線のエネルギーであるが,以後,都合上, $\Omega$ から $E_{\rm F} - E_c$ を差し引いたもの $\omega = \Omega - (E_{\rm F} - E_c)$ を用いる. ここで $E_c$ はコアホールのエネルギー, $E_{\rm F}$ はフェルミエネルギーで ある.  $c_m$ は局所サイトmで電子を消す演算子であり, $E_j$ はハミルトニアン $H_m = H + V_m$ の固有状態 $|j\rangle$ の固有エネ ルギーである. 但し $H_m = H + V_m$ 電子がコアから励起し た状態を表すハミルトニアンであり, $V_m$ はコアホールが 作るポテンシャル,Hはコアホールがない時の結晶周期 中のフェルミレベル付近の電子を表すハミルトニアンで ある.  $\Gamma$ は励起された電子の寿命の逆数を表す. $|l\rangle$ は 全運動量Q,基底状態と比べた励起エネルギー  $\Delta \omega = E_l$ で特徴づけられる電子空孔対(励起子)状態である.

電子正孔間の相互作用を無視すると、価電子帯に生成 される正孔のエネルギーは $E_h = E_l - E_j$ で与えられ(ここ で正孔エネルギーは正の値になるようにとる)、 $E_j や E_h$ はコアレベルではなく、フェルミエネルギー $E_F$ を原点 にとって測ることにする.ここで無視した電子正孔間の 引力相互作用は励起子の束縛エネルギー $E_B$ の大きさだ け $\Delta \omega$ をずらして $\Delta \omega \rightarrow \Delta \omega - E_B$ のように考えれば考慮 できる.またコアホールのポテンシャル $V_m$ の効果は小 さいことが知られている<sup>10)</sup>ので無視し、いつも以下で導 入する(7)式で与えられる周期的な2成分ハミルトニア ンHで全ハミルトニアンが表されると考える.

このとき(3)式は

$$B_{li}(Q,\omega;\sigma,\rho) = \sum_{j(k),k,k'} \delta(Q - (k - k')) \chi_{\rho,\sigma}$$
  
 
$$\times \langle l(Q,k) | c_{k\sigma} | j(k) \rangle \langle j(k) | (\omega - E_j(k) + i\Gamma)^{-1}$$
<sup>(4)</sup>

$$\times |j(k)\rangle \langle j(k) | c_{k\rho}^{\dagger} | i(k=0) \rangle,$$

と書き換えられる. ここで $|j(k)\rangle$ は運動量kを持った1電 子励起を表し、 $|l(Q, k)\rangle$ は電子の運動量k, 正孔の運動量 k' = Q + kである励起子状態を表す.

電子のスピンはσとρで与えられているが、ここでは 電荷のダイナミクスを考え、スピンが反転する遷移は考 えない. その場合(4)式は $B_{li}(k,\omega;\sigma,\rho) \rightarrow B_{li}(\omega,Q;\uparrow,\uparrow) + B_{li}(\omega,Q;\downarrow,\downarrow)$ に帰着する. このようなスピン反転 のない $\Delta S = 0$ の遷移はCuやOのK端のRIXSで観測で きる.もしГが大きくГ→∞の極限で表してよければ,  $I_{RIXS}$ は動的電荷構造因子

$$N(Q,\omega) = \int dr_m \, dt e^{iQ \cdot r_m - i\omega t} \langle n_0(0) n_m(t) \rangle \tag{5}$$

に帰着する.ただしサイト*j*での局所電荷密度演算子は  $n_j(t) = e^{-iH_m'} c_j^{\dagger} c_j e^{iH_m'}$ であり〈・・・〉は基底状態での平均で ある.なお実験条件ではこれから議論するエネルギース ケールでは有限温度の効果は小さいとみなしてよい.

1電子スペクトルは入射エネルギーを測定するX線吸 収スペクトル(XAS)で決定でき、その強度

$$I_{XAS}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{j,m,k} \langle 0 | c_{m\sigma} (\omega - E_j(k) + i\gamma(k,\omega))^{-1} c_{m\sigma}^{\dagger} | 0 \rangle, \qquad (6)$$

は電子の励起状態密度を表す.ここで $|0\rangle$ は基底状態で あり、 $\gamma(k, \omega)$ は運動量に依存する減衰係数である.この 値は実験的には $\Gamma$ に一致してよいがここでは励起状態密 度の様相を理解するために区別しておく.

### 4.2成分フェルミオン模型

HとしてARPESの実験データをよく記述する2成分 のフェルミオン模型を採用する<sup>4.6)</sup>. この2成分ハミルト ニアンは

$$H = \sum_{k,\sigma} \left[ \varepsilon_{c}(k) c_{k,\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma} + \varepsilon_{d}(k) d_{k,\sigma}^{\dagger} d_{k,\sigma} + \Lambda(k) (c_{k,\sigma}^{\dagger} d_{k,\sigma} + \text{H.c.}) + (\Delta_{c}(k) c_{k,\sigma}^{\dagger} c_{-\kappa,\sigma}^{\dagger} + \Delta_{d}(k) d_{k,\sigma}^{\dagger} d_{-k,-\sigma}^{\dagger} + \text{H.c}) \right].$$

$$(7)$$

で与えられる.ここで $d_k$ は電子の分数化によって生じる 運動量kのダークフェルミオンの消滅演算子を表しエネ ルギー分散 $\varepsilon_d(k)$ を持つがこれが分散 $\varepsilon_c(k)$ で与えられる 裸の電子の演算子 $c \ge \Lambda(k)$ に比例する項を通じて混成し ているというのがこのハミルトニアンの意味するところ である.ここでは分散 $\varepsilon_c(k), \varepsilon_d(k)$ として銅酸化物を表す と考えられる正方格子上のタイトバインディングハミル トニアンから導かれる

$$\varepsilon_{c}(k) = -(2t_{c1}(\cos k_{x} + \cos k_{y}) + 4t_{c2}\cos k_{x}\cos k_{y}) + \mu_{c},$$

$$\varepsilon_{d}(k) = -(2t_{d1}(\cos k_{x} + \cos k_{y}) + 4t_{d2}\cos k_{x}\cos k_{y}) + \mu_{d},$$
(8)

を採用する. ただし $t_{c1}(t_{d1}) \ge t_{c2}(t_{d2})$ はそれぞれ正方格子 上のc(d)の最近接と次近接のホッピングを表している.  $\Delta_c(k) \ge \Delta_d(k)$ に比例する項は超伝導状態における平均場 近似での異常項である. ここでは超伝導ギャップとして d-波対称性を満たすギャップ

$$\Delta_{c}(k) = \frac{\Delta_{c0}}{2} \left( \cos k_{x} - \cos k_{y} \right),$$
  

$$\Delta_{d}(k) = \frac{\Delta_{d0}}{2} \left( \cos k_{x} - \cos k_{y} \right),$$
(9)

を考える. また $\Delta_{a0}$ と $\Delta_{a0}$ は温度に依存する超伝導秩序パ ラメタの振幅である. この2成分模型はモット絶縁体近 傍の電子が分数化しているふるまいを近似的によく記述 する. すなわちもとはフェルミレベル付近の銅 $d_{x^2-y^2}$ 軌 道と酸素 $p_{\sigma}$ 軌道が強く混成してできる反結合軌道のバン ドが1成分の電子で記述されるのに対し, これが分数化 して, 2成分のフェルミオンで記述されうることを表し ている. 超伝導転移温度以上の常伝導状態で知られてい る擬ギャップ状態は, 上記のハミルトニアンで超伝導が 消失したときの正常状態 ( $\Delta_{c}(k) = \Delta_{d}(k) = 0$ )に混成 $\Lambda(k)$ があるときに $c \ge d \ge 0$ 混成で生じる混成ギャップに よってよく表される. なおこの2成分模型はフェルミレ ベル付近の低エネルギー状態を表す有効模型であり, 上 部ハバードバンドのような高エネルギー励起までは表し ていない. 正常状態での擬ギャップの大きさは

$$\Delta_{\rm HG} = \sqrt{\left(\varepsilon_c(k) - \varepsilon_d(k)\right)^2 + 4\Lambda(k)^2}.$$
(10)

で与えられる.現象論的なダンピングγ(ω)を導入する と、一体グリーン関数は

$$G(k,\omega) = (\omega - H - iI\gamma(k,\omega))^{-1}, \qquad (11)$$

によって与えられるが、ハミルトニアンHとして上記の 2成分模型のもの(7)を採用する.ここで南部表示でH は4成分 $c, c^{\dagger}, d, d^{\dagger}$ を用いて4×4行列で表され、Iはその 恒等行列である.元の電子cの運動量k,エネルギー $\omega$ に依存する正常グリーン関数 $G_c(k, \omega)$ は4×4行列の (1,1)成分で与えられるから、

$$G_c(k,\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_c(k) - \Sigma(k,\omega)},$$
(12)

が得られ、自己エネルギーは

$$\Sigma(k,\omega) = \frac{\Lambda(k)^2}{\omega - \varepsilon_d(k)}.$$
(13)

である. 超伝導状態になると異常項が付け加わり

$$G_{c}(k,\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{c}(k) - \Sigma^{\text{nor}}(k,\omega) - W(k,\omega)},$$
(14)

で与えられる. ただし

$$W(k,\omega) = \frac{\Sigma^{\text{ano}}(k,\omega)^2}{\omega + \varepsilon_c(k) + \Sigma^{\text{nor}}(k,-\omega)^*},$$
(15)

$$\Sigma^{\text{nor}}(k,\omega) = \frac{\Lambda(k)^2(\omega + \varepsilon_d(k))}{\omega^2 - \varepsilon_d(k)^2 - \Delta_d(k)^2},$$
(16)

$$\Sigma^{\text{ano}}(k,\omega) = \Delta_c(k) + \frac{\Lambda(k)^2 \Delta_d(k)}{\omega^2 - \varepsilon_d(k)^2 - \Delta_d(k)^2}$$
(17)

である.近藤らによって得られている銅酸化物超伝導体 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>(Bi2212)のARPESスペクトルを2成 分フェルミオン模型でフィットした1電子スペクトル関 数は超伝導ギャップが最大となるアンチノード点( $\pi$ , 0) 近傍で図5のような形状を持ち,実験で観測される負の エネルギー側でのいわゆる peak-dip-hump構造をそのエ ネルギー位置も幅もよく再現する.またARPESで得ら れているフェルミ面の位置やフェルミ面を横切る分散も ほぼ再現する.<sup>2)</sup>



図5 (a) ARPES の実験データ<sup>2)</sup>をもとに、機械学習で導かれた自己 エネルギーをもとにパラメタをフィットして得られた2成分 フェルミオン模型から計算されるスペクトル関数 $A(k, \omega)^{11}$ . ARPESで観測される $\omega$ ~-0.04 eVでのpeak,  $\omega$ ~-0.09 eVで のdip,  $\omega$ ~-0.11 eVでのhumpをその幅まで含めてよく再現 する.

### 5. RIXS スペクトル

ARPESの実験データを再現するようにパラメタを決 定した2成分模型を用いて、RIXSスペクトルでどのよ うな形状が予測できるか議論しよう<sup>11)</sup>.ここでは電子の 分数化の証拠となりうる、入射エネルギーの高いX線に よって得られる,超伝導相と正常相でのRIXS 強度の差 を2成分模型に基づいて予測する.2成分模型では実験 結果に対応して、EFより高いエネルギーにも広がる擬 ギャップのさらに高エネルギー側に電子非占有のイン ギャップ状態と呼ばれる状態密度が存在する<sup>99</sup>(図3(a) 参照)が、このインギャップ状態の分散の上端となる運 動量( $\pi$ , $\pi$ )付近の高エネルギー状態(フェルミ面レベル から1eV程度)に電子をコアから励起した場合, RIXS での運動量遷移量(励起子の運動量)*Q*を(π, 0)付近に したときのRIXS 強度のエネルギー Δω 依存性をプロッ トしたのが図6の結果である.この図から読み取れるよ うに,励起した電子のエネルギー程度のΔω付近に超伝



図6 RIXSスペクトル強度 $I_{RIXS}$ の $Q = (\pi, 0)$ でのエネルギー依存性<sup>11)</sup>. ( $\Gamma = 0.3 \text{ eV}$ ,励起電子のエネルギーはフェルミエネル ギーから測って $\omega = 1.37 \text{ eV}$ にとってある.) (a)正常相,(b) *d*-波超伝導相,(c)両者の差 $\Delta I_{RIXS}$ .

導相ではっきりした RIXS 強度の増大が見られる. 超伝 導ギャップは0.05 eV 程度であるから、1 eV を越える大 きなエネルギーで、超伝導での RIXS 強度が顕著に増大 するのは驚くべきことである. この増幅は RIXS 強度の 重要な部分を担っているアンチノード(運動量( $\pi$ , 0)な ど)の $\omega < E_F$ である占有側で作られる空孔の状態が超伝 導相と正常相で変化したことを示している. 1成分の通 常の超伝導体の場合にはこのような増幅は見られないの で、この効果は電子が分数化し、もともと1成分であっ た電子が2成分自由度で記述されるようになったことを 反映している. 実験でこのような増幅が見られるなら ば、電子の分数化の強力な根拠になる.

なぜ分数化すると超伝導相でRIXS強度の増大が見ら れるのかを考えてみよう.1成分系の場合は( $\pi$ ,0)にd波 超伝導のギャップが開くと,状態密度が超伝導ギャップ より高エネルギーの正エネルギー側と低エネルギーの負 エネルギー側に分裂するが,ここで準粒子の占有状態で ある負のエネルギー側に空孔を作るための状態密度の和 は基本的に変化しない.しかし,2成分フェルミオン系 の場合はそれぞれの状態は多かれ少なかれcとdが混成 している.それぞれの分散 $\varepsilon_c(k) \geq \varepsilon_d(k)$ を見ればわかる ように( $\pi$ , $\pi$ )付近のインギャップバンドの上端はほとん どc成分で構成され分数化の影響はほとんど見られない. 一方アンチノードのフェルミエネルギー付近ではdフェ ルミオンが超伝導ギャップを形成する時に,よりフェル ミレベルに近いバンドを主に構成するcフェルミオン (すなわち通常の電子)がそのウエイトをさらに増やす ことによってエネルギーを低下させる.フェルミレベル 付近で負のエネルギーを持つ状態でcの重みの増大は, 分数化の一部解消を意味するから,主としてcで構成さ れる( $\pi$ , $\pi$ )付近の状態との間の遷移が増大して, RIXS スペクトルの増幅を引き起こす.しかし1成分の系の場 合は,隠れた自由度との重みのやり取りは起きようがな く,したがってRIXSの強度の和も常伝導相と超伝導相 で変化しない.

### 6.展望

ARPESのデータを既にある理論に当てはめるのでは なく、計算科学や機械学習の洞察から導かれる新たなモ デルも含め、これをもとに得られる知見を独立な実験で あるRIXSのスペクトルへの予測につなげるというの は、種々の分光実験を従来の直感や理論モデルを超えて 統合的に理解しようとする研究の第一歩であり、今後さ らに異なる分光実験を組み合わせつつ、統合していくこ とで強相関電子系の統一的理解につながっていくことが 期待される.

謝辞:藤森 淳, Di-Jing Huang 両氏との有益な議論に 感謝する.

### 参考文献

- M. Imada and T. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., 79 (2010) 112001;今田正俊, 三宅 隆, 固体物理, 46 (2011) 351; 46 (2011) 499;47 (2012) 113;47 (2012) 469;48 (2013) 515;49 (2014).
- 2) T. Kondo, et al., Nature Physics, 7 (2011) 21.
- Y. Yamaji, T. Yoshida, A. Fujimori and M. Imada, arXiv: 1903.08060.
- S. Sakai, M. Civelli and M. Imada, *Phys. Rev. Lett.*, **116** (2016) 057003; *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 115130.
- 5) 酒井志朗, 今田正俊, 固体物理, 52 (2017) 79.
- M. Imada and T. J. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn., 88 (2019) 024701.
- 7) T. Misawa, et al. Compt. Phys. Commun., 235 (2019) 447.
- K. Ido, T. Ohgoe and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **92** (2015) 245106.
- 9) M. Charlebois and M. Imada, *Phys. Rev. X*, **10** (2020) 041023.
- Y. Shi, A. J. A. James, E. Demler and I. Klich, *Phys. Rev.* B, 96 (2017) 155101.
- 11) M. Imada, arXiv: 2103.10016.

# ナノ領域の組成と立体原子配列を解析する原子分解能 ホログラフィー顕微鏡Compact DELMAの開発

大 門 寛\*

Development of Atomic-resolution Holography Microscope Compact DELMA for Analysis of Composition and Stereoscopic Structure in Nano Region



# Hiroshi DAIMON\*

The "atomic resolution holography" is a powerful technique that enables the analysis of the local 3D atomic arrangement around isolated dopant atoms for the first time, and has been pursued in a JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas project. In this study, we develop a new analyzer Compact DELMA, which can measure this atomic resolution holography easily anywhere. Compact DELMA is a two-dimensional electron energy analyzer which can display the angular distribution of electrons emitted from the sample in a wide cone angle of  $\pm 50^{\circ}$  with a high energy-resolution of  $\Delta E/E = 1/6000$ . Here we develop this Compact DELMA as an "atomic resolution holography microscope" combining with SEM, which can analyze small region less than 1  $\mu$ m. Because the energy spectrum and the angular distribution of Auger or Electron Energy-Loss electrons excited by SEM electron beam are measured, the composition and the local 3D atomic arrangement in nano area can be measured for the first time. Until now, "atomic resolution holography" had to be conducted in a synchrotron radiation facility, but with this development, the nano-area analysis will be easily realized anywhere, and the on-site evaluation in the materials development line is realized. This year, in the device development, we manufactured an energy analyzer, established the SEM function, and eliminated the magnetic field in the whole apparatus. In addition, a valence-selected holographic analysis was performed on the hologram that had been measured before so that the analysis can be performed smoothly when the device is completed and the data come out.

「原子分解能ホログラフィー」は、従来は不可能であったドーパントなどの孤立した原子周りの局所立 体原子配列の解析を初めて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推 進してきた.本研究では、この原子分解能ホログラフィーをどこでも簡便に測定できる新しい分析器 Compact DELMAを開発する.Compact DELMAはΔE/E = 1/6000という高分解能のエネルギー幅の電 子の放出角度分布を,±50°という広い立体角に渡って一度に2次元的に分析できる世界唯一の2次元電 子分光装置である.ここでは、走査電子顕微鏡(SEM)とCompact DELMAを組み合わせて、1 μm以 下の微小領域の測定ができる「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」として開発する.SEMの電子ビーム で励起されるオージェ電子やエネルギー損失電子のスペクトルとその放出角度分布を測定するため、 SEMで見えている個々のナノ領域の組成分析と元素ごとの構造解析が世界で初めて測定できるようにな る.「原子分解能ホログラフィー」は、これまで放射光施設で実験を行う必要があったが、本装置の開発 により、どこでも簡単にナノ領域で解析できるようになるため、材料開発ラインでの現場評価が実現さ れる。今年度は、装置開発においては、エネルギー分析器の製作、SEM 機能の確立、装置全体の磁場の 消去を行った.また、装置が完成してデータが出てきたときに解析がスムーズに行えるように、以前測 定してあった価数選択ホログラムについて、ホログラフィー解析を行った.

### 1. はじめに

有用材料の開発においては,母材に種々の元素を添加 して性能を向上させているため,性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

2021年2月23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 ているかを知ることが必要不可欠である。例として,鉄 鋼中にTiB<sub>2</sub>を析出させて超高剛性を実現した試料<sup>1)</sup>の SEM(走査電子顕微鏡)像を図1に示す。数 $\mu$ m程度か ら1 $\mu$ m以下の小さな粒子まで様々な粒子が観測される。 これらが望むTiB<sub>2</sub>だけなのか,他の組成の粒子が混在 しているかなどを評価することが性能向上に重要である が、これまでは個々の粒子の物質(相)を特定すること



図1 超高剛性鋼<sup>1)</sup>

は難しかった. 粒子が大きければ, SEMの電子線を用 いたEDX (エネルギー分散型X線分析) で組成を知り, 薄片に加工してTEMで原子配列構造を知ることができ るが, このSEM像のように粒子のサイズがナノサイズ の場合には, EDXを測定する電子線が数µm拡散してし まうため, 個々のナノ粒子の正確な組成は分からない. また, このように種々の粒子が混在しているときには, TEMで見ている粒子とSEMで見ている粒子が同じでは ないため, 個々のナノ粒子の組成と構造を特定すること が難しく, 多くの時間と労力をかけても断片的な情報し か得られなかった.

また、これらの微粒子は、単に混在しているだけでは なく、母体のFeと微粒子の構成元素のTiやBは熱平衡 になっていて、お互いにある程度溶け込んでいるため、 それらがお互いにどのくらいどのように入っているかを 知ることも性能向上にとって非常に重要である.溶け込 んでいる量はEDXからある程度分かっても、どのよう なサイトに入っているかについてはこれまで全く分から なかった.結晶中に溶け込んだ元素は微量なことが多 く, 並進対称性を持たないため, X線回折や電子回折な どでは構造解析ができず、これまで正確な局所構造は分 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、孤立元素周辺の三次 元原子配列を正確に決定できる技術として「原子分解能 ホログラフィー」<sup>2)</sup>があり、科研費新学術領域研究「3D 活性サイト科学」<sup>3)</sup>を立ち上げて組織的に推進した<sup>4)</sup>. 「原子分解能ホログラフィー」には数種類あるが、我々 が開発してきたのは「光電子ホログラフィー」である.

着目原子から放射される光電子を参照波,それが周りの 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 の立体原子配列を直接導きだすことができる.原子分解 能ホログラフィーについては,日本語の教科書<sup>51</sup>と英語 の教科書<sup>60</sup>を出版し,光電子ホログラフィーおよびその 測定に必要な二次元光電子分光について詳しく説明した 「光電子分光詳論」<sup>71</sup>を本年度に出版したので,必要に応 じて参照して頂きたい.この原子分解能ホログラフィー を用いれば,上記の個々のナノ粒子を構成している元素 のそれぞれの周りの原子配列を立体的に解析できるた め,個々のナノ粒子の物質相を簡単に特定でき,さらに その微結晶中に溶けている元素の周りの構造まで立体的 に解析できる.

本研究では、この原子分解能ホログラフィーを、どこ でも簡便にナノサイズの個々の粒子に対して測定できる 「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」を開発している. 「光電子ホログラフィー」は、これまで放射光施設で実 験を行う必要があったが、それでは利用が限られてしま い、広く一般の解析に用いることができない、本装置で は、走査電子顕微鏡 (SEM) と新しい高性能の分析器 Compact DELMAを組み合わせて, どこでも原子分解 能ホログラフィーが解析できるようにする. SEMの電 子ビームを試料に照射し、そこから放出されるオージェ 電子やエネルギー損失電子のスペクトルを測定して元素 分析を行い、それらの電子の放出角度分布(ホログラ ム)をCompact DELMAで一度に測定して着目原子周 りの立体原子配列を解析する. SEMの電子ビームは100 nm程度に絞れるため、1µm以下の微小領域の中の個々 の元素周りの原子配列が測定できる.従来は、組成分析 と構造解析は別の装置で行われていたため、個々のナノ 粒子やナノ組織の組成と構造を特定することは難し かったが、本装置では個々のナノ粒子に対して同時に解 析できる.世界で初めてどこでも簡単に個々のナノ領域 の組成と原子構造が解析できるようになるため、材料開 発現場での原子レベルでのナノ領域相の評価が実現され る.

ここで開発している新しい分析器 Compact DELMA は、エネルギー分解能が $\Delta E/E = 1/6000$ 程度と高く、こ の狭いエネルギー範囲の電子の放出角度分布を、 $\pm 50^{\circ}$ と いう広い立体角に渡って一度に2次元的に分析できる世 界唯一の2次元電子分光装置である.ホログラフィー解 析に使用する電子の放出角度分布(ホログラム)の角度 範囲は、広い方が再生した原子配列構造の精度が上が る.これは、ホログラムが実格子のフーリエ変換(逆格 子)になっているためである.従って、原子配列構造を 3次元的に精度よく再生するためには、 $(k_x, k_y)$ の二次元 的な放出角度分布だけでは不十分であり、 $k_c$ の分布を含 む半球 (2π sr) に渡る角度分布が必要である. 市販の分 析器は取り込み立体角が数<sup>°</sup>程度と小さいので, 試料を 二次元的に回転してホログラムを測定する必要があり, 測定には放射光を用いても2日ほどかかり,実験室光源 では一週間ほどの測定時間が必要である. 実用的な分析 には, Compact DELMAのような広い立体角に渡って 一度に測定できる2次元電子分光装置が必要である.

また、ホログラムを測定するエネルギー分析器には、 高いエネルギー分解能が望まれる.原子分解能ホログラ フィーの中でも光電子ホログラフィーはエネルギー分解 能を高くできるので、同じ元素でも環境が異なれば化学 シフトが見えて、それぞれの成分ごとに局所構造を立体 的に解析できるメリットがある.Si中のAsの解析例<sup>8)</sup>で は、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、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率が下がる問 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,V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<sup>9)</sup>ことである.このような高度な解析を行うためには, 約1eVくらいの化学シフトを選別できる0.2eV程度の 高いエネルギー分解能が必要である.

今年度は、装置開発においては、SEM機能の確立、 エネルギー分析器の製作、磁場の消去などを行った.また、装置が完成してデータが出てきたときに解析がス ムーズに行えるように、以前測定してあったホログラム について、価数選択ホログラフィー解析を行った.



# 2.「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」 装置の開発

## 2.1. 従来開発してきた二次元分析器

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)<sup>10)</sup> (図2)である.DIANA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<sup>11)</sup>.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.

次に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)<sup>12)</sup>(図 3)である.通常の電子レンズは2<sup>°</sup>程度の開き角のビー ムしか収束できないが,DELMAで用いている対物レ ンズは±60<sup>°</sup>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))<sup>13)</sup> 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



図3 二次元表示型回転楕円メッシュ分析器DELMA<sup>12)</sup>
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. 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. この装置で高いエネル ギー分解能の実験をするときには、DELMAスクリーン を上に上げて、後ろの市販のCHA (Concentric Hemispherical Analyzer) に電子を通して、2次元パターンの 一部の細長いスリット状の部分だけを1次元的にエネル ギー分析する. 市販の装置を用いているため, 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、二次元パター ンの取得のためには、多くの一次元の角度分布をつなぎ 合わせる必要があるため,他の市販の分析器よりはずっ と効率的ではあるが、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. 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 を備えたCompact DELMAである.

#### 2.2. VD-WAAEL Analyzer

70

図3で用いた広角対物レンズWAAEL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(Variabledeceleration-ratio wide-acceptance-angle electrostatic lens) を発明した<sup>14)</sup>(図4).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<sup>15)</sup>.



☑ 4 VD-WAAEL Analyzer

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設して、電子銃の改良、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、などの改良を行い、図5の角度分布の測定に成 功した.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ある程度使用できる ものである.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Compact DELMA である.



図5 測定された角度分布

## Compact DELMAと原子分解能ホログラフィー 顕微鏡

図6に、Compact DELMAと、小型SEMを組み合わ せた原子分解能ホログラフィー顕微鏡の概念図を示す. Compact DELMAは、前項で述べたVD-WAAEL Analyzer の減速比可変広角対物レンズVD-WAAELと投影レンズ を切り離し、その間にエネルギー分析器を入れたもので ある. 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大変効率の良い原子分解能ホロ グラフィー分析器になっている. 電子の運動エネルギー が、入射時の1/5から1/20に減速されているため、この ような一段の分析器で1/6000という高いエネルギー分



**図6** Compact DELMAと小型SEMを組み合わせた原子分解能ホ ログラフィー顕微鏡

解能を得ることができる.また,電子の放出角度が1/7 に小さくなっているため,試料から±50°の範囲に放出 された電子全てを一度にエネルギー分析でき,その狭い エネルギー幅の電子だけの角度分布パターンを蛍光スク リーンに表示することが可能である.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に装着する他,スウェーデンの放 射光施設MAX-IVのビームラインの装置にも搭載でき るようになっている.

#### 2.4. エネルギー分析器の製作

本年度は、図7のようにエネルギー分析器を製作した.分析器内部の電極は、迷走電子の抑制、および仕事 関数を一定にするためにグラファイトをコーティングしている.また、入り口と出口には、電子軌道の補正のためのオクタポール電極を配置した.このようにして、 Compact DELMAの構成部品の製作を完了した.



図7 Compact DELMAのエネルギー分析器

#### 2.5. SEM 機能の確立

図6の原子分解能ホログラフィー顕微鏡は、実験室で ナノ領域の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る.ホログラムの測定は、X線で 励起する内殻光電子の代わりに、電子線で励起される オージェ電子や内殻エネルギーロス電子を用いる.この 装置では、個々のナノ領域からのホログラフィー解析を するために、ナノサイズの電子ビームが必要である. Compact DELMAにおいては、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 高くなるというメリットがあるため、電子ビームを細く することは、Compact DELMAの性能向上にもつな がっている.

 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、図6に示したようにAPCO社の走査電子顕微 鏡鏡筒MINI-EOCを取り付けて立ち上げた.

ビームサイズの確認、およびナノ領域の測定のため には、SEM像を撮ることが必要である。APCO社の MINI-EOCおよびその電源にはSEM像を取得するため の電極と回路は装備されているが、電子ビームを走査し て二次電子収量をSEM像として表示する走査電源が無 かった.また、ナノ領域からのホログラム取得のために は単なるSEM像取得機能だけではなく, 観察したいと ころに電子ビームを留めておく機能も必要であるため, SEM 機能制御電源と制御プログラムを製作した.プロ グラムはLabVIEWで作成し, 走査電圧を発生する電源 はADCMT社の6156を用い、信号読み取りにはオシロ スコープを用いた、鏡筒の軸出しとレンズ電圧の調整は APCO社の方にお願いした.図8は、このようにして取 得した#400の金網のSEM像である. このように、きれ いなSEM像を取得することに成功した. SEM像の細か いパターンから電子ビームの太さを見積もったところ. 100 nm 程度まで絞れていることがわかった. このこと から、ナノサイズのビームが得られていることが確認さ れた.



図8 APCO社のMINI-EOCと自作の回路で取得した#400メッ シュ金網のSEM像

ただし、電源の走査速度が遅く、図8の一枚のSEM 像を取得するのに3時間くらいかかっているので、実際 の測定のときにはもっと高速に走査する必要がある。そ のため、高速に電圧を発生してSEM信号を読み込むこ とのできるNI社のデータ入出力器6361を購入して、高 速に動くプログラムを開発している。

#### 2.6. 装置全体の磁場の消去

Compact DELMAは電子のエネルギー分析器であり、 エネルギー分解能を高くするために電子を減速して数十 eVのパスエネルギーで分析するため、磁場の強さは1 mG(ミリガウス)以下程度に抑制する必要がある.実 験室の地磁気は数百mGあり、鉄製品のラックや壁の中 の鉄骨などの磁性体が色々な所にあり、実験装置にもイ オンポンプなど磁場を出すものも存在するため、実験室 の磁場は場所によって大きさも向きも異なる複雑な分布 をしている. そのため, Compact DELMAの分析器全 体に渡って磁場を抑制するには,効果的な磁気シールド が必要である. エネルギー分析器のところでは電子は減 速されていて運動エネルギーが低いため,磁場の影響を 強く受ける. そのため,エネルギー分析器のところでは 特に徹底した磁場抑制が必要になっている.

72

透磁率の高い金属(μメタル,パーマロイ)で分析器 の空間を囲うことにより,非一様な磁場の中で低磁場の 空間を作ることができる.一重のシールドでは不十分な ため、電子エネルギー分析器では二重シールドが一般に 用いられている.そこで,Compact DELMAを格納す る真空槽はμメタルで作製し、さらに真空槽の内部にも う一重のインナーシールドを設置した.

図9に,真空槽の磁場を消すために用いたµメタル シールドを示す. 薄い青の太線が, μメタルで作製した 真空槽であり、ピンクの線がインナーシールドである. 今回の真空槽は、分析器の機能を発揮させるために色々 な制約があり、磁気シールドにとっては難しい構造に なっている. 周りを隙間なくµメタルで囲えば磁気シー ルドはうまく行くはずであるが、図9から見て取れるよ うに隙間が大きく開いている.右上の分析器真空槽と投 影レンズの真空槽との間に隙間が開いている理由は、分 析器真空槽の直径が、分析器を出し入れするために投影 レンズ真空槽の直径よりも大きくなっていて直径が違う こと、および、その隙間のフランジの材質は強度を保つ ためにステンレスで作る必要があるためである.この状 況は、左のVD-WAAEL真空槽との間のフランジにおい ても同じであり、こちらにも同様の隙間ができている. 左の隙間がさらに大きく開いているのは、この分析器を 設置するための位置調整のためにベローズでの駆動機構 が必要であり、ベローズの部分はステンレスでしか作製



図9 真空槽のµメタルシールド

できないことによっている. このベローズ部分には, そ の外側に濃い青線のµメタルのカバーを取り付けること により, µメタル真空槽の代わりに磁気シールドを行う 設計になっている. これらのµメタルシールドで, 一応 は2重のシールドになっているが, これらだけではまだ 不十分であったため, 追加のシールドを図9の赤, 橙, 緑などのように製作して設置した.

分析器の中の磁場の測定は、図9や図10の装置の図 の赤丸の点の位置で行った.赤丸の位置は、入り口を0 cmとして5 cmおきにプロットしてある.図10には、 測定された磁場の値を、分析器の入り口からの距離 (cm)に対してプロットしてある.追加のシールドを全 て設置しても、図10の緑のように隙間のところ(45 cm 付近と80 cm付近)の磁場が相当大きくなっていた.

実験室(111号室)の磁場の分布を測定して,最適な 装置の場所と向きを選び,図11のヘルムホルツコイル を併用して地磁気の影響を小さくし,ベローズ駆動機構 に用いられているリニアガイドなどの構成部品の磁場を 消磁器で小さくするなどの対策を行った結果,図10の● のように入り口と出口以外の分析器領域全体に渡って磁 場を小さくすることに成功した.

図10には、ヘルムホルツコイルによって一様磁場 を消したときの残留磁場もプロットしてある。ヘルム ホルツコイルによって消すことのできるのは中心付近 の30 cm くらいの範囲だけであるため、その外側の磁 場はµメタルシールドの効果で消えていることがわか る.つまり、µメタルシールドとヘルムホルツコイル を併用することによって初めて100 cm という長い分 析器全体に渡って磁場を消すことに成功したと言え る.



図10 装置内の磁場の測定結果



図11 ヘルムホルツコイル

#### 3. 価数選択ホログラフィー解析

装置が完成してデータを取得できるようになったとき に解析がスムーズに行えるように、以前測定してあった 価数選択ホログラムについて、ホログラフィー解析を 行った.

解析に用いたホログラムのデータは、1995年に米国の カリフォルニア州バークレーの第三世代放射光光源ALS (Advanced Light Source)のFadley教授のところに滞在 していた時に測定したW(110)1×1-O表面からのW4f光 電子スペクトル(図12)<sup>16)</sup>とそのパターン(図13)であ る.測定は、図12は放射光で、図13は実験室のX線源 と立体角の小さいVG社の分析器を用いて行った.

図12に示したW4fスペクトルには、スピン軌道分裂 した4f<sub>52</sub>と4f<sub>72</sub>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)の二つの成分から なっていることが明瞭に見て取れる、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.

二次元パターンは,角度を変えて3°おきに図12のようなスペクトルを測定し,図12のようにピーク分離を 行ってそれぞれの成分の強度を算出し,それらをつなぎ



図12 W(110)1×1-O表面からのW4f光電子スペクトル<sup>16)</sup>.



 図13 W(110)1×1-O表面からのW4/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<sup>17)</sup>.

合わせて測定している.測定時間は4日くらいかかって いる.

これらのピークそれぞれの放出角度分布(図13(a), (b))が光電子ホログラフィー解析のホログラムである<sup>17)</sup>. 図13(a)は、表面第一層のW原子からのホログラムで あり、図13(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θ=0°)であり、正方形の枠の辺の中点 が表面の延長方向(θ=90°)であり、正距方位図法で描 いてある.図13(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.

これらのホログラムをホログラフィー変換した結果<sup>18)</sup> を図14に示す.図14の(a)表面第一層のW原子周りの 原子配列の再生構造では、表面第一層のW原子の上に 吸着している酸素原子がきれいに再現されている.図 14(b)の表面第二層より深いバルクのW原子周りの原 子配列の再生構造では、バルクのW原子の周りにW原 子が体心立方構造に配列している様子がきれいに再現さ れている.

このように化学シフトしたピークそれぞれのホログラ ムが測定できると、原子が複数の環境に存在するときに 分離して解析できるため、価数選択ホログラフィー解析 は材料開発において大変重要な情報を与えてくれる.



図14 図13のホログラムを解析した原子配列の側面図.
 (a)表面第一層のW原子周りの原子配列.(b)表面第二層より深いバルクのW原子周りの原子配列<sup>8</sup>.

# 4. 今後の原子分解能ホログラフィー顕微鏡 Compact DELMAの開発

今後は、VD-WAAELアナライザーで使用してきたマ ニピュレータと走査電子顕微鏡の入った真空槽と、図 11のCompact DELMAの真空槽とを組み合わせて、原 子分解能ホログラフィー顕微鏡の装置として完成させ る.全部で37個の電極があるため、それらの配線、そ れらに電圧を供給する電源の整備、それらの電源をコン ピュータで制御するプログラムの作成、などを行い、シ ステムとして完成させる.その後、微小組織を含む試料 (図1の超高剛性鋼など)の測定を行う.

#### 謝 辞

この装置の開発は、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),およびAPCO社の小粥啓 子社長,益田有氏,森口幸一氏と共同で行っています. 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、宮下政則氏、鈴木教友 氏, 伊東一彦氏, 太田充彦氏には, 設計から実験装置や 部品の製作、電気回路、など大変お世話になっておりま す. 今年度の進捗に当たっては、分析器およびµメタル 真空槽をきちんと作製していただいた(株) VICの小川 浩二博士に大変お世話になりました. また, ホログラ フィー解析は、奈良先端大の竹内走一郎氏、橋本由介助 教,松下智裕教授との共同研究です.これらの皆様に, この場を借りて心より感謝申し上げます.

#### 文 献

- 1) 田中浩司,斎藤 卓, 豊田中央研究所R&Dレビュー, 35 (2000).
- 2) H. Daimon, Jpn. J. Appl. Phys., 59 (2020) 010504.
- URL: http://en.3d-activesite.jp/, https://kaken.nii.ac.jp/ja/ grant/KAKENHI-AREA-2604/.

- 4) Jpn. J. Appl. Phys. Selected Topics in Applied Physics "Frontier of active site science: new insights on material functions", H. Daimon, K. Hayashi, T. Kinoshita and K. Tsutsui, eds., https://iopscience.iop.org/journal/1347-4065/ page/Frontier\_of\_active\_site\_science.
- 5)「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).
- "3D Local Structure and Functionality Design of Material", H. Daimon, Y. Sasaki, *eds.*, World Scientific Pub Co Inc, Singapore (2019).
- 7)「光電子分光詳論 基礎から学ぶ原子配列・電子構造イメージング」松井文彦,松下智裕,大門 寛 著,丸善, 東京 (2020).
- K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, et al., Nano Lett., 17 (2017) 7533-7538.
- 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.
- 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.
- 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.
- R. X. Ynzunza, H. Daimon, F. J. Palomares, et al., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 106 (2000) 7-28.
- H. Daimon, R. Ynzunza, F. J. Palomares, H. Takagi and C. S. Fadley, *Surface Science*, 408 (1998) 260-267.
- 18) 竹内走一郎,松下智裕,橋本由介,大門 寛, 日本表面真 空学会学術講演会(ポスター発表), 1P30S (2020).

# 

西川 惠子\*

Unique Phase Behavior and Dynamic Fluctuation of Ionic Liquids (2) — Formularization of Diffraction Intensity of Ionic Plastic Crystal and Application to trimethylethylammonium bis(fluorosulfonyl)amide —



\*西川 恵子 フェロー

# Keiko NISHIKAWA\*

A plastic crystal or an ionic plastic crystal is defined as a phase in which the orientation order is melted but the gravity centers of constituent particles are ordered. It is formed by near-spherical molecules or ions, and the constituent molecules or ions are said to be rotated or disordered. The structural study of trimethylethylammonium bis(fluorosulfonyl)amide ( $[N_{1112}][FSA]$ ) was performed. The sample is a representative ionic liquid system that forms a ionic plastic crystal.

Because of the violent rotational motion or large disorder, the structure of a plastic crystal or a ionic plastic crystal cannot be analyzed by the same routine as that of a ordered crystal. I have developed an analytical method for ionic plastic crystals consisting of ions that are spherically symmetric from the statistical viewpoint, and applied it to the  $\alpha$ -phase of  $[N_{1112}]$ [FSA]. As a result, it was found that the [FSA] anion and the  $[N_{1112}]$  cation can be regarded as statistically spherically symmetric particles, independently rotating around each N atom, and adopting the CsCl-type structure.

柔粘性結晶あるいは柔粘性イオン結晶は、「配向秩序は融けているが、重心位置は秩序だっている相」 と定義され、液体と規則結晶の中間状態にある. 球形に近い分子やイオンによって形成され、構成分子 やイオンが回転もしくは方向が乱れているとされている. この乱れや回転ダイナミックスをゆらぎとと らえ、イオン液体系で柔粘性イオン結晶となる物質、trimethylethylammonium bis(fluorosulfonyl)amide ([N<sub>1112</sub>][FSA])、の構造研究を本年度のテーマとした.

柔粘性結晶あるいは柔粘性イオン結晶は、激しい回転運動もしくは大きな乱れのため、通常の結晶の ようなルーティンでは構造解析ができない. 乱れの結果として統計的に球対称とみなせる構成イオンか らなる柔粘性イオン結晶の解析法を開発して、[N<sub>1112</sub>][FSA]のα相に適用した. その結果、[FSA]]と [N<sub>1112</sub>]<sup>+</sup>がそれぞれ独立にN原子を中心に回転し統計上球対称の粒子としてみなすことができ、CsCl型 の配置を採っていることがわかった.

#### 1. はじめに

イオン液体を研究テーマとする研究者達は,室温付近 で液体状態の塩を合成することや特異な性質を持つ液体 としてその基礎物性解明や利用に注力してきた.しか し、イオン液体の様々な用途が見いだされる中で,液体 と結晶の中間的な状態の物質(柔らかく形状を保つ物 質)も求められるようになった.イオン液体系で柔粘性 結晶相を採る物質もいくつか報告されており、イオンか らなることを強調して柔粘性イオン結晶と呼ばれてい る.後述するように,柔粘性結晶あるいは柔粘性イオン 結晶では、構成分子やイオンが回転もしくは方向が乱れ ている.この乱れや回転ダイナミックスをゆらぎととら え、本年度はイオン液体系で柔粘性イオン結晶となる物 質、trimethylethylammonium bis(fluorosulfonyl)amide ( $[N_{1112}][FSA]$ ),の構造研究をテーマとした.柔粘性結 晶あるいは柔粘性イオン結晶は、激しい回転運動もしく は大きな乱れのため、通常の結晶のようなルーティンで は構造解析ができない.乱れの結果として統計的に球対 称とみなせる構成イオンからなる柔粘性イオン結晶の解 析法を開発し、 $[N_{1112}][FSA]$ の $\alpha$ 相に適用し、構造解析 に成功したと思われるので、それを報告する.

液晶 (liquid crystal) と柔粘性結晶 (plastic crystal) は,結晶と液体の中間状態として,しばしば対比される

<sup>2021</sup>年2月22日 受理

<sup>\*</sup> 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

相である.分子やイオンの配向と重心位置が規則的に並 んだ相が結晶であり,両者が融けている相が液体であ る.液晶は「配向秩序を持つが,重心位置の秩序が融け ている相」であり,柔粘性結晶は「配向秩序は融けてい るが,重心位置は秩序だっている相」である.前者は棒 状の分子やイオンにより,後者は球形に近い分子やイオ ンによって形成され,出現温度領域は液体と通常の秩序 結晶の間となる.

柔粘性結晶の研究の歴史を簡単に振り返ってみる. べ ルギーのJ. Timmermansは、種々の分子性物質の物性値 をまとめている際に、分子形状が球形に近い場合、液 体・結晶転移のエントロピーが小さく、さらに低温で結 晶・結晶相転移をする物質群の存在に気づいた. そし て、その中間相をplastic crystalと名付けた(1938年). また、配向については融解しているので、融解エントロ ピーは通常の物質より低く、plastic crystalの判定基準を 「5 e.u.以下 (e.u.:エントロピー単位) (~21 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> 以下)」とした<sup>1)</sup>. 同時期に,大阪大学の仁田勇,関集三 の研究グループは、この中間相に気づき、構造・熱物 性・分子運動に着目し, 数多くの柔粘性分子結晶の研究 を展開している. また, plastic crystal を柔粘性結晶と日 本語訳した. 1945~1965年代, 大阪大学を中心とした 関西で、柔粘性結晶の物性・構造の系統的かつ多角的研 究が進められ、「柔粘性結晶研究の世界の中心」とも言 われた<sup>2)</sup>. 詳しくは, 総説を参照願いたい<sup>3,4)</sup>.

発見当初は分子性の柔粘性結晶が一般的であり、この 相を採る物質として、四塩化炭素、シクロヘキサン、ア ダマンタン、 $C_{60}$ などのフラーレンなどを上げることが できる、イオン液体の発見以来、柔粘性イオン結晶が注 目を集めている、イオンの形状が比較的球形に近い物質 が、柔粘性イオン結晶を採る、カチオンでは、 $[pyrr_{12}]^+$ 、 $[Pyrr_{22}]^+$ 、 $[N_{1111}]^+$ 、 $[N_{1112}]^+$ などが<sup>5)</sup>、アニオ ンでは $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ 、 $[FSA]^-$ 、 $[NTf_2]$ などがその候補とな る.

柔粘性結晶は、流動性においては液晶に劣るが、柔ら かく、可塑性に富んでいる.また、隣接分子やイオン が、結晶格子を壊すことなく格子欠陥を移動することが できる.柔粘性イオン結晶の場合、結晶中でイオンが ジャンプすることに相当し、固体イオン伝導体として注 目されている.特に、リチウムイオン電池の電解液を固 体化する全固体電池として大きな関心を集めている.実 際、MacFarlane等は柔粘性イオン結晶にLi塩をドープ したリチウムイオン伝導体を発表している<sup>6)</sup>.それ以来、 MacFarlane等を中心としたオーストラリアのイオン液 体研究グループが一大拠点を形成している<sup>7-14)</sup>.

球状と近似できる分子やイオンが高速で回転している のか、それとも様々な方向を向くdisorderなのか、議論 のあるところである.分子やイオンによっても異なる し、個々の観測手段が得意とするタイムスケールの違い も考慮すべきである.比較的遅いダイナミクス測定を得 意とするNMRでは分子やイオンは回転しているとみな せるし、X線構造解析では様々な方向を向いた分子やイ オンの平均と見ることができるであろう.また、回転と 述べたが、イオン全体の剛体的な回転やある軸周りの回 転、更には最安定周りでの秤動運動など様々な運動様式 が考えられる.

日本の物性物理学者や物理化学者は,柔粘性結晶の回 折パターンの解析に取り組んできた.その集大成は松原 武生による総説<sup>15)</sup>で紹介されている.彼らの関心の多く は,柔粘性結晶結晶の散漫散乱に注がれており,柔粘性 結晶の逆格子点での強度解析には,触れられていない. また,西川も液体構造研究の延長としてCCl<sub>4</sub>の柔粘性 結晶相を扱っているが,散漫散乱に焦点を当てている<sup>16)</sup>. 今回は, [N<sub>1112</sub>][FSA]のα相の逆格子点の強度解析を行 い,その構造を議論する.

試料[N<sub>1112</sub>][FSA]の構成イオンの構造,相変化に観点 を置いて熱物性,すべての結晶相の粉末X線回折パター ンを **Appendix** にまとめる.

#### α相(柔粘性イオン結晶相)の骨格構造の決定

**Appendix**に示すように,  $[N_{1112}]$ [FSA]は, 実験した 温度範囲では融解または結晶化と2種類の結晶⇔結晶相 転移を示す. 3つの結晶相を, 高温側から $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ と名付 けた. 粉末X線回折パターンから,  $\alpha$ 相が柔粘性イオン 結晶であると推察できる. これから,  $\alpha$ 相についての構 造を議論する.

**Fig.1**に $[N_{1112}]$ [FSA]  $\alpha$ 相の粉末X線回折パターンを示す.用いた装置はBruker D8 ADVANCEであり、Cu K $\alpha_1$  ( $\lambda = 1.540$  Å)を用いている.試料台を回転できる装置であり粉末結晶は方向平均化されている.

α相においては強い回折線が2本しか現れず,かつ弱 い散漫散乱が観測されている.まさに柔粘性結晶の特徴 である.この回折パターンから,単位格子の決定を試み る.その際,試料の密度が重要な情報となる.アルキメ デス法で測定した実測値は,

 $\rho_{\rm exp} = 1.380 \pm 0.014 \text{ g cm}^{-3}$ 

である.

また、イオンの大きさも基本格子を決定する際に大き な指針を与えてくれる.球を仮定して、イオンのvan der Waals 半径をDFT 計算より求めると以下のようになる.

```
[N_{1112}]^+: r_+ = 2.96 \text{ Å}
[FSA]^-: cisoid r_c = 2.77 \text{ Å}, transoid r_t = 2.90 \text{ Å}
```

である. なお, DFT計算には, Gaussian 09; B3LYP/ 6-311Gを用いた.



Fig.1 [N<sub>1112</sub>][FSA] α相の粉末X線回折パターン.
 Cu Kα<sub>1</sub> (λ = 1.540 Å) を使用し、298 Kで測定.
 試料台を回転させ、方向平均化された回折データを得ている.数値は、散乱角およびピーク高を示す.

#### 2.1. Bravais Latticeの決定

回折線の数の少なさから本試料は立方格子を採ってい る仮定した.軸長をaとすると以下の関係が有る.

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{1}$$

$$d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
(2)

ここに、 $2\theta$ は散乱角、 $\lambda$ はX線の波長、(*h k l*) はMiller 指数、 $d_{bbl}$ は面間隔である.

(1)と(2)より,指数付に必要な立方晶系の基本の式 は、以下の通りである.

$$h^{2} + k^{2} + l^{2} = a^{2}/d_{hkl}^{2} = 4 a^{2} \sin^{2}\theta/\lambda^{2}$$
(3)

Cu K $\alpha_1$ の波長 ( $\lambda = 1.540$  Å) を用いて  $1/d_{hkl}^2$ の簡単な 整数比を求めると, Table 1 となる.

Та	able 1 回打	f線①と②	)の面間隔 (d <sub>hkl</sub> ) および	$(1/d_{hkl})^2$	)の整数比
	$2\theta(\text{deg.})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$1/d_{\eta\kappa l}^{2} = (h^{2} + k^{2} + [^{2})/a^{2}$	ratio	integer ratio
1	12.93	6.8386	0.0213829	1.0	1
2	18.34	4.8317	0.0428352	2.003	2

 $(h^2 + k^2 + l^2)$ の比が1と2となる (hkl)の組み合わせ は、消滅則なども考慮すると以下の3通りである.

- ・単純立方格子 (simple cubic:sc) で(100)と(110)
- 体心立方格子(body centered cubic:bcc)で(110) と(200)
- ・面心立方格子 (face centered cubic: fcc) で(200)と (220)
- (i) 単純立方格子(sc)の場合

回折線①および②を(100)と(110)と指数付して軸 長*a*を求めると,

a = 6.84 Å

となる. sc の場合,単位格子内の独立単位の数,Z,の採 りうる最小値は1である.Z=1として,密度<sub>ρ calc</sub>を計算 すると,

 $\rho_{\rm calc} = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$ 

となり、アルキメデス法で求めた $\rho_{exp} = 1.380 \pm 0.014$ g cm<sup>-3</sup>と良い一致を示す.

(ii) 体心立方格子(bcc)の場合

回折線①および②を(110)と(200)と指数付して軸 長*a*を求めると,

a = 9.66 Å

となる. bccの場合, Zの採りうる最小値は2である. Z= 2とすると, 計算密度 $\rho_{calc}$ は

 $\rho_{\rm calc} = 0.988 \text{ g cm}^{-3}$ 

となり、 $\rho_{exp} = 1.380 \pm 0.014 \text{ g cm}^{-3}$ とは、大きく異なる.

(iii) 面心立方格子(fcc)の場合

回折線①および②を(200)と(220)と指数付して軸 長*a*を求めると,

*a* = 13.68 Å

となる. fccの場合, Zの採りうる最小値は4である. Z= 4とすると, 計算密度 $\rho_{calc}$ は,

 $\rho_{\rm calc} = 0.696 \text{ g cm}^{-3}$ 

となり,  $\rho_{exp} = 1.380 \pm 0.014 \text{ g cm}^{-3}$ とは, 大きく異なる. Z=8とすると,

$$o_{\rm calc} = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$$

となる.

以上,密度からの考察により,単純立方格子では,Z=1 の場合が候補となる.体心立方格子の場合,Zの値を変 えても実測密度を説明できるような場合はなく,除外さ れる.面心立方格子では,Z=8の場合が候補となる.

#### 2.2. イオンの配置

上記の密度からの考察により,Bravais Latticeとして は、scでZ=1の場合と、fccでZ=8の場合が許される. さらに散乱体(イオン)の運動状態や乱れの状態から生 ずる対称性と、結晶学的な要請を考慮しなければならな い. 立方格子のunit cellに要請される対称性は、"4/m 3 2/m"(簡略型表記として" $m\overline{3}m$ ")である.イオンまたは イオン対も統計的平均が" $m\overline{3}m$ "を満たすように配列し なければならない.(ここでは、結晶学で使われている Hermann-Mauguin notationを用いる.また、単なる数 値やアルファベットと区別するために""マークでく くることにする.)

2.2.1. Model-1 (sc, a = 6.84 Å, Z = 1)

[N<sub>1112</sub>]<sup>+</sup>と[FSA]<sup>-</sup>が, それぞれ球形と見なせ, CsCl 型を採るとするモデルである (**Fig. 2**(a)). すなわち,







Fig. 2(b)

[N<sub>1112</sub>]\*と [FSA] が回転もしくは方向ランダムな状態 で統計的には球形と見なせ、それぞれの中心が、(a/2 a/2 a/2)と(000)に位置する.この場合、各格子点(a/2 a/2 a/2)と(000)は、"*m*3*m*"の対称性を満足する.

イオンの大きさから検証する. 格子の軸方向(6.84 Å)は、それぞれの球の大きさ( $2r_{+}, 2r_{c}$ あるいは $2r_{l}$ )より大である. 対対角線方向は11.85 Åとなる. 本モデ ルでは、 $2r_{+}+2r_{c}=11.47$  Å,もしくは $2r_{+}+2r_{l}=11.72$ Åとなる. Raman散乱の結果より、[FSA]はcisoidの立 体配座を採っている可能性が高いが、cisoid、transoidの いずれでも本モデルのパッキングは可能と判断される. 2.2.2. Model-2 (sc, a = 6.84 Å, Z = 1)

[N<sub>1112</sub>]<sup>+</sup>と[FSA] が対を作り、この回転楕円体が決 まった幾種類かの配向を採りscを作る(Fig. 2(b)).

この場合,散乱体はunit cell中に1個存在し,その対称性は," $m\overline{3}m$ "を満たさなければならない.この要請のためには, $[N_{1112}]^+$ と[FSA]が対を作り回転楕円体として、4種類ある対対角線方向にランダムに配向し(方向まで含めると8通り),かつ,長軸周りに両イオンが対を作ったまま回転もしくは配向が乱れていなければならない.

イオン対の大きさから判断しても,回転楕円体の長軸 が単位結晶の対対角線方向を向く8通りの配置が可能で ある.

立方格子において,対対角線方向に統計的ランダムに 配向することにより,見かけ上"m3m"を満たしている 場合が,分子性柔粘性結晶でいくつか報告されている. 報告によれば, Cl<sub>3</sub>C-CCl<sub>3</sub>のグループなどである.これ らの場合, bcc構造を採りC-C軸を長軸として4方向に 統計的に乱れた構造を採っている.scで対対角線方向に 統計的ランダム構造の例として、アダマンタンが報告さ れている<sup>17)</sup>.

2.2.3. Model-3 (fcc, a = 13.68 Å, Z = 8)

面心立方格子 (fcc) でZ=8かつ "m3m" を満足する 配置のモデルを立てることはできない.

Model-1とModel-2とも、イオンは格子点及び体心の 位置もしくはその近辺にそれぞれのイオンが位置してい る.違いは、Model-1では[N<sub>1112</sub>]<sup>+</sup>と[FSA]<sup>-</sup>は独立で乱 れ、見かけ上、両イオン共に球対称を示しているのに対 し、Model-2では[N<sub>1112</sub>]<sup>+</sup>と[FSA]<sup>-</sup>はイオンペアを作り それが繭型の回転楕円体を作っていることである.こ の2つのモデルの妥当性を確かめるのには、単結晶を得 て散漫散乱を観測し方向依存性を知るか、アニオン、カ チオンの回転周期を測定するのが有効と思われる.しか しながら、Model-2は構造の要請にかなりの無理があり、 化学的な考察をするならばModel-1が妥当と思われる.

#### 3. [N<sub>1112</sub>] [FSA] α相の散乱強度

2節で示したように、 $\alpha$ 相はa = 6.84 Åの単純立方格 子で、 $[N_{1112}]$ カチオンと[FSA]アニオンは、それぞれ球 対称とみなせるような回転もしくは方向が乱れており、 CsCl型構造をとっているのが最も期待される構造と結 論された. なお、 $(12\theta = 12.93^{\circ}$ および $(22\theta = 18.34^{\circ}\sigma)$ 回折線は、(100)および(110)と指数付される.

次に、このようなモデルで散乱強度が説明されるかど うかを議論する.

#### 3.1. 結晶の散乱強度

柔粘性結晶の散乱強度を定式化するのに先立ち,一般の結晶の散乱強度をまとめておく.柔粘性結晶において も格子は規則格子を形成しているので,逆格子点での強 度を議論するのには必須である.以下,散乱ベクトルと して*s*またはその絶対値*s*(散乱パラメータ)を用いて議 論を進める.連続的な散乱現象を示す場合は*s*または*s* が便利であり,結晶学でしばしば用いられる*K*とは以下 の関係にある.

$$s = 2\pi K \tag{4}$$

$$s = |2\pi K| = 4\pi \sin\theta / \lambda \tag{5}$$

ここに、 $2\theta$ : scattering angle,  $\lambda$ : wavelengthである. ちなみに|K|は、2点からの散乱波の光路差を波長単位で、 sは位相角単位で表したものである.

格子ベクトル $a_j$  (j = 1, 2, 3)の結晶の構造因子 $F_{all}(s)$ は

$$F_{\text{all}}(s) = F_{\text{cell}}(s) \times \prod_{j=1}^{3} \sum_{n_j=1}^{N_j} \exp\left\{in_j(a_j \cdot s)\right\}$$
$$= F_{\text{cell}}(s) \times \prod_{j=1}^{3} \sin\left\{\frac{N_j(a_j \cdot s)}{2}\right\} / \sin\left\{\frac{(a_j \cdot s)}{2}\right\}$$
(6)

ここに、 $F_{cell}(s)$ は単位格子の散乱振幅、jは3次元実空間 の3軸方向 $a_j$  (j = 1, 2, 3)を示す、添字 $n_j$ は結晶試料の  $a_j$ 方向のunit cellの番号付けである ( $n_j = 1 \sim N_j$ )、また、  $N_j$ は $a_j$ 方向の単位格子の繰り返しの数である。

 $N_j$  (j = 1, 2, 3) が十分大きい場合,

$$F_{\text{all}}(\mathbf{s}) = F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) \times \prod_{j=1}^{3} N_j \delta(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{s} - 2\pi m)$$
(7)

ここに、 $\delta$ は $\delta$ 関数、mは整数である. (7)式は、

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \tag{8}$$

の逆格子点で回折が起こることと同義である.ここに,  $a_j^*$  (j = 1, 2, 3) は $a_j$  (j = 1, 2, 3) の逆格子ベクトルであ り, (h k l) はMiller指数である.

なお, X線の散乱強度は, Thomson 因子 *I*<sub>T</sub>を用いて次 式で与えられる.

$$I(\mathbf{s}) = I_{\rm T} \left| F_{\rm all}(\mathbf{s}) \right|^2 \tag{9}$$

単位格子の散乱振幅 $F_{cell}(s)$ は

$$F_{\text{cell}}(s) = \sum_{l} f_{l}(s) \exp\left\{i(\mathbf{r}_{l} \cdot s)\right\}$$
(10)

ここに,  $r_i$ は格子点の原点からの1番目原子の位置ベクト ル,  $f_i(s)$ はその原子のatomic scattering factorである. unit cellに含まれるすべての原子について, 和をとる.

規則的な格子を作っている場合,  $a_j \cdot s$  (j = 1, 2, 3)が 同時に $2\pi$ の整数倍になる点(逆格子点)のみで,(6) 式で与えられる単位格子からの散乱振幅を計算すればよ い. 柔粘性結晶の場合,格子に関しては通常の結晶と同 じなので,unit cell内のみを考えればよい.柔粘性結晶 は,立方晶系の場合が多い.基本的考察として散乱体が 1種類の単純立方晶系と,本試料に当てはまる2種類の 散乱体からなるCsCl型について,単位格子の散乱振幅 を定式化する.

## 3.2. 立方晶系柔粘性結晶における単位格子の散乱振 幅

3.2.1. 球状に方向平均化された1種類の散乱体の中心が 実格子点(000)に配置する場合

(10) 式で与えられる単位格子の散乱振幅の方向平均 をとると以下のようになる.

$$F_{\text{cell}}(s) = \sum_{l} f_{l}(s) \langle \exp\{i(r_{l} \cdot s)\} \rangle$$
$$= \sum_{l} f_{l}(s) \times \left\{ \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \exp(ir_{j} \cdot s) \sin\theta \, d\phi \, d\theta \right\}$$
$$(11)$$

$$= \sum_{l} f_{l}(\mathbf{s}) \times \{ \sin(sr_{l}) / (sr_{l}) \}$$

熱振動による原子位置の変動を考慮して,free molecule の構造を求める気体電子線回折で行われている熱因子を 根平均二乗振幅Δr<sub>i</sub>として入れると

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{s}) = \sum_{l} f_{l}(\mathbf{s}) \times \{ \sin(sr_{l}) / (sr_{l}) \}$$

$$\times \exp\left(-\frac{(\Delta r_l)^2 s^2}{2}\right) \tag{12}$$

3.2.2. 球状に方向平均化された2種の散乱体の中心が 実格子点(000)と(a/2 a/2 a/2)に配置する場合 (CsCl型)

回転中心を原点に置いて,式(8)で計算されるそれぞ れの散乱体の散乱振幅を $F_1(s)$ ,  $F_2(s)$ とする. CsCl型では,

$$F_{\text{cell}}(s) = F_1(s) + (-1)^{h+k+l} F_2(s)$$
(13)

*h*, *k*, *l*は Miller 指数である.

## 4. [N<sub>1112</sub>][FSA]のα相 (plastic crystal相) への適用

2節に示すように、[N<sub>1112</sub>][FSA]のα相では、[FSA] と[N<sub>1112</sub>]<sup>+</sup>が、回転もしくは乱れにより球対称の散乱体 としてCsCl型(3.2.2の場合)の構造をとっているとす るのが妥当である.

次に, 散乱振幅を求める. その際に行なった仮定, 近 似, 導出の過程は, 以下のとおりである.

- (1) "m3m"を満たすためには回転中心が格子点(000) および(a/2 a/2 a/2)に位置しなければならない。
   回転中心をアニオン、カチオンともN原子とした。
   N原子からの各原子の距離はfree ionに対する量子 力学的計算より、最も安定構造を与える値を採用した。(計算: Gaussian 09; B3LYP/6-311G)
- (2)各原子の原子散乱因子は, International Table for Xray Crystallography<sup>18)</sup>のTableを基に、必要なs値で の値を補間法で求めた.
- (3) 熱振動などが原因として起こる減衰因子は、以下の ように経験的に見積もった. *i*原子と*j*原子が直接結 合している場合、多くのfree moleculeの解析結果 から $\Delta r_{ij}$  (root mean square amplitude) は結合距離  $r_{ij}$ の5~6%である.この経験的事実を参考に直接 結合している場合は $\Delta r_{ij} = 0.06 r_{ij}$ ,直接結合してい ない場合は $\Delta r_{ij} = 0.1 r_{ij}$ とした.(本解析では*j*をN 原子に固定,以後 $r_i$ および $\Delta r_i$ と記す.)
- (4) 水素は個別に考えるのではなく、CH<sub>3</sub>基として扱う. すなわち、CH<sub>3</sub>基の散乱振幅として、

 $F_{\rm CH3}(s) = f_{\rm C}(s) + 3f_{\rm H}(s) \times \sin(sr_{\rm C-H})/(sr_{\rm C-H})$ 

$$\times \exp\left(-\frac{(\Delta r_{\rm C-H})^2 s^2}{2}\right) \tag{14}$$

とした.ここに,  $f_{C}(s)$ 及び $f_{H}(s)$ は炭素及び水素の atomic scattering factors である.

(12) 式を用いて[FSA]アニオンおよび[N<sub>1112</sub>]カチオンの散乱振幅を計算し, **Fig.3**(a) および (b) に*s*に対し





てプロットした. なお, アニオンに関しては transoidの 場合を計算した. cisoidの可能性があるが, 中心Nから の各原子の距離は同じであり, 今回の計算ですべての場 合を尽くしている. カチオンについては, 自由イオンが 最も安定なコンフォメーションであるエチル基が trans 型を計算した. 他の配置についてもN原子からのC原子 の距離は同じである.

**Fig.3**(a) および (b) は、それぞれアニオンの散乱振幅 (*F*(-))、カチオンの散乱振幅 (*F*(+)) を散乱パラメータ *s*に対してプロットしたものである。その他のカーブはN 原子を中心として、各原子の寄与を示している。

アニオンとカチオンが統計的に球対称で、CsCl型を 採る場合の単位格子の散乱振幅FをFig.4に示した.カ チオンとアニオンからの散乱波が同位相で働く場合 (h+k+lが偶数)をF(-)+F(+),反転する場合(h+k+lが奇数)をF(-)-F(+)として、Fig.4に図示した.

青のカーブ (F(-)) はアニオン, 橙色のカーブ (F(+)) はカチオンの散乱振幅を示す.赤色のカーブはアニオン とカチオンの寄与の和 (位相がそろう場合, F(-) + F(+)), 紺色のカーブはアニオンとカチオンの寄与の差 (位相が 反転する場合, F(-) - F(+)) を示す.黒の矢印で示す のが, a = 6.84 Åの単純立方格子の逆格子点である.観 測されている(100)と(110)の他に,本モデルではど



のような強度になるかを示すため、*s*=3までの逆格子 点すべてを挙げている. Table 2にそれらの逆格子点を 対応する*s*値を示した. 実験で求めた回折パターン (Fig. 1) では, (100)と(110)以外の回折線はまったく観測 されない (Fig.1参照).

Table 2 逆格子点 (hkl) とsおよび散乱角の関係

			211 1 (11 11		адаал <b>1</b> - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 -	
h	k	l	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$d(hkl)(\text{\AA})$	$s(\text{\AA}^{-1})$	$2\theta(\text{deg.})$
1	0	0	1.000	6.840	0.919	12.93
1	1	0	1.414	4.837	1.299	18.32
1	1	1	1.732	3.949	1.591	22.49
2	0	0	2.000	3.420	1.837	26.02
2	1	0	2.236	3.059	2.054	29.16
2	1	1	2.449	2.792	2.250	32.01
2	2	0	2.828	2.418	2.598	37.13
3	0	0	3.000	2.280	2.756	39.48

**Table 3**にCsCl型モデルで計算される強度(Int-1)と 最も強い回折線(110)の強度に対する百分率(Ratio-1) で示した. また実測値と比較するために偏光因子Pと Lorentz因子Lを施したものを, Int-2, Ratio-2に示し た. 今回の実験条件では

$$P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$$
(15)

$$L = 2/(\sin\theta \cdot \sin 2\theta) \tag{16}$$

である.Lorentz因子は、平面試料に照射されるX線の 面積に比例する項と、円錐状に散乱されるX線の一部を 切り取るgeometryを考慮して見積もっている<sup>19)</sup>.吸収 補正やスリット補正は行っていない.

#### 5.考察

柔粘性結晶の場合,出現する回折ピークが少ないため,通常の構造解析で使われる最小二乗法などで構造を 精密化することができない.このため,種々のモデルを 立て,その妥当性を判断せざると得ない.いくつかのモ Table 3 各回折点での散乱強度(計算).

Int-1 は、正味の散乱強度. Int-2 は、実験値と比較するために偏光因子およびLorentz 因子の補正を施 した散乱強度. Ratio-1 及びRatio-2:最も強い 回折線(110)を100 とした場合の比較.

h	k	l	S	F(-)+F(+)	F(-)-F(+)	F(s)	weight	Int-1	Ratio-1	Int-2	Ratio-2
1	0	0	0.92	72.05	11.76	11.76	3	415.2	5.4	32151.3	11.0
1	1	0	1.30	35.75	-0.70	35.75	6	7667.9	100.0	291306.0	100.0
1	1	1	1.59	15.70	-6.33	-6.33	4	160.4	2.1	3987.6	1.4
2	0	0	1.84	5.51	-7.90	5.51	3	91.1	1.2	1667.9	0.6
2	1	0	2.05	1.49	-7.09	-7.09	12	602.4	7.9	8656.9	3.0
2	1	1	2.25	1.12	-5.01	1.12	12	15.1	0.2	177.6	0.1
2	2	0	2.60	4.41	-0.32	4.41	6	116.8	1.5	993.8	0.3
3	0	0	2.76	5.49	1.11	1.11	3	3.7	0.0	27.7	0.0

デルを立ててシミュレーションを行ったが,最適と思われるモデルの仮定が4節(1)~(4)に示した仮定である.

以後,実測データとモデルから計算される結果を比較 しながら,「回折パターンの特徴と概要」と「強度の再 現性」を(12)式に基づいて議論する.

#### 5.1. 回折パターンの特徴と概要

まず,回折パターンを定性的に概観する. Fig.1に示 すように,実測で観測されるのは(100)と(110)であ り,(111)以降の高次の項では出現の気配すらない. こ れに対して,4節(1)~(4)の仮定で計算される結果で は,Table3に示すように,(100)と(110)以外にも弱 いながら(210)があり,観測される可能性があることを 示している.この例外については,5.2で考察する.

まず、主要な回折ピークとして(100)と(110)しか 出ないことを(12)式に基づいて考察する.sが大きくな るに連れての回折強度の減少として、以下の寄与が挙げ られる. すなわち, scattering factorのsの増加に伴う減 少, 方向平均化の寄与 (sin(sr)/(sr) 項), 熱振動因子  $(\exp(-(\Delta r_{ii})^2 s^2/2))$ の寄与である. scattering factorsの減 少は一般の結晶でも同じである。特に柔粘性結晶では, sin(sr)/(sr)項に注目すべきである. この項は減衰への寄 与が大きく、アニオン及びカチオンが自由回転するとし たモデルより出てくる項で、柔粘性結晶の特徴を表す項 そのものである. また, 減衰因子  $(\exp(-(\Delta r_{ij})^2 s^2/2))$  は, sが大きくなるに連れてその寄与が大きくなる. 自由イ オンにおいて、N原子からの根二乗平均振幅を仮定した が、イオン液体を構成するイオンはダイナミックにその コンフォメーションを変えており、実際は更に大きい可 能性が高い. これら, 特にsin(sr)/(sr)項の寄与が, 高 次の回折線が出ない原因と考えられる(Table 3参照). 以上より、(111)以上の高次の回折線の強度が非常に弱 くなり、実験的には観測されないことが、アニオン及び カチオンが自由回転しているモデルで確かめられた.

また,計算値を見ると「(*h*+*k*+*l*)=奇数」の系列の回 折線が「(*h*+*k*+*l*)=偶数」の回折線に比べ弱い傾向にあ る.これは,以下のように解釈できる. (*h*+*k*+*l*) が偶数の場合:カチオンの寄与とアニオン の寄与の位相がそろう (*F*(-) + *F*(+)).

(*h*+*k*+*l*) が奇数の場合:カチオンの寄与とアニオン の寄与の位相が反転 (*F*(-) – *F*(+)).

sが小さいところでは、F(-)もF(+)も正の値を採る. (110)が「(h+k+l) = 偶数」、F(-) + F(+)として大きな値を採るのに対して、(100)が「(h+k+l) = 奇数」、 F(-) - F(+)となり、小さな値となる。(100)が(110) に比べ、圧倒的に弱いのはこのためである。また、sが 大きくなるに連れ、各イオンの散乱振幅は中心原子と設定したN原子の散乱振幅の寄与が大きくなり、ほぼ同じ 程度の値となる(**Fig.3**参照).これは、ちょうど、単一 粒子のbcc格子の消滅則に相当する。このため、「(h+k+l) = 奇数」すなわちF(-) - F(+)項の減衰は大きい。 (**Fig.4**参照)

これらの考察により、(111)以上の高次の回折線の強 度が非常に弱くなり、実験的には観測されないこと、お よび出現する(100)と(100)の強度の特徴が、各イオ ンが自由回転しているCsCl型モデルで確かめられた. 例外は、(210)である.他に比べて比較的強く、偏光因子 やLorentz因子の補正をすると、最も強い回折線(110) の3%の強度と計算された(Table 3のRatio-2を参照). これは、後に述べるように、仮定上の問題点のために計 算強度が強く見積もられたためと思われる.

#### 5.2. 回折ピークの強度

次に,実験で観測されている(100)と(110)の強度 について,定量的に議論する.また,計算結果からは出 現しても良いと思われる(210)の強度についてもふれ る.

**Fig.1**に戻り(100)と(110)の強度を比較する.図での強度はピーク強度で、 $I_{obs}(100)/I_{obs}(110) = 0.16$ であるが、幅まで考慮すると

#### $I_{\rm obs}(1\ 0\ 0)/I_{\rm obs}(1\ 1\ 0) = 0.105$

となる. Table 3の偏光因子及びLorentz因子補正後の Ratio-2の値は  $I_{\text{calc}}(1\ 0\ 0)/I_{\text{calc}}(1\ 1\ 0) = 0.11$ 

となり、良い一致を示している.

(100)と(110)の回折線の強度比について,正味の 強度比 (**Table 3**のRatio-1)に戻って考察する.(100)と (110)のsの領域では,アニオンの散乱振幅 ((F(-)), カチオンの散乱振幅 (F(+))は,ともに正の値である. 5.1で述べたように,(100)では (F(-) - F(+))として 小さな値となり,(110)では ((F(-) + F(+))として, 大きな値となる.計算上,前者は,後者の5.4%程度の 値である.この結果は,アニオンとカチオンがCsCl型 配置を採っているとしたモデルの妥当性を定量的にも強 く支持するものである.

4節の仮定(4)で、炭素及び水素の散乱振幅をまと めてメチル基の散乱振幅として取り扱ったが、この経緯 と妥当性について議論する. 当初, 水素原子の寄与を無 視したモデルで計算を行ったが、(100)と(110)の強 度比が説明できなかった. (100)と(110)のsの領域で は、水素のatomic scattering factorのsに対する減衰も 意外に小さく、また、カチオン中の水素の数も多く無視 することはできない. また、メチル基の回転運動も激し いことが知られているので、個別に水素の位置を割り当 てるのではなく、メチル基として、炭素と水素をひとま とめにして考えることが妥当と考え,(14)式の原子団 散乱振幅を用いることとした.この設定で、(100)と (110)の強度比の定量的な説明にも成功した. (210) の回折強度についても、水素の寄与を無視した場合より も、メチル基として取り入れるほうが計算強度は小さく なり、より実験値と合う方向に作用した. 4節の仮定 (4)の取り扱いは構造化学的にも矛盾はなく、本物質の 構造解析においてreasonableと考える.

4節の仮定(1)および(3)の妥当性と,(210)の回 折線の強度を考察するために,構造モデルに以下の事柄 を検討しなければならないのではないかと考えた.

- (a) イオンの採りうる立体配座の多様性.
- (b) 回転中心をN原子としていること.
- (c) アニオン、カチオンとも回転中心のN原子は、
   中性Nの atomic scattering factor を用いていること.
- (d) 熱振動などが原因として起こる減衰因子の見積もり.

(a) について考察する. イオン液体を構成するイオン は一般的にflexibleで、様々なコンフォメーションをと り、それらを容易に行き来する. 特に、相変化とコン フォメーションの変化は連動している. まさに、これら がイオン液体とイオン液体たらしめている特徴である. 扱っている[FSA] はcisoid及びtransoidの安定構造及び その中間状態が考えられる. また[N<sub>1112</sub>]<sup>+</sup>については、 エチル基の末端メチル基の回転が考えられる. 散乱強度 のシミュレーションでは,最も安定なコンフォメーショ ンについてN原子からの距離を用いて (sin(sr)/(sr)項) を計算した.しかし,各原子とN原子の距離は,どのよ うなコンフォメーションを採っていても同じである.す なわち,N原子を中心原子すなわち回転中心と仮定する 限り,イオンのコンフォメーションの多様性は,散乱振 幅には影響を及ぼさない.

(b) については、計算結果への影響が考えられる.第 ーに、N原子を回転中心として設定していることであ る.回転中心としたことにより散乱振幅へのN原子の寄 与はNの atomic scattering factor そのものである(Fig. 3 参照).もし、各イオンの重心を回転中心とした場合、 振幅のs増大に伴う減衰はもっと大きくなる.アニオン、 カチオンの両方において、重心とN原子のズレを最大 0.2 Å程度ずれているとして、N原子の散乱振幅の減衰 因子として計算を試みた.4節の仮定を基にした計算結 果と比べてみると、(100)と(110)の強度比について は大きな差はなく、(210)の(110)に対する強度比は 小さくなる傾向を示した.

次は、(c) についてである. アニオン, カチオンのN 原子の電子構造は明らかではないが, 最大の場合とし て、NとN<sup>+</sup>が見積もられる. NとN<sup>+</sup>についての atomic scattering factors は調べた限りでは見つからなかったの で、NとしてO原子, N<sup>+</sup>としてC原子の atomic scattering factors を代用して強度計算を行った. その結果、(100) と(110)の強度比については4節の仮定の計算結果と大 きな差はなかったが、(210)と(110)の強度比は、4 節の仮定の計算結果(3%)に比べ、

 $I_{\text{calc}}(2\ 1\ 0)/I_{\text{calc}}(1\ 1\ 0) < 0.01$ 

となった. *s*の小さな領域の(100)や(110)では, S (イオウ) や多くのCやHの寄与が大きくNの影響は少 ないが, *s*が大きくなるに連れ, (210)では, N上の電 子分布が目に見える形で働くと思われる.

(d) について考察する. 熱振動を原因とする減衰因子 として free ion の常識的な値(根二乗平均振幅)を用い た. イオン液体を構成するイオンは,前述したように, コンフォメーションをドラスティックにかつ容易に変化 させる. このため,計算に用いた値よりは,この減衰校 が遥かに大きく作用することが予想される. *s*が大きく なるにつれ, (exp(-( $\Delta r_{ij}$ )<sup>2</sup>s<sup>2</sup>/2))として働くので,(100) や(110)の比にはほとんど影響はないが,(210)には 大きな影響がある.

以上, 4節の仮定から外れた可能性を調べたが, (1) は強度比の概要に影響を及ぼさず, (2)~(4)の可能性 は, (100)や(110)の比にはほぼそのままで, (210) の(110)に対する強度比を小さくするように働く. すな わち,構造モデルは,4節の仮定で示したモデルが適切 で,それでは十分説明できない細かな補正を加えること により,(210)の消失を説明できると考える.

以上, 散乱強度の観点からも, [FSA]アニオンと [N<sub>1112</sub>]カチオンは, 独立に回転もしくは方向の乱れによ り球対称を保ってCsCl型で配置していることを強く支 持していると結論される.

このような形で,柔粘性イオン結晶はもとより柔粘性 結晶の逆格子点での強度解析は初めての試みと思われ る.

#### 文 献

- 1) J. W. Timmermans, J. Phys. Chem. Solids, 18 (1961) 1.
- 2) 1961年 "plastic crystals"の国際会議, J. Timmermans およびW. Dunningの講演.
- 3) 関 集三, 結晶学会誌, 3 (1962) 2; 化学と工業, 15 (1962) 1226.
- 4) 新中康弘, 日本結晶学会誌, 24 (1982) 122.
- 5) H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and M. Yoshizawa-Fujita, *Electro Chimica Acta*, **303** (2019) 293.
- D. R. MacFarlane, J. Huang and M. Forsyth, *Nature*, **402** (1999) 792.
- D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun. N. Amini and M. Forsyth, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 4164.
- D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 957.

- J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, J. Mater. Chem., 20 (2010) 2056.
- 10) L. Jin, et al., J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 9688.
- J. M. Pringle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 1339-1351.
- 12) L. Jin, S. de Leeuw, M. V. Koudriachova, J. M. Pringle, P. C. Howlett, F. Chen and M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 19570.
- 13) L. Jin, K. M. Nairn, C. D. Ling, H. Zhu, L. A. O'Dell, J. Li, F. Chen, A. F. Pavan, L. A. Madsen and P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. B*, **121** (2017) 5439.
- 14) Y. Zhou, X. Wang, H. Zhu, M. Armand, M. Forsyth, G. W. Greene, J. M. Pringle and P. C. Howlett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 2225.
- 15) T. Matsubara, Bulletin of Institute for Chemical Research, Kyoto University, 41 (1963) 131.
   上記の元論文は 1949年代に "X線"(日本結晶学会に論文 誌)に日本語で発表されている.
- K. Nishikawa, K. Tohji and Y. Murata, J. Chem. Phys., 74 (1981) 5817.
- 17) E. F. Westrum, Jr, J. Phys. Chem. Solids, 18 (1961) 83.
- A. J. C. Wilson, *ed.* "International Tables for Crystallography Volume C" Chapter 6, Kluwer Academic Publishing (1995).
- 日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会編
   "結晶解析ハンドブック",共立出版 (1999).

# Appendix

#### 【熱分析】

走査型示差熱量計(Rigaku, Thermo plus EVO)を 用いて相変化の概要を観察した.

掃引速度5 K/minで,550 K (液体状態) から160 Kまで降温し,そこから550 Kまで昇温したDSCト レースを右図に示す.図に示すように,実験した温 度範囲では,融解または結晶化と2種類の結晶⇔結晶 相転移を示す.3つの結晶相を,高温側から $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ と名付けた.

DSCトレースの各々のピークを相転移温度とすると、

融点: 519 K α相: 253 – 519 K β相: 215 – 253 K γ相: < 215 K

#### 【粉末結晶のX線回折パターン】

 $\alpha$ 相(298 K),  $\beta$ 相(223 K),  $\gamma$ 相(193 K) の 粉 末結晶のX線回折パターンを右図に示す.()内の 数値は、回折パターンを得たときの設定温度である. 装置は、Bruker D8 ADVANCEを用いた.本装置は、 室温では試料台を回転でき、低温では付属装置のた め試料は回転できない.このため、 $\alpha$ 相については方 向平均化が可能であるのに対して、 $\beta$ 相と $\gamma$ 相の測定 では試料固定のため、回折パターンは偏った方位に 配向した結晶からの回折パターンである可能性が大 きい.この意味でで、 $\beta$ 相と $\gamma$ 相における詳細な強度 解析は現在のところ行えないが、3種の相の回折パ ターンの特徴を半定量的に比較することはできる.

 $\alpha$ 相においては強い回折線が2本しか現れず,かつ 弱い散漫散乱が観測されている.まさに柔粘性結晶 の特徴である. $\beta$ 相と $\gamma$ 相においては、この順に回折 パターンは複雑になっていく. $\beta$ 相が柔粘性結晶であ



である.加熱や過冷却が起こりにくい昇温過程をま とめた.

降温過程では構造緩和による相変化が起こっており,変化の温度は昇温過程の相転移温度より若干低い.

なお,本試料は560 K近辺から熱分解が始まるの で,昇温操作において注意が必要である.



るかどうかは、現在の情報からだけでは判断できない、 $\gamma$ 相は、通常の規則結晶と思われる. なおRaman 散乱の結果から、 $\gamma$ 相での[FSA]アニオンは、transoid 構造をとっていると思われる.

# 液式調湿空調機の調湿材となるイオン液体デザイン

伊藤敏幸\*

# Ionic Liquids as Desiccants for an Air-conditioning System

Toshiyuki ITOH\*



The liquid desiccant air-conditioning system allows reducing energy consumption compared to the conventional compressor-type air conditioners. In order to develop desiccant materials for air conditioners, we have investigated the dehumidification capability of quaternary ammonium Ionic Liquids (ILs) and the equilibrium water vapor pressure of aqueous solutions of these ammonium salts. Among the seven tested types of ILs, 2-hydroxy-*N*,*N*,*N*-trimethylethan-1-aminium dimethylphosphate ([Ch][DMPO<sub>4</sub>]) and *N*-ethyl-(2-hydroxy)-*N*,*N*-dimethylethan-1-aminium diethylphosphate ([EtCh][DEPO<sub>4</sub>]) displayed high dehumidification capability and the low equilibrium water vapor pressure. Furthermore, the 80% aqueous solution of [Ch][DMPO<sub>4</sub>] exhibited a less corrosive effect on four types of metals, i.e., steel (hot dip zinc-aluminum alloy plated steel), copper (C1100P), aluminum (A5052), and stainless steel (SUS: SUS304). It should be noted that [Ch][DMPO<sub>4</sub>] is not only non-toxic but also exhibits a stable nature; the aqueous solution produced no odor after storing for over 1 year under ambient conditions.

液式調湿空調機は現行のコンプレッサータイプの空調機に較べて低消費電力であり換気しながら空調 を行うことができるという特徴がある.液式調湿空調機の調湿材にイオン液体を使用するために吸湿性 の高いイオン液体として第4級アンモニウム塩イオン液体であるコリニウムリン酸ジメチル([Ch] [DMPO<sub>4</sub>])を見いだした.次いで第4級アンモニウムのリン酸塩に絞り吸湿性能を調べたところ,N-エ チル-(2-ヒドロキシ)-N.N-ジメチルエタン-1-アミニウムリン酸ジエチル([EtCh][DEPO<sub>4</sub>])も良好な吸 湿性能を示すことがわかった.これらのイオン液体の80%水溶液は飽和水蒸気圧が低いのみならず,金 属腐食性も低く、銅についてはわずかに腐食性が認められたが、スチール、アルミニウム、ステンレス には腐食性を呈さず、しかも常温常圧で1年以上放置しても分解による臭気発生が認められなかった.

#### 1. はじめに

人類活動が地球環境に及ぼす問題点の一つとして地球 温暖化が上げられている<sup>1)</sup>. このためか近年猛暑日が増 え、夏季のエアコンによる電力消費量が増大し、必然的 に化石エネルギー消費に拍車がかかっている. 政府は 2050年に化石エネルギー由来の二酸化炭素ガス排出量 ゼロという目標をたてており、その実現のためにもエア コンの消費電力抑制技術の開発は社会的意義が大きい. 外気温31℃の際,室内温度の設定を27℃から28℃にわ ずか1℃上げるだけで空調機の消費電力が13%低減でき ると試算されている<sup>2)</sup>. そこで環境省は省エネと温室効 果ガス排出抑制のために夏場の冷房設定温度として 28℃を推奨しているが、我が国のような高温多湿な環境 では28℃は決して快適な室温ではない. ただし、湿度 50%程度にすると28℃の室内でも快適に過ごすことが できることが知られており、除湿を同時に行うことが空

2021年2月4日 受理

\* 豊田理化学研究所フェロー

鳥取大学名誉教授,理学博士

専門分野:有機合成化学(イオン液体,フッ素化学)

調機を28℃で使うための鍵になる<sup>2)</sup>.一方,昨年からの 新型コロナウイルスCOVID-19の世界的流行のため、多 人数が過ごす空間においては頻繁な換気が求められるよ うになった.しかし、現行のコンプレッサー式の空調機 を使いながら頻繁に換気を行うことはエアコンの消費エ ネルギー増大に繋がる.このような背景のもと、液式調 湿空調機が注目を浴びるようになった. 液式調湿空調機 はコンプレッサー式空調機の80%以下の電力で運転で きる省エネ空調機であり、しかも換気を行いつつ除湿冷 房あるいは加湿暖房を行うことができるという特長を有 する3). ところが,現行の液式調湿空調機は,金属腐食 性の大きな塩化リチウム30%水溶液を調湿材に使用し ており、配管やセンサーにチタン等の特殊な材料が不可 欠であった. このために液式調湿空調機は高価な製品と なり普及が進んでいなかった.しかも、リチウムは産出 国が偏在する元素であり、空調機の調湿材として塩化リ チウムが相応しい材料とは言いがたい. このため, 塩化 リチウムに替わる金属腐食性が低く資源供給に不安のな い新たな調湿材が求められている.

通常の塩は高融点であるが、室温で液体の塩が存在 し、このような室温で溶融状態の塩は「イオン液体」と 呼ばれている. イオン液体は溶融塩であるため, (i) 蒸 気圧がほとんどない,(ii)液体として存在する温度範囲 が広く熱的に安定で超難燃性、(iii)各種の有機・無機物 を選択的に溶解し、(iv) 極性と溶解性をデザインできる という特徴があり、幅広い温度での反応が可能で、揮発 拡散して大気を汚染する心配がない液体である<sup>4)</sup>. 筆者 は有機合成溶媒から始まり,酵素反応溶媒,酵素活性 化、セルロース溶解性イオン液体の開発、グリコシル化 用イオン液体,宇宙船用潤滑油,CO2吸収用イオン液 体. リチウム電池用電解液. 抵抗可変型メモリデバイス など、多岐にわたる分野でイオン液体を使用する研究を 展開してきた5). イオン液体の二酸化炭素や二酸化硫黄 ガスの気体吸収性能については多くの研究があり、水蒸 気吸収性が高いイオン液体も存在する<sup>6)</sup>.もし金属腐食 性が低い吸湿性イオン液体をデザインできれば液式調湿 空調機の調湿材となり、大幅な価格低減に繋がると期待 される.本稿では調湿性イオン液体デザインについて検 討した結果を述べる.

# 2.吸湿性イオン液体調湿材のデザイン 2.1.液式調湿空調機の動作原理

イオン液体を調湿材に用いる空調機の動作原理を図1 に示す<sup>7)</sup>. 冷却したイオン液体「冷イオン液体(ドライ)」 を外気と接触させると、外気の湿気がイオン液体に吸収 されると同時に外気が冷却され、生じた「ドライ冷気」 を室内に導入すれば室内の冷房と除湿が同時に実現する (図1, 左). 湿気を吸収した「イオン液体(ウエット)」 はヒートポンプを介して加温して「ホットイオン液体 (ウエット)」とし、導入外気(あるいは室内の温空気) と接触させて湿気を外気あるいは室内の温空気に移して ウエット温風として排気する(図1, 右). 水分含量が 減少した「イオン液体(ドライ)」は熱交換器で冷却す ることで「冷イオン液体(ドライ)」となり、このサイ クルを繰り返すと換気しつつ除湿冷房が可能になる.



建物内^



一方,冬季は処理機と再生機を入れ替えれば加湿暖房空 調機として機能する(図1).

Brenneckeらはイオン液体で最も一般的なイミダゾ リウム塩イオン液体の吸湿能力を調べ、吸湿能は主に アニオンに依存すると報告している<sup>8)</sup>. アセタートアニ オン([OAc])が最大の吸湿性を示し、ジメチルリン 酸([(MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]), メタンスルホン酸([OMs])の順 に吸湿性が低下し、[NTf<sub>2</sub>]アニオンが最低になる(図 2). 次に、アニオン([X]) をトリフルオロアセチル アニオン([TFA])に固定し、カチオンの側鎖構造が吸 湿性に及ぼす影響を調べたところ、[C<sub>2</sub>mim][TFA]の吸 湿性は[C<sub>2</sub>OHmim][TFA]を凌駕していた. また, 水と 混合した際に[C<sub>2</sub>mim][TFA]の方が[C<sub>2</sub>OHmim][TFA] より発熱量が大きいことがわかった.水酸基導入でカチ オン--アニオン間相互作用が強まるが、水酸基を持たな い[C<sub>2</sub>mim][TFA TFA]では、アニオンと水との相互作 用が[C<sub>2</sub>OHmim][TFA]より大きくなると考えられ、こ の両者の兼ねあわせで、[C2OHmim][TFA]ではイオン 液体と水の相互作用が弱まり吸湿性能が低くなったと考 えられる<sup>7)</sup>. そこで、比較的イオンサイズが小さい非プ ロトン性のカチオンをもつイオン液体が水蒸気吸収能に 優れると考えられている<sup>6,8)</sup>.



図2 イミダゾリウム塩の吸湿力の対アニオン依存性.<sup>8)</sup>

無機塩である臭化リチウムは昇温に伴う飽和水蒸気圧 の上昇が小さく、イオン液体では水蒸気圧の温度依存性 が高いことを金久保等により指摘されている<sup>60</sup>. 臭化リ チウムや塩化リチウムを水に溶かすと大きな発熱が認 められるが、イオン液体を水に溶解した際の発熱量はさ ほどでもない.これは、イオン液体は臭化リチウムより 温和な条件で水蒸気を放出できることを意味し、イオン 液体の構成イオンを適切に選ぶことで臭化リチウムや塩 化リチウムより低温で水蒸気吸収液を再生できることを 意味している<sup>60</sup>. そこで、イオン液体([C<sub>1</sub>mim][CI]や [C<sub>1</sub>mim][BF<sub>4</sub>]を液式調湿空調機の調湿材に使用する試



図3 吸湿性が報告されているイオン液体の構成カチオンとアニオン.

みが2011年にJianらから報告され<sup>9)</sup>,続いて幾つかのグ ループから液式調湿空調機用の調湿材としてイオン液体 が検討されるようになった(図3)<sup>10-18)</sup>. 調湿性が検討 されたイオン液体のほとんどがイミダゾリウムカチオン であったが、イミダゾリウム塩イオン液体ではイミダゾ リウム環の2位の酸性度が高く、2位で金属カルベン錯 体を形成するためにイミダゾリウム塩イオン液体には金 属溶解性があることが知られている<sup>19)</sup>.従って、金属腐 食性を回避するためには非イミダゾリウム塩イオン液体 が望ましいと考えられ, Feyeconは生体内に普遍的に存 在し,安全性の高いコリニウムカチオンと乳酸アニオン とを組み合わせた吸湿性イオン液体([Ch][Lac])を報告 している<sup>10)</sup>.ただし、[Ch][Lac]には安定性が低いとい う弱点があった.また、カチオンが変わればBrennecke らが提示した吸湿性イオン液体のデザイン指針は必ずし も適応できない. Muらはイミダゾリウムカチオン, テ トラブチルホスホニウム塩カチオン([P<sub>4,4,4</sub>])とアミ ノ酸アニオンからなるイオン液体について吸湿性を調 べ、リジン塩やプロリン塩の吸湿性が良いことを報告し ている<sup>20)</sup>. そこで, 筆者らはカチオンを系統的に変え て、イオン液体25種の調湿機能を評価した結果、ホス ホニウムカチオンとジメチルリン酸アニオンの組み合わ せからなるイオン液体、トリブチルメチルホスホニウム リン酸ジメチル([P<sub>1,4,4,4</sub>][DMPO<sub>4</sub>])が優れた調湿材に なることを見いだした<sup>7)</sup>. しかも[P<sub>1,4,4</sub>][DMPO<sub>4</sub>]は単

独では全く金属腐食性を示さず,水溶液になると銅に対 してわずかに腐食性が認められたが,塩化リチウム水溶 液やイミダゾリム塩イオン液体水溶液に較べると問題に ならない軽微なレベルであった.この研究の過程で第4 級アンモニウム塩イオン液体水溶液の金属腐食性が一般 的に低いことがわかった.また,リン酸ジメチル,リン 酸ジエチルアニオンと組み合わせると,安定性が高く吸 湿性が良いイオン液体を与えることがわかった.

#### 2.2. 吸湿性第4級アンモニウム塩イオン液体

先述の結果を基盤に、アニオンをリン酸ジメチル、リ ン酸ジエチルに固定し、第4級アンモニウム塩イオン液 体について吸湿性を調べた結果、コリンカチオンとジメ チルリン酸アニオンのイオン液体([Ch][DMPO<sub>4</sub>])が、 安定性が高く、金属腐食性が低い優れた調湿材になるこ とを見いだした<sup>21)</sup>.液式調湿空調機では、外気と接触さ せることで除湿、加湿をおこなうため、低い平衡水蒸気 圧を示す調湿材が望まれている、アニオンをリン酸ジメ チルに固定した5種の第4級アンモニウム塩イオン液体 のなかで、[Ch][DMPO<sub>4</sub>]水溶液は実用的に十分な低い 平衡水蒸気圧を示し、他の4種の平衡水蒸気圧は比較的類 似していた(図4)<sup>21)</sup>.興味深いことに平衡水蒸気圧はヒ



**図4**5種の第4級アンモニウム塩イオン液体の平衡水蒸気圧実験結 果.<sup>21)</sup>

ドロキシエチル基の数に依存し, [THEMA] [DMPO<sub>4</sub>], [BHEDMA] [DMPO<sub>4</sub>], [Ch] [DMPO<sub>4</sub>]の順により低い 平衡水蒸気圧を示した. 第4級アンモニウム塩において も, Brennecke らがイミダゾリウム塩において観測した 水酸基導入が吸湿性を下げるという傾向が認められた.

[Ch] [DMPO<sub>4</sub>]水溶液は銅に対してわずかに腐食性を示したが、スチール、アルミニウム、ステンレスには腐食性がなく、銅への金属腐食性も [ $P_{1,4,4,4}$ ] [DMPO<sub>4</sub>]水溶液よりわずかに低いことがわかった(表1).<sup>21)</sup>

表1 [Ch] [DMPO<sub>4</sub>] 水溶液の金属腐食性

	質量変化(wt%)					
•汉 /址 17]	Fe-Zn	Al	Cu	SUS		
$[Ch][DMPO_4]^{a)}$	±0	±0	-0.0428	±0		
LiCl <sup>b)</sup>	-0.1270	+0.0780	-0.1673	-0.0324		
$a^{(a)}$ $O_{a} + \omega \dot{a} \dot{a} = b^{(a)} 2 O_{a} + \omega \dot{a} \dot{a}$						

"80wt%水溶液. "30wt%水溶液.

ただし, [Ch] [DMPO<sub>4</sub>] 水溶液は[P<sub>1,4,4,4</sub>] [DMPO<sub>4</sub>] 水 溶液に較べると3倍粘性が高いという弱点があることも わかった(図5)<sup>21)</sup>.従って,このイオン液体を調湿材 に使用する場合は,粘性を下げる補助溶媒が必要になる と思われる.

第4級アンモニウム塩のリン酸ジメチル塩が良い吸湿 性を示すことがわかった. そこで、さらに新たに4種の 第4級アンモニウムリン酸塩について吸湿性を調べた (図6). 比較例として塩化カルシウムについてもモル当 たりおよびグラムあたりの吸湿能と吸湿速度を調べた (表2). 最も単純な[N<sub>1,1,1,1</sub>][DMPO<sub>4</sub>]がグラム当吸湿能 では最も優れた値を示し、メチル基をエチル基に変化さ せると吸湿性の低下をもたらした.一方, ヒドロキシエ チル基を持つアンモニウム塩ではエチル基を入れた [EtCh] [DEPO<sub>4</sub>] は [Ch] [DMPO<sub>4</sub>] をわずかに凌駕する 吸湿能を示したがモル吸湿速度は幾分低いことがわかっ た. ただし典型的な乾燥剤である塩化カルシウムを凌 駕する吸湿性能を示した.また、コリンの末端水酸基を メトキシメチル基で保護すると粘性は低下するものの吸 湿速度が低下することがわかった. これらの結果か ら、第4級アンモニウム塩の場合もイミダゾリウム塩 と同様、小さなカチオンが吸湿性に有効であると思わ れる<sup>6,8)</sup>.



[ChMOM][DMPO<sub>4</sub>]

図6 4種の吸湿性第4級アンモニウム塩.

調湿性に焦点を当ててイオン液体のデザインを検討 し、第4級アンモニウムカチオンとリン酸メチル、リン 酸エチル塩が優れた調湿材になることを明らかにした. 得られた塩は安定であり、80 wt%水溶液を室温で保存

吸湿材	モル吸湿能 <sup>a)</sup>	モル吸湿速度 <sup>b)</sup>	g 吸湿能 <sup>。)</sup>	g 吸湿速度 <sup>d)</sup>
[N <sub>1,1,1,1</sub> ][DMPO <sub>4</sub> ]	$9.2 \times 10^{3}$	283	46	1.4
[N <sub>1,1,1,2</sub> ][DEPO <sub>4</sub> ]	$6.6 \times 10^{3}$	282	31	1.4
[EtCh] [DEPO <sub>4</sub> ]	$9.7 \times 10^{3}$	282	36	1.0
[ChMOM][DMPO <sub>4</sub> ]	$8.6 \times 10^{3}$	135	32	0.88
[Ch][DMPO <sub>4</sub> ]	$8.9 \times 10^{3}$	687	28	1.6
CaCl <sub>2</sub>	$2.3 \times 10^{3}$	170	21	1.5

表2 第4級アンモニウムリン酸塩の吸湿性

 $^{a)}$ %RH, mol<sup>-1</sup>.  $^{b)}$ %RH, min<sup>-1</sup>, mol<sup>-1</sup>.  $^{c)}$ %Rh, g<sup>-1</sup>.  $^{d)}$ %RH, min<sup>-1</sup>, g<sup>-1</sup>.

しているが長期にわたり臭気の発生が認められておら ず、これらの塩は液式調湿空調機用途に耐えると思われ る.イオン液体には無数の種類があり、さらに優れた調 湿性イオン液体が見つかる可能性がある.換気しつつ除 湿、あるいは加湿しながら空調ができる液式調湿空調機 は病院や学校、老人保養施設に非常に適した空調機であ り、これらの施設の空調機がイオン液体調湿空調機にな れば、日本全体では非常に大きな省エネが実現するのみ ならず、COVID-19などの感染症対策に大いに貢献でき ると期待される.

#### 4.実験の部

核磁気共鳴スペクトルはBruker AVANCE II 600 (600 MHz for <sup>1</sup>H, 151 MHz for <sup>13</sup>C), あるいは日本電子製 JNM-ECA500 (500 MHz for <sup>1</sup>H, 125 MHz for <sup>13</sup>C) を使 用し,重クロロホルムを用いて室温で測定した.<sup>1</sup>H NMRの化学シフトはテトラメチルシラン (TMS) を内 部標準とした.

#### 4.1. 第4級アンモニウム塩の合成

4.1.1. 2-ヒドロキシ-N,N,N-トリメチルエタンアミニウ ムリン酸ジメチル([Ch][DMPO<sub>4</sub>])の合成:2-(N,N-ジ メチルアミノ)エタノール(212.96 g, 2.39 mol) にリン 酸トリメチル(337.03 g, 2.41 mol)を0℃で攪拌しな がら加え、Ar雰囲気中55℃で23時間攪拌した. 放冷し て室温になったところで、ジエチルエーテルで3回洗浄 して未反応物を除去し, 濃縮し真空乾燥後, 凍結乾燥を 行い, [Ch] [DMPO4] を薄褐色固体として得た. (収量 534.15 g, 2.33 mol, 収率97%). この固体を脱イオン水 に溶解し、活性炭を加えて55℃で5時間攪拌した後、活 性炭をセライト濾過して除き、得られた無色水溶液をエ バポレータで減圧濃縮した.ついで,23 hPa,80℃で12 時間乾燥し, 白色固体として[Ch][DMPO<sub>4</sub>] (500 g, 2.18 mol) を収率91%で得た. Mp 57℃;<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ3.37 (9H, s), 3.59 (3H, s), 3.60 (3H, s), 3.79 (2H, t, J = 4.5 Hz) 4.09–4.12 (2H, m) ; <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ52.46, 52.50, 54.41, 56.30, 68.15 ; IR (neat) 3172, 2945, 2841, 1482, 1226, 1086, 1035, 952, 866, 782, 736, 527, 463 cm<sup>-1</sup>; NO<sup>+</sup> 104.1076; found 104.1064; HRMS (ESI) calcd for  $C_2H_6O_4P^-$ 125.0004 ; found 125.0001.

4.1.2. *N,N,N,N*-テトラメチルアンモニウムリン酸ジメ チル([N<sub>1,1,1,1</sub>][DMPO<sub>4</sub>])<sup>22)</sup>の合成:トリメチルアミン のTHF溶液(13質量%含有)50.0g(トリメチルアミン 6.5 g, 110 mmol)をジムロートコンデンサーを装着し た200 ml二ロナスフラスコに取り,上部に粒状水酸化 ナトリウムを入れた乾燥管を付け,氷バスで0℃に冷却 したうえでリン酸トリメチル(16.9 g, 121 mmol)をシ リンジで加えた.ついで室温で攪拌したところ10分で

白色沈殿が生成した. 続いて60℃で6時間撹拌したとこ ろ白色固体が生成して撹拌子が動かなくなった. 室温ま で放冷後、白色固体をスパチュラーで粉砕しながらジエ チルエーテルで3回洗浄し、ロータリーエバポレータで 溶媒を除去, ついで23 hPa, 50℃で12時間乾燥し[N1111] [DMPO<sub>4</sub>]を白色粉末として得た(収量6.0 g, 30 mol, 収率27%). ただし、ジエチルエーテル洗浄液からトリ メチルリン酸が収率63%で回収され反応が完結してい なかったことがわかった。トリメチルアミンは低沸点で あるためジムロートコンデンサーでは捕捉しきれずに系 外に逃げてしまったものと考えられる. 実際に反応中に トリメチルアミンの臭気が観察された. ドライアイスア セトンコンデンサーを使用すべきであったが、既知化合 物でもありこれ以上の反応最適化は検討しなかった. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ3.43 (12H, s), 3.54 (3H, s), 3.56 (3H, s);  ${}^{13}$ C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ 52.31, 54.36, 54.35, 54.39; HRMS (ESI)  $C_4H_{12}N^+$  74.09703; found 74.0977 ; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>-</sup> 125.0004 ; found 124.9993.

4.1.3. N,N-トリメチルエタンアミニウムリン酸ジエチ ル ([N<sub>1,1,1,2</sub>][DEPO<sub>4</sub>])<sup>23)</sup>の合成: *N*,*N*-ジメチルエチルア ミン (14.6 g, 200 mmol) をジムロートコンデンサーを 装着した200 ml二口ナスフラスコに取り、アルゴン (Ar) 雰囲気下リン酸トリエチル (30.8 g, 220 mmol) を室温で攪拌しながらシリンジで加え、Ar雰囲気中 50℃で24時間攪拌したところ白色固体が析出した.放 冷して室温まで冷却させ、スパチュラーで白色固体を粉 砕しながらヘキサン (3回), ジエチルエーテル (3回) で洗浄し、ロータリーエバポレータで残った白色固体の 溶媒を除去,ついで23 hPa, 50℃で2時間乾燥し[N1112] [DEPO<sub>4</sub>]を白色粉末として得た(収量40.7g, 191 mol, 収率95%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ 1.40 (3H. t, J = 7.5, 3.33 (9H, s), 3.53 (3H, s), 3.55 (3H, s), 3.63 (2H, q, J = 7.5); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ8.74, 52.30, 52.35, 54.36, 54.40, 61.71 ; HRMS (ESI)  $C_5H_{14}N^{\scriptscriptstyle +}\,88.1127$  ; found 88.1132 ; HRMS (ESI) calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sup>-</sup>125.0004 ; found 124.9993.

4.1.4. *N*-エチル-(2-ヒドロキシ)-*N*,*N*-ジメチルエタン アミニウムリン酸ジエチル([EtCh][DEPO<sub>4</sub>])<sup>24)</sup>の合 成:2-(ジメチルアミノ)エタノール(1.78 g, 20 mmol) を,ジムロートコンデンサーを装着した100 mlニロナ スフラスコにはかり取り,Ar雰囲気下,室温で攪拌し つつリン酸トリエチル(4.01 g, 22 mmol)をシリンジ で加え,Ar雰囲気中120℃で24時間攪拌したところ淡 褐色溶液が得られた.放冷して室温になったところでへ キサン(3回),ジエチルエーテル(3回)で洗浄し,母 液をエタノール(20 ml)に溶解したのち活性炭(大さ じ3杯)を加え室温で1時間攪拌後,濾過して活性炭を 除去した. 濾液をロータリーエバポレータで溶媒を除去, ついで23 hPa, 50℃で33時間乾燥し, [EtCh] [DEPO<sub>4</sub>]) を無色油状物として得た(収量4.60 g, 17 mol, 収率87 %). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ 1.23 (6H, t, J = 7.0), 1.40 (3H, t, J = 7.5), 3.28 (6H, s), 3.61 (2H, q, J = 7.5), 3.65–3.67 (2H, m), 3.88 (2H, q, J = 7.0), 3.90 (2H, q, J = 7.0), 4.05–4.08 (2H, m); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ 8.45, 16.67, 16.73, 51.1, 56.0, 60.72, 60.83, 65.33; HRMS (ESI) C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NO<sup>+</sup> 118.12326; found 118.1233; HRMS (ESI) calcd for C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>P<sup>-</sup> 153.03174; found 153.0309.

4.1.5. 2-(メトキシメトキシ)-*N*,*N*,*N*-トリメチルエタン アミニウムリン酸ジメチル ([ChMOM] [DMPO<sub>4</sub>]) の 合成:ジムロートコンデンサーを装着した100 ml二口 ナスフラスコに2-(メトキシメトキシ)-N.N-ジメチルエタ ンアミン<sup>25)</sup>(7.22 g, 20 mmol) を取り, Arガス雰囲気 下,室温で攪拌しながらリン酸トリメチル(3.40g,24 mmol) をシリンジで加え, Ar雰囲気中100℃で24時間 攪拌したところ淡黄色溶液が得られた. 放冷して室温に なったところでヘキサン (3回). ジエチルエーテル (3 回) で洗浄し、ロータリーエバポレータで溶媒を除去、 ついで23 hPa, 50℃で5時間乾燥し[ChMOM][DMPO<sub>4</sub>] を淡褐色油状物として得た(収量2.22g, 8.1 mol, 収率 41%). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ 3.37 (3H, s), 3.41 (9H, s), 3.54 (3H, s), 3.56 (3H, s), 3.87-3.89 (2H, m), 3.97–4.02 (2H, m); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta 52.36, 52.41, 54.26, 55.87, 61.87, 65.58, 96.53$ ; IR (neat) 2796, 2932, 2894, 1230, 1054, 943, 793, 551  $cm^{-1}$ ; HRMS (ESI)  $C_7H_{18}NO_2^+$  148.1338; found 148.1324 ; HRMS (ESI) calcd for  $C_2H_6O_4P^-125.0038$  ; found 124.9992.

#### 4.2. イオン液体の吸湿性能試験

4.2.1. [EtCh] [DEPO<sub>4</sub>]の吸湿能測定: [EtCh] [DEPO<sub>4</sub>] (1.0075 g, 3.71×10<sup>-3</sup> mol) をシャーレにとり,湿度計 (株式会社 T&D 製 照度・紫外線・温度・湿度データロ ガー TR-74Ui) と共にステンレス皿 (200×185×30 mm) 上に置き,すべてをチャック付きポリ袋 (旭化成 ホームプロダクツ株式会社製 ジップロック (登録商 標,273 mm×268 mm) に入れてポリ袋を封止した (内容量約1,110 mL). これを30℃の恒温槽に入れて静 置し,ポリ袋内の湿度が平衡状態に達するまでの湿度変 化を測定した.その結果をグラフ図7に示した.

時間経過とともに湿度が低下しており、[EtCh] [DEPO<sub>4</sub>] は大きな吸湿性を有していることが分かった.吸湿率は湿度の減少値( $\Delta$ %)を使用した塩のモル質量当たりの値を算出し,吸湿速度は飽和蒸気圧時から吸湿後して飽和に達した湿度の中間値( $1/2 \Delta$ %)を求めその値に達するまでの時間(1/2 T)で割り1.0 mol 当たりで算出した.



同様に[EtCh] [DEPO<sub>4</sub>] 1 グラムあたりの吸湿率,吸湿速 度を算出し,同様の吸湿評価実験を[N<sub>1,1,1</sub>] [DMPO<sub>4</sub>], [N<sub>1,1,2</sub>] [DEPO<sub>4</sub>], [ChMOM] [DMPO<sub>4</sub>], CaCl<sub>2</sub> (ナカ ライテスク脱水用,Lot No. MOA0090,開封直後)に ついて行い,吸湿能と吸湿速度を算出し,その結果を表 2 にまとめた.

#### 4.3. 金属板腐食試験

空調機の配管で一般的に使用される4種の金属片,溶 融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき鋼板 (商品名:ZAM鋼板)(Zn-Feとして示す),耐食アルミ ニウム (A5052,Alとして示す),ステンレス鋼 (SUS304,SUSとして示す),鋼(C1100P,Cuとして示 す)について調べた.Zn-Fe,Cu,Al,SUSの金属片(10 mm × 15 mm × 厚さ2 mm)を各イオン液体80%水溶 液に浸け80℃で24時間保持した後,サンプルを引き上 げ,脱イオン水で洗後,減圧乾燥して電子天秤で重量測 定を行い重量減少について調べた.実験前と実験後の金 属板の外観を図8に示す.

#### 4.4. イオン液体水溶液の粘性試験

コーンプレート型粘度計(ブルックフィールド DV2TCP)を用いて30℃から80℃を5℃間隔で測定し た測定した.

#### 謝 辞

合成した第4級アンモニウムリン酸塩の<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 測定は鳥取大学 野上敏材 教授, 豊田中央研究所分 析室 八木謙一氏にお世話になった.また,高分解能質 量分析と粘度測定実験は鳥取大学野上研究室の学生であ る平松茉莉子 氏,前川翔 氏,松本凌 氏に御世話になった.ここに記して謝意を表したい.なお,本研究は中部 電力株式会社技術開発本部 中山浩 博士からの「吸湿性 イオン液体を見つけて欲しい」という依頼からスタート したものであり,面白い課題に取り組む機会を提供して いただいた中山氏に深謝する.



図8 [Ch] [DMPO<sub>4</sub>] 80 wt% 水溶液およびLiCl 30 wt% 水溶液の金 属腐食実験.<sup>21)</sup>

上段から(A)[Ch][DMPO<sub>4</sub>]80wt%水溶液(開始時),(B) [Ch][DMPO<sub>4</sub>]80wt%水溶液(24時間後),(C)LiCl30wt% 水溶液(開始時),(D)LiCl30wt%水溶液(24時間後).

### 文 献

- Statement by United Nations: http://www.un.org/en/sections/ issues-depth/climate-change/
- http://www.tohoku-epco.co.jp/enviro/tea2016/pdf/2016\_ all\_e.pdf
- 3) H-X. Fu and X-H. Liu, Review of the impact of liquid desiccant dehumidification on indoor air quality, *Building and Environment*, **116** (2017) 158-172.
- 4) イオン液体の化学 一次世代液体への挑戦一, イオン液体 研究会 監修, 西川恵子・大内幸雄・伊藤敏幸・大野弘幸・ 渡邊正義 編, 丸善出版, 東京 (2012).
- 5) 伊藤敏幸, イオン液体研究会サーキュラー, **13** (2019) 03-18: http://www.ilra.jp/newsletter.html

- 河野雄樹,牧野貴至,金久保光央, The Chemical Times, 4 (2017) 20-23.
- H. Watanabe, T. Komura, R. Matsumoto, K. Ito, H. Nakayama, T. Nokami and T. Itoh, *Green Energy & Environment*, 4 (2019) 139-145.
- L. E. Ficke and J. F. Brennecke, J. Phy. Chem. B, 114 (2010) 10496-10501.
- L. Jing, Z. Danxing, F. Lihua, W. Xianghong and D. Li, J. Chem. Eng. Data, 56 (2011) 97-101.
- 10) B. V. Feyecon, Patent PCT/NL, 2011/050909.
- Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, 31 (2011) 2722-2777.
- 12) Y. Luo, S. Shao, F. Qin, C. Tian and H. Yang, *Solar Energy*, 86 (2012) 2718-2724.
- García, M. Atilhan and S. Aparicio, J. Phys. Chem. B, 119 (2015) 5546-5557.
- M. T. Zegenhagen, C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn and F. Ziergler, *Energy Procedia*, **70** (2015) 544-551.
- 15) R. J. Verela, N. Gianetti, S. Yamaguchi, K. Saito, X. M. Wang and H. Nakayama, *Int. J. Refrig.*, 88 (2018) 472-482.
- 16) N. Giannetti, R. J. Verela, H. M. Ariyadi, S. Yamaguchi, K. Saito, X. M. Wang and H. Nakayama, *ASME J. Fluids Eng.*, **140** (2018) 121109.
- N. Giannetti, S. Yamaguchi, A. Rocchetti and K. Saito, Entropy, 20 (2018) 595.
- 18) M. Qu, O. Abdelaziz, X.-G. Sun and H. Yin, *Applied Thermal Eng.*, **124** (2017) 271-278.
- 19) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas and K. Toth, J. Am. Chem. Soc., **126** (2004) 4366-4374.
- Y. Cao, X. Sun, Y. Chen and T. Mu, ACS Sus Chem. Eng., 2 (2014) 138-148.
- S. Maekawa, R. Matsumoto, K. Ito, T. Nokami, J-X. Li, H. Nakayama and T. Itoh, *Green Chemical Engineering*, 1 (2020) 109-116.
- 22) CAS番号 756-77-4
- 23) CAS番号 1353941-21-5:特許 Shiraishi Atsushi, Japan, JP2012001459 A 2012-01-05.
- 24) Z. Jiao, Y. Sun, Q. Yang and X. Wang, *Fluid Phase Equilibria*, **25** (2012) 15-19.
- S. G. Kuznetsov and S. M. Chigareva, *Zhurnal Organi*cheskoi Khimii, 8 (1972) 1123-1126.

# ブロック共重合体新分子設計による メソスケールアルキメデスタイリングの踏破

松 下 裕 秀\*

**Completion of the Archimedean Tiling Map by Multiblock Polymers** 

# Yushu MATSUSHITA\*



\*松下 裕秀 フェロー

Among various morphologies formed by block polymers, periodic assembly of cylinders or rods in matrix phases give two-dimensional tiling patterns as their cross-sectional views. The creation of unknown complex Archimedean tiling (AT) patterns was aimed in this work by designing four-component pentablock polymers of the AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P type (A: poly(4-vinylbenzyldimethylamine), S: polystyrene), I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)). Two block polymers were prepared by anionic polymerizations and the bulk structures of their neat solvent-cast films and those of block polymer/homopolymer blends were investigated with TEM observation and small angle X-ray scattering. A new structure with 10 I satellites against hexagonally-packed P domains has been confirmed to appear from AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1, and it was categorized as 3.10.10/3.10.3.10 mixed tiling which is an approximant of the 3.12.12 AT. Furthermore, a AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-2/S<sub>h</sub>/A<sub>h</sub> ternary blend demonstrated another new pattern with double-arrayed six I satellites against P, which can be regarded as an approximant of 3.3.3.3.6 AT. Moreover, it has been found that the complex pattern includes two enantiomeric grains as the mirror images.

ブロック共重合体が凝集状態で自発的に形成する構造のうち、柱状/棒状構造の断面は二次元周期パ ターンを与える.本研究では4成分5元ブロック共重合体を設計することにより、マトリックス中に3種 の孤立ドメインを周期的・階層的に配置する手法で未発見のアルキメデスタイリング構造の構築に挑ん だ.アニオン重合法により2種のAS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P (A: poly(4-vinylbenzyldimethylamine),S: polystyrene, I: polyisoprene,P: poly(2-vinylpyridine))を合成し、それら単体および低分子量ホモポリマーとの混 合物の溶媒キャストフィルムから、AT 酷似の構造を2種発見した。一つはAS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1から得られたもの で、六方充填したPの周りに異方性をもった10個のIサテライトが配置した3.10.10/3.10.3.10タイリン グ、もう一つはAS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-2/S<sub>h</sub>/A<sub>h</sub> 3様ブレンドから得られた6個のIがPに対して二重サテライト配置し た対称面を持たないタイリング構造である。前者は、3.12.12 AT の、後者は3.3.3.3.6 AT 構造の近似構造 と位置付けられる。特に後者では、エナンチオ関係を示す隣り合う鏡像グレインが初めて見られたこと が大きな特徴である。

#### 1. はじめに

ブロック・グラフト共重合体では、分子内に異種成分 間の反発力が働くため分子内相分離が起きるが、異種分 子は繋がっているため分子スケールを超えられず、結果 的にメソスケールの周期を持つ規則構造を自発的に作り 出すことになる.この10 nm-100 nmの周期を持つ相分 離構造は伝統的に**ミクロ相分離構造**と呼ばれ、この構造 を示す物質は各種高機能材料の有力候補として注目度が 増しており、特に近年では国内外で極めて活発に研究さ れている.

2021年3月15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:高分子材料科学,高分子形態学 上記のミクロ相分離構造では、共重合体の分子量や組 成、そして結合様式の違いにより多様なモルフォロジー を生み出す.このうち組成に注目すると、例えばもっと も単純なAB2成分系では、A/B比に応じて球状海島構 造(三次元周期)、柱状構造(二次元周期)、二相三次元 共連続構造(三次元周期)、交互ラメラ積層構造(一次 元周期)と変化してゆく<sup>14)</sup>.当該研究ではこのうち、二 次元周期構造を研究対象とする.

二次元格子は柱状あるいは棒状のドメイン配列の断面 の模様として現れる.もっともよく知られているものは, AB, ABA型の2成分共重合体のA/B比が0.3/0.7程度の 組成で現れる六方充填柱状ドメイン構造である<sup>1)</sup>.3成 分系では,棒の充填様式が正方状であることが知られる が5-7), 3成分共重合体の三種の高分子成分を1点で結ん だ星型共重合体では、棒状になりやすいためその組成比 の違いにより、3回対称、4回対称、6回対称などの構造 が系統的に表れる8-12). このような研究成果を, 周期タ イリングの集合体として知られるアルキメデスタイリン グマップに載せたものが図1である<sup>13)</sup>.この二次元タイ リング構造の定義は「正多角形のみから二次元平面を埋 めつくす様式のうち、多角形が集合した点の周りの環境 がすべて等しいもの」である.正方形ばかりで作られる 構造, 4.4.4.4 タイリング (4<sup>4</sup>とも表記) や正六角形3個 が寄りあう構造6.6.6タイリング(6<sup>3</sup>とも表記)などは, 実用デザイン模様としても良く知られている. 図1のカ ラーで示したタイリング9種は、これまでのモルフォロ ジー研究で発見されてきたものである.本研究では、白 黒の未踏領域3種のタイリングをポリマーモルフォロ ジーで構築し、このタイリングマップの踏破を目指す. この3種を概観すると六方充填タイプの集合体になって おり, さらに詳細に見ると3.3.3.3.6 (3<sup>4</sup>.6) タイリング は鏡像体2種が存在することがわかる. これらの構築の ためには、モロフォロジーの主軸となる六方充填するド メインに対して6個, 或いは12個の多数に分裂したサテ ライトドメインが必要であり、これらを生むためにはサ ブサテライトドメインを作る物質も必要であると考え



た. そこで, 筆者はこれらの大きさの異なる3種のポリ マーの孤立ドメインをマトリックスドメインが囲む役割 を果たすように, AB<sub>1</sub>CB<sub>2</sub>D型の4成分5元ブロック共重 合体を設計して研究に用いることにした.

#### 2. 試料の調製および構造観察

序で述べた3成分星型共重合体で用いた高分子成分は polyisoprene (I), polystyrene (S), poly(2-vinylpyridine) (P) であり、この3成分は構造観察の際のコントラスト をつけるために好都合であるのでここでも採用した.加 える4番目の成分は、①アニオン重合可能であり、他の 成分と繋げられる、②前3成分とは異なる4番目のコン トラストを与える、ことを考慮し、poly(4-vinylbenzyldimethylamine) (A) としたため、共重合体の表記は AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>Pと表記する<sup>14)</sup>.マイナー成分でもその分子量が 2万程度でないと明確な相分離構造とならないので、全 体分子量が20万を超える分子量の大きな高分子を設計 した. 試料はアニオン重合法で、テトラヒドロフラン (THF) 溶媒中、-78℃でクミルカリウムを開始剤とし て重合した<sup>15)</sup>. 合成した試料の化学的な分子構造を図2 に示す.



図2 4成分5元共重合体の分子構造.

ここには分子量分布の様子を示さないが、分子量分布が 狭い高分子量共重合体が得られた.NMRやGPC/MALS 法で決定した2つの5元高分子の分子特性を表1に示す. なお、結果で述べるように親分子のモロフォロジー転移 を起こさせるために低分子量の $S_h$  ( $M_s = 3 k$ ),  $A_h$  ( $M_A = 9 k$ ) をブレンド用にもちいている.

得られた試料からTHF中で稀薄溶液を調製し,溶媒 キャスト法により最長2週間かけて薄膜を作成したの ち,150℃において3日間熱処理したものをモルフォロ ジー観察用のフィルムとした.試料フィルムのモルフォ ロジー観察は,透過型電子顕微鏡(TEM)法とX線小

表1 2種の4成分5元ブロック共重合体の分子特性

Comulo codo	Mn	Mn	volume fraction <sup>b</sup>				D <sup>c</sup>	
Sample code	(kg/mol) <sup>a</sup>	$\mathbf{A}:\mathbf{S}_{1}:\mathbf{I}:\mathbf{S}_{2}:\mathbf{P}(\text{kg/mol})^{a}$	A	$S_1$	Ι	S <sub>2</sub>	Р	D
AS <sub>1</sub> IS <sub>2</sub> P-1	325	22.9:98.8:39.9:57.1:106	0.07	0.31	0.14	0.18	0.30	1.08
AS <sub>1</sub> IS <sub>2</sub> P-2	276	22.2:45.7:29.2:89.1:90.1	0.08	0.17	0.12	0.33	0.30	1.08

<sup>*a*</sup>Determined by GPC-MALS and <sup>1</sup>H NMR. <sup>*b*</sup>Estimated from <sup>1</sup>H NMR using polymer densities at room temperature;  $\rho_A$ : 1.00 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_S$ : 1.05g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_1$ : 0.926 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_P$ : 1.15 g/cm<sup>3</sup>. <sup>6</sup>Measured from GPC chromatograms calibrated with PS standards. 角散乱(SAXS)法により行った.TEM用には、2種の 染色剤を用いた.一つはオスミウム酸で、I相を一番濃 く、A相を次に濃く、P相を薄く染色することが可能で ある.もう一つはジョードブタンによる蒸気染色であ り、この染色法ではP相とA相を選択的に浮かびあがら せることが可能である.TEM用超薄切片の厚みは60-80 nmとした.使用した電子顕微鏡は日本電子社製の JEM-1400であり、加速電圧120 kVで観察した.一方、 SAXSは、SPring-8施設BL40に装備された2種の小角 散乱装置を用いた.一つはBL-40B2の通常SAXSであ りもう一つは、BL-40XUのマイクロビームモードであ る.特にマイクロビーム測定では、試料を厚さ約20μm に切り出し、その薄膜に対してカメラ距離約3 m、使用 X線波長は0.154 nm、ビームサイズは直径約10μm、露 光時間1秒の条件で行った。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1. 親ポリマーの構造

まず、図3に親共重合体AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1の構造を示す.図 3a)はオスミウム酸染色、図3b)はジヨードブタン染色 の像であり、双方とも穴あきラメラ構造を呈している. TEM図の中に書き入れたようにブロック鎖の結合の順 番にA-S-I-S-P-S-I-Sの4相8層構造である.これに対し て図4には試料AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-2の構造観察結果をまとめてい る.図4a)はオスミウム酸の蒸気染色(浅い染色)から 得た構造であり、灰色のPドメインの周囲にI10個のサ テライトが見られる.図4b)はオスミウム酸のバルク染



図3 5元共重合体AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1の構造. 試料はa)オスミウム酸,b)ジヨードブタンで染色.

色(深い染色)による像であり, I,Aのサテライトドメ インが合計14個現れている.また図4c)はヨウ素染色 の像であり、大きなPに加えて赤丸で示した位置にAの ドメインが見られる.c)から得られた情報を考慮に入 れるとb) 中に赤丸で示した位置にAドメインが存在し、 Iはa) で見た通り一重10個であることが判明した.こ れを模式的に書いたものが図4d) であり、ドメイン数比 はA:I:P=2:5:1になっている.図4e)はIサテライト を単純に結んだもので、タイリングの表記をすると、 3.10.10/3.10.3.10の混合タイリングになっている. ヘキ サゴナルの3方向について比べると、二つの方向には2 個のサテライト,一つの方向には1個のサテライトがあ る. これが3方向揃うと3.12.12アルキメデスタイリン グとなる.図4f)は通常SAXSの回折パターン,図4g) はマイクロビームSAXSの回折強度であり、これらの構 造情報を分子の存在位置と共にd) に書き込んである. 実空間と逆格子空間の構造情報はよく一致している.



図4 5元共重合体AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-2の構造.

試料は, a), b) オスミウム酸, c) ジヨードブタン染色. d), e) は構造模式図で, d) は小角散乱解析の構造情報が入り, e) はIドメインを繋いだ3.10.10/3.10.3.10混合タイリングを示す. f) は通常SAXS円環平均強度, g) はマイクロビーム回折パターン.



図5 ホモポリマー添加によるモルフォロジー転移: a) AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-14成分5元共重合体, b) AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1/S<sub>4</sub>=90/10, c) AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1/A<sub>4</sub>=90/10.

3.2. ブロック共重合体/ホモポリマーブレンドの構造 図5には親ポリマーAS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1と2種のホモポリマー のブレンドとの構造が比べてある. 共重合体単体では図 3のように孔空きラメラ構造だったものが、ホモポリ マーを僅か10%混合させただけで柱状構造(TEMでは その断面)に構造転移していることがわかる.そこで, AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-2に10%のスチレンホモポリマーを混ぜたとこ ろ図6a)の構造が出現した.図4と比べた場合、Pを囲 むIの数は10個であるが、Iサテライトが一方向(吹き 出し図の青の二重矢印の方向)には二重になっているこ とが特徴である.図6b)にはヨウ素染色の構造を示して いるが、この混合物の構造でも末端のAドメインは6a) の吹き出し図に示す赤丸の位置を占めていることが判明 した. ここでの3つのドメインの比は, A:I:P=2:6:1 となっており、Iの相対比が図4よりも上がっている. そして最後に共重合体に2種のホモポリマーを5%づつ 混合させたものの構造を図7に示す. ここでは, Pに対 するIの配位数は8個に減っているが、図7a)中の青の 二重矢印で示すようにIサテライトが二重になる方向が 2方向に増えているため、ドメイン数の比はA:I:P=2: 7:1となりIの相対数は増えている. ただし, ホモポリ マーを混合させたことによりAブロック鎖がSドメイン に入りやすくなり、Aの独立したドメインの位置は特定 出来なかった. この構造には対称面がないことが大きな 特徴であり、3方向が共に二重になれば3.3.3.3.6アルキ メデスタイリングになるためその近似構造といってよ い.図7b)にはマイクロビームSAXSパターンを示して



図6 ブロック共重合体/ホモポリマーブレンドAS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-2/S<sub>h</sub>=90/10 の構造. a) オスミウム酸染色, b) ジヨードブタン染色.



図7 5元共重合体と2種のホモポリマーの3様ブレンドの構造.
 a) AS<sub>1</sub>IS<sub>2</sub>P-1/S<sub>h</sub>/A<sub>h</sub> = 90/5/5のTEM (オスミウム酸染色), b) マイクロビーム回折パターン, c) 構造模式図, d) 鏡像体を形成する2種のグレイン.

いて、主にPの六方充填構造が反映されている.回折点 が現れた位置を実空間情報に変換して図7c)中の模式図 に書き入れた.この構造情報はa)で見られるドメイン 間距離、角度の情報とよく一致している.そしてさらに 図7d)には、TEM上で発見された隣り合わせの2種の 鏡像体像を載せている.これらはエナンチオ関係にあ り、ポリマーモルフォロジーでは初めて観察された大き な鏡像グレインである.

#### 4.5元共重合体の構造構築のまとめ

以上述べてきたように、すべての成分が非相溶な4成 分共重合体では一つの成分(ここではS)のマトリック ス中に3種の高分子種のミクロドメインを親一子一孫の 関係に配置させることで、多数のサテライトドメインを 持つ複雑タイリング構造が構築できることが分かった. 六方充填の異方性を制御することができれば、これまで 未発見であった3.12.12、3.3.3.6に直結すると考えてよ く、アルキメデスタイリングの踏破に近い領域まで到達 することができた.

なお、関連の研究としてAB<sub>1</sub>CB<sub>2</sub>D型の5元ブロック 共重合体がバルクで示す安定構造について共同実験者と モンテカルロシミュレーションにより構造予想をしてお り、周期の大きな3.3.4.3.4アルキメデスタイリング構造 (カイロペンタゴナル構造)が安定して出現することを 予想している.

#### 5. その他の研究活動

前職時に行ったボトルブラシ型2成分共重合体の特殊 な構造に関して論文を執筆した.具体的には,ポリスチ レン(S)の幹に対して,集中的に約40本の短いポリイ ソプレン(I)がグラフトされたSI<sub>39</sub>型分子についての構 造観察から,幹のSが37%であっても孤立ドメインとな り,ブラシがマトリックスとなる構造を作ることを見出 した.TEM,SAXSによる詳しい構造解析の結果,孤立 Sドメインは3次元格子の体心の位置と面心の位置に異 なる大きさで存在するA15構造(Frank-Kasper相)を 持っていることが判明した.

そのほかにも共同研究者との3成分線状高分子の構造 構築に関する国際共著論文,4分岐籠型分子の合成・分 子特性評価に関する研究,環状分子から同種の線状分子 が分岐したオタマジャクシ型および線状分子の両側に環 状部位を持つダンベル型高分子の粘弾性挙動の研究,ブ ロック共重合体の相分離構造を利用して非共有結合を組 み込んだ強靭材料に関する研究などの研究活動を行った (発表論文リスト参照).

#### 謝 辞

本稿に記した項目1~4の研究は,鈴木真琴氏,高野 敦志(以上名古屋大学工学研究科),および鈴木次郎氏 (高エネルギー加速器研究機構)との共同研究として, 数々の議論・実験・解析を経て行われたものであり,こ こに深く感謝申し上げたい.また,X線小角散乱実験は, SPring-8施設の共同利用実験としてBL-40XUを用いて 行われたものである(2020A0536,2020A1178).マシ ンタイムの割り付けなどにご尽力いただいた関口氏,実 験サポートをしてくださった青山氏にこの機会を借りて 感謝したい.

### 参考文献

- 1) M. Matsuo, S. Sagae and A. Asai, *Polymer*, **10** (1969) 79.
- 2) E. Helfand and Y. Tagami, J. Chem. Phys., 56 (1972) 3592.
- 3) L. Leibler, Macromolecules, 13 (1980) 1602.
- 4) T. Ohta and K. Kawsaki, Macromolecules, 19 (1986) 2621.
- Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita and I. Noda, *Macromolecules*, 25 (1992) 5408.
- Y. Asai, K. Yamada, M. Yamada, A. Takano and Y. Matsushita, ACS Macro Lett., 3 (2014) 166.
- A. Guliyeva, M. Vayer, F. Warmont, A.-M. Faugère, P. Andreazza, A. Takano, Y. Matsushita and C. Sinturel, ACS Macro Lett., 7 (2018) 78.
- 8) C. Auschra and R. Stadler, Macromolecules, 26 (1993) 2171.
- S. Sioula, N. Hadjichristidis and E. L. Thomas, *Macro-molecules*, **31** (1998) 8429.
- A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera and Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, Ed. 43 (2005) 2427.
- K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **39** (2006) 9402.
- 12) K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera and Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 195502.
- 13) B. Grunbaum and G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, Freeman, 1987, Chap. 2.1, pp. 63.
- Y. Matsushita, H. Choshi, T. Fujimoto and M. Nagasawa, Macromolecules, 13 (1980) 1053.
- Y. Matsushita, Y. Nakao, R. Saguchi, H. Choshi and M. Nagasawa. *Polym. J.*, 18 (1986) 493.

# グラフェンの特異な磁気抵抗効果の理論

安藤恒也\*

Theory of Anomalous Magnetoresistance in Graphene

Tsuneya ANDO\*



\*安藤 恒也 客員フェロー

A general formula for the weak-field magnetoresistance is derived by expanding the Kubo formula for the conductivity with respect to external magnetic field up to the second order. It is applied in various systems. In graphene, huge magnetoresistance appears in the extreme vicinity of zero energy where the density of states vanishes. The magnetoresistance exhibits a double-peak structure for conventional scatterers like charged impurities, while it exhibits a double-dip structure for extremely short-range scatterers like lattice vacancies. In a simple two-dimensional system, positive magnetoresistance appears due to diamagnetic response. In mini-gap systems including tellurene, magnetic breakthrough due to the quantum mechanical tunneling also contributes to positive magnetoresitance.

電気伝導率に関する久保公式から、伝導率テンソルと状態密度への磁場の1次及び2次までの補正を求 め、弱磁場磁気抵抗効果の基本公式を導出した.これを利用した計算によりグラフェンではエネルギー がゼロ付近で巨大な磁気抵抗効果が現れることを示した.ただし、荷電中心などの通常の散乱体では大 きな正の磁気抵抗,格子空孔などの局所的な散乱体では負の磁気抵抗を示す.この大きな違いは後方散 乱の消失の有無で決まる.単純な2次元系では反磁性応答が正の磁気抵抗効果を引き起こし、原子層テ ルルなどのミニギャップ系では反磁性応答だけではなく量子トンネル効果によっても磁気抵抗効果が現 れる.

## 1. はじめに

新しい原子層2次元物質が注目を浴びている. その中 で最も典型的な物質がグラフェンであり,炭素原子から なる層状物質グラファイトの1層に対応する. グラフェ ン上の電子はニュートリノと同じワイル方程式(ディ ラック方程式の相対論的極限に対応)に従うという著し い特徴をもつ. このグラフェンが丸まって円筒状になっ たのがカーボン・ナノチューブである<sup>1-3)</sup>. この研究で は、グラフェンとナノチューブが示す通常の2次元電子 系とは異なるさまざまな電気伝導現象についての理論的 な予言を行うとともに、その起源を明らかにすることを 目的とする.

2004年, 英国マンチェスター大学のAndrey Geimら の研究グループはグラフェンの破片(フレーク)を作成 し, その電気伝導特性を測定することに成功した<sup>4.5)</sup>. その方法は,スコッチテープでグラファイトを剥がし, 表面が酸化したn型シリコン基板に1枚~数枚のグラ フェンと残すという,かなり原始的なやり方である.こ の系では,基板と電極の間のゲート電圧で,キャリア濃

2021年1月24日 受理

\*豊田理化学研究所客員フェロー

度 $n \varepsilon - 10^{13} < n < +10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度の非常に広い範囲で変 化させることができる.ここで、n < 0はキャリアが正 孔(ホール)であることを表す.2005年10月のNature 誌にGeimとKimの両グループがグラフェンで整数量子 ホール効果を観測したとの報告が並んで掲載され<sup>6.7)</sup>, グラフェン研究の火がついた.

通常の半導体と異なり、グラフェンでは原子1層の電 子と正孔をゲート電圧で制御できる点が画期的である. しかもそのキャリア濃度がシリコン表面反転層と同程度 (GaAs/AlGaAsヘテロ構造ではそれが一桁小さい)に変 化できるのである.グラフェンをSiC基板上に薄膜成長 することや<sup>8-10)</sup>、銅やニッケルの表面に化学気相成長 し<sup>11-14)</sup>、それを適当な基板に移し替えることが試みられ ており<sup>15.16)</sup>、実際にグラフェンを電子デバイスとして応 用するにはこのような方法が望ましい.現在、グラフェ ンに関する理論的及び実験的研究の発展は著しい.グラ フェンやナノチューブに関してはいくつもの解説論文も 出版されている<sup>17-21)</sup>.

後述するように、単層グラフェンの電子状態を記述す るワイル方程式は波数の原点にトポロジカル特異点を持 つ. この特異性はグラフェンの輸送現象にも零エネル ギー異常としてさまざまな形で現れる.例えば、電気伝

東京工業大学名誉教授·栄誉教授,東京大学名誉教授,理学博士 専門分野:理論物理学,物性物理学,電子状態

導率が不連続な跳びを持ち<sup>18.22)</sup>,弱磁場ホール伝導率に 大きな跳びが現れる<sup>23-25)</sup>.半世紀も前から,反磁性帯磁 率が零エネルギーで無限大となりそれ以外ではゼロとい うデルタ関数的特異性を示すことが知られている<sup>26)</sup>.ワ イル方程式で記述される状態は第一ブリュアン域のK点 とK'点の2箇所あり,それぞれは「谷」と呼ばれる.基 板などの影響で微小なギャップが開くと<sup>27-32)</sup>,K点とK' 点のキャリアは電場と垂直方向にも運動する.ただし, それによる電流はK点とK'点で反対方向を向いている. これを「谷ホール効果」と呼ぶ<sup>33-45)</sup>.谷ホール効果は実 験でも観測され<sup>46)</sup>,グラフェンにおける電子のカイラル な運動に起因するため「トポロジカル・ホール効果」と も呼ばれている.

これまで,筆者はこれらの興味深い現象の起源や物理 的な意味を理解し,付随して現れる新しい現象を理論的 に予言する研究を行って来た.この研究では,電気伝導 現象の中でも理論的にはいまだ不十分な状況にある弱磁 場磁気抵抗効果について,理論的な定式化を行い具体的 な解析的計算と数値計算により,グラフェンの零エネル ギー付近での異常を理論的にさらに明らかにすることを 一つの目標とした.そのため,電気伝導率に関する久保 公式から弱磁場磁気抵抗効果の基本公式を導出するこ と,それを用いて,単層グラフェン,2層グラフェン, ラシュバ系などWeyl方程式類似の運動方程式で記述さ れる系を始めさまざまな系に応用し,グラフェンの零エ ネルギー異常の特徴を明らかにするとともに,弱磁場磁 気抵抗効果の起源についても理解を深めることを目指し た.

この報告書の構成は以下のとおりである.第2章では 電流磁気効果と磁気抵抗効果についてまとめた後,伝導 率に対する磁場の自乗までの補正である磁気伝導率の一 般公式の導出を議論する.第3章ではグラフェンの電子 状態の特徴を議論する.第4章ではグラフェンの弱磁場 磁気抵抗の異常な増大とその正負の違いが後方散乱の消 失と密接に関係していることを議論する.第5章では単 純な2次元系の場合の反磁性に起因する磁気抵抗効果を 議論する.第6章では原子層テルルなどギャップを持つ 2次元系において,反磁性による磁気抵抗とトンネル効 果である磁気破壊による磁気抵抗について議論する.第 7章はまとめである.

#### 2. 弱磁場磁気抵抗

#### 2.1. 電流磁気効果

物質中を流れる電流と垂直な方向に磁場を加えると電 流は大きな影響を受ける.よく知られたように,磁場は ローレンツ力によりキャリアの運動を直線的な軌道から 曲がった円軌道へと変化させる.古典力学では磁場によ るローレンツ力は速度と垂直な方向を向いているために キャリアのエネルギーを変化させることはない.一方, 量子力学では円運動が量子化されエネルギーが不連続な ランダウ準位を形成する.すなわち,磁場によってエネ ルギーも変化(反磁性シフト)する.

以下ではキャリアが*xy* 面内を運動する2次元系に磁場 Bを面と垂直なz方向に印加した場合を考えよう. ほと んどの場合, 議論は3次元系でもそのまま成り立つ. 一 般に, 電場 $E = (E_x, E_y)$  と電流 $j = (j_x, j_x)$ の間には伝導率 テンソル ( $\sigma_{uv}$ )を用いて以下の関係が成り立つ.

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$$
(1)

ただし、等方的な系では $\sigma_{yy} = \sigma_{xx}$ であり、またOnsager の関係式により $\sigma_{yx} = -\sigma_{xy}$ である、非対角伝導率 $\sigma_{xy} \ge \sigma_{yx}$ は磁場により生じ、ホール伝導率と呼ばれる、通常は細 長い試料を用いて、電流一定の条件のもとで電流方向の 電位差(抵抗)と垂直方向の電圧(ホール抵抗)を測定 する、その場合、上記を逆転した

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix}$$
(2)

の方が便利である.ここで、 $(\rho_{\mu\nu})$ は抵抗率テンソルであり、伝導率テンソルを用いて以下のように表される.

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}}, \ \rho_{yx} = -\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}}, \ \cdots \ (3)$$

さて, 弱磁場では対角伝導率への補正はB<sup>2</sup>, ホール伝 導率はBに比例する. すなわち,

$$\sigma_{xx} = \sigma + \Delta \sigma, \ \Delta \sigma \propto B^2, \sigma_{xy} \propto B$$
(4)

ここで、 $\Delta \sigma \varepsilon$ 「磁気伝導率」と呼ぼう. 抵抗率は $\rho_{xx} \rightarrow \rho + \Delta \rho, \ \Delta \rho \propto B^2$ と変化する.

$$\Delta \rho = -\frac{1}{\sigma^2} \left( \Delta \sigma + \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma} \right) \tag{5}$$

ここで、 $\sigma \geq \rho = 1/\sigma$ はそれぞれ無磁場での伝導率と抵抗 率であり、 $\Delta \rho$ は「磁気抵抗率」、 $\Delta \rho / \rho$ は「磁気抵抗」と 呼ばれる. 磁気抵抗率に表れる第2項は $\sigma_{xy} \neq 0$ あるいは  $\rho_{xy} \neq 0$ により発生する電流と垂直方向のホール電場によ り誘起されるホール電流に対応する. すなわち、磁場に よるローレンツ力によりキャリアの軌道が曲げられるた めに減少する対角伝導率 $\Delta \sigma$ をホール効果による電流が 打ち消す効果がある. ホール係数 $R_{\rm H}$ を次式で定義する.

$$R_{\rm H} = \rho_{xy} B^{-1} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma^2} \frac{1}{B}$$
(6)

簡単のため、電流を担うキャリアの質量をm、電荷を -e, 濃度をn, 緩和時間をτとする. ボルツマン輸送方 程式などによると

$$\sigma_{xx} = \sigma \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2}, \ \sigma_{xy} = -\sigma \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2}, \ \sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (7)$$

となる. ここで、 $\omega_c = eB/mc$ はサイクロトロン振動数で ある. この場合、 $\rho_x = \rho$ すなわち $\Delta \rho = 0$ となり、磁気抵 抗は全く生じない. これはホール効果による電流増加が 対角伝導率による電流の減少を完全に相殺することを意 味している. 実際の系ではこの簡単な模型とは異なる 様々な効果により磁気抵抗が現れる. なお、この簡単な 模型ではホール係数は $R_{\rm H} = -1/nec$ となり、キャリアの 濃度nと電荷の符号(電子あるいは正孔)を決める重要 な指標となる. 以下に示すようにこのホール係数とキャ リア濃度の関係は非常に一般的である.

#### 2.2. 磁気伝導率の一般式

弱磁場における磁気抵抗を議論するためには、ホール 伝導率を磁場の1次,対角伝導率の補正を磁場の2次の 範囲まで求める必要がある. そのために伝導率を与える 一般的な久保公式47)を磁場で展開する.量子力学では磁 場はベクトルポテンシャルA(r)で表される. 一様な磁場 を表すベクトルポテンシャルは座標に比例するため、ベ クトルポテンシャルで直接展開するのは大きな困難を伴 う. それを避けるためには、波数qで空間変動する磁場  $B_a(\mathbf{r})$ を考え、対応するベクトルポテンシャル $A_a(\mathbf{r})$ で展 開し、次にq→0の極限をとる.したがってその過程は 非常に複雑である.ベクトルポテンシャルと波数の積の 1次の項から磁場に比例するホール伝導率σ<sub>w</sub>が求まる. さらに、その展開の2次の項から磁場の2次に比例する 磁気伝導率Δσが求まる. これまで磁場に比例するホー ル伝導率の一般的表式は議論されていた<sup>23-25,48-50)</sup>.磁場 の自乗に比例する磁気伝導率の一般式を導出したのはこ の研究が初めてである51-53).

前述のように量子力学では磁場によりキャリアのエネ ルギーも変化する. そのため状態密度が磁場の自乗に比 例して変化する. すなわち,  $D(\varepsilon) \rightarrow D(\varepsilon) + \Delta D(\varepsilon)$ ,  $\Delta D(\varepsilon)$  $\propto B^2$ . キャリア濃度一定の条件下ではフェルミ・エネル ギー (化学ポテンシャル) が変化する. その変化はキャ リア濃度一定の条件

$$\int^{\mathcal{E}_{F}+\Delta\mathcal{E}_{F}} \left[D(\varepsilon) + \Delta D(\varepsilon)\right] d\varepsilon = \int^{\mathcal{E}_{F}} D(\varepsilon) d\varepsilon \tag{8}$$

より,

$$\Delta \varepsilon_F(\varepsilon) = -D(\varepsilon)^{-1} \int^{\varepsilon} \Delta D(\varepsilon') d\varepsilon'$$
(9)

となる. この効果を取り入れると磁気伝導率は

$$\Delta \sigma(\varepsilon) \to \Delta \sigma(\varepsilon) + \Delta \varepsilon_F(\varepsilon) \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$$
(10)

と変化する.また状態密度の変化は全エネルギーも *U→U*+Δ*U*と変化させる.

$$\Delta U = \int^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \varepsilon_F) \, \Delta D(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{1}{2} \chi(\varepsilon_F) B^2 \tag{11}$$

ここで、 $\chi(\varepsilon)$ は反磁性帯磁率である.通常は磁場により エネルギーが増加するため、 $\chi(\varepsilon) < 0$ となり、磁化 $M = \chi B$ は外部磁場Bと反対方向を向く、導出された磁気伝導 率、ホール伝導率、状態密度などの磁場補正などの一般 式は複雑なので、文献[53]などを参照することとし、以 下ではそれを用いて得られた結果のみを紹介する.

#### 3. グラフェンの電子状態

グラフェンの電子状態自身はグラファイトの電子状態 の研究が始まった頃から<sup>54-56)</sup>かなり理解されている.ま た、カーボン・ナノチューブ<sup>1-3)</sup>の電子状態の基本とな ることからも、その理解がかなり進んでいた<sup>17)</sup>.グラ フェンは図1(a) に示すように六角形の蜂の巣格子(ハ ニカム格子)をもつ.ここで格子定数は*a*=0.246 nmで ある.単位格子には炭素原子が2個含まれるが、それを A,Bとする.図1(b) に示すように第一ブリュアン域は 正六角形であり、その頂点をK点およびK'点、辺の中 点をM点と呼ぶ.



- 図1 (a) 単層グラフェンの蜂の巣格子.単位格子に炭素原子を2 個含む.それをA,Bとする.基本並進ベクトルを*a*,*b*と する.
  - (b) 正六角形の第一ブリュアン域. 独立な頂点をK点及びK' 点と呼ぶ.

グラフェンの蜂の巣格子を与えるのは*sp*<sup>2</sup>混成軌道からなる結合的なσバンドであり、フェルミ準位付近のバ ンドは、結合への寄与が弱い面垂直方向に伸びた*p*.軌 道、すなわちπ軌道からなる.そのバンド構造を図2(a) に示す.その特徴は第一ブリュアン域の頂点K点とK' 点で円錐状の分散を持ち交差することである.また、そ の交差点がフェルミ準位となる.図2(b)にはK点とK' 点付近の拡大図を示す.K点付近の電子状態はディラッ ク方程式の相対論的極限であるWeyl方程式で記述され る<sup>17,54,55)</sup>.すなわち.

$$\gamma \begin{pmatrix} 0 & \hat{k}_x - i\hat{k}_y \\ \hat{k}_x + i\hat{k}_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_A(\mathbf{r}) \\ F_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} F_A(\mathbf{r}) \\ F_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$
(12)

ここで、 $\gamma$ はバンドを特徴づけるパラメータ、 $\hat{k} = (\hat{k}_x, \hat{k}_y)$ =  $-i\nabla$ は波数演算子、 $F_A(\mathbf{r}) \geq F_B(\mathbf{r})$ は炭素原子A,Bでの



- 図2(a)単層グラフェンのπバンド構造.正六角形の第一ブリュアン域の頂点にあるK点とK'点で円錐状の分散を持ち交差する. (b)K点とK'点付近の拡大図.
  - (c) 交差点付近の線形な状態密度.

波動関数の振幅を表す.この波数kはK点からの波数の ずれに対応する.この方程式はパウリのスピン行列 $\sigma$  =  $(\sigma_x, \sigma_y)$ を用いて次のように書き直すことができる.

$$\gamma(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{k}}) \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) \tag{13}$$

なお、K'点付近の電子を記述するには $\sigma \rightarrow \sigma^* = (\sigma_x, -\sigma_y)$ と置き換えればよい.

これからK 点あるいはK'点付近では、エネルギー が

$$\varepsilon_s(k) = s\gamma |k|, \qquad (s = \pm 1) \tag{14}$$

となる.対応する状態密度は

$$D(\varepsilon) = g_s g_v \sum_{s=\pm 1} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \,\delta\left(\varepsilon - s\gamma \left|\mathbf{k}\right|\right) = \frac{g_s g_v \left|\varepsilon\right|}{2\pi\gamma^2} \quad (15)$$

で与えられる.ここで、 $g_s = 2$ はスピン縮重度、 $g_v = 2$ はK点とK'点に対応した谷縮重度である.すなわち、 状態密度は線形となり交差点でゼロになる.これを図2 (c)に示す.状態密度は $\varepsilon = 0$ でゼロになるために、グラ フェンはゼロギャップ半導体と呼ばれることが多い.し かし、後述のように伝導率のエネルギー依存性から言え ばこれは全く正しくない.また、速度の大きさは $v = \gamma h$ と光のように一定である.グラフェンではvが光速cのほぼ1/300となり、真の相対論的な効果が重要になる 訳ではない.

さて、スピン $\sigma$ は単位格子に含まれる炭素原子A,Bでの振幅を表す擬スピンである.上記(13)はその擬スピンが波数kの方向に量子化されることを示している.すなわち、擬スピンがk方向を向いているのがs = +1の伝導帯、反対方向を向いているのがs = -1の価電子帯となる.K点付近の波動関数は

$$F_{sk}(r) = \frac{1}{L} \exp(ik \cdot r) F_{sk}$$
(16)

と書ける. ただし,  $L^2$ は系の面積である. このとき,  $F_*$ に対するハミルトニアンは波数に比例した磁場によるス ピンゼーマンエネルギーと同じであり、したがって $F_*$ はスピンが波数方向あるいは反対方向を向いたスピノー ルで与えられる. すなわち,

$$\boldsymbol{F}_{sk} = \exp\left(i\phi_{sk}\right)R^{-1}(\theta_k)|s) \tag{17}$$

ここで、 $\phi_{sk}$ は任意の位相、 $\theta_k$ は $k \ge k_x$ 軸のなす方位角、 すなわち、 $k_x + ik_y = |\mathbf{k}| e^{i\theta_k}, k_x - ik_y = |\mathbf{k}| e^{-i\theta_k}, R(\theta)$ はグラ フェンと垂直なz軸まわりスピンの回転演算子、 $|s\rangle$ はkが $k_x$ 方向を向いているときの解

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ s \end{pmatrix} \tag{18}$$

である.スピン回転演算子はパウリのスピン行列σ<sub>2</sub>を使い

$$R(\theta) = \exp\left(i\frac{\theta}{2}\sigma_z\right) = \begin{pmatrix} e^{+i\theta/2} & 0\\ 0 & e^{-i\theta/2} \end{pmatrix}$$
(19)

で定義される.スピン回転演算子は1回転しても元に戻 らず,符号が反転するという特有な性質を持っている. すなわち, $R(\theta + 2\pi) = -R(\theta)$ である.これから $\theta = -\pi$ と置くことにより, $R(-\pi) = -R(\pi)$ を得る.したがって, 例えば $\phi_{st}$ が波数kに依存しないように選ぶと,波動関数  $F_{st}$ は波数の方向を1回転しても元に戻らず符号が反転し てしまう.あるいはkを180度回転したとき右回りと左 回りで符号が反対になる.

もちろん,この波動関数の符号の変化はもともとの位 相の選び方に依存する。例えば、 $\phi_{sk} = \pm \theta_k/2$ と選んでみ ると、 $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$ としても符号が変化しないように見え る。しかし、波数を原点の回りで一周させたときのベ リーの位相<sup>57,58)</sup>を考えると、やはり波数空間での回転に より波動関数の符号が変化してしまい、この符号変化を 消すことはできない<sup>59)</sup>. さて、上記の議論では波数をあ る一定半径の円周に沿って一周させたが、実際には原点 を含む任意の閉曲線に沿って波数を変化させても同じベ リーの位相を得る.ただし、閉曲線が原点を含まない場 合には当然このベリーの位相がゼロになってしまう.こ れは原点k = 0がトポロジカルな特異点となっているこ とを示している.なお、行列要素等は位相 $\phi_{sk}$ に依存し ないので、直接 $\theta \rightarrow \theta + 2\pi$ でのベリーの位相である符号 変化の影響を受ける.

エネルギーがゼロ付近ではいろいろな物理量に特異性 が表れる.例えば,面垂直方向の磁場*B*のもとでの運動 方程式

$$\hbar \dot{\boldsymbol{k}} = -\frac{e}{c} \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B} \tag{20}$$

を解くと、エネルギー $\varepsilon$ に対する古典的なサイクロトロン振動数 $\omega_c = eBv^2/c\varepsilon$ を得る.振動数は $\varepsilon = 0$ で符号を変えるだけではなく無限大に発散する.これは $\varepsilon = 0$ が特異点になることを示している.

量子力学では、磁場中での円軌道が量子化され離散的 なエネルギーを持つランダウ準位が形成される.サイク ロトロン運動は波数空間でも円軌道を描くのでベリーの 位相が量子化条件に直接影響する.そのためエネルギー  $\varepsilon = 0$ に必ずランダウ準位が形成される.これを反映し て、反磁性帯磁率がそこでデルタ関数 $\propto \delta(\varepsilon)$ となり無限 大となる.このような反磁性帯磁率の特異性は以前から 知られていたが<sup>26)</sup>、その起源が明らかになってきたのは ごく最近である.

通常のグラフェンの電気伝導を支配する重要な散乱体 は荷電中心と考えられる<sup>63,64)</sup>.実際,2次元面を支える 基板である酸化膜やその表面に荷電中心が多数分布する ことが知られている.このような散乱体のポテンシャル 到達距離はグラフェンの格子定数に比べれば十分大き い.このような「長距離散乱体」はA,B格子でのポテ ンシャルが同一である.また,K点とK'点の間の散乱を 引き起こすことはなく,K点とK'点を独立な粒子と見な すことができる.この場合,散乱体のポテンシャルを

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{j} u_{i}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j}), \ u_{i}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^{2}} u_{i}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$
(21)

と表すことができる.ここで、 $u_i(\mathbf{r})$ は1個の散乱体のポ テンシャル、 $u_i(\mathbf{q})$ はそのフーリエ変換、 $\mathbf{r}_j$ はj番目の散 乱体の位置を表す.散乱体の濃度を $n_i$ とすると、対応す る緩和時間 $\tau_0$ は

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{2\pi}{\hbar} n_i \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^2} |u_i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \\ \times \frac{1}{2} [1 + \cos(\theta_k - \theta_{k'})] \delta(\varepsilon_{sk} - \varepsilon_{sk'})$$
(22)

これは $\theta_k \rightarrow \theta_{k'} = \theta_k \pm \pi$ の後方散乱が禁止されることを示している.

上記は最低次のボルン近似の結果であるが、散乱のす べての次数で後方散乱が消失することも示すことができ る<sup>65)</sup>.後方散乱では運動の向きが180度変化する.その 際、散乱振幅は右回りと左回りの和となるが、右回りと 左回りの回転では波動関数の符号がベリーの位相により 反対になるために、互いに相殺して恒等的にゼロになる のである<sup>59)</sup>.円筒状のグラフェンである金属的なカーボ ン・ナノチューブはこの後方散乱の消失により完全導体 としての性質を示す<sup>59,65)</sup>.

一方,格子空孔のように炭素原子に局在し強いポテン シャルを持つ「短距離散乱体」も考えられる<sup>66-70)</sup>.この 場合には,後方散乱の消失は起こらず等方的な散乱が支 配的となり,K点とK'点の間の散乱もK点あるいはK' 点内での散乱と同程度になる.このような散乱体による 違いは電気伝導率の定性的振る舞いなどに直接顔を出す ことはないが,次章で議論するように,エネルギーがゼ 口付近での大きな正の磁気抵抗あるいは負の磁気抵抗と して定性的にも大きく異なった結果を与える.

#### 4. グラフェンの磁気抵抗効果

通常の長距離散乱体を考えよう.  $\varepsilon \approx 0$ 付近では電子の 波長が無限大のため、どのような散乱体でも電子の波長 に比べてポテンシャルの到達距離は短い. そこで $u_i(q) \approx$  $u_i$ とする. このとき緩和時間は式 (22) より

$$\frac{1}{\tau_0(\varepsilon)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\varepsilon| W_u, \qquad W_u = \frac{n_i u_i^2}{4\pi \gamma^2}$$
(23)

となる.ここで、 $W_u$ は散乱強度を表す無次元のパラメー タである.ボルツマン輸送方程式によると伝導率を決定 する輸送緩和時間は $\tau(\varepsilon) = 2\tau_0(\varepsilon)$ となるが、この2倍が 後方散乱の消失の結果である.

拡散係数 $D^*$ と伝導率 $\sigma$ の間にはアインシュタインの関係式

$$\sigma = e^2 D^* D(\varepsilon_F) \tag{24}$$

が成り立つ.ただし $\varepsilon_F$ はフェルミ・エネルギー, $D(\varepsilon_F)$ は対応する状態密度である.拡散係数が $D^* = v^2 \tau(\varepsilon_F)/2$ = $v^2 \tau(\varepsilon_F)/2\hbar^2$ であることを使うと,伝導率は

$$\sigma = g_s g_v \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \frac{1}{W_u}$$
(25)

となる. 拡散係数が状態密度の逆数に比例するために, 伝導率は状態密度に依存せず一定となった. 同じ結果 はボルツマン方程式や久保公式からも示すことができ る<sup>22,63)</sup>. 伝導率がキャリア濃度やフェルミ準位に異存し ないのは, グラフェンがゼロギャップ半導体ではなく金 属であることを示している.ただし,エネルギーがゼロ の点では状態密度がなくなるためこの議論が成立しな い.なお,ボルツマン方程式は磁場中の伝導率テンソル として式(7)を与える.すなわち,磁気伝導率とホール 効果が相殺し磁気抵抗はゼロとなる.ただし, $\omega_c$ は前述 の $\varepsilon = 0$ 発散する古典的なサイクロトロン振動数である. そのため磁気伝導率とホール効果による寄与に少しでも 差があると,エネルギーがゼロ付近ではその差である磁 気抵抗は増大する可能性がある.

短距離散乱体の場合もほぼ同様に取り扱うことができ る. その有効散乱強度を表すパラメータを $W_v$ とする. ただし、この場合には散乱が等方的になるため、輸送緩 和時間と緩和時間は同じになり、伝導率は式 (25) で $W_u$ を $W_v$ で置き換えるだけではなく、半分にする必要があ る. 全体の散乱強度を $W = W_u + W_v$ とする.  $W_u/W = 1$ が 長距離散乱体 $W_u/W = 0$ が短距離散乱体の場合に対応す る.

ボルツマン方程式は輸送現象を記述する有力な方法で はあるが、古典的な運動方程式を使うため量子効果は議 論できない.また、散乱による状態間混合の効果も全く 議論できない.そのため伝導率の久保公式<sup>47)</sup>を用いた量 子力学的な理論が必須である.そのような方法の一つが グリーン関数を用いたセルフコンシステント・ボルン近 似である<sup>22,71)</sup>.以下ではシリコン酸化膜上のグラフェン でエネルギーがゼロ付近の有効散乱強度に対応するW= 0.1の場合について<sup>24)</sup>、セルフコンシステント・ボルン 近似による計算結果<sup>72)</sup>を示す.なお、エネルギーの単位 として切断エネルギー $\varepsilon_c = \gamma k_c を導入する.切断波数k_c~$ 



図3 単層グラフェンの状態密度D(ε). セルフコンシステント・ボルン近似の計算結果. エネルギーがゼロでも状態密度が現れる. また, 散乱体の性質W<sub>u</sub>/Wにほとんど依存しない(W<sub>u</sub>/W = 1)が長距離散乱体, W<sub>u</sub>/W = 0が短距離散乱体). 点線は散乱体のない理想的な場合.

*πla*はバンドの分散を円錐状と見なすことができる最大 波数に対応する.

図3に無磁場での状態密度を示す.散乱体のない理想 的な場合の点線と比べて状態密度は大きくなり,エネル ギーがゼロでも状態密度が現れる.また,散乱体の性質 にはほとんど依存しない.図4は無磁場での電気伝導率 である.エネルギーがゼロで伝導率は最小値σ<sub>min</sub>をと り,エネルギーとともに急激に増加し,その後ゆっくり ボルツマン方程式の結果に近づく.エネルギーが十分大 きい領域では,後方散乱の消失に対応し長距離散乱体の 結果が短距離散乱体の結果のほぼ2倍になる.短距離散 乱体の場合には

$$\sigma_{\min} = \frac{g_s g_v e^2}{2\pi^2 \hbar}$$
(26)

のようにバンドパラメータ・散乱体の種類・散乱強度に 依存しない普遍的な値を持つ<sup>22)</sup>.一方,長距離散乱体の 場合には理想的グラフェンに近い $W_u \ll 1$ では $\sigma_{\min}$ とな り, $W_u$ にほぼ比例して増加する<sup>72,73)</sup>.これから, $W_u \ll 1$ の理想的なグラフェンの場合,伝導率は $\varepsilon \neq 0$ では式 (25)のボルツマン伝導率に, $\varepsilon = 0$ ではユニバーサルな  $\sigma_{\min}$ となることが結論される.すなわち伝導率はエネル ギーがゼロで不連続な跳びを示す.

図5は弱磁場ホール伝導率である.エネルギーがゼロ の付近ではサイクロトロン振動数のエネルギー依存性 $\omega_c \propto \epsilon^{-1}$ に対応し強い特異性を示すが<sup>23-25)</sup>,散乱による状態 間混合効果により $\epsilon = 0$ での発散は抑えられる.なお、そ の特異性はあまり散乱体の種類には依存しない.図6は



図4 単層グラフェンの無磁場の電気伝導率σ(ε). セルフコンシス テント・ボルン近似の計算結果. エネルギーがゼロでの最小 伝導率は長距離散乱体の増加に伴いわずかに増大する. 長距 離散乱体の場合, エネルギーが十分大きい領域で短距離散乱 体のほぼ2倍になる.



図5 単層グラフェンの弱磁場ホール伝導率 $\sigma_{xy}(\varepsilon)$ . セルフコンシステント・ボルン近似の計算結果. エネルギーがゼロ付近ではサイクロトロン振動数 $\omega_{c} \propto \varepsilon^{-1}$ の発散に対応し,強い特異性を示す.

ホール係数の逆数とキャリア濃度を示す.ホール係数は ほぼキャリア濃度で決まることを裏付ける結果である.

図7に磁気抵抗を示す.磁気伝導率で表される磁場に よる電流の減少とホール効果による電流の増加とがエネ ルギーがゼロ近傍以外ではほぼ相殺し,磁気抵抗効果は 生じない.これはボルツマン方程式の結果と同じであ る.エネルギーがゼロの付近では二つの間に差が生じ, サイクロトロン振動数の発散に伴い大きな磁気抵抗とし



図7 単層グラフェンの磁気抵抗Δρ(ε)/p(ε). セルフコンシステント・ボルン近似の計算結果. エネルギーがゼロ付近で,短距離散乱体の場合隣接するするどい谷のような負の磁気抵抗を示し,長距離散乱体の場合には隣接するピーク構造の正の磁気抵抗を示す. 散乱体の性質により正と負の間で連続的に変化する.



図6 単層グラフェンの弱磁場ホール係数の逆数R<sup>-1</sup>とキャリア濃度 n(ε).セルフコンシステント・ボルン近似の計算結果.ホー ル係数はほぼキャリア濃度で決まる.

て現れる.ただし、その正負が散乱体の種類により大き く異なる.すなわち、短距離散乱体の場合には隣接する するどい谷のような負の磁気抵抗を示し、長距離散乱体 の場合には隣接するピーク状の正の磁気抵抗を示す.散 乱体の性質により正から負、あるいは負から正へと連続 的に変化する.

図8に磁気伝導率とホール効果の寄与のそれぞれを示 す.エネルギーの関数として両方ともエネルギーがゼロ



図8 単層グラフェンの磁気伝導率 $\Delta\sigma(\varepsilon)$ とホール効果による寄与  $\sigma_{xy}(\varepsilon)^{2}/\sigma(\varepsilon)$ . セルフコンシステント・ボルン近似の計算結果. 両方ともするどい二つのピークを示すが、その相対的大きさ が散乱体の性質により入れ替わる.磁場によるフェルミ準位 の変化 $\Delta\varepsilon_{F}(\varepsilon)$ を無視した結果も示す(効果は重要ではない).

から急激に増大し,その後ゆっくりと減少する.ピーク 付近の相対的な大きさが散乱体の性質により入れ替わる 結果,磁気抵抗の正負が変化する.図には磁場による フェルミ準位の磁場変化を考慮しない場合の磁気伝導率 も示す.その効果があまり重要でないことが結論でき る.

前述のように、ボルツマン方程式によるとローレンツ 力による対角伝導率の減少とホール効果による電流の増 加が完全に相殺し、磁気抵抗が存在しない.実際、セル フコンシステント・ボルン近似による量子力学的な計算 でもエネルギーが原点から離れると磁気抵抗は急激に減 少し消滅する.一方、ゼロエネルギー付近では散乱によ る状態間混合が重要になり、キャリアは電子と正孔の両 方の性質を持つ.  $\varepsilon > 0$ では電子の性質が強く、 $\varepsilon < 0$ で は正孔の性質が強い.  $\varepsilon = 0$ では両者が完全に打ち消し 合い、磁場の影響がほとんどなくなる.そのため $\varepsilon = 0$ でホール伝導率と磁気伝導率がゼロになると考えられ る.ただし、状態混合の効果はホール伝導率と磁気伝導 率で微妙に異なり、その間に差が生じる.その差とサイ クロトロン振動数の発散的特異性のために、大きな正あ るいは負の磁気抵抗効果が生じる.

散乱体の種類は無磁場の伝導率やホール効果には定性 的には大きな違いを与えないが、磁気抵抗効果には正と 負のように大きな定性的違いとなって現れる. セルフコ ンシステント・ボルン近似では磁気伝導率はファイマン 図形で表される多数の項の和で与えられる<sup>73)</sup>.これは長 距離ポテンシャルの場合の後方散乱の消失の効果を精密 に記述するためである.一方,短距離散乱体ではその大 部分の項が不要となる.正の磁気抵抗効果は後方散乱の 消失の効果によることがほぼ結論できそうである.

磁気伝導率の一般公式を導出した際、セルフコンシス テント・ボルン近似を大幅に簡略化し、適当なエネル ギーの「ぼけ」を仮定して計算が行われ、エネルギーが ゼロの付近でするどい二つの谷をもつ負の磁気抵抗が得 られた<sup>51)</sup>.この計算は等方的な散乱を仮定したことに対 応し、結果は定性的に上記の短距離散乱体の結果に酷似 している. その後、ガウス型ポテンシャルをもつ長距離 散乱体や荷電中心を仮定してセルフコンシステント・ボ ルン近似による計算が行われ、二重ピーク構造を持つ正 の磁気抵抗効果が得られた<sup>74)</sup>.「ぼけ」を仮定した計算 では後方散乱の消失が全く考慮されていないことから, 後方散乱の消失が正の磁気抵抗効果の起源となっている ことを示していると言えよう. なお, エネルギーがゼロ 付近で磁気抵抗が巨大なピークとなるとの実験的報告も あるが<sup>75,76)</sup>,概して実験の報告例は少ない. グラファイ トを剥離して作られた薄片状のグラフェンが小さいた め、サイクロトロン軌道の大きな弱磁場での物理量の測 定がまだ難しいことも実験が少ない原因である.

#### 5. 単純な2次元電子系における磁気抵抗効果

磁気抵抗についての理解をより深めるため、また導出 した磁気伝導率の公式の有用性を示すために、単純な2 次元電子系についての考察を行った<sup>53)</sup>. ハミルトニアン は $\mathcal{H} = \hbar^2 k^2 / 2m \varepsilon$ 用い、散乱体としては式(21)におい て $u_i(q) = u_i$ と仮定する. ここでもセルフコンシステン ト・ボルン近似で計算を行う. この場合の散乱強度を有 効状態幅 $\Gamma$ で特徴づける.

$$\Gamma = 2\pi n_{\rm i} u_{\rm i}^2 \frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{27}$$

図9は状態密度 $D(\varepsilon)$ ,ホール係数の逆数 $R_{\rm H}^{-1}$ ,キャリ ア濃度 $n(\varepsilon)$ を示す.状態密度は理想的な場合の階段状か ら準位間混合効果により低エネルギー側へと広がる.ま た,バンド端付近の狭いエネルギー領域を除けばホール 係数が正確にキャリア濃度を与える.図10は各種伝導 率及び磁気抵抗を示す.無磁場の伝導率とホール伝導率 はエネルギーとともにほぼ線形に増加する.これは緩和 時間 $\tau = \hbar/\Gamma$ がエネルギーによらず一定としたときの古 典的表式と一致する.磁気伝導率 $\Delta\sigma$ は低エネルギー領 域で線形と比べ大きくなるが,高エネルギー領域では伝 導率とほぼ同じ振る舞いになる.ホール効果による寄与 は低エネルギー領域で磁気伝導率に比べて小さく,その 結果,低エネルギー領域で正の磁気抵抗効果が現れる. 磁気抵抗はバンド端に向かって急激に増大する.

図11に反磁性帯磁率・状態密度・フェルミ準位の磁 場による変化を示す.バンド端の状態密度は反磁性によ るキャリアのエネルギーの増加 $\delta_{\epsilon} \propto B^2$ に対応し、ほぼ、  $\Delta D(\epsilon) \sim -\delta_{\epsilon} [\partial D(\epsilon) / \partial \epsilon]$ のように変化する.帯磁率と状態 密度のエネルギー依存性が異なるエネルギー領域で、反 磁性による状態密度と対応するフェルミ準位の変化が著 しい.このフェルミ準位の変化のエネルギー微分  $\partial \Delta \epsilon_F / \partial \epsilon$ をキャリアの有効フェルミ速度の変化と見なす ことができる.実際、kをエネルギー  $\epsilon$ に対応した近似 的な波数と見なすと

$$\frac{\partial \Delta \varepsilon_F}{\partial \varepsilon} = \frac{\hbar \partial k}{\partial \varepsilon(k)} \frac{\partial \Delta \varepsilon_F}{\hbar \partial k} = \frac{\Delta v_F}{v_F}$$
(28)

となる. 図11にはこのフェルミ速度の反磁性シフトも示 す. 有効フェルミ速度は低エネルギーで大きく減少する. 伝導率はアインシュタインの関係式 (24) で表される. 拡散係数は $D^* \sim v_F^2 \tau/2$ と表され,緩和時間は

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} n_{\rm i} u_{\rm i}^2 D(\varepsilon_F) \tag{29}$$

となる. すなわち, アインシュタインの関係式に現れる 状態密度は緩和時間に現れる状態密度と相殺し, 伝導率 はフェルミ速度だけで決まる. したがって, 伝導率の磁 場変化として



図9 単純な2次元電子系の状態密度D(ε),ホール係数の逆数R<sub>H</sub><sup>-1</sup>, キャリア濃度n(ε).セルフコンシステント・ボルン近似の計 算結果.ホール係数はほぼキャリア濃度で決まる.



図11 単純な2次元電子系の反磁性帯磁率 $\chi(\varepsilon)$ ,磁場による状態密度の変化 $\Delta D(\varepsilon)$ ,フェルミ準位の変化 $\Delta \varepsilon_F(\varepsilon)$ ,有効フェルミ速度の変化 $\Delta v_F(\varepsilon)$ .セルフコンシステント・ボルン近似の計算結果.帯磁率と状態密度のエネルギー依存性が異なるエネルギー領域で、反磁性による状態密度の変化、フェルミ準位の増加、有効フェルミ速度の減少が著しい.

$$\Delta \sigma'(\varepsilon) = \frac{\Delta(v_F^2)}{v_F^2} \, \sigma(\varepsilon) \approx 2 \frac{\partial \Delta \varepsilon_F}{\partial \varepsilon} \, \sigma(\varepsilon) \tag{30}$$

を得る.これは正の磁気抵抗として寄与する.

図12にこの反磁性による有効フェルミ速度の変化に 対応した伝導率の変化を示す.バンド端の近傍を除け ば、セルフコンシステント・ボルン近似で得られた伝導



図10 単純な2次元電子系の無磁場伝導率 $\sigma(\varepsilon)$ ,ホール伝導率 $\sigma_{xy}$ ( $\varepsilon$ ),磁気伝導率 $\Delta\sigma(\varepsilon)$ ,ホール効果による伝導率への寄与  $\sigma_{xy}(\varepsilon)^2/\sigma(\varepsilon)$ .磁気抵抗 $\Delta\rho(\varepsilon)/\rho(\varepsilon)$ と磁気抵抗率 $\Delta\rho(\varepsilon)$ も示す. セルフコンシステント・ボルン近似の計算結果.



図12 単純な2次元電子系の磁気伝導率とホール効果による寄与の 和-(Δσ+σ<sub>x</sub><sup>2</sup>/σ),有効フェルミ速度の変化による伝導率の変 化Δσ'(ε).バンドの底付近を除くと,正の磁気抵抗効果の大 部分が反磁性による有効フェルミ速度の減少として理解でき る.磁場によるフェルミ準位の変化に対応した伝導率の変化 の大きさも示す.

率の変化のかなりの部分を再現できることが分かる. す なわち,キャリアの反磁性エネルギー・シフトに伴う フェルミ速度の減少が正の磁気抵抗効果として現れるこ とが結論できる. なお,このフェルミ速度の反磁性シフ トはグラフェンにおいても現れるが,特異な磁気抵抗に はほとんど効果を与えない.実際,エネルギーがゼロで はアインシュタインの関係式 (24)の帰結とは異なり,
伝導率が速度のパラメータや散乱強度に依らずほぼユニ バーサルな $\sigma_{\min}$ となる [式 (26)参照].また、磁気抵抗 がピークを持つエネルギーでも伝導率はまだ $\sigma_{\min}$ に近い 値を持つ.

## 6. 原子層テルルとミニギャップ系に おける磁気抵抗効果

グラフェンと同様に数層の原子層からなる原子層物質 あるいは2次元物質への関心が高まっている.その中の 一つに原子層テルルがある<sup>77-84</sup>.テルルでは,原子が螺 旋状に並んだ1次元鎖が周期的に配列している.テルル の価電子帯の頂上付近では強いスピン・軌道相互作用と 1次元性を反映してフタコブラクダのようなバンド構造 を持つ<sup>85-89</sup>.原子層テルルでも同様のバンド構造を持 つ.同様の電子状態は(001)面からわずかに傾いたシリ コン表面反転層<sup>90)</sup>や,2層量子井戸に界面平行方向に磁 場を加えることでも実現する<sup>91)</sup>.

このような系は次のようなハミルトニアンで表される.

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^{2}(\hat{k}_{x} - k_{0})^{2}}{2m_{x}} + \frac{\hbar^{2}\hat{k}_{y}^{2}}{2m_{y}} & \Delta \\ \Delta & \frac{\hbar^{2}(\hat{k}_{x} + k_{0})^{2}}{2m_{x}} + \frac{\hbar^{2}\hat{k}_{y}^{2}}{2m_{y}} \end{bmatrix} (31)$$

ここで、 $m_x \ge m_y$ は有効質量、 $k_0$ は二つの放物線の中心 線のx方向のずれ、 $2\Delta$ はk = 0に現れるバンドギャップ である。バンド構造はギャップ $\Delta$ と放物線のずれを表す エネルギー $\varepsilon_0 \equiv \hbar^2 k_0^2 / 2 m_x \ge 0$ 比で特徴づけられる。図13 に $\Delta/\varepsilon_0 = 0.5$ の場合の等エネルギー線を示す。低エネル ギーでは $\Delta$ により変形したほぼ二つの楕円形である。 ギャップの中では一つのピーナッツ状になる、バンド ギャップを超えるとk = 0付近に小さな等エネルギー線 (「レンズ軌道」と呼ばれる)が現れる。点線はギャップ  $\Delta = 0$ の場合の等エネルギー線である。



図13 ミニギャップ系の等エネルギー線の例 ( $\Delta \ell_0 = 0.5$ ). 点線は ギャップ $\Delta = 0$ の場合.

この系においてボルツマン方程式によって得られた  $\Delta / \epsilon_0 = 0.5$ に対する結果の例を図14に示す<sup>92)</sup>.図14(a) にバンドの分散関係を示す.ギャップは $0.5 < \epsilon / \epsilon_0 < 1.5$ で開く. $\epsilon / \epsilon_0 = 0.5$ でバンド構造が鞍点を持ち状態密度 が対数発散を示す.また, $\epsilon / \epsilon_0 = 1.5$ ではレンズ軌道の出 現に対応し状態密度が不連続に増加する.また, $\epsilon / \epsilon_0 > 1.5$ の状態密度は $\Delta = 0$ の場合と完全に一致する.

図14(b) は無磁場の電気伝導率, 弱磁場ホール伝導 率, 磁気伝導率, 磁気抵抗を示す. y方向の無磁場伝導 率はエネルギーと共にほぼ線形に増加する. ただし, ギャップの下端では状態密度の対数発散にともない狭い エネルギー範囲で減少し, またギャップ内ではわずかに 増大する. このギャップ内での増大はx方向の伝導率の 方が大きい. エネルギーがギャップを超えると伝導率は ギャップの無いときと完全に一致する. ホール伝導率と 磁気伝導率のエネルギー依存性も定性的には同様であ る. 一方, 磁気抵抗はy方向ではほとんと生じないが, x 方向ではギャップの下部付近と上端付近で大きな正の磁 気抵抗を示す. なお, 図14(a) に示すようにホール係数 の逆数はほとんどキャリア濃度に等しい.

セルフコンシステント・ボルン近似による量子力学的 計算結果の例を図15に示す<sup>92)</sup>. 散乱強度を特徴づける



図14(a) ミニギャップ系のバンド分散関係,状態密度,キャリア 濃度,ホール係数の逆数.

(b)ボルツマン方程式による電気伝導率,ホール伝導率,磁気伝導率,磁気抵抗.



図15 ミニギャップ系におけるセルフコンシステント・ボルン近似 による計算結果の例.

- (a)状態密度、キャリア濃度、k=0のスペクトル関数. そのピーク位置を縦矢印で示す[(b)と(c)も同様].
- (b)電気伝導率,ホール伝導率,磁気伝導率,磁気抵抗.横 矢印は磁気伝導率に表れるするどい谷構造の位置.
- (c) 反磁性帯磁率,磁場による状態密度の変化とフェルミ準 位の変化.

パラメータが $\Gamma / \epsilon_0 = 0.1$ の場合である.ここで, $\Gamma$ は式 (27)で $m = (m_x m_y)^{1/2}$ と置き換えて得られる.図15(a) は図14(a)に対応している.ギャップ下端の状態密度の 対数発散はほとんど消滅している.k = 0のスペクトル 関数のピークを縦矢印で示すが,それがギャップの下端 と上端に対応している.図15(b)は図14(b)に対応し, 無磁場の電気伝導率,弱磁場ホール伝導率,磁気伝導 率,磁気抵抗を示す.伝導率等は定性的に図14のボル ツマン方程式の結果と同様の振る舞いを示す.大きな違いは、ギャップ上端近傍で急激に減少する谷構造を示し、そのため、ギャップ上端直下での磁気伝導率の上昇が大きく抑えられる.この谷構造の位置を図14(b)では水平方向の矢印で示す.

この構造はもともとのレンズ軌道の出現による伝導率 の減少と重なっているために,磁気伝導率自身ではあま りはっきりと見ることができない.しかし磁気抵抗には 大きな谷構造となって現れる.同じような谷構造は ギャップ下端付近にも現れるが,y方向の磁気伝導率に よりはっきりと現れる.x方向の磁気伝導率はギャップ 下端付近でおおきなピーク構造を持つために,単に弱い 構造として現れるのに過ぎない.

図15(c) に反磁性帯磁率・状態密度の磁場変化・フェ ルミ準位の磁場変化を示す.磁気伝導率の谷の位置と状 態密度の磁場変化に現れる谷の位置が対応している.反 磁性に伴いキャリアのエネルギーが磁場の自乗に比例し て高エネルギー側へシフトする.そのためギャップの下 端と上端も高エネルギー側に磁場の自乗に比例してシフ トする.この反磁性シフトが状態密度の磁場変化を引き 起こす.

伝導率に対するアインシュタインの関係式 (24) が示 すように、一種類のキャリアの場合には状態密度の変化 は散乱による緩和時間の効果と相殺し、伝導率には影響 しない.しかし、この系のように有効的に複数のキャリ アが共存する場合には、状態密度の磁場変化が伝導率の 磁場変化に顔を出す.特にギャップ上端付近のレンズ軌 道は有効キャリア速度が小さく、電気伝導率への寄与が 小さいが、散乱の終状態として大きく寄与する.その結 果、反磁性シフトによる散乱強度の変化が磁気抵抗に大 きく寄与することになる.

さらに、図15(b)から分かるように、ギャップ下端付 近での磁気抵抗はボルツマン方程式の結果に比べで大き い.古典論では磁場中でのキャリアは等エネルギー線に 沿って磁場と速度の積に比例した速さで運動する.一 方,量子力学ではトンネル効果によりギャップが無いと きの軌道に沿って運動することが可能になる.この「磁 気破壊現象」が磁気抵抗の増加となって現れる.

#### 7. おわりに

電気伝導率に関する久保公式から伝導率テンソルと状 態密度への磁場の1次及び2次までの補正を求め,弱磁 場磁気抵抗効果の基本公式を導出した. それをグラフェ ンに適用し,トポロジカル特異点である零エネルギー付 近で巨大な磁気抵抗効果が現れることを理論的に示し た. この磁気抵抗効果は散乱体の種類により正・負が異 なる.荷電中心などの通常の散乱体では正の磁気抵抗, 一方格子空孔などの局所的な散乱体では負の磁気抵抗を 示す.この違いにはグラフェン特有の後方散乱の消失が 関係している.

単純な2次元系では量子力学的な反磁性応答が正の磁 気抵抗効果を引き起こす.原子層テルルのようなミニ ギャップ系では、反磁性応答や量子トンネル効果に よっても磁気抵抗効果が現れる.なお、議論は省略し たが、単層グラフェンで荷電中心などのより現実的散 乱体の場合<sup>74)</sup>や2層グラフェン<sup>93)</sup>、およびラシュバ系<sup>52)</sup> など、Weyl方程式類似の運動方程式で記述される系に おける磁気抵抗効果についても同様の理論的考察を 行った.

#### 謝 辞

豊田理研客員フェローとして3年間研究を続けること ができ大変感謝しております.実際,理研の援助のおか げで多数の国際会議や学会等に参加し研究発表も行い, まるで若いときのポスドクや助手時代に戻れたようにさ え感じました.ただ最終年度はコロナ禍のためそれがで きなかったのが残念です.

#### 引用文献

- 1) S. Iijima, Nature (London), 354 (1991) 56.
- S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature (London)*, **363** (1993) 603.
- D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature (London)*, 363 (1993) 605.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, (2004) **306**, 666.
- 5) K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater., 6 (2007) 183.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature (London)*, 438 (2005) 197.
- Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, *Nature* (*London*), **438** (2005) 201.
- C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng,
   Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and
   W. A. de Heer, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 19912.
- 9) J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W. A. de Heer, P. N. First, E. H. Conrad, C. A. Jeffrey and C. Berger, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 143106.
- 10) W. A. de Heer, C. Berger, X.-S. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X.-B. Li, T.-B. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski and G. Martinez, *Solid State Commun.*, **143** (2007) 92.
- J. C. Sheltona, H. R. Patila and J. M. Blakelya, *Surf. Sci.*, 43 (1974) 493.
- 12) T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa and C. Oshima, *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 768.

- A. Nagashima, N. Tejima and C. Oshima, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17487.
- C. Oshima, A. Itoha, E. Rokutaa, T. Tanakaa, K. Yamashita and T. Sakuraic, *Solid State Commun.*, **116** (2000) 37.
- 15) X.-S. Li, W.-W. Cai, J.-H. An, S.-Y. Kim, J.-H. Nah, D.-X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Science*, **324** (2009) 1312.
- 16) S. J. Chae, F. Guene, K.-K. Kim, E.-S. Kim, G.-H. Han, S.-M. Kim, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, M.-H. Park, C.-W. Yang, D. Pribat and Y.-H. Lee, *Adv. Mat.*, **21** (2009) 2328.
- 17) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 74 (2005) 777.
- 18) T. Ando, Physica E, 40 (2007) 213.
- 19) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81** (2009) 109.
- 20) D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler and T. Chakraborty, *Adv. Phys.*, **59** (2010) 261.
- 21) T. Ando, J. Appl. Phys., 109 (2011) 102401.
- 22) N. H. Shon and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 67 (1998) 2421.
- 23) H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn., 76 (2007) 043711.
- 24) T. Fukuzawa, M. Koshino and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 094714.
- 25) M. Noro and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 85 (2016) 014708.
- 26) J. W. McClure, Phys. Rev., 104 (1956) 666.
- 27) G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly and J. van den Brink, *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 073103.
- 28) P. Shemella and S. K. Nayak, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 032101.
- 29) S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto and A. Lanzara, *Nat. Mat.*, 6 (2007) 770.
- E. Rotenberg, A. Bostwick, T. Ohta, J. L. McChesney, T. Seyller and K. Horn, *Nat. Mat.*, 7 (2008) 258.
- 31) S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov, F. E. Gabaly, A. K. Schmid, A. H. Castro Neto, D.-H. Lee and A. Lanzara, *Nat. Mat.*, 7 (2008) 259.
- 32) C. Enderlein, Y. S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg and K. Horn, *New J. Phys.*, **12** (2010) 033014.
- 33) K. Ishikawa, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 1615.
- 34) G. W. Semenoff, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 2449.
- 35) E. Fradkin, E. Dagotto and D. Boyanovsky, *Phys. Rev. Lett.*,
   57 (1986) 2967.
- 36) F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 2015.
- O. Narikiyo and K. Kuboki, J. Phys. Soc. Jpn., 62 (1993) 1812.
- 38) D. Xiao, W. Yao and Q. Niu, Phys. Rev. Lett., 99 (2007) 236809.
- 39) N. A. Sinitsyn, J. E. Hill, H. Min, J. Sinova and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 106804.
- 40) N. A. Sinitsyn, A. H. MacDonald, T. Jungwirth, V. K. Dugaev and J. Sinova, *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 045315.

- S.-D. Xiao, J.-H. Chen, S. Adam, E. D. Williams and M. S. Fuhrer, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 041406.
- 42) B. Dora and R. Moessner, Phys. Rev. B, 83 (2011) 073403.
- 43) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 84 (2015) 114705.
- 44) A. Cresti, B. K. Nikolic, J. H. Garcia and S. Roche, *Riv. Nuovo Cimento*, **39** (2016) 587.
- 45) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 87 (2018) 044702.
- 46) R. V. Gorbachev, J. C. W. Song, G. L. Yu, A. V. Kretinin, F. Withers, Y. Cao, A. Mishchenko, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, L. S. Levitov and A. K. Geim, *Science*, **346** (2014) 448.
- 47) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., 12 (1957) 570.
- 48) H. Fukuyama, H. Ebisawa and Y. Wada, *Prog. Theor. Phys.*,
   42 (1969) 494.
- 49) H. Fukuyama, Prog. Theor. Phys., 42 (1969) 1284.
- T. Ando and H. Suzuura, J. Phys. Soc. Jpn., 86 (2017) 014709.
- 51) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 88 (2019) 014704.
- 52) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 88 (2019) 054705.
- 53) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 89 (2020) 124801.
- 54) P. R. Wallace, Phys. Rev., 71 (1947) 622.
- 55) J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.*, **109** (1958) 272.
- 56) G. S. Painter and D. E. Ellis, Phys. Rev. B, 1 (1970) 4747.
- 57) M. V. Berry, Proc. Roy. Soc. London, A392 (1984) 45.
- 58) B. Simon, Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 2167.
- 59) T. Ando, T. Nakanishi and R. Saito, J. Phys. Soc. Jpn., 67 (1998) 2857.
- 60) M. Koshino and T. Ando, Phys. Rev. B, 75 (2007) 235333.
- M. Koshino, Y. Arimura and T. Ando, *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 177203.
- 62) M. Koshino and T. Ando, Phys. Rev. B, 81 (2010) 195431.
- 63) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 75 (2006) 074716.
- 64) K. Nomura and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 256602.
- T. Ando and T. Nakanishi, J. Phys. Soc. Jpn., 67 (1998) 1704.
- M. Igami, T. Nakanishi and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 716.
- M. Igami, T. Nakanishi and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 3146.
- T. Ando, T. Nakanishi and M. Igami, J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 3994.
- M. Igami, T. Nakanishi and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001) 481.

- 70) A. Toyoda and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 79 (2010) 094708.
- 71) T. Ando and Y. Uemura, J. Phys. Soc. Jpn., 36 (1974) 959.
- 72) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., in press.
- 73) M. Noro, M. Koshino and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 79 (2010) 094713.
- 74) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 88 (2019) 034701.
- 75) S.-J. Cho and M. S. Fuhrer, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 081402.
- 76) J.-L. Ping, I. Yudhistira, N. Ramakrishnan, S.-J. Cho, S. Adam and M. S. Fuhrer. *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014) 047206.
- 77) Y.-C. Du, G. Qiu, Y.-X. Wang, M.-W. Si, X.-F. Xu, W.-Z. Wu and P. D. Ye, *Nano Lett.*, **17** (2017) 3965.
- 78) Y.-X. Wang, G. Qiu, R.-X. Wang, S.-Y. Huang, Q.-X. Wang, Y.-Y. Liu, Y.-C. Du, W. A. Goddard III, M. J. Kim, X.-F. Xu, P. D. Ye and W.-Z. Wu, *Nat. Electron.*, 1 (2018) 228.
- 79) G. Qiu, Y.-X. Wang, Y.-F. Nie, Y.-P. Zheng, K.-J. Cho, W.-Z. Wu and P. D. Ye, *Nano Lett.*, **18** (2018) 5760.
- 80) W.-Z. Wu, G. Qiu, Y.-X. Wang, R.-X. Wang and P. Ye, *Chem. Soc. Rev.*, 47 (2018) 7203.
- G. Qiu, C. Niu, Y.-X. Wang, M.-W. Si, Z.-C. Zhang, W.-Z. Wu and P. D. Ye, *Nat. Nano.*, 15 (2020) 585.
- C. Niu, G. Qiu, Y.-X. Wang, Z.-C. Zhang, M.-W. Si, W.-Z. Wu and P. D. Ye, *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 205414.
- 83) G. Jnawali, Y. Xiang, S. M. Linser, I. A. Shojaei, R.-X. Wang, G. Qiu, C. Lian, B. M. Wong, W.-Z. Wu, P. D. Ye, Y.-S. Leng, H. E. Jackson and L. M. Smith, *Nat. Commun.*, 11 (2020) 3991.
- 84) X.-L. Cai, X.-Y. Han, C.-X. Zhao, C.-Y. Niu and Y. Jia, J. Semicond., 41 (2020) 081002.
- 85) T. Doi, K. Nakao and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jpn., 28 (1970) 36.
- 86) T. Doi, K. Nakao and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jpn., 28 (1970) 822.
- K. Nakao, T. Doi and H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jpn., 30 (1971) 1400.
- 88) K. Natori, T. Ando, M. Tsukada, K. Nakao and Y. Uemura, J. Phys. Soc. Jpn., 30 (1971) 1197.
- K. Natori, T. Ando, M. Tsukada, K. Nakao and Y. Uemura, J. Phys. Soc. Jpn., 34 (1973) 1263.
- 90) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 47 (1979) 1595.
- 91) J. A. Simmons, S. K. Lyo, N. E. Harff and J. F. Klem, *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1994) 2256.
- 92) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., submitted for publication.
- 93) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., 88 (2019) 044707.

## W, Nbドープした光触媒 BaTaO<sub>2</sub>Nの電子状態に 関する理論的研究

山下晃一

## A Theoretical Study on the Electronic Structure of W, Nb-doped BaTaO<sub>2</sub>N

## Koichi YAMASHITA\*

Water-splitting photocatalysts, which enable the production of clean, environmentally friendly fuels  $(H_2)$ , have been attracting deep attention in the scientific community. BaTaO<sub>2</sub>N is expected to be a performing photocatalyst because of its band structure suitable for both visible light absorption and overall water-splitting reaction. In this study, by means of density functional theory (DFT) calculations, we investigated the photocatalytic properties of W, Nb-doped BaTaO<sub>2</sub>N to enhance the activity of water oxidation. The calculation of the atomic substitution of Ta site by Nb or W showed that Nb-doped BaTaO<sub>2</sub>N has improved performances in terms of carrier mobility and band edge location compared to W-doped BaTaO<sub>2</sub>N, and it is anticipated that Nb will be a better dopant.

クリーンで環境にやさしい燃料(H<sub>2</sub>)の製造を可能にする水分解光触媒は大きな注目を集めている. BaTaO<sub>2</sub>Nは,可視光吸収と水の完全分解反応の両方に適したバンド構造のため,高性能の光触媒として 期待されている.本研究では,密度汎関数理論(DFT)計算により,水の酸化反応の活性向上を目指し たW,NbドープされたBaTaO<sub>2</sub>Nの光触媒特性を解析する.TaサイトのNbまたはWによる原子置換の計 算結果から,NbドープBaTaO<sub>2</sub>NがWドープBaTaO<sub>2</sub>Nと比較して,キャリア移動とバンド端位置の観点 からパーフォーマンスが向上しうること,またNbがより優れたドーパントであることが示された.

#### 1. はじめに

水素燃料は次世代のエネルギー資源として注目を集め ている.水分解型光触媒は、光励起電子と正孔によって 水を酸素と水素へ分解する触媒であり、水素燃料のク リーンな製造手法として期待されている.光触媒による 水分解において、より広い波長領域の太陽光を活用する ためには、可視光への応答を可能にすること(バンド ギャップ $E_g \approx 2.0 \text{ eV}$ )が望まれる.また、水の全分解を 達成するためには、伝導帯と価電子帯のエネルギー準位 が水素生成反応(OER)及び水素生成反応(HER)の 酸化還元電位を挟むことが求められており、その活性の 向上には、励起電子と正孔の速い拡散が必要とされてい る.

ペロブスカイト型構造をもつBaTaO<sub>2</sub>Nは、可視光応 答に適したバンドギャップ(1.8 eV)をもっており、か つ光触媒活性が実際に確認されている材料である<sup>1-6)</sup>. Balazらは分光学的手法を用いて、BaTaO<sub>2</sub>Nのバンド端 位置が水素生成電位と酸素生成電位を挟む位置にあり、

2021年2月18日 受理

水全分解反応を起こす熱力学的な条件を満たしているこ とを明らかにしている<sup>7)</sup>. またHojamberdievらはフラッ クス法を用いることで結晶性の高いBaTaO<sub>2</sub>Nを合成す ることに成功し,犠牲試薬中でのHERとOERをそれぞ れ独立に達成した<sup>8)</sup>. しかしながら,BaTaO<sub>2</sub>Nによる水 全分解反応は未だ達成されていないことから,バンド構 造の最適化やキャリア拡散の改善に向けた物性の制御が 求められている.

ペロブスカイト型酸窒化物の物性を制御するための要 素として、octahedral-tiltとanion orderが挙げられる. 我々は、ペロブスカイト型化合物におけるoctahedraltiltとバンドギャップとの相関をCaTaO<sub>2</sub>NとMgTaO<sub>2</sub>N について第一原理計算により調べ、octahedral-tiltの増 加(=結合角B-X-Bの減少)にともなってバンドギャッ プが拡大することを報告している<sup>9,10)</sup>.バンドギャップ の拡大の原因は、カチオンBのd軌道とアニオンXのp 軌道との反結合的な相互作用の増大による伝導帯の上昇 にあると結論した<sup>9-12)</sup>. 先述したBalazらは、タンタル 系酸窒化物ATaO<sub>2</sub>Nにおけるoctahedral-tiltの増加が、 CBM位置の上昇を引き起こすことを実験によって明ら かにしている<sup>7)</sup>. また、Wolffらは第一原理計算を用い

\*山下 晃一 客員フェロー

<sup>\*</sup>豊田理化学研究所客員フェロー

東京大学名誉教授,工学博士/京都大学ESICB特任教授 專門分野:理論化学,計算化学

て、ATaO<sub>2</sub>Nの結晶構造に歪みを与えるとバンドギャップが拡大するということを示している<sup>13)</sup>.

半導体材料のバンド端位置を制御する手法の一つとして、他原子のドープが用いられている.BaTaO<sub>2</sub>Nについては、BaZrO<sub>3</sub>との固溶体の形成や<sup>14)</sup>、Taサイトへのカチオンのドープ<sup>15,16)</sup>、による酸素生成活性の向上が報告されている.

そこで、本研究では、BaTaO<sub>2</sub>Nにおける水の全分解 の実現に向けた物性の制御指針の提示を目標に、ドーピ ング前後におけるBaTaO<sub>2</sub>Nの結晶構造やバンド構造の 変化について密度汎関数法(DFT)を用いて議論する. 酸素生成活性が実験的に報告されているWドープ<sup>15,16)</sup> と、Nbドープ<sup>17)</sup>に着目し、バンドギャップ、キャリア 有効質量、バンド端位置にどのような影響を与えるのか について議論する.

## 2. 計算方法

DFT計算パッケージとして VASP 5.3.2<sup>18)</sup>を採用した. 交換相関汎関数にはGGAのひとつであるPBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 汎関数<sup>19)</sup>を用いた. 擬ポテンシャル 法としてPAW (Projected-Augmented Wave) 法<sup>20)</sup>を用 い、カットオフエネルギー 500 eVの平面波基底を用い た. k点サンプリングには、Formula Unitにおいて12× 12×12のグリッドとなるよう各構造に対して設定した. 電子状態計算の収束条件は、全エネルギーが1.0×10<sup>-6</sup> eV以内の範囲に収まることとした。BaTaO2Nの局所構 造として実験により三つの anion order モデル, nonpolartrans, polar-trans, antipolar-cis, が提案されている<sup>21)</sup>.本 研究でのBaTaO<sub>2</sub>Nのアニオンの配置(anion order)と しては、2 formula unitからなる antipolar-cis 型構造モデ ルと、16 formula unitからなる A-type および B-type と よばれる構造モデル<sup>22)</sup>を検討し,各anion orderの構造 モデルについて、TaサイトにNbドープおよびWドープ を行うことでドープ系の構造モデルを作成した. 両構造 モデルに対して、ドーパントを図1の1~4のいずれか のTaサイトに配置したものをドープ系の構造モデルと

し、それぞれのドープ系構造モデルを、A-W1, A-W2, …, B-W4,のように命名した.いずれも、ドープ率は 6.25%となっている.

BaTaO<sub>2</sub>Nのバンド端位置の計算に用いるスラブモデ ルとしては、Pageらによって報告された局所構造の一 つである antipolar-cis型構造<sup>21)</sup>を、平面方向に2×2倍、 スラブの厚さ方向に11層に積層したもの(440原子)を 用いた(図2).スラブの表面は(001)面となるように し、O-richな終端を選んだ.ドープ系のスラブモデルに ついては、ドーパントを表面から4層目と8層目のTaサ イトに配置したものを使用し、スラブの厚さ方向に対し て極性が生じないようにした.このときのドープ率は、 2.27%となっている.



 図2 スラブモデルの構造 antipolar-cis (Pbmm) 型構造を基にした.
 各球はそれぞれ,緑色がBa,黄土色がTa,赤がO,水色がN, 緑青色がNbを表わす.

上述の構造モデルの妥当性を評価するために, バンド ギャップを精度よく求められることで知られる $G_0W_0$ 計  $p^{23)}$ を行った.  $G_0W_0$ は計算コストが大きいことから, 上述の局所構造<sup>22)</sup>であるcis型構造(10原子系)および trans型構造(5原子系)のみに対して計算を行った. 表 1には, PBE汎関数と $G_0W_0$ 計算によるバンドギャップ の計算値の比較を示す. Cis型構造およびtrans型構造の いずれにおいても,  $G_0W_0$ 計算によって得られたバンド





W, Nb ドープし	た光触媒 BaTaO <sub>2</sub> N	の電子状態に関す	る理論的研究
------------	---------------------------	----------	--------

表1 BaTaO <sub>2</sub> N各モデルのPBEギャップとGWギャップ							
Structure	trans	cis	Type A	Type B			
PBE bandgap (eV)	0.30	0.54	1.15	1.22			

1.12

0.88

GW bandgap (eV)

ギャップは、PBE汎関数によって得られたバンドギャッ プに0.58 eVを加えたものとなっている.一方、type A およびtype Bにおける PBE汎関数でのバンドギャップ の計算値は、それぞれ1.15 eV と1.22 eV となっており、 これらに $G_0W_0$ 計算を行った場合には1.7 eV 程度の計算 値が得られると予測される.この値は、実験値(1.8 eV)を よく再現していることから、type A やtype B は BaTaO<sub>2</sub>N の構造モデルとして妥当であると考えられる.

#### 3. 結果と考察

# 3.1. BaTaO<sub>2</sub>N, Nb-doped BaTaO<sub>2</sub>N, W-doped BaTaO<sub>2</sub>Nの構造安定性

各ドープモデルの全エネルギー,バンドギャップ,結 合角B-X-Ta (B=Ta in pure BaTaO<sub>2</sub>N, and X=dopant in doped BaTaO<sub>2</sub>N)の計算結果を表2に示す.各構造モデ ルの anion order については,type Aとtype Bに加えて, antipolar-cis型構造も検討した.Cis型構造でのドープ系 構造モデルとしては、ドープ率がtype Aやtype Bと同 じく6.25%となるよう,ユニットセルを2×2×2倍に拡 大したスーパーセルに対してTaサイトの一つを置換し たものを用いた.はじめに、各構造モデルの全エネル

**表2** 各モデルの全エネルギー,バンドギャップ,結合角B-X-Ta (B = Ta in pure BaTaO<sub>2</sub>N, and X = dopant in doped BaTaO<sub>2</sub>N)

Dopant	Structure	<b>Total Energy</b> (eV per FU)	$\begin{array}{c} E_g \left( \textbf{GGA-PBE} \right) \\ (\text{eV}) \end{array}$	B-X-Ta (*)
	Antipolar-cis	-43.73	0.54	171
No dope	A-type	-43.75	1.15	166
	B-type	-43.75	1.22	166
NIL	Antipolar-cis	-43.61	0.72	165
(6.2501)	A-type	-43.63	1.22	165
(6.25%)	B-type	-43.62	1.23	166
W	Antipolar-cis	-43.67	0.87	169
W	A-type	-43.68	1.31	168
(0.25%)	B-type	-43.68	1.27	166



ギーを比較すると、ドープの有無やドーパントの種類を 問わず、常にtype Aとtype Bが安定であることがわか る.このことから、anion orderの安定構造はドープの前 後で保存されることが示唆される.

#### 3.2. Nb-doped BaTaO<sub>2</sub>Nのバンド構造

antipolar-cis構造でNbドープ率6.25%のモデルを構築し、構造最適化計算を行った.その結果、構造の一部 に歪みが生じることが確認された.また、そのバンド ギャップはドープをしていないモデルに比べて拡大した ことが確認された.バンドギャップ拡大の原因を検証す べく、電子状態密度(DOS)を計算した(図3).伝導 帯内部にNbのd軌道が存在していることがわかるが、 そのバンド端への寄与がわずかであることが確認され た.そのため、バンドギャップの拡大の要因はドープし たNbのd軌道ではなく、構造の歪みによるものと考え られる.

#### 3.3. W-doped BaTaO<sub>2</sub>Nのバンド構造

各 anion order をもつWドープBaTaO<sub>2</sub>Nの構造モデル の安定性を比較する.同じ anion order をもつ構造モデ ルの間で比較したところ, type Aでは3(図1)のTaサ イト(A-W3)に, type Bでは4(図1)のTaサイト (B-W4)にドープしたものが最安定となることが分かっ た.一方,二つの anion orderの間で比較したところ, pure な BaTaO<sub>2</sub>Nにおいても,WドープBaTaO<sub>2</sub>Nにおい ても,常に type Aの方が type Bよりもわずかに安定で ある.したがって,Taサイトへのドープの前後で最安定 な anion order は変化しないことがわかった.これ以降 の計算では,WドープBaTaO<sub>2</sub>Nの構造モデルとしては, A-W3と B-W4のみを用いる.

BaTaO<sub>2</sub>Nに対するWドープの前後で確認された特徴 的な変化は,図4にみられるようなドープ準位の形成で ある.ドープ準位はVBMから0.99 eV上に生じており, W 5dとO 2p, N 2pが重なった軌道によって構成されて いる.

WドープBaTaO<sub>2</sub>Nにおいて、このようなドープ準位 が形成されたのは、TaとWのイオン価数が異なるため であると考えらえる、W(四価)はTa(五価)と比較



図3 非ドープ(左)と6.25% Nbドープ(右)のantipolar-cis型BaTaO<sub>2</sub>NのDOS



図4 A-W3のΓ点でのエネルギー準位の模式図

して電子の数が多く、WドープBaTaO<sub>2</sub>Nがn型半導体 となることが実験的に分かっている<sup>15)</sup>.一方、図4に示 したエネルギー準位の模式図はn型半導体のものとなっ ており、実験結果に一致している.また、Wドープの前 後でのtype Aのバンド構造を比較すると、両者にはほと んど違いが見られない.このことからも、Wドープ BaTaO<sub>2</sub>Nにおけるドープ準位の形成が、伝導帯近傍へ の電子の供与にともなう伝導帯下端のエネルギー変化に よって生じていることが示唆される.

3.4. ドープモデルのバンドギャップ

各ドープモデルのバンドギャップ,結合角B-X-Ta (B =Ta in pure BaTaO<sub>2</sub>N, and X=dopant in doped BaTaO<sub>2</sub>N) の計算結果を表2に示す.

ドーパント準位をもつWドープBaTaO2Nについて は、図4の①の準位をCBM、②の準位をVBMと定義し てバンドギャップを求めた. BaTaO<sub>2</sub>Nに対するNbドープ の前後では、いずれのanion orderにおいてもバンド ギャップの拡大が見られる. さらに, いずれにおいても Nbドープ後に結合角B-X-Taが減少しており, octahedraltiltが増大していることが確認できる. BaNbO2Nは BaTaO<sub>2</sub>Nと異なる格子定数を持っていることから、そ のような格子定数の違いが、ドープ後の結晶構造の歪み を引き起こしていると考えられる.ペロブスカイト型酸 窒化物においては, octahedral-tiltの増大が主に伝導帯 のバンド構造を変化させ、ひいてはバンドギャップの拡 大を引き起こすと考えられている<sup>9,10)</sup>. このことから. Nbドープの前後におけるバンドギャップの拡大は. ドープによるBaTaO2Nのoctahedral-tiltの変化に起因し ていると考えられる.

一方、BaTaO<sub>2</sub>Nに対するWドープの前後では、その ようなoctahedral-tiltの増大は確認されなかった.むし ろ、Wドープ後では結合角B-X-Taが大きくなってお り、BaTaO<sub>2</sub>Nの結晶構造の歪みは減少していることが わかる.それにもかかわらず、Wドープ後のBaTaO<sub>2</sub>N のバンドギャップは拡大していることから、Wドープに ともなうバンドギャップの拡大は、ドープ準位の形成に 起因するものであることが示唆される.前節で述べたよ うに、Wドープによるドープ準位は、伝導帯の近傍への 電子供与による軌道の安定化によって形成されたもので ある.したがって、そのようなドープ準位の形成にとも なって伝導帯の電子状態も変化し、ひいてはCBM位置 が上昇したのではないかと考えられる.このような考察 は、次節で述べるバンド端位置の変化に関する計算結果 とも一致する.

#### 3.5. バンド端変化の評価

前節では, BaTaO<sub>2</sub>Nに対するWドープおよびNbドー プが, いずれもバンドギャップを拡大するものであるこ とを明らかにした. そこで,本節では,これらのバンド ギャップの拡大が,伝導帯と価電子帯のどちらの変化に よって生じたものであるかについて議論する.

バンド端位置の計算にはスラブモデルを用いた. バン ド端位置の計算では、スラブモデルによって得られる真 空のポテンシャル (*E<sub>vac</sub>*)を軌道エネルギーの基準とし、 この真空層のポテンシャル値を各バンドのエネルギーか ら引くことによって各バンドは真空準位を基準にしたバ ンド端位置を得ることができる.表面モデルを作成する ことで計算結果のバンド構造にはバルクのエネルギー準 位のほかに表面準位と呼ばれる表面に局在化した軌道が 生じる.本モデルでは価電子帯上端の上に軌道が2つ縮 退した状態で現れた.このエネルギー準位を取り除い てバンド端位置の評価を行った.その結果を図5に示 す.



図5 BaTaO<sub>2</sub>N, Nb-doped BaTaO<sub>2</sub>N, W-doped BaTaO<sub>2</sub>Nのバンド端 (VBM, CBM) 位置

はじめに、Wドープの前後におけるバンド端位置の変 化について議論する.Wドープの前後ではVBM位置は 変化しておらず、CBM位置のみが上昇していることが わかる.このことは、WドープによってCBM上の励起 電子のポテンシャルエネルギーが増加することを示して おり、ひいては水素生成活性の向上につながることを示 唆する.一方、VBM位置が変わらないということは、 酸素生成活性が向上しないことを示している.このこと から、実験研究<sup>15)</sup>によって報告されているWドープ BaTaO<sub>2</sub>Nにおける酸素生成活性の向上は、バンド端位 置の最適化とは異なる要因によって生じていると考えら れる.

活性向上の要因の候補として、ドープ準位が励起電子 をトラップすることがあげられる.LaTiO<sub>2</sub>NにWドー プを行った実験研究では、ドープ準位が水素生成電位の 上部に発生してそこに電子がトラップされることでキャ

<b>表3</b> BaTaO <sub>2</sub> Nドープモデルの有効質量									
		Г-Z	Г-В	Г-D	Г-Ү	Г-С	Г-А	Г-Е	Average
DataON	VB	3.52	3.57	3.56	2.54	2.58	2.12	2.32	2.77
BalaON <sub>2</sub>	CB	9.90	0.45	0.49	0.43	0.45	0.42	0.51	0.53
Nb-doped	VB	4.09	3.97	4.06	2.82	2.90	2.34	2.53	3.09
$BaTaON_2$	CB	8.21	0.46	0.50	0.44	0.46	0.42	0.51	0.54
W-doped	VB	4.89	3.91	3.93	2.89	2.91	2.40	2.79	3.21
$BaTaON_2$	CB	6.45	0.51	0.56	0.51	0.53	0.49	0.61	0.61

リア再結合寿命が長くなり反応活性が向上したと考察している<sup>24)</sup>.バンドギャップ補正を行っていないため、 ドープ準位の水素生成電位に対する位置は不明だが、 BaTaO<sub>2</sub>Nでも同様の現象が起きていると考えられる.

つづいて、Nbドープの前後におけるバンド端位置の 変化について議論する。Nbドープの前後では、BaTaO<sub>2</sub>N のCBM位置とVBM位置の両方に変化が生じているこ とがわかる。NbドープによるCBM位置の上昇は、Nb 4d軌道のエネルギー準位がTa 5d軌道のエネルギー準位 よりも低いという事実に反するものである。このこと は、前節で述べたように、CBM位置の上昇がNb 4d軌 道の寄与でなく、結晶中でのoctahedral-tiltの増加に よって生じていることを示している。一方、Nbドープ によるVBM位置の低下は、octahedral-tiltの増大にとも なう、N 2p軌道とTa 5d軌道との相互作用の増加による 軌道の安定化に起因していると考えられる。

Nbドープによるバンド端位置の変化は、CBMおよび VBMのいずれにおいても、0.1 eVの小さいスケールで ある.しかし、いずれもWドープBaTaO<sub>2</sub>Nよりも好ま しいバンド端位置となっていることから、バンド端位置 の制御という観点では、NbはWよりも有望なドーパン トとなることが予想される.また、BaTaO<sub>2</sub>Nに対する Nbのドープは、従来以上に小さなスケールでのバンド ギャップやバンド端位置の制御を可能にするものとなる ことも期待される.

#### 3.6. キャリア有効質量の計算

BaTaO<sub>2</sub>Nに対するWドープやNbドープが,キャリ ア有効質量に対して与える影響について議論する.キャ リア有効質量が小さいほど,光触媒反応におけるキャリ アの移動度は大きくなり,ひいてはキャリアの再結合が 減少して量子収率が向上することが期待される.以下で は、キャリア有効質量の計算に、type Aからなる構造モ デルを用いた.非ドープBaTaO<sub>2</sub>N (type A),Wドープ BaTaO<sub>2</sub>N (A-W3),NbドープBaTaO<sub>2</sub>N (A-Nb3)のキャ リア有効質量の計算結果を,表3に示す.キャリア有効 質量の計算は、Γ点から他の七つの高対称点に向かって 行い、それらの調和平均を平均の有効質量とした.

NbドープBaTaO<sub>2</sub>NとWドープBaTaO<sub>2</sub>Nのキャリア 有効質量を比較する.前者のキャリア有効質量は,励起 電子・正孔の両方において後者よりも小さいものとなっ ている.この結果は、前節での議論に引き続き、キャリア 有効質量という観点でもNbがWよりも有望なドーパン トであるということを示唆している.非ドープBaTaO<sub>2</sub>N とWドープBaTaO<sub>2</sub>Nを比較すると、前者の方が小さな キャリア有効質量を持つことがわかる.この結果は、非 ドープBaTaO<sub>2</sub>Nの方が、WドープBaTaO<sub>2</sub>Nよりも光触 媒活性においては有利であることを示しており、前節と 同様に、実験研究<sup>15)</sup>の結果に反するものとなっている. このことからも、非ドープBaTaO<sub>2</sub>Nにおける酸素生成 活性の低さは、キャリア有効質量などを決定づけるバン ド構造によるものではなく、キャリア拡散に起因してい ることが強く示唆される.

### 4.まとめ

DFTを用いて、BaTaO<sub>2</sub>NのTaサイトに対するWドー プおよびNbドープの効果を検討した。DFT計算による ドープモデル計算から、BaTaO<sub>2</sub>NのTa位Nbドープは 構造の歪みをおこし、それによりバンドギャップが拡大 することを明らかにした。また、Ta位Nbドープをいく つかの anion order モデルに関して検証したが、Nbドー プによって安定な anion order は不変であり、やはりバ ンドギャップの広がりが見られた。このことから、ペロ ブスカイト型酸窒化物のBサイト金属の変化によって octahedral-tiltが変化し、バンドギャップが拡大するこ とが示唆された。

また、NbドープBaTaO<sub>2</sub>NはWドープBaTaO<sub>2</sub>Nより も優れたキャリア有効質量やバンド端位置をもってお り、Nbがよりよいドーパントになることが予想された. 一方、WドープBaTaO<sub>2</sub>Nは先行研究によってOER活性 の向上が報告されているものの、BaTaO<sub>2</sub>Nと比較して キャリア有効質量やバンド端位置が優れている訳ではな いことがわかった.このことから、BaTaO<sub>2</sub>Nにおける OER活性の低さは、キャリア拡散の悪さに起因するこ とが示唆される.

#### 謝 辞

共同研究者,入口広紀氏,Giacomo Giorgi博士に感謝 します.また,本研究は文部科学省・新学術領域研究 「革新的光物質変換」(17H06438)の補助を受けて行い ました.

#### 参考文献

- 1) G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi and K. Domen, *Electrochemistry*, **70** (2002) 463.
- D. Yamasita, T. Takata, M. Hara, J. N. Kondo and K. Domen, *Solid State Ionics*, **172** (2004) 591.
- M. Higashi, R. Abe, K. Teramura, T. Takata, B. Ohtani and K. Domen, *Chem. Phys. Lett.*, 452 (2008) 120.
- 4) K. Maeda and K. Domen, MRS Bull., 36 (2011) 25.
- C. Wang, T. Hisatomi, T. Minegishi, Q. Wang, M. Zhong, M. Katayama, J. Kubota and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 15758.
- 6) S. Jadhav, S. Hasegawa, T. Hisatomi, Z. Wang, J. Seo, T. Higashi, M. Katayama, T. Minegishi, T. Takata, J. M. Peralta-Hernández, O. Serrano Torres and K. Domen, J. Mater. Chem. A, 8 (2020) 1127.
- S. Balaz, S. H. Porter, P. M. Woodward and L. J. Brillson, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 3337.
- M. Hojamberdiev, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen and K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, 15 (2015) 4663.
- A. Kubo, G. Giorgi and K. Yamashita, *Chem. Mater.*, **29** (2017) 539.
- A. Kubo, G. Giorgi and K. Yamashita, J. Chem. Phys. C, 121 (2017) 27813.
- H. W. Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer and P. M. Woodward, J. Solid State Chem., 175 (2003) 94.

- H. Mizoguchi, H. W. Eng and P. M. Woodward, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 1667.
- H. Wolff and R. Dronskowski, J. Comput. Chem., 29 (2008) 2260.
- T. Matoba, K. Maeda and K. Domen, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 14731.
- K. Maeda, D. Lu and K. Domen, *Angew. Chem.*, **125** (2013) 6616.
- M. Higashi, Y. Yamanaka, O. Tomita and R. Abe, *APL Mater.*, 3 (2015) 104418.
- B. Siritanaratkul, K. Maeda, T. Hisatomi and K. Domen, *ChemSusChem*, 4 (2011) 74.
- 18) G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, 59 (1999) 1758.
- J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- 20) P. E. Blochl, Phys. Rev. B, 50 (1994) 17953.
- Y. Hinuma, H. Moriwake, Y. Zhang, T. Motohashi, S. Kikkawa and I. Tanaka, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 4343.
- 22) K. Page, M. W. Stoltzfus, Y. Kim, T. Proffen, P. M. Woodward, A. K. Cheetham and R. Seshadri, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 4037.
- 23) M. Shishkin and G. Kresse, Phys. Rev. B, 74 (2006) 035101.
- 24) K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, M. Nakayama, K. Yubuta, S. Oishi, K. Domen and K. Teshima, *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016) 5389.

## F型アクチンの高分解能結晶構造と ATP加水分解反応メカニズムの解明

前田雄一郎\*

## Crystal Structures of F-form Actin and Reaction Mechanisms of ATP Hydrolysis



Yuichiro MAEDA\*

Actin is one of the most abundant and important proteins in the eukaryotic cell. The self-assembly and the ATP hydrolysis are the two key activities of actin, which are linked forming a mutual switching system. In order to know the mechanisms of the two activities and of the mutual switching, the structures of actin at atomic resolutions are indispensable. While high resolution structures of the monomeric (G-form) actin are well documented, high resolution structures of the filamentous (F-form) actin have not been available. Recently structures of F-form actin have been obtained as a 1:1 complex with an actin-binding protein fragmin segment-1, in three different nucleotide states of actin, Mg-AMPPNP- (as a structural analogue of ATP), Mg-ADP-Pi-, and Mg-ADP-bound F-form, all at 1.15 Å resolutions. Based on these structures, the actin ATP hydrolysis reaction path has been identified by employing the QM/MM simulations. The reaction mechanisms turn out to be almost identical to those of some motor proteins with P-loops, despite that the functional roles of the ATP hydrolysis and structures of the active sites are totally unrelated. Actually, the F-form actin has the smallest and the simplest active site, which exerts the cleavage but not the release of Pi. This leads us to hypothesize that, generally with the ATP (GTP) hydrolyzing proteins, the Pi cleavage triggers the conformational change of the protein, which then releases Pi. F-form actin is equipped with the cleavage mechanism, but not with conformation change-triggering mechanisms.

#### 1. はじめに

現代の生命科学は、細胞機能のメカニズムを蛋白質の 相互作用として物理・化学の言葉で理解することを目標 とする. 私はアクチンという蛋白質とその機能に魅せら れてアクチンの構造(分子を構成する原子座標の全体) を徹底的に解明することを目標としてきた、蛋白質はそ れぞれ非常に個性的であるゆえに、蛋白質の研究は徹底 的に化学的,各論的である.しかし,今回の研究で,そ の蛋白質の内部で進行するATP加水分解反応のメカニ ズムを解明したところ、まったく構造の異なる他のATP 加水分解酵素の反応とまったく同一の反応過程で進行す ることが判った. すなわち, 分子レベルの研究は各論的 世界であったが、階層を一つ下がって原子間の化学反応 は、共通の物理化学の世界であった。物理化学者にはそ んなこと当たり前ではないかと言われようが、蛋白質研 究者にとっては劇的な経験である.豊田理研に在籍中に この体験をできたのは幸せであった.

2021年4月2日 受理

\*豊田理化学研究所元客員フェロー

名古屋大学大学院情報学研究科客員教授,理学博士 專門分野:生物物理学,構造生物学 本研究は、文末に記した研究者との共同研究である. 特に世界で初めてF型アクチンの高分解能結晶構造解析 をやり遂げた武田修一(現・岡山大)、膨大かつ緻密な QM/MM計算による反応メカニズムの解析を実行した兼 松佑典(現・広島大)の両博士は中心的な貢献をされ た.

#### 1.1. アクチンという蛋白質:

アクチンは骨格筋,心筋,平滑筋の収縮装置の主成分 の一つであり,筋収縮を担う<sup>2)</sup>.同時に,アクチンは筋 肉以外のすべての細胞にも多量に含まれ,そこでは,活 発な分子運動によって,細胞運動,細胞質分裂,細胞膜 を横切っての物質の取り込み,排出など多くの細胞機能 を担う.多くのウイルス(新型コロナウイルスを含む) が細胞内で増殖した後,細胞外へ排出される際にもアク チンが大きな役割を担っていると考えられている.これ らアクチンの分子運動は,アクチンの2大活性,すなわ ち自己集合能<sup>3)</sup>とATP加水分解能<sup>4)</sup>の興味ある絡み合い によって駆動される<sup>5.6)</sup>.この2大活性のうち,アクチン の自己集合能の理解に比べ,ATP加水分解反応のメカニ ズムの理解は進んでいなかった. それは主に活性型アク チンの高精細の構造が得られていなかったことによる.

#### 1.2. 重合に伴うアクチン分子の形状変化:

アクチンは分子量約43,000であり、細胞内でアクチ ンは単量体 (G-actin) と重合体 (F-actin) の2つの状態を とり (図1a, b), 2つの状態は動的平衡にある. アクチン分 子は重合に伴って形状が変化する (図1c). アクチン分子 は中央の $Mg^{2+}$ -ATP結合溝を中心にして、2つの大きな ドメイン (OD = outer domain とID = inner domain) か ら構成される. 単量体では2つのドメインは互いに約20 度捩れている (G型) が、重合体中では捩れはゼロとな り分子の形状は平板となる (F型)<sup>7)</sup>. 私たちはF型は、 G型に比して、歪みのエネルギーを蓄えた、より不安定 な構造であると考えている<sup>7.8)</sup>.



- 図1 (a) アクチン重合体 (F-actin)の形状.重合体には極性があ り、一方の端をP端 (Pointed end)、他方をB端 (Barbed end)と称する (図はPollard (2005) "Cell Biology"、2<sup>nd</sup> Ed.より).
  - (b) リボン表示した単量体アクチンの構造(PDB code: 1KXP<sup>1</sup> より). アクチン分子はODとIDの2つのドメインより成 り、中央の溝にMg<sup>2+</sup>-ATPを結合する.
  - (c) アクチン分子は重合に伴ってG型からF型へ形状が変化 して平板状になる.
  - 1.3. トレッドミリング分子運動:

蛋白質アクチンの2大活性は重合能とATP加水分解能 であることはすでに述べたが、奇妙なことに、アクチン が発見された「原点」である筋肉細胞では、その機能 (筋収縮)に2大活性がどのように寄与しているか現在 でも不明である、実際、2大活性の生物学的意義が理解 されてきたのは、筋肉以外の一般細胞にもアクチンは大 量に含まれ、多様な細胞機能を担うことがわかってきた 1970年代以降、特にトレッドミリング分子運動(循環 的分子運動)が発見された1980年代以降である.それゆ え、ここではトレッドミリング運動の概要を説明する.

細胞内,定常状態では、単量体と重合体端が動的平衡に ある.端と平衡が成り立つ単量体(ATP-G)濃度を重合 の臨界濃度と言う.端を形成する分子種は3種(ATP-F, ADP-Pi-F, ADP-F)あり,それぞれ臨界濃度が異なる. ATP-FおよびADP-Pi-Fが形成する端は臨界濃度が低く 重合体端としてより安定であり,ADP-Fの端は臨界濃 度が高く不安定である.定常状態では、B端にはほとん どいつもATP-FかADP-Pi-Fが存在し、P端にはADP-F が存在する(その理由は後述).単量体濃度が2つの臨 界濃度の中間の値であるときには、B端ではほとんど常 に重合がおき重合体は伸長するが、P端ではほとんど常 に脱重合がおき(ほぼ同じ速度で)短縮する.その結 果,重合体は長さ一定のまま,B端側に移動し,たとえ ば膜を内側から押して細胞の形を変えるなどして力学的 な仕事をする.

この分子運動は3つの要素からなる(図2). 第一に、 ATP-FおよびADP-Pi-Fの端は臨界濃度が低く、ADP-F の端は高い、つまり結合ヌクレオチドによる「分子種の 特性」(臨界濃度)の差である. 第二に、B端にはATP-F ないしはADP-Pi-Fが存在する確率が高い、つまりB端 は重合・脱重合の速度が速く、他方P端にはADP-Fが 存在する確率が高い、つまり重合・脱重合の速度が遅 い、という両端での重合・脱重合の頻度の差である. こ れは「端の特性」(会合特性)の差である. 第三は、 ATP-Fとして重合した分子が、時間経過とともにADP-Pi-F, さらにADP-Fに変化する加水分解過程である. この3要素の組み合わせによって、個々のアクチン分子 は、大雑把に言って、B端から重合体に取り込まれ、P



図2 アクチン・トレッドミリング分子運動

端に向かう間にATP加水分解が進行し、Piを放出する と脱重合し、そこがP端となる。

1.4. アクチンのATP加水分解反応:

これまでの速度論的研究から、細胞内でのアクチンの ATP加水分解反応サイクルは全部で5つの過程からなる と理解されている.(ここで結合ヌクレオチドは常に Mg<sup>2+</sup>と配位結合をしたMg-ATP等であるが、簡単のた めMgを省略する.また-G、-FはそれぞれG型、F型ア クチンを示す).

- (i) G/F形状変化(重合): ATP-G → ATP-F
- (ii) 加水分解反応: ATP-F→AD-Pi-F
- (iii) Pi放出: ADP-Pi-F→ADP-F

(iv) 脱重合: ADP-F→ADP-G

(v) ヌクレオチド交換: ADP-G → ATP-G

細胞中では単量体アクチンはすべて (Mg-ADPでは なく)Mg-ATPを結合している.細胞中ではATP濃度 (数mM) はADP濃度(数∞M)より桁違いに高く, ATP のG型アクチンへの結合は、ADPのそれより桁違いに 強いためである.(i)に関して;G/F形状変化は速いと 考えられるが直接計測されたことはない.(ii)に関し て;G型はATPをほとんど加水分解できず,F型アクチ ンのみがATP加水分解能を有する<sup>9)</sup>.F型アクチンの加 水分解反応速度は0.3 s<sup>-1</sup> (エネルギー障壁, 18 kcal/mol に相当) であり<sup>10)</sup>, これはモーター蛋白質 myosin の 1/10 ~1/100程度と遅い.またF型アクチンの加水分解反応 は、モーター蛋白質のそれと異なり、非可逆である.(iii) に関して; Pi解離速度には2つの速度係数がある. 一方 は0.003 s<sup>-1</sup>と著しく遅く,他方は2 s<sup>-1</sup>である (この点に ついては後述).(v)に関して;重合体中のアクチン分 子(ADP-F)で直接ヌクレオチド交換が起きることはな w<sup>11)</sup>.

上記の5過程は,分子集合とATP加水分解という2大 活性が相互スイッチの関係にあることをよく示してい る.すなわち,(i)重合によって,分子形状がG型から F型に変化すると,(ii)ATP加水分解反応が開始され る.(iii)反応の終了(具体的にはPiの放出)は(iv)重 合体の崩壊を促進させる.

このうち、本研究ではF型アクチン上で起きる過程 (i)~(iv) を解析する.通常、蛋白質内でのATP加水分 解反応を(iii) Pi放出過程を含めて(ii)+(iii) と理解する 研究者が多いが、私たちは(ii) と(iii) を切り離して 扱う(理由は3.2.を参照).

実際の細胞内でのトレッドミリング運動には、複数の アクチン結合蛋白質が協働する.実際, in vitroで, アクチ ンのみのトレッドミリング運動では、3 ∝m進むのに90分 かかるが、細胞内では3 ∝mを1分で動く<sup>12)</sup>.しかし、こ れら協働蛋白質の役割を明確にするためにも、アクチン のみでのトレッドミリング分子運動の理解が基礎になる.

#### 1.5. アクチンのATP加水分解反応の役割:

アクチンの重合過程は自己集合であり、ATPが無くて も起きる.しかし、トレッドミリング運動はATP加水 分解無くしては駆動されない.ちなみに、アクチンはす べての細胞に多量に含まれ、多くの重要な役割を担って いる.そのため、生物が消費するATPのうち、実に 40%がアクチンのATP加水分解反応によるという.

前節の議論より,ATP加水分解反応の役割が2つある ことが判る.(1)Pi放出によって重合端を不安定とし, 重合体の崩壊を準備すること,および(2)B端に取り 込まれてからPi放出までの時間を決めて,重合体の長さ および寿命を決める.ATPの化学的エネルギーは,とり あえず時間という情報に変換され,さらにトレッドミリ ングという分子運動を介して力学的仕事に変換される. エネルギー変換のメカニズムの解明は今後に残された大 きな課題である.

## 2. 結果2.1. F型アクチンの結晶構造:

アクチンのATP加水分解反応のメカニズムを解明す るには、ATP加水分解能を持つF型アクチンの構造を原 子レベルの分解能で解明する必要がある.その目的のた めにはX線結晶構造解析法が、現在のところ、唯一の方 法である.しかしF型アクチンは重合体を形成してしま い、結晶を調製することができない.近年飛躍的に分解 能が改善されたクライオ電子顕微鏡法によって3.1Å分 解能までの重合体アクチンの構造は得られている<sup>13-15)</sup> が、これではATP加水分解反応を担う水分子の位置を 確定できず、反応メカニズムの解明はできない.

最近,当研究グループの武田は偶然のことから, fragminというアクチン結合蛋白質がアクチンを(G型 ではなく)F型に捕捉することを発見した.Fragminは, 筆者が名古屋大学の大学院生だったころ,同じ研究室の 長谷川孝幸・秦野節司らが粘菌より分離したアクチン重 合体結合・切断蛋白質である<sup>16)</sup>.アクチンは多くの種類 の小分子ないしは蛋白質と結合する.そのような複合体 の結晶構造は200以上が報告されている.しかしそれら ではアクチンはG型に捕捉されており,F型に捕捉され た構造は無かった<sup>8)</sup>.fragminはアクチンをF型に遷移さ せ,F型を安定化する因子であり,その第一号として見 つかった.F型に捕捉された構造が圧倒的に少ないの は,F型は歪みのエネルギーが蓄えられた構造であるか らであろう(前述).

Fragminは構造が互いに似た3つの球状部分, segment -1, -2, -3が紐で連なったような形状をしている. fragminは gelsolin<sup>17)</sup>と似ており,共にvillin-gelsolin近縁蛋白質に分類される. Gelsolinは6つの segment から成り, fragmin の倍の長さがあるが, 個々の segment は互いによく似て

いる. 武田はfragmin分子 (全長) がアクチン2分子と結 合した1:2複合体や, その2単位が合体した集合体の結 晶構造 (2:4複合体) も得た (図3) が, ここでは fragmin segment-1 (F1) とアクチンが1:1で構成する *FIA* 複合 体に注目する.

この*FIA* 複合体はATP加水分解反応のメカニズム研究 に必要なすべての要件を備えている.

**第**一,細胞内と同じく,ヌクレオチドに配位結合する カチオンは(Ca<sup>2+</sup>ではなく)Mg<sup>2+</sup>である.

第二,加水分解反応とそれに続く無機リン酸Piの放出 過程を検討するために必要な3構造が一揃い得られたこ と:すなわち,Mg-ATP結合型(実際には加水分解され ないMg-ATPアナログとしてMg-AMPPNPを使用した), Mg-ADP-Pi結合型,Mg-ADP結合型である.

**第**三, その3構造とも, 1.15–1.2 Å分解能という高分 解能で得ることができた.

2.2. F1A 複合体中のアクチンの ATP 加水分解能:

私たちはFIA複合体中のアクチン分子を,アクチン重 合体中のアクチン分子と同じものと考えるが,その根拠 は以下の通りである.

第一,分子形状が同一である:クライオ電子顕微鏡を 用いて得た重合体中のアクチンの近原子分解能構造モデ  $\nu^{13-15}$ と比較すると,ペプチド主鎖の $C\alpha$ 原子の位置は RMSD = 0.45 Å程度であってよく一致する.

第二,ATP加水分解能がある:FIA複合体が形成されるとATP加水分解反応が開始される.Piが放出される



図3表1:私たちはfrgminとactinの複合体の結晶を3種類得た. 3つの結晶構造中では少なくとも1個のアクチン分子はF型に 捕捉されていた.このうち,ATP加水分解反応メカニズム研究 には、もっぱらFIA複合体結晶(赤枠)を用いた(本文参照).

までの平均時間では、FIA 複合体中では約20 min であり (図4a, c),重合体中での測定値約3 min と比較すると数 倍遅いが、fragmin segment-1と複合体を形成しない単 量体アクチン(活性は無視できる)(図4a)と比較すると、 明らかに加水分解活性を持つ、興味ある点は、重合する アクチンの場合、重合反応に続いて一回 Piを放出し、そ



図4 FIA 複合体の ATP 加水分解活性: FIA 複合体からの解離 Pi 濃度の時間的変化.
 FIA 複合体の MgATP を基質とした ATP 加水分解反応を見るため、(a) ではG-buffer 中(低塩濃度, Ca<sup>2+</sup>存在)で、(c) ではF-buffer 中(KCl, 100 mM, Mg<sup>2+</sup>存在) で反応を測定した.(a) では、アクチン重合を阻害し(低塩濃度), Ca<sup>2+</sup>存在下で ATP-Gと fragmin segment-1 を混ぜて複合体を形成させてからの Ca-ATP を基質とする反応を見た.他方,(c) では、まず G-buffer 中で2者を混合し重合を抑え FIA 複合体を形成させて1 min置いた後、F-buffer 条件に変更し、計測を開始した。このとき最初の数分で基質はほぼ Mg-ATP に置き換わる と考えられる.(b) では FIA 複合体形成能に欠陥のある fragmin 変異蛋白質(15-160)を用いた.(d) では actin のみの重合過程を見た.

の後Pi放出はほぼゼロとなる(図4d)のに対して, FIA 複合体では加水分解反応は何回も繰り返し継続する(図 4a, c). すなわち, FIA 複合体中のアクチン分子ではヌ クレオチド交換(ADP→ATPへの交換,過程v)が起 きる,と考えられる.

#### 2.3. G/F形状変化に伴う水分子の再配置:

重合にはG/F形状変化が伴い,これによってATP周辺のアミノ酸残基の位置が変化し,それが水分子の再配置を引き起こす.これによってATP加水分解が始まる.

この変化の具体的内容を知るには、すでに知られてい る単量体アクチンの結晶構造と、私たちが得たATP結合 型F型アクチン(ATP-F)の結晶構造を比較する.アク チン分子中で、Mg-ATPは分子のIDとODの間隙に形 成される空洞内に結合している(図5).G/F形状変化 はIDとODの捩れの変化であるので、この空洞の両側の 壁の相対位置がずれる.このずれにより、主に2つのア ミノ酸残基が動く(図6).Gln137は、P<sub>y</sub>の方に向かって 動き、その結果、水分子W1がP<sub>y</sub>に0.8Å接近する.His161 は側鎖が旋回し、その結果、水分子W3とW4を追い出 し、W2の位置を移動させる.これら2つの残基の移動 は、W1とW2の再配置をもたらす(図6).ATP加水分 解反応においてW1は、いわゆるlytic waterであり、P<sub>y</sub>



図5 アクチン分子内のMg-ATP周辺の構造.空洞壁面をピンクで示す. IDの主鎖をシアンで,ODの主鎖を青で示す. ATPはオレンジ,Mg<sup>2+</sup>は黄緑.上部から見ると(右図)ID側のP2-LoopとOD側のP1-LoopがATPのβγ燐酸部を左右から挟む.

を求核攻撃する. W2は、いわゆる helping water であり、W1から proton を受け取り移送する.

Gln137がW1の位置決めをすること<sup>7.18,19)</sup>,および His161の側鎖が旋回すること<sup>14,15)</sup>は先行研究でも示唆 されていたが,水分子の再配置を明確にしたのはこれが 初めてである.

#### 2.4. 加水分解反応経路解明の方法:

ATP加水分解反応のメカニズムを解明するには、反応の出発点であるATP-Fの構造(構造R)(図7a)と、終着点であるADP-Pi-Fの構造(構造P)(図7b)を基に、間を繋ぐ反応経路を量子化学計算(QM/MM法=Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)で求めた. 具体的には、構造Rから構造Pへの反応経路を種々仮定し、各経路のエネルギー障壁の高さをQM/MM計算で求める. そのうちで最も障壁の低い経路を解の候補とする. 最後に、この解が構造Rおよび構造Pと整合性があるかを吟味する. QM/MM法では、化学反応に関与する原子は量子論的に扱い、関与しない原子は古典力学的に扱う.

#### 2.5. ATP加水分解反応の4要素過程:

Mg-AMPPNP-Fの構造(状態R,図7a)とMg-ADP-Pi-Fの構造(状態P,図7b)を基に,F型actinのATP加 水分解反応経路(状態Rから状態Pへ)のうち最もエネ ルギー障壁の低いものをQM/MM法を用いて求めた



**図7** *FIA* 複合体の結晶構造のうち、ATPの三燐酸部とその周辺. (a) AMPPNP-Fの原子配置.

(b) ADP-Pi-Fの原子配置.

水分子は赤色の球で,水素結合は黒の破線で示す. Asp154 (D154) 残基の側鎖は2つの形状が混在する.



図6 (a) Mg-ATP-G (茶色, PDB: 4B1Y) と (b) Mg-AMPPNP-F (濃い緑)の3燐酸部周辺の構造.
 (c) 上記2つの構造を重ね合わせて,重合によって引き起こされたG/F形状変化によるアミノ酸残基側鎖と水分子の位置移動を示す.

(図8a). 図8bに示したのは反応経路に沿ったポテン シャル・エネルギーであり、Mg-AMPPNP-Fの構造を 基に計算しても(オレンジ)、Mg-ADP-Pi-Fの構造を基 に計算しても(青)ほぼ同一のエネルギー・プロフィル を得た. IMは中間状態を、TSは遷移状態を示す.



- 図8(a) Mg-ATP-F構造(状態R)からMg-ADP-Pi-F構造(状態P)へのATP加水分解反応経路.2つの構造を基に、QM/MM法による計算で求めた.
  - (b) (a)の反応経路に沿ったポテンシャル・エネルギーの分 布.オレンジは、Mg-ATP-F構造を基にしての計算値、 青はMg-ADP-Pi構造を基にしての計算値、反応過程は、 4つの過程よりなる(説明は本文を参照).IMは中間状 態を、TSは遷移状態を示す。

この反応経路では、4つの要素過程が順次連続して起 きる.

過程1,反応初期の水素結合再配置(HBR1):ここでは、水分子W1とW2のみが回転する.G/F形状変化の結果,W1とW2は反応に適当な位置に再配置されるが、その位置でさらに回転して初めて反応が開始される.この状態(IM2)は状態Rより5kcal/molだけエネルギーが高い.なお、本研究の計算ではGln137,Asp154,His161を反応に直接関係する可能性も検討したが、これら残基は、反応に伴う結合の形成や解離に寄与しないことが判明した.これら残基はP<sub>7</sub>近辺にあるが、その役割は反応に関与する水分子W1とW2を適切な位置に保持することであろう.

過程2,  $P_{\gamma}$ -O( $P_{\beta}$ )結合の切断 (POD):ここでは,  $P_{\gamma}$ -O ( $P_{\beta}$ )結合が切断されmetaphosphate ( $PO_{3}^{-}$ )が形成されると共に, W1が2Å程度動いて $PO_{3}^{-}$ と結合し $H_{2}O$ -PO $_{3}^{-}$ 複合体を形成する (IM3).

過程3、 プロトン転移(PT) とそれと協奏した $P_{y}$ - $O_{W1}$ 結合の形成:プロトン転移はW1からW2への転移と、W2からPO<sub>3</sub>への転移の2つが協奏的に進行する.また $P_{y}$ - $O_{W1}$ 結合によって $H_2PO_4$ (IM4)が形成される.

**過程**4, Piと周辺との間の水素結合の再配置(HBR2): この結果,状態Pは安定化する.状態Rと比べた状態P の安定化エネルギーはMg-AMPPNP-F構造を基にした 計算では, -8 kcal/mol, Mg-ADP-Pi-F構造を基にした 計算では, -12 kcal/mol となる.

この反応経路全体の最も高いエネルギー障壁の高さ (TS4)も、上記と同じ理由から13~17 kcal/molの差が生 じる.これは、生化学実験で測定されている反応の速度係 数( $0.3 \text{ s}^{-1}$ )から遷移状態理論を用いて得られるエネル ギー障壁の高さ18 kcal/molとよく一致すると考えてよい.

#### 2.6. Pi放出に伴う構造変化:

AMPPNP-F, ADP-Pi-F, そしてADP-Fの3つのF型 アクチンのペプチド主鎖の位置を比較すると, 全く同一 である (ADP-Pi-F/ADP-FのC $\alpha$  RMSD = 0.11 Å). す なわち, Pi放出に伴ってアクチン分子の形状は変化しな い. これは, クライオ電子顕微鏡を使った構造解析の結 果と合致する.

Pi放出による形状変化は無いが,活性部位の原子配置 の変化は,F型アクチンとしての形状安定性が低下する ことを示す(図9).具体的には,活性部位である空洞 を挟んでIDとOD間の連結を弱めるような2つの変化が ある.第一はPiが存在していた空間が4個の水分子に置 き換わっていること,その結果,Piを介していたP1-loop



- 図9 Pi解離によって弱くなる ID-OD 間の結合.
   (a) は ADP-Pi-F, (b) は ADP-Fの構造.
   図中(1)と(2)は Pi 解離に起因する変化. これら変化によって ID-OD 間の結合が弱くなる.
  - Piの消失によって、P1とP2-loop間の連結、よってID-OD 間の連結が弱くなる。
  - (2) (a) ではGly158 (ID) 主鎖のCOがすべてMe-His73 (OD) 側鎖と結合していたが、(b) では、Me-His73側 鎖と結合するものと、結合せずにPiが位置していた方向 に向きを変えるものに半々の確率で分配される。その結 果、ID-OD間連結が弱くなり、F型からG型へ戻る確率 が高くなると考えられる。

とP2-loopの間の水素結合ネットワークが、水分子のみ を介したものに置き換わり, ID/OD 間の連結が弱くなる. 第二は、P2-loop上のGly158とVal159がそれぞれ2つ の状態をとる. 第一の状態(確率, 55%)ではGly158 (ID)の主鎖の-COは, sensor loop上のMe-His73 (OD) と水素結合を形成して, ID-OD連結に寄与するが, 第二 の状態(確率, 45%)では、このGly158の主鎖の-COが 180度回転するため水素結合は形成されない.またPiに 置き換わった4水分子のうち1分子が固定されなくなる. Gly158の主鎖の回転はエネルギー的に損をする. とい うのは、ID-ODの連結の1つが失われ、さらに隣接する Val159残基の形状が、  $\phi = 45.4 \text{ deg } \wr \text{Ramanchandran}$ plot中の許容されにくい領域に入るからである. それに もかかわらず主鎖が回転した状態が出現することから, Gly158の-COグループがPiが存在していた空間からの 強い引力が存在することが示唆される. この引力は ADP-Pi-F構造中ではPiをこの場所に引き留める一因と なっていたものであろう.以上より, Piの放出によっ て、活性部位である空洞を挟んでのID-ODの連結が弱 まり, それがF型アクチンの構造安定性が損なわれる原 因であると結論される. この結論は、分子動力学計算 (MD計算)によっても支持される.F型アクチンとして の分子形状の安定性は、ADP結合分子はATP結合分子 に比して低い. この結果はfragmin segment-1との結合 の有無に依存しない.

# P-loop型モーター蛋白質と同一の反応メカニズム:

ここではF型アクチンのATP加水分解メカニズムの理 解を深めるために、機能も構造も異なる他のATP加水 分解蛋白質のメカニズムと比較してみたい。

QM/MM計算法を適用してATP(GTP)加水分解過 程の全体を解明した例は多くないが、その中では、キネ シン<sup>20)</sup>、ミオシン<sup>21)</sup>、F1-ATPase<sup>22)</sup>の3つの「P-loop型 のモーター蛋白質」については、蓄積された構造研究・ 機能研究の成果を基にして、最近、行き届いた質の良い 反応経路の解析が行われ、それらは基本的に同一の反応 メカニズムであることを明らかにした<sup>23)</sup>.

興味深いことに、F型アクチンは機能も構造もそれら モーター蛋白質と大きく異なるにもかかわらず、ATP加 水分解メカニズムはそれらと同一である。F1-ATPaseに よるATP加水分解反応は、F型アクチンと同じく4過程 (HBR1, POD, PT, HBR2)を順次進む.ミオシンの解 析結果では、最初の水素結合再配置が無く、残りの3過 程 (POD, PT, HBR)を順次進む.そしてF1-ATPaseも ミオシンも、最も高いエネルギー障壁はPT過程である 点もF型アクチンと同一である.

F型アクチンの活性部位の構造は上記モーター蛋白質 のそれとは大きく異なる.モーター蛋白質は, ヌクレオ チドを強く結合するP-loopを持ち,三燐酸部に平行して、さらに2つのloop構造,switch-1およびswitch-2, があり、それらloop上の残基の側鎖には、W1からP<sub>y</sub>へ のプロトン転送に参加するもの(後述)や、Mg<sup>2+</sup>イオ ンに直接配位するものがある。それに対してF型アクチ ンでは、P-loopのヌクレオチド結合の役割はP1-,およ びP2-loopの2つのloopが代行するが、それ以外には switch-1もswitch-2も存在せず、Mg<sup>2+</sup>に配位する残基 側鎖も存在せず、三燐酸部周辺の構造は著しく簡単であ る。

#### 2.8. 加水分解反応速度が遅い理由:

F型アクチンのATP加水分解メカニズムが,モーター 蛋白質のそれと異なる点は次の点にある.

第一は、過程3のPT経路(プロトン移送環)を形成す る原子グループの数が少ないことである.図10に示す ように、F型アクチンでは移送環はW1,W2,metaphosphate PO<sub>3</sub>の3者より形成される.これら3者は、ミオシ ン、F1-ATPase,kinesinのPT経路にも共通に寄与して いる.しかし、ミオシンでは、それらに加えてSer181 の側鎖が、F1-ATPaseでは第三の水分子W3も追加的に リングに介在しており、それぞれ4者でPT経路を形成 する.KinesinではW2とPO<sub>3</sub>の間に、もう一つの水分 子およびThr107の側鎖が介在し、PT過程のエネルギー 障壁は低下し、反応全体で最も高いエネルギー障壁は PT過程ではなくPOD過程となっている.



図10 種々のATP加水分解蛋白質のプロトン移送環を構成する原子 グループ. 赤の矢印はプロトン移送過程での電子およびプロトンの動き を示す.移送環はF型アクチンではW1,W2,PO<sub>3</sub>のみから構 成されるが,myosinではその他にSer181が,F1-ATPaseで はW3が,kinesinでは水分子とThr107が追加的に介在する. ただし,F1-ATPaseとkinesinは多段階移送経路をとり,Glu ないしはAspの側鎖に一過的にprotonが滞在する.

以上の比較より,F型アクチンではproton移送の経路 がW2から直接PO<sub>3</sub>に向かう.このため,W1,W2,PO<sub>3</sub> を結ぶ水素結合ネットワークはPT移送に理想的な配置 からずれ,IM3状態ではW2とPO<sub>3</sub>の間の距離は長く, リングの曲率も大きいため,プロトン移送はより高いエ ネルギー障壁を越える必要がある.PT経路を構成する 介在グループの数が増えると経路の曲率が小さくなり加 水分解の速度も速くなる.実際,ミオシンの場合には, Ser181を介在しないPT経路も想定されるが,計算では Ser181を介在させることで,PT移送のエネルギー障壁 が低くなる.以上より,PT経路を形成する介在グルー プが少数であることが,F型アクチンのATP加水分解速 度が遅い主な理由と考えられる.

#### 2.9. ATP加水分解反応の非可逆性:

F型アクチンのATP加水分解反応が、モーター蛋白質 のそれと異なっている第二の点は、反応後(状態P)の エネルギーレベルが反応前(状態R)に比して、著しく 低い点である(図8b).ミオシン、F1-ATPaseは-3~ -2 kcal/molであるが、F型アクチンは、-8~-12 kcal/ molにもなり、安定化エネルギーが負で大きな値とな る.この違いが、ミオシンやF1-ATPaseでは加水分解反 応が可逆である(ADPとPiからATPが合成される)が、 F型アクチンでは非可逆である<sup>24)</sup>理由であろう、また、 状態Pのエネルギーレベルが低いことは、Piの解離が遅 いことの少なくとも1つの原因であろう(後述).

それでは何故ADP-Pi-Fは安定であるのか? その理 由として3点を指摘できる。第一は、ADPとPiの間に 強い水素結合が形成され、それが近接する配位Mg<sup>2+</sup>に よってさらに強化される点である(図11).自然密度解 析を用いてWiberg 結合指標を計算すると、非共有結合 中で最も強い結合はADPとPi間の水素結合であること がわかる. このような水素結合(結合距離が2.45-2.55 Å程度)は、他のNTP加水分解蛋白質のNDP-Pi結合構 造でも存在するが、F型アクチンに特徴的な点は、上記 水素結合O(Pi)- $O(P_{\beta})$ のdonner oxygenであるO(Pi)が 同時にMg<sup>2+</sup>と配位結合している点である.近接のMg<sup>2+</sup> の正電荷の影響によって、O(Pi)のプロトン親和性が弱 まり、O(Pi)-O(P<sub>b</sub>)の水素結合が強化される. ADP-Pi-F 安定化の第二の要因は、ADPとP2-Loop(Asp157)と の間, PiとP2-loop (Val159) との間の水素結合が, 状 態Rに比して状態Pで共に強くなる点である.結局,Pi はADP, P2-loop およびPi-loop 上のSer14との間の水素 結合によって強く捕捉され、Piの活性部位からの解離を 妨げている. ADP-Pi-Fが安定である第三の理由は、加 水分解がアクチン分子の形状変化を引き起こさない点で ある (後述).



図11 (a) ADP-Pi-F構造中の水素結合ネットワーク.
 (b) その内でも強い水素結合をNCIPLOTで表示した.

#### 3.考察

- 3.1. F型アクチンのATP加水分解メカニズム,解明 された課題,未解明の課題:
- 本研究によって、以下の課題が解明された.
- G/F形状変化がATP加水分解を開始するメカニ ズム、特に水分子の再配置の意義(図6).
- (2) F型アクチンの加水分解経路が解明された.
- (3) F型アクチンの加水分解速度が遅い理由が判明した.
- (4) F型アクチンの加水分解が非可逆である理由が判 明した(図8b).
- (5) Pi放出によってF型アクチン分子の構造安定性 が低下する理由の一端が判明した(図9).
- (6) F型アクチンではPiの放出は蛋白質形状変化を 伴わないことを確認した.

他方,次の点については,解明の手掛かりが得られ仮 説は提案できたが,今後立証すべき課題となった.

(1) F型アクチンのPi放出のメカニズムは何か?

F型アクチンは、ATP加水分解反応が終了しても、 蛋 白質の形状変化が起きない. それと符合するように、 Mg-ATP 結合部の構造は簡単であり、加水分解反応の終 了で開始される蛋白質形状変化のからくりが存在しない と考えられる. それでは、Pi放出のメカニズムは何であ ろう? 私たちは、アクチン分子の重合体中での隣接ア クチン分子からの影響下で引き起こされる構造揺動であ ると提案したい. この考えは、Pi解離速度がアクチン分 子の重合体中での位置に大きく左右される事実とよく整 合する. アクチンからのPi解離速度は0.006 s<sup>-1</sup>と遅い速 度係数と、それより200-300 倍速い2 s<sup>-1</sup>の2つあること が、この分野の研究者にはコンセンサスとして受け入れ られている<sup>25.26)</sup>.そして2つの速度係数のうち遅い係数 は重合体中の分子から、速い係数はB端に位置する actin 分子からであろう、との提案がされている<sup>25)</sup>. この提案は、 分子揺動がPi放出を引き起こすとの仮説と矛盾しない.

(2) ATP に配位結合する Mg<sup>2+</sup>の役割は何か?

ATP (GTP) 加水分解蛋白質はすべてMg-ATPを基質 とするが、ATPに配位したMg<sup>2+</sup>の役割は、ほとんど理 解されていない、本研究によって、F型アクチンのMg<sup>2+</sup> は、Piに結合するOを介してADP-Pi間の水素結合を強 化し、それゆえADP-Pi-Fの構造の安定化に寄与するこ とが判明した.これはATPに配位する2価カチオンの種 類がPi放出の特性(Piの解離平衡定数および解離速度係 数)に影響することを示す.この課題の解明は、アクチ ンの生化学的研究では従来からよく調べられているMg-ATP結合アクチンとCa-ATP結合アクチンのATP加水分 解反応と重合反応の特性の違い<sup>27)</sup>の理由を解明すること に寄与すると考えられる.Pi放出過程で始まる生成物放 出過程は、エネルギー変換機能で直接ATPから放出さ れた自由エネルギーを力学的な仕事に変換する,それゆ え極めて重要な過程である.

### ATP (GTP) 加水分解メカニズム研究への問題 提起:

F型アクチンは、QM/MM法を適用してのATP加水分 解反応メカニズムの解明に有利であった.第一に、F型 アクチンでは、他のNTP(ATPおよびGTP)加水分解 蛋白質に比して、構造が簡単であるため、可能な反応経 路と、量子論的に扱うべき原子が比較的少数であった. 第二に、反応の始点と終点の高精細の結晶構造が得られ たこと.ちなみに、構造Rと構造Pを揃いで1.15 Å分解 能で得ているNTP加水分解蛋白質は他に無い.

QM/MM法はA. WarschelとM. Levittによって考案された計算手法であるが<sup>28)</sup>(2013年のノーベル化学賞の受 賞理由になった),NTP加水分解蛋白質には多くの解明 例があるとは言い難い.この計算法は,正しく適用すれ ば,定量的かつ正確に反応経路を解明することができる 唯一の方法である.しかし,それには,可能な反応経路 をすべて検討することと,量子論的に扱うべき原子に数 え落としがないことが重要である.また,十分な構造情 報が揃わないことも,QM/MM法が十分な成果を挙げら れていない一因である.

すでに述べたように、F型アクチンのATP加水分解反応 のメカニズムは、機能も構造も異なるP-loop型モーター 蛋白質と基本的に同一であった(2.7.).そしてF型アクチ ンの活性部位の構造は、それらモーター蛋白質のそれに 比して著しく簡単であった.これはF型アクチンでは、活 性部位は加水分解に必要最小限の原子で構成され、Piを 分子内から追い出す内在的メカニズムが欠落しているこ とを示唆する(3.1.).すなわち、F型アクチンの活性部位 の構造と、それによる加水分解メカニズムは、NTP加水分 解に必要十分なミニマム系であろうと考える.

以上の考察は、NTP加水分解によるエネルギー変換の メカニズム一般について、一つの新しい問題を提起す る.これまで、NTP加水分解過程を生成物放出過程まで 含めて考え、NDP-Pi結合型は反応中間体と考え、その 間に蛋白質の形状変化を伴う、と考える議論が多かっ た.本研究の結果に基づいて、私たちは次のような提案 をしたい、加水分解過程はNDP-Pi結合型の形成で終了 し、NDP-Pi結合型からのPiなど生成物の放出は別の過 程である、加水分解過程では蛋白質の形状は一定であり 変化を伴うことはない、加水分解の結果が何らかの形で 蛋白質の形状変化を引き起こし、この形状変化の結果、 Piなど生成物の放出が起きる.すなわち、

#### 加水分解→蛋白質形状変化→Pi等の放出

と3つの過程が因果関係で連続する.加水分解過程は蛋 白質の種類によらず共通のメカニズムであり,蛋白質の 形状変化とPi等の放出過程は蛋白質の種類によって異な る.F型アクチンでは加水分解過程のみが進行し、それ 自身は蛋白質の形状変化を引き起こすことがなく、内在 的なPi放出メカニズムも存在しない.

最近、加水分解によって開始される内在的な蛋白質 形状変化を引き起こすメカニズムが提案されている. small GTPaseのRhoAでは、GTP結合型ではswitch-1 上のThr37側鎖が $Mg^{2+}$ に配位しているが、加水分解の 結果Thr37主鎖が $Mg^{2+}$ に配位するように姿勢を大きく 変え、それが蛋白質の形状変化を引き起こすとの説が提 案された<sup>29)</sup>.

以上の仮説は、特定の条件下でNTP加水分解蛋白質 のNDP-Pi結合型構造が安定に存在すること、その構造 がNTP結合型の構造と同一であることをよく説明する。

本研究では、ADP結合型アクチン結晶をPi溶液に漬す ことによって、容易にADP-Pi結合型アクチンの結晶構 造を得ることができた.しかし、これまでの多くのNTP 加水分解蛋白質の研究で、NDP-Piが結合した構造が得ら れた例はごく少ない.得られているのは、加水分解反応 は進行するが、蛋白質の形状変化は何らかの理由で阻害 される特殊な条件下である(他の蛋白質との結合によっ て(1KSH;Aer2<sup>30)</sup>)、アミノ酸残基の置換によって (1OIX;Rab11a<sup>31)</sup>)、結晶格子の形成によって(6R3V; RhoA<sup>29)</sup>)、蛋白質構造変化阻害小分子の結合によって (5N69;cardiac myosin<sup>32)</sup>)、等).このことは、Pi解離 が蛋白質の形状変化の結果であるとの考えを支持する. また、これらのNDP-Pi結合型の蛋白質形状はNTP結合 型のそれと同一である.このことは加水分解反応が終了 するまで蛋白質形状は変化しないことを示している.

#### 3.3. 林・Fischerらのメカニズムの確認:

林, FischerらはP-loop型モーター蛋白質の解析 ATP 加水分解経路のいくつかの重要な点を解明した. 我々の 今回の研究でこれらの点がF型アクチンの反応経路にも 当てはまることを確認した.

第一,過程1 (HBR1) の水の方向転換について:私 たちは、F型アクチンでは、この方向転換をしないまま 直接過程2 (POD) に進むことはできないことを確認し た.W1の回転によって水酸素のlone-pairをP<sub>γ</sub>に向ける ことによって、解離したPO<sub>3</sub>をW1に引きつけ安定化す ることができる.

第二,過程2 (POD) は、まずW1がOHとH<sup>+</sup>に分解 して、そのOH<sup>-</sup>がP<sub>y</sub>を求核攻撃する associative pathで はなく、まずP<sub>y</sub>-O(P<sub> $\beta$ </sub>)が切断されてPO<sub>3</sub>が分離し、その PO<sub>3</sub>がW1と結合する dissociative pathを採る. 一般に ATP加水分解反応では、2つの過程、P<sub>y</sub>-O(P<sub> $\beta$ </sub>)の間の切 断と、求核攻撃をする水分子W1のO(W1)-H<sup>+</sup>間の切断、 が最もエネルギー障壁が高い. O(W1)-H<sup>+</sup>の切断が先行 して求核攻撃が起きると (associative path)、2つの高い エネルギー障壁を同時に越えることになり, 障壁は非常 に高くなって,反応は進行しない.それに対して, $P_{\gamma}$ -O ( $P_{\beta}$ )の切断が先行すると,O(W1)-H<sup>+</sup>の切断はW1-PO<sub>3</sub> 複合体の形成後となり,2つの障壁を順次越えることに なり,エネルギー障壁は低くなる.よって,後者の反応 経路が唯一可能となる.

第三,QM/MM法を適用する際に、三燐酸部を多くの 水素結合を介して強く蛋白質に結合するP-loop上の主鎖 の-NH,あるいはF型アクチンの場合は、P1-,P2-loop 上の主鎖の-NHをQMで扱うことが重要であることを 確認した.三燐酸部とこれらloopの間の結合は、PO<sub>3</sub>の 切断を容易にし、切断されたPO<sub>3</sub>を安定化する.

Associative pathではなく, dissociative pathである, と の点を含めて、NTP加水分解反応のメカニズムについて は幾多の論争があり、決着がついていない.しかし、本 研究で、F型アクチンの反応メカニズムも、林・Fischer らが主張したdissociative pathに依る,同一のメカニズ ムであることを確認した意義は大きい.なぜなら、F型 アクチンはモーター蛋白質と比較して、機能も異なる (解放された ATPの化学エネルギーを力学的仕事に直接 変換するのではなく、「情報」に変換する)し、構造も 著しく異なる. それにもかかわらず同一のメカニズムに 依るということは、このメカニズムがNTP加水分解蛋 白質に共通なメカニズムであることを強く示唆する. ま た,F型アクチンは、構造が簡単で、かつ、構造情報の 質と量が高い水準で得られたので、信頼性と精度の高い QM/MM計算結果が得られたため、このメカニズムを強 く支持するものとなった.

#### 共同研究者:

本研究は名古屋大学大学院理学研究科構造生物学研究 センター(当時)を中心にしたチームの緊密な連携のも とで実行された.チーム内での闊達な議論と,データへ の自由なアクセスがなくては本論考は成り立たなかっ た.実際,現在準備中の投稿論文では,以下の共同研究 者が共同執筆者となっている(所属不表記は本研究セン ター所属).武田修一,兼松佑典(広島市立大学・情報 科学研究科),成田哲博,田中康太郎,岩佐允貞(青山 病院),小田俊郎(東海学院大学),<sup>並</sup>渡邉信久,永江峰 幸(以上,名古屋大学・シンクロトロン光研究セン ター),鷹野優(広島市立大学・情報科学研究科),太田 元規,小池亮太郎(以上,名古屋大学・情報科学研究 科),藤原郁子(大阪市立大学・理学研究科).

#### REFERENCES

- L. R. Otterbein, C. Cosio, P. Graceffa and R. Dominguez, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, 99 (2002) 8003-8008.
- F. B. Straub, Studies from the Institute of Medical Chemistry., 2 (1942) 3-15.

- 3) F. B. Straub, *Studies from the Institute of Medical Chemistry.*, **3** (1943) 23-37.
- F. B. Straub and G. Feuer, *Biochim. Biophys. Acta*, 4 (1950) 45-470.
- 5) T. D. Pollard and G. G. Borisy, Cell, 112 (2003) 453-465.
- B. Bugyi and M. F. Carlier, *Annu. Rev. Biophys.*, **39** (2010) 449-470.
- T. Oda, M. Iwasa, T. Aihara, Y. Maeda and A. Narita, *Nature*, 457 (2009) 441-445.
- T. Oda, S. Takeda, A. Narita and Y. Maeda, *J. Mol. Biol.*, 431 (2019) 3217-3228.
- M. A. Rould, Q. Wan, P. B. Joel, S. Lowey and K. M. Trybus, *J. Biol. Chem.*, **281** (2006) 31909-31919.
- L. Blanchoin and T. D. Pollard, *Biochemistry*, **41** (2002) 597-602.
- 11) J. Colombo, et al., Nat. Commun., 12 (2021) 548.
- D. Pantaloni, C. Le Clainche and M. F. Carlier, *Science*, 292 (2001) 1502-1506.
- 13) J. von der Ecken, et al., Nature, 519 (2015) 114-117.
- 14) F. Merino, et al., Nat. Struct. Mol. Biol., 25 (2018) 528-537.
- S. Z. Chou and T. D. Pollard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, 116 (2019) 4265-4274.
- T. Hasegawa, S. Takahashi, H. Hayashi and S. Hatano, Biochemistry, 19 (1980) 2677-2683.
- S. Nag, M. Larsson, R. C. Robinson and L. D. Burtnick, Cytoskeleton (Hoboken), 70 (2013) 360-384.
- S. Vorobiev, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 100 (2003) 5760-5765.
- 19) M. Iwasa, K. Maeda, A. Narita, Y. Maeda and T. Oda, J. Biol. Chem., 283 (2008) 21045-21053.
- 20) M. J. McGrath, I. F. Kuo, S. Hayashi and S. Takada, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 8908-8919.
- F. A. Kiani and S. Fischer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, 111 (2014) E2947-2956.
- 22) S. Hayashi, et al., J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 8447-8454.
- 23) F. A. Kiani and S. Fischer, Cytoskeleton (Hoboken), 73 (2016) 643-651.
- 24) M. F. Carlier, et al., FEBS Lett., 235 (1988) 211-214.
- 25) I. Fujiwara, D. Vavylonis and T. D. Pollard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, **104** (2007) 8827-8832.
- 26) A. Jegou, et al., PLoS Biol., 9 (2011) e1001161.
- 27) J. E. Estes, L. A. Selden, H. J. Kinosian and L. C. Gershman, J. Muscle Res. Cell Motil., 13 (1992) 272-284.
- 28) A. Warshel and M. Levitt, J. Mol. Biol., 103 (1976) 227-249.
- 29) R. W. Molt, Jr., E. Pellegrini and Y. Jin, *Chemistry*, 25 (2019) 8484-8488.
- M. Hanzal-Bayer, L. Renault, P. Roversi, A. Wittinghofer and R. C. Hillig, *EMBO J.*, 21 (2002) 2095-2106.
- 31) S. Pasqualato and J. Cherfils, Structure, 13 (2005) 533-540.
- V. J. Planelles-Herrero, J. J. Hartman, J. Robert-Paganin,
   F. I. Malik and A. Houdusse, *Nat. Commun.*, 8 (2017) 190.

## 化学反応における対称性の破れの理論(11): 開核分子種のアイソローバル及びアイソスピン類似に 基づく酸化反応解析

山	$\square$		兆* <sup>, **, ******</sup>	庄	司	光	男***
磯	部		寛****	川	上	貴	资***** 頁
宮	Ш	晃	***	中	嶋	隆	人**



Isolobal and Isospin Analogy between Organic and \*山口兆 元フェロー Inorganic Open-shell Molecules Application to Oxygenation Reactions by Active Oxygens and Oxyradicals

Kizashi YAMAGUCHI<sup>\*, \*\*, \*\*\*\*\*</sup>, Mitsuo SHOJI<sup>\*\*\*</sup>, Hiroshi ISOBE<sup>\*\*\*\*</sup>, Takashi KAWAKAMI<sup>\*\*\*\*\*</sup>, Koichi MIYAGAWA<sup>\*\*\*</sup> and Takahito NAKAJIMA<sup>\*\*</sup>

This review aims to summarize fundamental concepts and principles of isolobal and isospin analogy between organic and inorganic molecules with local spins. The isolobal analogy based on the extended Hückel (EH) molecular orbital (MO) model has been successfully applied for organic and organometallic compounds with closed-shell eight and eighteen electron rules. On the other hand, the isospin analogy based on the Heisenberg spin Hamiltonian (HSH) model has been proposed for conceptual bridges between organic and inorganic open-shell molecules with local spins. The spin-correlation diagrams by the HSH model are available for elucidation of exchange-allowed and -forbidden radical reactions. The brokensymmetry (BS) MO and density functional theory (DFT) models are applicable to elucidate both orbital and spin symmetries of open-shell species. Both isolobal and isospin analogy based on the BS MO and DFT models have been applied for elucidation of electronic mechanisms of oxygenation reactions by active atomic oxygen (O), molecular oxygen (O=O) and high-valent transition-metal oxo (M=O) species with the oxyl-radical character. The isolobal and isospin analogy are also applicable for examination and investigation of possible mechanisms of the oxygen-oxygen (O-O) bond formations for water oxidations catalyzed with the native CaMn<sub>4</sub>O<sub>2</sub> cluster and artificial 3d transition-metal complexes. Interplay between theory and experiment is effective and powerful for unraveling secrets of the water oxidation in OEC of PSII and related artificial systems. Fundamental concepts revealed by the interplay are applied to design of bio-inspired artificial Z-schemes for conversion of solar energy to chemical energy.

#### 1. 序

本シリーズ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))を電子,原子レベルで解明するために,その触媒 サイト (oxygen evolving center; OEC) にある Ca $Mn_4O_x$ (x = 5,6) クラスターの分子構造を詳細に検討してき た.<sup>1)</sup>

音

2021年4月1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 \*\*\*\*筑波大学計算科学研究センター \*\*\*\*\*岡山大学異分野基礎科学研究所 \*\*\*\*\*\*大阪大学理学研究科 \*\*\*\*\*\*\*大阪大学理学研究所

$$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 4hv \rightarrow 4\mathrm{H}^{+} + 4\mathrm{e}^{-} + \mathrm{O}_{2} \tag{1}$$

PSIIにおける水分解反応はKokサイクルと称される5段 階 $S_i$  (*i*=0~4)の反応プロセスで進行することが判明 している.すでに $S_0 \sim S_3$ 状態における中間体の分子構 造はX線構造解析 (X-ray diffraction; XRD)法<sup>2)</sup>やX線 自由電子レーザー (X-ray free electron laser; XFEL)<sup>3.4)</sup> を使用したSFX (serial femotosecond crystallography) 法を用いて大枠は判明しており、反応機構を解明するた めの構造的基盤が得られていると言っても過言ではない 状況である.しかし、 $S_4$ 状態における水分解反応機構の 詳細に関しては未だ研究者の意見が収束している状況に は至っていない.<sup>1)</sup> その原因の一つは反応の遷移状態と も言える過渡的 $S_4$ 状態に関するXFEL-SFX実験結果が 少なく種々の理論的提案の是非を判断する状況に到達し ていないことがあげられる.

本稿ではPSIIのOECの構造決定の紹介は一段落した ので,酸化反応機構の理論に立ち戻り水分解反応機構の 電子論について考察する.本シリーズのNo.15)で紹介し た一重項酸素分子の反応機構やNo. 2<sup>6)</sup>で紹介した化学発 光現象の発現機構などの有機ラジカル反応では密度汎関 数(DFT) 法のみならず高精度計算と称される CASPT2 法やMR CC法<sup>7)</sup>が適用され完成度の高い反応機構の解 明がなされている。一方、PSIIにおける酸素発生錯体 (oxygen evolving complex; OEC) における  $CaMn_4O_x$ 系に対してはDFTレベルの計算が多く、実在系モデル での高精度計算は現在進行中であり、理論計算の方でも 未だ確定的な状況に到達していない.本稿(No.11)で は反応機構の解明の完成度が高いP450酸化酵素による 酸化反応系と比較検討することにより、PSIIにおける水 分解反応機構の理論的提案の背景にある考え方や計算手 法に関する諸問題を考察し、水分解反応の学理の解明に ついて考究したい.特に,鉄(Fe)酸素錯体に関する研 究は膨大に蓄積しておりその結果から学ぶことが多いと 思われる. さらにFe酸素錯体を人工水分解触媒に利用 する研究も進んでいるので鉄オキソ結合(Fe=O)によ る酸素-酸素結合形成反応ついても検討する.

#### 2. 開核分子系の化学結合論

#### 2.1. アイソローバルおよびアイソスピン類似性

まず始めに化学結合の定性的見方の紹介から始める. Hoffmann 教授<sup>8)</sup>はノーベル賞授賞記念講演(1981年)に おいて、8電子則をみたす有機物と18電子則をみたす有 機金属化合物での化学結合の類似性を考察するために, アイソローバル (isolobal) 類似性という考え方を提唱し た. Hoffmann 教授は拡張 Hückel 分子軌道 (EHMO) 法<sup>9)</sup> で種々の有機および有機金属化合物の分子軌道 (molecular orbital; MO) を求め、この類似性を実証した. 例え ば、炭素-炭素一重結合をもつ分子であるH<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>は八 面体型配位子を持つ(CO)<sub>5</sub>Mn-Mn(CO)<sub>5</sub>とはアイソロー バルであると考える. C-C結合とMn-Mn共有結合に注 目すると残りのC-H結合3個とMn-CO結合5個は第一 近似として考慮しないで良いので、ともに一重の共有結 合を持つと考えられる. この考え方は福井教授のフロン ティア電子論の見方と相通じるものがあると言えよう. Hoffmann教授は二重結合や三重結合を持つ化合物系に ついても同様の見方を展開し、有機金属化学の理論の構 築に成功している.<sup>8)</sup>

Fe化合物においてもアイソローバル (isolobal) 類似 性の視点ではH<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>と(CO)<sub>4</sub>Fe=CH<sub>2</sub>はともに2重結 合を持つ分子であり、さらには(CO)<sub>4</sub>Fe=Fe(CO)<sub>4</sub>分子 も2重結合を持ち、そのFeサイトは同様に18電子則を みたすと言えよう.しかし、3d軌道の広がりが小さい のでFe=Fe二重結合は後述するようにC=C結合よりは 弱いものであると考えられる.有機金属化合物では八面 体型配位構造を持つ遷移金属元素は18電子則をみたす 場合が多く、その基底電子配置は一重項状態であり磁気 的には不活性である.

一方,本シリーズで取り扱って来たMn化合物は上記 の18電子則をみたす(CO)<sub>5</sub>Mn-Mn(CO)<sub>5</sub>化合物とは異 なり,磁気的には活性であり, Mn サイトのd 軌道には不 対電子が存在し、18電子則をみたさない場合が多い.例 えば、光合成水分解触媒のモデルと見なされる Mn 二核 錯体L<sub>4</sub>Mn(X)O<sub>2</sub>Mn(X)L<sub>4</sub>の場合<sup>10)</sup>, Mnの価数XはⅢ, Ⅳであるので18電子則をみたさなく,配位子場L₄も弱 いのでMn(X)のスピンは平行に揃っている高スピン構 造となり、さらにはMn(X)間ではその高スピンが反強 磁性相互作用 (antiferromagnetic (AF) interaction) で 結合し、全体としては低スピン状態になっている. さら に、本シリーズで検討してきたPSIIのOECに存在する CaMn<sub>4</sub>O<sub>x</sub>クラスラーもスピンを持つ開核化合物である. 本稿で詳述するFe酸素錯体もAF相互作用を有する開核 化合物である.従って、本稿の場合にはスピンの自由度 も考慮してアイソスピン(isospin)類似性も同時に考慮 する必要性が出てくるといえよう.

## 2.2. 遷移金属炭素(M=C)及び酸素(M=O)結合の ラジカル性

上記のように本稿ではスピン状態もあらわに考察する ことが必要なので、本シリーズでは第一近似として現在 Broken Symmetry (BS)<sup>11,12)</sup>と称されるスピン非制限型 のMOおよびDFT法を使用して軌道とスピンの両自由度 を考慮してきた.さらに、第二近似としては、BS MO (DFT) 解の自然軌道解析より求めた自然軌道 (UHF natural orbital; UNO) とその占有数から活性軌道群 (complete active space; CAS)を求め、UNO-CASCI, MR CI<sup>13)</sup>を実行し(研究報告No.3参照)、両自由度を定 量的に取り扱う手法を採用して来た.本稿では開核系有 機化合物と無機化合物に関するアイソローバル (isolobal) およびアイソスピン (isospin)類似性をBS MO (DFT) のレベルで考察し、必要に応じてpost DFT法による計 算結果を考慮することにしたい.

まず始めに共有結合の解離反応例として $H_2C=CH_2$ の 二重結合の解離過程<sup>12)</sup>をBS MO (DFT) レベルの近似 で考察してみよう. 図1に $H_2C=CH_2$ が平面型構造を維 持しながらC-C結合を伸ばしていく解離過程を考察す る.まず,図1よりC-C距離が短く安定なC=C二重結 合が形成されている構造では $p\pi$ - $p\pi$ ,  $p\sigma$ - $p\sigma$ 結合ともに 対称性をみたした分子軌道が形成されており,上向きお



**図1** Broken Symmetry (BS) 法によるエチレンのC=C二重結合の解離過程.

(A) pπ-pπ軌道の分岐が最初に始まり、次に(B) pσ-pσ分子
 軌道の分岐が始まり、最終的には三重項メチレン2個に解離
 する.<sup>12)</sup>

よび下向きスピン軌道も同一であり通常の閉殻分子で あることが解る.従って、平衡核間距離ではBS MO (DFT)<sup>14)</sup>法とEHMO法<sup>9)</sup>とは同一の結果を与えている. しかし、C-C距離が少しの伸びるとpπ-pπ軌道は分岐 (bifurcation)を始め、上向きおよび下向きスピン軌道 はそれぞれ左、右の炭素に偏り出していることがわか る.この原因は本シリーズのNo.1<sup>5)</sup>、No.2<sup>6)</sup>で紹介し たようにBS法では式(2)で示すようにpπ-pπ型HOMO とpπ-pπ型LUMOの混合<sup>11)</sup>がおこり、その結果生じる スピン分極型の軌道で表現される状態の方が分極してい ない状態よりも電子反発効果までも含めると安定になる からである.

$$\psi_i^* = \cos\theta\phi_i + \sin\theta\phi_i^* \tag{2a}$$

$$\psi_i = \cos\theta \phi_i - \sin\theta \phi_i^* \tag{2b}$$

ここで、 $\phi_i$ および $\phi_i^*$ は対称性をみたしたスピン制限型の HOMO、LUMOである.一方、 $\psi_i^+$ および $\psi_i$ はHOMO-LUMO混合で得られたスピン分極型の分子軌道である. これらの軌道はC-C結合が解離していくにつれて左、右 の2pπ原子軌道 (atomic orbital ; AO) に類似した形に 変形していくことがわかる.同様に、pσ-pσ結合軌道も C-C距離が長くなると分極し始め最終的にはそれぞれメ チレンのpσ軌道に収斂することがわかる.

図1に示した分子軌道の変形過程は化学者が考える結 合の変化に対応している.図2に示したようにエチレン のC=C二重結合は通常の対称性をみたしたMOで記述 される閉殻構造を持つが、その解離過程ではまずpπ-pπ 型軌道の分岐から始まり左右の炭素原子に偏った対称性 の破れた(Broken Symmetry; BS) π型分子軌道が出現 し、かつ異なるスピンが異なる炭素上にあるので、化学 的には局在スピンを・で表現し、スピンの向きを矢印で



図2 各種一重項共有結合の三重項生成物への解離過程(A)~(E).
 (B) および(C) では途中でoxyl-radical性を持つ酸素サイトが生成し、最終的には三重項酸素原子が生成する.(D) と
 (E) では三重項酸素分子が生成する.(F) では電子移動により二重項カチオンおよびアニオンラジカルが生成する.<sup>12)</sup>

上↑あるいは下↓で表現する一重項ビラジカル状態と称 される開核電子配置が出現している.さらに、C-C結合 が長くなるとσ型分子軌道も分岐し、最終的にはメチレ ンが2個生成する.さらに、分子軌道の分裂過程からメ チレン分子にスピンが2個(・・↑↑あるいは・・↓↓)存在す るので一重項状態のエチレンのC=C二重結合から三重 項状態のメチレン分子が2個生成し、4個の不対電子が 発生していることも理解される.通常の原子価結合 (VB)法<sup>15)</sup>では一重項状態にある二重結合の解離で一重 項状態の解離生成物が2個生成する場合が多いので図 2Aの結果は著しく異なっていると言えよう.このよう に、開核系では軌道のみならずスピン状態の変化にも注 目する必要性があるといえよう.

図2Bに示したようにH<sub>2</sub>C=Oの解離においても三重項 状態メチレン(<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>)と三重項状態酸素(<sup>3</sup>O)原子に 解離しており、エチレンのC=C二重結合の解離とアイ ソローバル(isolobal)およびアイソスピン(isospin) 類似性が顕著である.C=O二重結合のp $\pi$ -p $\pi$ 結合が分岐 して酸素サイトにラジカル(oxyl-radical)性が発現し ている状態・C-O・は図2Cに示すように最近注目を集め ている高原子価遷移金属オキソ(M=O)結合のoxylradical性(•M-O・)とアイソローバル(isolobal)および アイソスピン(isospin)の関係にあるといえよう.例え ば、本シリーズNo.8<sup>16)</sup>で紹介したようにMn(IV)=O結 合<sup>17)</sup>でのd $\pi$ -p $\pi$ 結合ではoxyl-radical性が無視出来ない 大きさであることがわかっている.後述するようにその 結果oxyl-radical性に起因する化学反応性が顕著である. 本稿で紹介するFe(V)=O結合はMn(IV)=O結合とアイソ ローバルおよびアイソスピンの関係にあることにより oxyl-radical性が無視できなくなる場合がある.一方, 生体系ではMn=O結合のラジカル性が強すぎると組織を 壊す副反応が起こる可能性があるのでその制御機構<sup>16)</sup>に ついても考察した.

上記の・を使用する定性的表現を発展させて一重項ビ ラジカル構造でそのビラジカル性<sup>12)</sup>を定量的に表現する 指標も提案されている.式(2)に示したBS(DFT)法 でのHOMO-LUMO混合はUNO-CIのとの対応で考え れば、基底配置でpπ-pπ型HOMOに存在した2電子が pπ-pπ型LUMOに2電子励起した電子配置の寄与<sup>13)</sup>が大 きくなることを意味する.従って、2電子配置の寄与 (weight:w)の2倍(2w)をビラジカル性(y)と定義す ると、両配置の寄与が等価になった場合にy=100%と なる. 一方, BS法ではBSI (↑↓) 配置でスピンの位置を 左右に入れ変えたBSII(↓↑)配置も可能で両配置のエネ ルギーも完全に等価なので量子力学の原理に従えば両配 置が共鳴 (resonance) した状態 (resonating BS; RBS) が真の一重項状態に相当する(後述).一重項RBS状態 でビラジカル性(y)を求めると、対称性の破れた式(2) の分子軌道 $\psi_i^{\dagger}$ および $\psi_i^{\dagger}$ の重なり積分T<sub>HO</sub> = < $\psi_i^{\dagger}|\psi_i^{\dagger}$ >によ り以下のように表現される.

$$y = 1 - 2T_{\rm HO} / (1 + T_{\rm HO}^2)$$
(3)

y値は軌道対称性の破れのない $T_{HO} = 1.0$ の状態では0%,  $T_{HO} = 0.0$ の状態では100%になることがわかる.従って, BS法での軌道対称性の破れ (orbital symmetry breaking; OSB)はHOMO-LUMO混合の大きさで表現され,さら にはビラジカル性と直結していることが理解される.ま た,y値は一重項RBS状態での有効結合次数 (B)<sup>12)</sup>と B = 1 - yの関係にあり,ビラジカル性の増加は有効結合 次数Bの低下と直接関係している.

前述のように、(CO)<sub>4</sub>Fe=CH<sub>2</sub>はH<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>とアイソ ローバル (isolobal)<sup>8)</sup>であるが, 実際には式 (2) に示し たHOMO-LUMO混合効果が無視できなく、有効結合指 数が低下している可能性がある. そこで, 遷移金属カチ オン $M^+$ とメチレンより形成された $[M=CH_2]^+$ 錯体のBS (DFT) 及びUNO CASSCF法による計算結果<sup>18)</sup>を表1 にまとめた.  $[M=CH_2]^+$ 錯体の $p\sigma$ -p $\sigma$ 結合のビラジカル 性 (y) はBS (DFT) およびUNO CASSCF計算ともに 10%以下であり, σ結合は安定であることが理解される. 一方, dπ-pπ 結合のビラジカル性(y) は両計算法ともに 40~60%と計算されており,前述のFe=C結合では約50 %である.したがって、π結合次数(B)も約半分に低下 しておりその不安定性から化学合成は困難であることを 予想させる. [M=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体の計算例ではBS (DFT) レ ベルの計算と近似を進めたUNO CASSCF レベルの計算 でビラジカル性 (y) が類似している. 従って, CASSCF **Table 1** Diradical characters (y) of the  $M=CH_2^+$  compounds by CASSCF [n, n] and projected UHE (PUHE) (in parentheses)

[ <i>n</i> , <i>n</i> ] and projected offil (10111) (in parentheses)						
Compounds	CAS	$y(\sigma)^{a}$	$y(\pi)^{a}$	$BE^{b)}$		
Ti=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[5,5]	3.9 (0.0)	32 (37)	94		
$V=CH_2^+$	[6,6]	4.4 (0.0)	40 (41)	80		
$Cr=CH_2^+$	[7,7]	7.7 (0.1)	45 (45)	54		
$Mn=CH_2^+$	[8,8]	8.4 (3.4)	61 (54)	71		
Fe=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[7,7]	0.4 (0.1)	52 (49)	83		
$Co=CH_2^+$	[6,6]	0.4 (0.1)	46 (47)	78		
Ni=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[5,5]	4.7 (0.0)	40 (44)	75		
$Cu=CH_2^+$	[4,4]	3.6 (0.0)	0.0 (0.0)	64		

<sup>*a*)</sup>%, <sup>*b*</sup> binding energy by the experiments.

計算が困難な大きい系ではBS(DFT)計算が使用され る場合が多い.

それでは[M=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体のビラジカル性を低下させる にはどうすれば良いのであろうか. そのためにM<sup>+</sup>に適 当な配位子L₄を導入し、CH₂の水素原子を適当な有機置 換体に変更することが考えられるが、実際[L<sub>4</sub>M=CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>] の場合には18電子則をみたす状態を構築出来ることが わかる. 歴史的には18電子則をみたす carbene 錯体は数 多く化学合成されている. 例えば, Fischer型<sup>19)</sup>のcarbene 錯体ではM=C結合が表1のスピン分極・M-C・型ではな く<sup>¬</sup>M-C<sup>+</sup>型にイオン分極した結合状態が実現している. 一方, Schrock型<sup>20)</sup>のcarbene 錯体では M=C 結合が<sup>+</sup>M-C型にイオン分極した構造が実現している. Fischer型 錯体では後周期遷移金属(late transition metal)を含む 場合が多く,炭素サイトはC<sup>+</sup>性を持つので求電子的 (electrophilic) な反応性を示す.一方, Schrock型錯体 で前周期遷移金属(early transition metal)を含む場合が 多く、炭素サイトはC<sup>-</sup>性を持つので求核的(electrophilic) な反応性を示す. 何れにしても, M=C結合へのイオ ン性の注入が問題であり、スピン分極性の注入とは異 なっている.従って、両錯体共に閉殻基底状態であり単 離されX線構造解析が行なわれている系もある. carbene 錯体のメタセシス (metathesis) 反応<sup>21)</sup>ではイオン型の 遷移状態が実現されるので、閉殻型のDFT計算が反応 解析に有効であり数多くの計算例が報告されている(後 述). このように、Carbene CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>系では置換基を自在 に変えられるのでM=C結合も<sup>+</sup>M-C<sup>-</sup>, •M-C•, <sup>-</sup>M-C<sup>+</sup>と 多様に変化可能である.

それではM=O結合も<sup>+</sup>M-O<sup>-</sup>、·M-O<sup>+</sup>、<sup>-</sup>M-O<sup>+</sup>と多様に 変化させられるであろうか.<sup>22-24)</sup>まず、M=O系では酸 素サイトに置換基を導入するわけにいかないので、酸素 サイトに水素結合やLewis acidなどを配位させて電子・ スピン状態を制御している場合やaxial配位子L<sub>a</sub>を変化 させL<sub>a</sub>=M=Oと3中心4電子系と考える状態になるよう にまで配位を強くする手法など種々の手法が採用されて いる。特に、Mが後周期遷移金属 (late transition metal) になるとM=O結合の反結合性軌道に電子が入りその結 合が弱くなる(oxo wall<sup>25)</sup>と呼ばれる)ので反結合性軌 道にある電子を減少させるためにL<sub>a</sub>部分に電子受容置 換基を導入する手法などが工夫されている.<sup>26)</sup>一方, Grayら<sup>27)</sup>によれば生体内では電子供与性アミノ酸が M=O系の近くに存在し,酸化反応を止める必要がある 場合には高原子価M=Oサイトに電子を付加する(電子 移動させる)制御機能も存在するようである.このよう に,遷移金属酸化物系の場合には反応場の複雑な構造が 判明しないと反応機構を検討する信頼出来る理論モデル も構築も困難になる.本シリーズ<sup>1)</sup>でPSIIのOECの生体 システム(biomolecular system structures)構造を詳細 に検討してきた所以でもある.

## 2.3. 3中心4電子系の電子・スピン状態とビラジカ ル反応性

1970年代にまで遡ることになるが、有機化合物の中で1,3-ダイポール化合物と称される3中心4電子系(X-Y-Z)が関与するC=C二重結合への付加反応機構に関して協奏(concerted)機構<sup>28)</sup>あるいはビラジカル機構<sup>29)</sup>のどちらで進行するかに関して論争があった.この論争は現在の水分解反応に関する酸素-酸素結合生成機構がacid-base(AB)イオン機構かラジカル再結合かのどちらで進行するかという論争を考える際にも参考になる.1,3-ダイポール化合物は形式的には一中心系のビラジカルが3個集合した有機系<sup>30)</sup>と見なすことができる.

$$\uparrow \bullet X \bullet \uparrow \cdots \downarrow \bullet Y \bullet \downarrow \cdots \uparrow \bullet Z \bullet \uparrow$$
  
$$\rightarrow \uparrow \bullet X \bullet Y \bullet Z \bullet \uparrow \quad (X, Y, Z = {}^{3}CH_{2}, {}^{3}O, {}^{3}NH) \qquad (4a)$$

$$\uparrow \cdot X \cdot \downarrow \cdots \uparrow \cdot Y \cdot \downarrow \cdots \uparrow \cdot Z \cdot \downarrow$$
  
$$\rightarrow \uparrow \cdot X \cdot Y \cdot Z \cdot \downarrow \quad (X, Y, Z = {}^{1}CH_{2}, {}^{1}O, {}^{1}NH)$$
(4b)

従って、1,3-ビラジカルが出現しても不思議ではないと いえよう.まず始めに、オゾン (O<sub>3</sub>) (X=Y=Z=O) を例に 考えてみよう.O<sub>3</sub>の場合、閉殻3中心4電子系 (O=O=O) とみなしてMO計算を実行し、一重項状態のスピン制限 型 (restricted Hartree-Fock : <sup>1</sup>RHF) 解を求め、さらに (4a) に相当する三重項スピン非制限型 (unrestricted Hartree-Fock : UHF) 解も求め、両者の相対安定性を比 較すると、後者の解 (<sup>3</sup>UHF) の方が安定になる.そこ で、O<sub>3</sub>は三重項ビラジカルではないかと考えることが できる.しかし、実際にはO<sub>3</sub>はHOMO-LUMOギャッ プが小さく式 (2) に示すHOMO-LUMO混合がおこり、 一重項ビラジカルに対応する <sup>1</sup>UHF解の方が安定にな る.このようにO<sub>3</sub>の電子・スピン状態は当時の興味あ る課題であった.<sup>30)</sup>

しかし、1970~1980年当時を振り返ると<sup>1</sup>UHF解に 含まれるスピン三重項状態の混ざりものの効果を重要視 する立場からの厳しい批判に遭遇することがあった.特 に、Löwdin先生の批判に答えるために<sup>1</sup>UHF解の自然軌 道解析 (NO) を実行し、その自然軌道 (UHF-NO=UNO) とその占有数を求め、2電子励起配置の寄与が大きい軌 道群 (CAS) を選択し、UNOを用いたMR CI計算を実 行し、式 (3) に示したビラジカル性の定量的計算を実行 し、三重項状態の混ざりものを除去した (スピン射影) <sup>1</sup>PUHF解で求めた値と比較検討し、良好な結果を得て いることを示すことにより批判に答える事ができた (表 1 の結果も参照).<sup>13,31)</sup> 従って、BS法によるHOMO-LUMO混合によるOrbital Symmetry Breaking (OSB) の 程度と <sup>1</sup>PUHFやUNO CIによるビラジカル性の関係が 明らかになり有益であった. この議論のあった1980年 には筆者は初めてサニベル会議に出席したが、Roos教 授<sup>32)</sup>が始めてCAS SCFを提案された. 筆者の当時の提 案<sup>13)</sup>を図 3 に示す.



図3 強相関電子系の理論的研究手法.<sup>13)</sup> 閉殻解 (RHF) の不安定解析に基づき,最安定のBroken Symmetry 解 (GHF) を求め,GHF 解の自然軌道解析より自然軌道 とその占有数を求め,CAS 空間を参照にMR CI,MR CC など の post BS 計算を実行する.

前述の1,3-ダイポール化合物(XYZ)の反応性は連結 部位となるYサイトの種類(O, NH, CH<sub>2</sub>)により分類 可能である.X-CH<sub>2</sub>-Z,X-O-Z,X-NH-Z系の1,3-ダイ ポール化合物のビラジカル性はそれぞれのグループでお およそ,80%,50%,20%と計算された.<sup>30)</sup>X-CH<sub>2</sub>-Z系 のビラジカル性は大変高いのでラジカル反応性が期待さ れるが,実際に実験結果もラジカル反応性を示す場合が 多い.一方,X-NH-Z系ではビラジカル性は低いので協 奏機構に基づく,1,3-ダイポール付加反応を示す場合が 多い.<sup>7)</sup>X-O-Zの場合にはビラジカル性は50%程度であ るので反応条件などにより依存して,ラジカル反応と協 奏的付加反応が起こる事が予想されるが,実際実験結果 には系依存性が認められる.このように,1,3-ダイポー ル化合物(X-Y-Z)のビラジカル性はその反応機構を予 想するための良い指標になっているといえよう.

## 2.4. 有機および無機超交換相互作用系とスピンハミ ルトニアン

1,3-ダイポールのなかでもX-O-Zと表現される oxygenated dipoleの電子・スピン状態が中間のビラジカル性

を有するので遷移金属酸化物との関係で大変興味深い. すでに、研究報告No.  $1^{5}$ で紹介したようにオゾン  $(O_3)$ の一重項ビラジカル構造↑・О-О-О・↓は3中心4電子系の 特徴を反映して非結合性HOMOと反結合性LUMOの混 合により得られる. この構造は左右のスピンを持つ酸素 サイトを,スピンを持つ遷移金属サイトに置き換えた ↑•M-O-M・↓ 無機錯体とはアイソローバル (isolobal) およびアイソスピン (isospin) の関係にあるといえよ う.<sup>30)</sup> 図4に無機系の $d\pi$ -p $\pi$ - $d\pi$ 型HOMOと $d\pi$ -p $\pi$ - $d\pi$ \* 型LUMOの混合様式と有機系のpπ-pπ型HOMOと pπ-pπ-pπ\*型LUMOの混合様式との類似性を示した. す でに, 研究報告No. 7<sup>33)</sup>で紹介したように↑·M-O-M・↓ 無機錯体に関してはスピン間の有効交換相互作用 (Jab) の値が磁化率の測定により求められている.23) ここで, J<sub>a</sub>hは以下のハイゼンベルグハミルトニアンで定義される 相互作用定数である.

$$\mathbf{H}_{\rm spin} = -2J_{\rm ab} \, \mathbf{S}_{\rm a} \cdot \mathbf{S}_{\rm b} \tag{5a}$$

$$= -J_{ab} \left\{ \mathbf{S}_{total}^2 - \mathbf{S}_a^2 - \mathbf{S}_a^2 \right\}$$
(5b)

ここで $\mathbf{S}_{c}$  (c = a, b) はスピン演算子であり,  $\mathbf{S}_{total} = \mathbf{S}_{a} + \mathbf{S}_{b}$ は全体のスピン演算子である.

 $J_{ab}$ 値をBS法で求めるためには前述のresonating BS (RBS)状態の考え方を利用できる. 図5に示すようにBS 法のレベルでは↑•O-O-O・↓ (BSI)と↓•O-O-O・↑ (BSII) の構造はスピンの配置は逆であるがエネルギー的には同 ーなので共鳴状態になり, in phase および out of phaseの 結合が可能となり,これらの共鳴状態が丁度三および一 重項状態に相当することになる.<sup>12)</sup>本稿での定義は化学 の分野で使用される方式に従い以下のように定義される.

$$2J_{ab} = {}^{1}E({}^{1}RBS) - {}^{3}E({}^{3}RBS)$$
(6a)

ここで<sup>x</sup>E(<sup>x</sup>RBS) はー (X = 1) および三 (X = 3) 重項 状態の全エネルギーである. ビラジカル系のみならず多 スピン系の場合にも式 (6a) は拡張できて以下の式にな る.<sup>12,23)</sup>

$$J_{ab} = \left[ {}^{LS}E({}^{LS}BS) - {}^{HS}E({}^{HS}BS) \right] / \left[ {}^{HS} < S^2 > ({}^{LS}BS) - {}^{LS} < S^2 > ({}^{HS}BS) \right]$$
(6b)

ここで<sup>x</sup>E(<sup>x</sup>RBS) は low spin (LS) および high-spin (HS) 状態のBS法による全エネルギーであり、 $^{x}<S^{2}>(^{x}BS)$ はBS法によるスピン状態Xの全スピン角運動量の期待 値である.スピン射影の効果は分母に繰り込まれている ので式 (6b) はBS法でもCASSCF, MR CI法にも適用可 能である.さらに、LS解に含まれているHS解の混ざり 物を除いた場合の全エネルギーは次式で与えられる.<sup>12)</sup>

$${}^{LS}E({}^{LS}RBS) = {}^{LS}E({}^{LS}BS) + J_{ab} [{}^{LS}({}^{LS}BS) - {}^{LS}S_{total}({}^{LS}S_{total} + 1)] (7)$$



 図4 (A) 有機3中心4電子系 (1,3-dipole)の非結合性HOMOと反結合性LUMO,(B)(A)の不安定性のためにHOMO-LUMO 混合が起こり左右の原子に局在化した対称性の破れた軌道, (1,3-biradical軌道),(C)3中心4電子系(M-O-M)の非結 合性HOMOと反結合性LUMO,(D)(C)の不安定性のため にHOMO-LUMO混合が起こり左右の原子に局在化した対称 性の破れた軌道(M-O-M反強磁性相互作用状態)<sup>12,23</sup>.







ここで、第二項がエネルギーの補正項に相当し、低スピン(LS)解による<sup>LS</sup><S<sup>2</sup>>(<sup>LS</sup>BS)の値が正確な値<sup>LS</sup>S<sub>total</sub> + 1)からずれている分だけ $J_{ab}$ を用いた補正が必要であることを示す.

式(7)による補正項は一中心ビラジカル(O, CH<sub>2</sub>, NH) や酸素分子(O=O)では無視できない大きさである.表 2に示すように,BS法では基底三重項状態と励起一重 項状態のエネルギー差が実測の半分程度になるが,補正 後は妥当な値になっている.BS法はDFTレベルの計算 によく使用されているが,近似を進めたUMP摂動論や 結合クラスター(coupled cluster:CC)でもLS状態で

Table 2	Energy differences (kcal/mol) between singlet and triplet
	states before and after spin projection of the UHF, UMP2 and
	UCC methods

Methods	Basis set	$O_2^{a)}$	$O_2^{(b)}$	$\operatorname{CH}_2^{(a)}$	$\mathrm{CH}_2^{(b)}$
IIIE	def2-TZVPP	39.9	18.9	23.0	14.3
UHF	def2-QZVPP	40.0	18.9	22.7	14.2
	def2-TZVPP	25.8	11.0	17.6	11.1
UMP2	def2-QZVPP	25.1	10.6	16.6	10.6
UCCSD	def2-TZVPP	27.3	12.0	13.9	8.94
	def2-QZVPP	27.2	11.9	13.3	8.62
UCCSD(T)	def2-TZVPP	23.4	9.93	12.4	8.05
	def2-QZVPP	23.4	9.90	12.0	7.86

<sup>a)</sup>after spin projection, <sup>b)</sup>before spin projection.

は<sup>LS</sup><S<sup>2</sup>>(<sup>LS</sup>BS)の値が正確な値にならない場合が多く補 正が必要となる. CC法では原理的に励起演算子を高電 子励起まで取ればBS法による計算値は正確な値に近づ くはずであるが,通常2(D)および3(T)電子励起ま でで打ち切るCCSD, CCSD(T)近似が採用されるの で式(7)の第二項が0ではなく補正が必要となる.<sup>12)</sup>

研究報告No. 7<sup>33)</sup>では↑•M-O-M・↓ 無機錯体における J<sub>ab</sub>をUHFレベルの近似で求めた値を報告したが、最近 ではpost DFT法の中でも "gold standard" と称される UCCSD(T)法による計算が可能になって来たので表 3 にその結果を示す. LCu(II)-O-Cu(II)L(L=NH<sub>3</sub>)系 はCu(II)サイトに1個の不対電子が存在するだけなので O-O-Oとisospinである. CCSD (T) 計算によればJ<sub>ab</sub> の絶対値は1000 cm<sup>-1</sup>程度もあり他の酸化物と比較して 大変大きいが、実際に高温超伝導を示す銅酸化物系<sup>34)</sup>の  $J_{ab}$ の実測値とよく一致している.他のM(X)-O-M(X)系 の*J*<sub>ab</sub>もM-M距離が3.2~3.4Åの領域では負の値であり、 反強磁性的 (AF) 相互作用を示しており、実測の傾向と - 致している. 一方, LCr(II)-O-Cr(II)L, LMn(III)-O-Mn(Ⅲ)L,ではM-M距離が3.6 Å以上になるとJ<sub>ab</sub>の符号 が正(強磁性的)に変化し、スピンクロスオーバー (spin crossover)の現象を示している.式(7)ではLS状態と HS状態のエネルギー差のみを使用しているので、Jabは 電子相関効果を含まないUHFレベルでの計算でも妥当 な値が得られたが、化学反応機構の解明に必要なポテン シャル面の定量的計算ではその効果が顕著であるので UCCSD(T)レベルの計算が必要となるといえよう.<sup>35)</sup>

Table 3Effective exchange integrals  $(J_{ab})$  (cm<sup>-1</sup>) for the LM-O-ML $(L = NH_4)$  systems by the UCCSD(T)/Def2-TZVP methods

·	5				
State/R (Å)	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0
LCr(II)-O-Cr(II)L	-295	-104	1.79	67.3	99.1
LCr(III)-O-Cr(III)L	-255	-161	-109	-80.6	29.1
LMn(II)-O-Mn(II)L	-105	-52.4	-27.4	-15.1	-9.09
LMn(III)-O-Mn(III)L	-120	-77.3	125	246	255
LFe(II)-O-Fe(II)L	-181	-95.0	-52.5	-30.8	-19.4
LFe(III)-O-Fe(III)L	-168	-99.1	-62.2	-42.3	-31.6
LCu(II)-O-Cu(II)L	-1112	-640	-411	-292	-266

## 2.5. 有機及び無機パーオキシドと遷移金属オキソ中 間体の電子状態

オゾン(O<sub>3</sub>)の一重項ビラジカル構造↑•O-O-O•↓で 左サイトの酸素部分を carbene R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C で置き換えるとカ ルボニルオキシド $R_1R_2C \cdot \uparrow -O - O \cdot \downarrow$ が得られる.<sup>30)</sup>  $R_1R_2C$ がもっとも単純なCH2の場合にはビラジカル性は約 50% なのでR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>を変化させて電子状態を変化させる事 が出来る. 例えば、図2Dに示すとようにR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=O<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> のイオン構造が可能であるが、この場合のC=Oの二重 結合性がC=Oグループとの1,3-dipole付加反応の立体化 学の説明に重要である. さらに, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C<sup>+</sup>-O<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>の形の イオン構造も可能であり求電子性あるいは求核性の反応 性を示す. 一方, カルボニルオキシドによるシクロヘキ サンからの水素引き抜き反応も観測されており、この場 合には一重項ビラジカル構造と良く対応している.従っ て、R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C・↑-O-O・↓の構造では解離反応をさせた場合 を想定すれば図2Dに示すように $R_1R_2C$ ・・ (*S*=1)と ↓•O-O•↓ (S = -1) の二つの三重項成分を与えることが 予想される.一方, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>が強い電子供与性の置換基の 場合にはイオンラジカルへの解離,  $R_1R_2C \cdot \uparrow^+ (S = 1/2)$ と<sup>-</sup>O-O・↓ (S = -1/2) への解離も可能になる場合も考え られる.

1980年代初頭, 筆者のグループの力量ではポルフィ リン (Por) 遷移金属ペルオキシドの理論計算が不可 能であったので、カルボニルオキシドR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C・↑-O-O・↓ と配位子Lを持つ遷移金属ペルオキシド(L-M-O-O) (M=Fe) がアイソローバル (isolobal) およびアイソス ピン (isospin) の関係にあると考えて定性的考察を進め た.<sup>24,30)</sup> 当時でも Por ジアニオンを (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> や (NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ジア ニオンに置き換えた計算は可能であったのでモデル系 (NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Fe(II)O-Oでビラジカル性を計算すると一重項基 底状態では40%程度になったのでこの類似性を採用し たわけである.この類推ではLの電子供与性が余り強く ない場合には図2Eに示すようにL-M・・↑↑(S=1)と **↓・O-O・**↓ (*S* = −1) の二つの三重項成分を与えることが 予想される.実験結果と対応させると、ミオグロビン中 のFe-O-O錯体では三重項酸素を放出するが、Lで表現 した配位子はヒスチジン (His) であるのでこの条件を みたすことが解る. 一方, Lがチオレートアニオン (SH) のように電子供与性が強い配位子を含む場合には図2F に示すようにL-M・ $\uparrow^+$  (S = 1/2) と O-O・ (S = -1/2) への解離も可能になると予想される. このような類推に 基づきLを(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>ジアニオンにした(L-M-O-O)の計 算を数多く実行したがその結果は当時の実験結果の定性 的理解に有効であったので成書の一章にまとめることが できた.24)

これらの計算結果よりとL-M-O-O(M = Cr, Fe, Ni)の電子状態はLの電子供与性が弱い場合にはビラジカル

性が無視出来なかった。例えばFe-O-Oの場合,図2Eに 示すように共に三重項状態Fe(II),O=O成分がカップル し一重項状態になっている構造の寄与が大きく,そのラ ジカル性のために図6に示すようにC=C二重結合への ラジカル付加反応性が予想された.<sup>24)</sup>興味あることに、 城ら<sup>36)</sup>は早石により発見されたトリプトファンdioxygenase<sup>37)</sup>による酸素添加反応の初期段階はその活性部位で あるFe(II)-O-Oがトリプトファンの5員環部分のC=C 二重結合へのラジカル付加反応反応であることを結晶構 造解析により解明した.この結果により複雑なL-M-O-Oの反応をカルボニルオキシドモデルで定性的に理解 することは妥当であるといえよう.



図6 遷移金属M(III)を利用した酸素分子の2電子還元および2プロトン付加によるM(V)=O活性種の生成.
 M(III)は一電子還元されM(II)となり酸素分子M-O-O錯体を形成するが、ビラジカル性が強い場合にはC=C二重結合へのラジカル付加が可能となる。M=Cr, Fe, Niの場合にはL-M-O-OでLを(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>ジアニオン、SHアニオンなどに変化させてBS計算を実行し、電子・スピン状態を検討した.<sup>24)</sup>

次に問題になるのは光合成の水分解反応における酸素 –酸素結合形成の逆反応に相当する酸素–酸素結合の開裂 の問題である.現在ではP450酵素の場合は図7および 図8に示すように多段階 (A~F)反応過程を経ること がわかっている.<sup>38)</sup>まず、L-Fe(III)-H<sub>2</sub>O(A) (S = 1/2)か ら出発し、基質 (RH) が挿入されるとH<sub>2</sub>Oが追い出さ れL-Fe(III)-RH(B)(S = 5/2)が生成する.さらに一電子



図7 P450酵素反応系の酸素添加反応サイクルにおける中間体 (A-F). 基質 (R-H) が挿入の場合にはPoulosらによるX線構造解析 (XRD)の結果があり、実際に基質が挿入されている構造が 解明されている.<sup>50-52)</sup>

が付加されL-Fe(II)-RH(C) (S = 4/2) が生成すると酸素 分子O<sub>2</sub> (S = -1) のFe(II)サイトへの配位が可能となり 式 (8a) に示した**D** (S = 0) が生成する. この段階では Fe(II)の励起三重項 (S = 1) とのカップリングで一重項 が生成しているのは図2Eおよび2Fあるいは城らにより 解明されたdioxygenaseの反応性と関連で重要である. **D** (S = 0) に一電子が付加されるとE (S = 1/2) が生成 し,酸素分子ジアニオンが形成される. さらに, Eにプ ロトンが付加すればハイドロペルオキシド中間体 (E') S = 1/2) の生成が可能である. このように,図7に示し たBS (DFT) レベル計算はスピン状態の変化を再現す ることに成功している.

次に問題となるのは生成したOOH結合がホモリシスす るかヘテロリシスするかであるが、少なくともH<sup>+</sup>の関 与があれば後者の反応が可能となる.



図8 P450酵素反応系の酸素添加反応サイクルにおける中間体 (A−F) のBS (DFT) 計算結果.<sup>38)</sup>
 BS (DFT) 計算による中間体の電子・スピン構造は実験結果を再現する.しかし,BS (DFT) 計算ではCP1における<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>と<sup>4</sup>CpdIのエネルギーギャップが大きすぎるようである.

 $L-Fe(III)-OOH(E') + H^{+}$   $\rightarrow [L-Fe(III)-O^{+}\cdots^{-}OH\cdots H^{+}]$   $\rightarrow L-Fe(V)=O(F) + H_{2}O$ (8b)

一方、H<sup>+</sup>の関与がなければ [L-Fe(Ⅳ)=O・+・OH] とホ モリシスする可能性が生じる.しかし、生体内では・OH ラジカルは危険なので式 (8b)の反応が優先するものと 考えられる.

式 (8a), (8b) で示したFe(V)=O鉄オキソ結合が生成 プロセスは図6に示すように当時の実験結果と対応させ ることにより推論が可能であった. 図6の結果は配位子 Lを実在系にした図7,8の計算結果<sup>38)</sup>と矛盾しない. 前 述のようにFe(V)=Oは本稿の論旨ではMn(IV)=Oとアイ ソローバルおよびアイソスピンの関係にある. 従って, Fe(V)=O結合でも $d\pi$ - $p\pi$ 型HOMOと $d\pi$ - $p\pi$ <sup>\*</sup>型LUMOの ではギャップが小さいのでHOMO-LUMO混合が無視 出来なく・Fe(IV)-O・の構造が得られる可能性が無視で きない状況<sup>23)</sup>であった (詳しくは後述).

### 3. 遷移金属オキソ化合物の反応性

## 3.1. 遷移金属オキソ(M=O)の<sup>3</sup>Oおよび<sup>1</sup>O型反応 モデル

1980年頃にGrovesら<sup>39-41)</sup>により高原子価遷移金属オ キソ化合物(M=O)がラジカル反応性を示す事が発見 された当時の驚きの状況は研究報告 No. 8<sup>16)</sup>で紹介した. 当時はM=OはM<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>と考えられていたので求核的反応 性を示すことが予想されたからである. 当時, 筆者らは No. 1<sup>1)</sup>で紹介したように一重項酸素分子(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)の反応 機構を理論的に考察していたので,高原子価M=Oが求 電子的反応を示すことには抵抗感は無かった.実際, P450酵素系のFe=O結合がC=C結合に求電子的付加反 応をし、NIHシフトが観測されることを考えれば<sup>1</sup>O=Oの 付加反応との親近性を感じた.<sup>23,42)</sup> さらに, 筆者は1970 年代の始めごろから,酸素原子 (O),メチレン (CH<sub>2</sub>), ニトレン (NH)の反応性に興味を持ち、研究を開始し たが、これらの化学種は前述のように2個の縮重あるい は近似縮重したMOを有するのでHund則により基底三 重項状態 (<sup>3</sup>O, <sup>3</sup>CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>NH)<sup>43)</sup>になる. したがって, これら の化学種は原子組成は異なれどもアイソスピン (isospin) 類似な化合物と見なすことが可能であり、ラジカル反応 性を発現することでも共通性がある.

そこで、まずはFe=Oの酸素サイトの性質を検討す る<sup>23)</sup>ことになり、BS計算を実行するとFe(IV)=Oの場合 には三重項状態が基底状態になることが判明した.本稿 の論旨構成ではO,O=O,Fe=O<sup>22)</sup>はアイソローバル (isolobal) およびアイソスピン(isospin)の関係にある と考えられる.この類似性では<sup>3</sup>O=Oもラジカル反応性 が予想されるが<sup>3</sup>O=O二重結合性が強く反応性が弱いと 考えられた.

## $^{3}O ^{3}O=O ^{3}Fe(IV)=O ^{3}Ru(IV)=O ^{3}Os(IV)=O (9)$

一方、<sup>3</sup>Fe(IV)=Oの場合は結合性が弱く<sup>3</sup>Oと類似的反応 性があると考えられた. さらにRuやOsでは4d、5d軌道 が広がっているので二重結合性が強く、<sup>3</sup>O=Oと同様に ラジカル反応性が弱いと考えられた. さらに、酸素原子 の場合、励起一重項状態(<sup>1</sup>O)ではH-C結合への挿入 反応H-O-Cも可能なので、Fe=Oが求電子的反応をする 場合もあるのではないかと思われた. そこで、高原子価 遷移金属オキソ種(L-M=O)がラジカル反応性を示す 場合には図9に示すように<sup>3</sup>Oモデルが可能であり、求 電子的反応をする場合には<sup>1</sup>Oモデルが成立するとの作 業仮説を立てることにした.<sup>22)</sup>



図9 高原子価L-M(V)=Oとオレフィンの付加反応モデル<sup>24)</sup>: (A) triplet O (<sup>3</sup>O) モデル, (B) singlet O (<sup>1</sup>O) モデル, (C) 四中 心 (SE<sub>2</sub>) モデル.

(A) はoxyl-radical M(IV)-O・性の強い場合のモデルに相当する.(B) は求電子付加反応モデル、(C) はmetathesis 反応などに適用される非ラジカル的四中心遷移状態モデル.これらのモデルはO,O=O,Fe(IV)=Oがアイソローバル、アイソスピン類似性より理解可能である.

上記の作業仮説の妥当性を検討するために, Mn(IV) =OとH<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>との付加反応を検討すると図10Aに示 した計算結果が得られた.<sup>23)</sup> 図10AよりFischer型カル ベン錯体のメタセシス反応で良く知られた四角4中心型 の中間体ではなく、1,4-ビラジカルの方が安定であった ので、ラジカル機構で反応が進行する事がわかった.研 究報告No. 8<sup>16)</sup>で紹介したようにMn(IV)=Oは実際には ・Mn(Ⅲ)-O・の状態と表現しても良いほど, oxyl-radical 性が強いのでラジカル付加反応機構とは良く整合してい る. 従って, この場合には<sup>3</sup>Oモデルと合致している. 次に一および三重項Fe(N)=OとH<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>との付加反 応を検討すると図10Bに示した計算結果が得られた.<sup>23)</sup> 一重項酸素分子の反応との関連でperepoxide型の反応経 路も検討したがやはり1,4-ビラジカルの方が安定であっ た. さらに, 励起一重項状態との系間交差も起こり, 一 重項1.4-ビラジカルの形成が結論された. この結果は一 種の2状態モデルといえよう.このように、 ${}^{3}$ Fe(IV)=O



図10 (A) 高原子価Mn=Oとオレフィンの付加反応に対するBS計算結果,(B) 高原子価Fe=Oとオレフィンの付加反応に対するBS計算結果.<sup>23)</sup> (A) では四中心中間体よりも1,4-ビラジカル中間体が安定であり,(B) ではパーエポキシド中間体よりも1,4-ビラジカル中間体が安定 であり,図9の<sup>3</sup>Oモデルと整合する.

の場合に<sup>3</sup>Oモデルが適用可能であった. さらに, <sup>1</sup>Fe (W)=Oの場合でもビラジカル機構であったので一重項 酸素分子 <sup>1</sup>O=Oのエチレンへの付加反応との類似性が明 らかになった.<sup>22)</sup> 当時は計算機のレベルに依存して M=O (M = Mn, Fe) へのPor配位子のモデルとして( $NH_2$ )<sub>2</sub>や ( $NH_2$ )<sub>4</sub>ジアニオンを使用したがこのモデルは最近の non-heme型のFe(W)=O<sup>44,45)</sup>のモデルとしても使用可能 である.

## 3.2. 酸素原子の水素引き抜き反応と挿入反応の軌道・ スピン相関図

基底三重項酸素原子(O)および(O=O)分子の励 起一重項状態は2つ状態が縮重している<sup>1</sup>D, <sup>1</sup>Δ状態にあ る.<sup>12,22,43)</sup>従って,励起一重項状態の反応を考える場合 には電子配置の縮重効果も考慮する必要性が出てくる. まず,酸素原子の基底状態(<sup>3</sup>P)では直交する二つの軌 道にそれぞれ電子は一個ずつスピンを平行にして入るの で<sup>3</sup>[<sup>1</sup>(2px)<sup>1</sup>(2py)](<sup>3</sup>P<sub>xy</sub>)と表現できる.一方,対応する 励起一重項状態はスピンの向きが逆なので<sup>1</sup>[<sup>1</sup>(2px) <sup>1</sup>(2py)](<sup>1</sup>D<sub>xy</sub>)と表現される.他方の励起一重項状態は片 方の軌道に2個電子が入り残りの軌道には電子がいない ので<sup>1</sup>[<sup>2</sup>(2px)<sup>0</sup>(2py)](<sup>1</sup>D<sub>xx</sub>)と表現できる. それぞれの軌 道とスピン配置の相違がどのように異なる反応性に導く かは軌道・スピン相関図を書くことにより推定可能であ る. 図11にその結果を示す.<sup>38,46)</sup>

図11Aより<sup>3</sup>O(<sup>3</sup>P<sub>xy</sub>)の場合、水素引き抜き反応により HO・ラジカルと・CR<sub>3</sub> ラジカルが生成するがスピンが平 行であるため、ラジカル再結合(radical coupling; RC) が起こらないので、RC反応によりHO-CH<sub>3</sub>を生成する ためにはスピン反転(spin inversion; SI)が必要である ことが理解される。一方、図11Bより<sup>1</sup>O(<sup>1</sup>D<sub>xy</sub>)の場合、 水素引き抜き反応によりHO・ラジカルと・CR<sub>3</sub> ラジカル が同様に生成するがスピンが反平行であるためRC反応 により容易にHO-CH<sub>3</sub>が生成することが理解される。と ころが<sup>1</sup>O(<sup>1</sup>D<sub>xx</sub>)の場合には図11Cに示すように2py軌道 がLUMOの役割をして、H-C結合のHOMOとHOMO-LUMO相互作用が可能になり、さらに2px軌道がHOMO の役割をし、H-C結合の反結合成軌道がLUMOとなり HOMO-LUMO相互作用も可能になるので、協奏反応機



 図11 酸素原子(O)のアルカンとの反応に対する軌道・スピン相関図.<sup>46)</sup>
 (A) 三重項酸素原子(<sup>3</sup>P<sub>xy</sub>)による水素原子引き抜き反応の軌道・スピン相関図,(B)一重項酸素原子(<sup>1</sup>D<sub>xy</sub>)による水素 原子引き抜き反応の軌道・スピン相関図,(C)一重項酸素原子(<sup>1</sup>D<sub>xx</sub>)のH-C結合への挿入反応の軌道・スピン相関図.



図12 (A) BS (DFT) 法による項酸素原子 (<sup>3</sup>P<sub>xy</sub>) による水素原子引き抜き反応のポテンシャル面と遷移状態,
 (B) BS (DFT) 法による一重項酸素原子 (<sup>1</sup>D<sub>xx</sub>) のH-C結合への挿入反応のポテンシャル面と遷移状態.<sup>38)</sup>

構でH-C結合への酸素原子の挿入が可能になることがわ かる.従って,図9に示した<sup>1</sup>Oモデルは<sup>1</sup>O(<sup>1</sup>D<sub>xx</sub>)の場 合に相当することが理解されよう.

上記の軌道・スピン相関図に対応する反応ポテンシャ ル面はBS (DFT) 法のレベルでは容易に求められるの で図12に概略図を示す.  ${}^{3}O({}^{3}P_{xy})$ の場合には水素引き抜 き反応の遷移状態が律速になり,活性化エネルギーは約 16 kcal/molと計算される.一方, ${}^{1}O({}^{1}D_{xx})$ の場合には単 独でこの状態を形成するのは困難なのでH<sub>2</sub>Oを配位させ O-H<sub>2</sub>Oモデルにして縮重した軌道をすこし分裂させて  ${}^{1}O({}^{1}D_{xx})$ 状態を構成し,遷移状態を求めると図12Bに示 すように活性化エネルギーが小さく(約1 kcal/mol)容 易に挿入反応が進行することが理解される.<sup>38)</sup>従って, 酸素原子の反応経路と反応機構はアイソローバル (isolobal) およびアイソスピン (isospin)の関係にある Fe (IV)=Oの反応経路や反応機構の定性的理解にも適用 出来ると思われる.

## 3.3. 酸素原子とM(𝔍)=O(M = Fe, Co)のアイソロー バルおよびアイソスピン類似性

<sup>3</sup>Fe(N)=O結合がヘム系のような八面体型配位子場に 埋め込まれている場合には図13Aに示すように $\delta_{xy}$ 軌道 と $\delta_{x2-y2}$ 軌道エネルギーのギャップが大きいので $\delta_{xy}$ に 2個電子が入り全体として三重項基底状態になる.一方, 非ヘム系のFe(N)=Oの場合には図13Bに示すように三 角両錐型(trigonal bipyramid)配位子場になる場合があ り,この場合は $\delta_{xy}$ 軌道と $\delta_{x2-y2}$ 軌道エネルギー差が小さく 両軌道にスピンを平行にして一個ずつ入り<sup>3</sup>[ $^{1}\delta_{xy}$  $^{1}\delta_{x2-y2}$ ] となるので全体としては4個のスピンが平行になった五 重項状態<sup>5</sup>Fe(N)=Oになる.<sup>47)</sup>しかし,この場合でも酸 化反応に関係する<sup>5</sup>Fe(N)=Oのd $\pi$ - $p\pi$ 軌道三重項部分に は変化がないので水素引き抜き反応に関しては図 9 の <sup>3</sup>Oモデルが適用可能である.実際,非ヘム系の<sup>5</sup>Fe(N)=O 錯体の水素引き抜き反応はラジカル機構で説明可能であ



図13(A)八面体型配位子場によるd軌道分裂,(B)三角両錐型配位子場によるd軌道分裂.
 (A)では<sup>3</sup>Fe(IV)=O,(B)では<sup>5</sup>Fe(IV)=O状態になるが反応に関与する軌道は同じであるので,図9の<sup>3</sup>Oモデルが適用可能.

り、2-オキソグルタル酸依存性酸化酵素(TauD-J)、イ ソペニシリンNシンターゼなどによる酸化反応で重要な 役割をしている.<sup>44,45)</sup>また、非ヘム系の<sup>5</sup>Fe(IV)=O化合 物の化学合成とその反応性の解明が行なわれているがラ ジカル機構と矛盾しないようである.

Rieske dioxygenase<sup>48)</sup>は芳香族分子への酸素添加反応 を行なう重要な非ヘム系酵素であるが、反応中間体とし て(Asp)(His)<sub>2</sub>Fe(V)=O(OH)が提案されている.Fe(V) =Oは $d\pi$ -p $\pi$ <sup>\*</sup>型LUMOを持つので、求電子的反応が可 能であり、図9の<sup>1</sup>Oモデルが適用可能である.しかし、 実験結果を参照すると、ラジカル機構が提案されてい る.従って、この酵素系ではFe(V)=Oがスピン分極した ・Fe(IV)-O・の構造が重要な役割をしていることが理解さ れる.この場合には図9の<sup>3</sup>Oモデル<sup>22)</sup>が適用される.

最近,Namら<sup>49)</sup>は非ヘム系の<sup>4</sup>Co(IV)=O錯体を合成 し、共鳴ラマン分光実験により振動数が770 cm<sup>-1</sup>の高原 子価Co=O結合の生成を観測した.Co=O二重結合を仮 定している論文は多いが実際に共鳴ラマン分光法で確認 している例は少ないので大変貴重な結果である.また, Namらは<sup>4</sup>Co(IV)=O錯体が水素引き抜き反応を行い,大 きな (kinetic isotope effect; KIE) も示す実験結果を報 告している、さらに、11電子、10軌道を用いる CASSCF [11,10] 計算を実行し、 ${}^{2}[{}^{2}\delta_{xy}{}^{1}\delta_{x2-y2}]$ とCo(W)=O部分の 直交する d $\pi$ - $p\pi$ \*反結合性軌道に一個ずつ電子が入った 三重項構造がカップルした四重項状態であること示し た.従って、Namら<sup>49)</sup>の非ヘム系の<sup>4</sup>Co(W)=O錯体の ラジカル反応性も図9の<sup>3</sup>Oモデルで説明可能であるこ とが解る.

Grayらは<sup>25)</sup>遷移金属オキソ系の分子軌道計算により, d電子数が多く成ると反結合性軌道に電子が入り出すと 結合次数の低下により,単離が困難になることを指摘 し,Fe=OとCo=Oがその境目に成ることを予測した. 従って,oxo-wallの視点ではCo(IV)=O結合は不安定で あることが予想されるがCo(X)=O(X=V,IV),あるい は・Co(X-1)-O・の生成を仮定して実験結果を解釈してい る文献が多い.さらに,Cu=Oあるいは・Cu-O・の生成 を仮定している論文もある.このような場合には配位子 の寄与も含めてL=M=Oと3中心4電子と考え,そのス ピン分極により・L-M-O・が生成していると考えること も可能であることよりLの選択が重要であるといえる.

## 3.4. Fe(V)=Oの一電子還元とチトクロムP450酵素 の生成

P450の生成過程でFe(V)=Oが生成することは図6の ように理解できた.<sup>24)</sup> すでに1980年代にPoulosらは P450のX線構造解析 (XRD) に成功し、P450の反応機 構解析ための構造的基盤を与えた.<sup>50-52)</sup>現在ではP450 酵素反応サイクルにおけるFe(IV)=O生成プロセスは実 験的にも数多くの研究があり、理論的にも多くの研究が なされている. しかし, Por部分を(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>ジアニオンな どの簡易モデルではなく実在モデルとして考慮する場合 には現在でもBS DFTのレベルの計算が主流でUCCSD (T) レベルの計算は筆者の知る限り少ないといえよう. 図8に配位子LをPor(SR)と実在系モデルにとりBS (DFT) 計算を実行した場合の中間体の基底および低い 励起状態に関するエネルギーダイアグラムを示す. 基底 状態での反応を考えた場合、構造変化に伴いスピン状態 も変化するのでDFT計算による構造最適化が必要で あった.<sup>38)</sup> DFT計算は大きい遷移金属系の構造最適化に 大変有効である. 最近では前述のようにnon-heme型の Fe(IV)=O種44.45)も発見されその反応機構などに関する 数多くの論文がある.本稿ではアイソローバルおよびア イソスピンの視点から定性的考察を進める.

図7,8で示したように、P450酵素反応では生成した Fe(V)=O結合はポルフィリン (Por) とチオレートアニオ ンから構成されている八面体型配位子場に埋め込まれて いるが、BS (DFT) レベルの計算では一電子還元状態 Por + •Fe(IV)=O(CpdI)の方が安定である.従って、二重 項<sup>2</sup>(Por + •↑)と三重項<sup>3</sup>(↑Fe(IV)=O↑)のスピン結合によ り全体として四重項の<sup>4</sup>CpdI (S = 3/2) = <sup>4</sup>[<sup>2</sup>(Por + •↑)<sup>3</sup> (†Fe(IV)=O†)]と全体として二重項<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub> (*S* = 1/2) = <sup>2</sup>[(Por + •↓)(†Fe(IV)=O†)]の二つの状態が可能である.<sup>53)</sup> さらに、電子移動が起こる前の状態は異なる二重項<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub> (*S* = 1/2) = <sup>2</sup>[<sup>1</sup>(Por)<sup>2</sup>(†Fe(V)=O)]であるので、<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>と <sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>と区別することにする.<sup>4</sup>CpdIと<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>状態は <sup>3</sup>(†Fe(IV)=O†)部分が反応部位なので、水素引き抜き反応には<sup>3</sup>Oモデルが適用可能である。実際に、Groves らのモデル錯体での実験結果<sup>39-41)</sup>はラジカル機構と整合している.

問題は<sup>2</sup>(**↑**Fe(V)=O)を含む<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>である.<sup>54,55)</sup> 此の状 態はBS(DFT)レベルの計算では図8に示したように <sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>状態よりも20 kcal/molも不安定なので,<sup>38)</sup>反応に は関与して来ないと考えられてきた. Shaik 教授<sup>53)</sup>の P450反応系に対する2状態モデルでは<sup>4</sup>CpdIと<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>の みを考慮している. Por<sup>2</sup>(**†**Fe(V)=O)は研究報告No.8<sup>16)</sup> で考察した<sup>4</sup>( $\uparrow$ Mn(IV)=O)と関係が深い.<sup>4</sup>( $\uparrow$ Mn(IV)=O) では配位子を考慮していないので図13Bに示すように  ${}^{3}[{}^{1}\delta_{xy}{}^{1}\delta_{x2-y2}]$ となり、全体としては四重項となっている が、Por 配位子導入すればPor<sup>2</sup>(↑Mn(IV)=O)となり両者 はアイソローバル (isolobal) およびアイソスピン (isospin)の関係にある. No. 8<sup>16)</sup>で示したように(↑Mn (IV)=O)結合では電子相関効果によりHOMO-LUMO混 合が無視できなく、(竹・Mn(Ⅲ)-O・↓)構造の寄与が無視 できなかった. 従って, (**†**Fe(V)=O)の場合でも(**†**•Fe (Ⅳ)-O・↓)構造の寄与が無視出来ない可能性が出てくる. ここで、<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>と区別するために、<sup>2</sup>CpdI<sub>b.oxvl</sub> (S = 1/2) = <sup>2</sup>[<sup>1</sup>(Por)(*t*+Fe(N)-O・↓)]と表現する. 実際, 最近のpost BS (DFT) 計算法であるCCSD (T) 計算<sup>56)</sup>やMR CI 計算57)では電子相関効果を取り込んでいるので<sup>2</sup>CpdIaと <sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>状態の差は5 kcal/mol程度にまで小さくなること が判明している.酸素サイトがoxyl-radical性を示す構 造ではラジカル反応性が強くなり<sup>3</sup>Oモデルが適用可能 となる. (↑+•Fe(IV)-O•↓)構造と<sup>3</sup>(↑Fe(IV)=O↑)構造では Feサイトのスピン密度はそれぞれ2,1に近いのでの両者 の区別は簡単であり、酸素サイトは1,-1と符号が異な る.47)

図11に示した酸素原子 (O)の反応様式と, Fe(IV)=O に関する上記の結果を纏めるとラジカル反応機構に関し ては図14Aに示した結果になる.まず,基底酸素原子O (<sup>3</sup>P<sub>xy</sub>)および励起酸素原子O(<sup>1</sup>D<sub>xy</sub>)とアイソローバル (isolobal)およびアイソスピン(isospin)の関係にある Fe(IV)=Oの基底三重項状態(<sup>3</sup>Σ<sub>xy</sub>)および励起一重項状 態(<sup>1</sup>Δ<sub>xy</sub>)の電子・スピン配置を示した.さらに,P450酵 素に関する<sup>4</sup>CpdI<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>および<sup>2</sup>CpdI<sub>b,oxy1</sub>は反応部位の 電子・スピン構造からラジカル反応性を示すことが理 解される.<sup>54,55)</sup>さらに,二重項<sup>2</sup>(Por + •↑)と励起一重 項<sup>1</sup>(↑Fe(IV)=O↓)が結合した励起状態(図16の<sup>2</sup>OS1) でも同様の反応性が期待される.



図14 酸素原子(O),酸素分子(O=O)および高原子価Fe(IV)=O のアイソローバル、アイソスピン類似性を示す軌道・スピン 配置図と類似性に基づく(A)ラジカル反応性、(B)求電子 反応性の予測.

一方、図14Bに示すように求電子的反応性を示す酸素 原子( ${}^{1}D_{xx}$ )とアイソローバル(isolobal)およびアイソ スピン(isospin)の関係にあるFe(IV)=Oの励起一重項 状態( ${}^{1}\Delta_{xx}$ )ではLUMOが求電子的反応性を担うことが 理解される.<sup>47)</sup>この電子配置は励起一重項酸素分子 ( ${}^{1}\Delta_{xx}$ )とアイソローバルおよびアイソスピンの関係にあ ることも理解できる.さらに、二重項<sup>2</sup>(Por+•↑)と励起 一重項( ${}^{1}\Delta_{xx}$ )が結合した励起状態でも同様に求電子的 反応性が期待される.<sup>2</sup>Fe(V)=Oの場合には基底二重項 状態でもLUMOが存在するので求電子的反応性を持つ ことがわかる.従って、<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>の場合も事情は同じであ るが、特に電子吸引性の置換基を導入してLUMOのレ ベルを下げることが出来ればその求電子的反応性が上が ることが期待される.

# 3.5. チトクロムCompound Iの反応性とスピン相関 図

酸素原子の反応様式を理解するために図11に軌道・ス ピン相関図を示したので、対応するチトクロムCompound I, <sup>4</sup>CpdI, <sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>および<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>, による水素引き 抜き反応の軌道・スピン相関図を図15に示す.<sup>47)</sup>図15A に示すように<sup>4</sup>CpdIの水素引き抜き反応では<sup>4</sup>2(R)の酸 素サイトラジカルがH-CR<sub>3</sub>基質から水素を引き抜き<sup>4</sup>3 (Fe(III))を生成し、その後電荷再配置 (charge reorganication; CR)により<sup>4</sup>3(Fe(IV))に移行し、OHグループの 内部回転 (rotation; RT) により<sup>4</sup>3(Fe(IV)<sub>rot</sub>)が得られる. 次に、OHアニオンからFe(IV)へのCRによりOHラジカ ルサイトを持つ<sup>4</sup>4(<sup>LS</sup>Fe(III)<sub>rot</sub>)が生成する. この段階でラ ジカル再結合 (RC)可能なHO・…・CR<sub>3</sub>が生成するの であるが、三重項ビラジカル対 (local triplet diradical; LTD) なのでRC反応ができない. そこで、Fe(III)サイ トを高スピン状態にしてスピン交換をして、一重項ビラ ジカル対(local singlet diradical ; LSD)を持つ<sup>4</sup>4(<sup>HS</sup>Fe (III)<sub>rot</sub>)が生成することが出来ればその後は容易にRC反 応によりアルコールH-O-CR<sub>3</sub>が得られる.このように <sup>2</sup>CpdIの場合にはLTDが出来てしまうのでLSDへの変 換が必要であるが、水素引き抜き反応の遷移状態が律速 になるのは図11Aより理解できる.一例として、トリメ チルメタンの場合の水素引き抜き反応の活性化エネル ギーのBS(DFT)法のよる計算値を表4に示した.

 Table 4
 The calculated activation barriers for hydrogen abstraction by CpdI

System	Spin State	$\Delta E^{\ddagger}$ (DFT)
$\mathbf{I}^{a} + {}^{3}\mathbf{O}$	I+↑•O•↑	15.67
$I + O = OH_2$	$\mathbf{I} + \mathbf{O} = \mathbf{OH}_2(\Delta_{xx})$	1.5
$I + {}^{4}CpdI$	$\mathbf{I} + {}^{4} \left\{ {}^{2} \left[ \operatorname{Por} \left( + \cdot \uparrow \right) \right]^{3} \left[ \uparrow \cdot \operatorname{Fe}(\mathbb{N}) = \mathbf{O} \cdot \uparrow \right] \right\}$	26.6
$\mathbf{II} + {}^{4}CpdI$	$\mathbf{II} + {}^{4} \Big\{ {}^{2} [Por(+ \cdot \uparrow)]^{3} [\uparrow \cdot Fe(IV) = O \cdot \uparrow] \Big\}$	17.00
$\mathbf{II} + {}^{2}CpdI_{a}$	$\mathbf{II} + {}^{2} \{ {}^{2} [Por(+ \cdot \downarrow)]^{3} [\uparrow \cdot Fe(IV) = O \cdot \uparrow] \}$	18.21
$\mathbf{II} + {}^{2}CpdI_{b}$	$\mathbf{II} + {}^{2} \{ {}^{1} [Por]^{2} [\uparrow \uparrow \bullet \bullet Fe(IV) = O \bullet \downarrow ] \}$	15.82
$\mathbf{II} + {}^{2}CpdI_{a}^{*}$	$\mathbf{II} + {}^{2} \{ {}^{2} [Por(+ \cdot \uparrow)]^{1} [\uparrow \cdot Fe(IV) = O \cdot \downarrow]^{*} \}$	20.70

<sup>*a*)</sup>**I**; methane, <sup>*b*)</sup>**II**; trimethyl methane.

図 15B に示すように<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>の水素引き抜き反応では<sup>2</sup>2 (R)の酸素サイトラジカルがH-CR3基質から水素を引き 抜き<sup>2</sup>3(Fe(III))を生成するが、CRにより<sup>2</sup>3(Fe(IV))を生 成しようとするとFeサイトに一重項構造ができ、エネ ルギー的に不利なので直接OHグループの内部回転 (rotation; RT) により<sup>2</sup>3(Fe(IV)<sub>rot</sub>)が得られる.<sup>47)</sup> 次に, OHアニオンからのCRによりOHラジカルサイトを持 つ<sup>2</sup>4(<sup>LS</sup>Fe(Ⅲ)<sub>ret</sub>)が生成する.この段階でラジカル再結合 (RC) 可能なLSD (HO・…・CR<sub>3</sub>) が生成するので容易 にRCによりアルコールH-O-CR<sub>3</sub>が得られる.LSDの 生成過程でLサイトのスピンが下向きで(L•…・CR<sub>3</sub>) が反平行であることが重要なので筆者はこのLサイトの スピンの効果を spin catalysis と名付けている. この反応 経路も水素引き抜き反応の遷移状態が律速になるが、ト リメチルメタンの場合のBS (DFT) 法のよる活性化エ ネルギーの表4に示した.

図15Cに示すように<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>の水素引き抜き反応では<sup>2</sup>1 (R)の状態がpost DFT計算のように低ければ次のステッ プでは<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>に対応する<sup>2</sup>2'(Fe(IV))の状態が得られる. <sup>2</sup>2'(Fe(IV))の酸素サイトラジカルがH-CR<sub>3</sub>基質から水 素を引き抜き<sup>2</sup>3'(Fe(IV))を生成するが、OHグループの 内部回転 (rotation : RT) により<sup>2</sup>3'(Fe(IV))<sub>rot</sub>が得られ る.<sup>47)</sup>次に、OHアニオンからのCRによりOHラジカル サイトを持つ<sup>2</sup>4'(Fe(III))<sub>rot</sub>が生成する. この段階でラジ カル再結合 (RC) 可能なLSD (HO・…・CR<sub>3</sub>)が生成 するので容易にRCによりアルコールH-O-CR<sub>3</sub>が得られ る. この反応経路も水素引き抜き反応の遷移状態が律速 になるが、トリメチルメタンの場合のBS (DFT) 法の よる活性化エネルギーを表4に示した.





<sup>2</sup>4(<sup>LS</sup>Fe(III)) (B)<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>による水素引き抜き反応の軌道スピン相関図

SLO I <sup>2</sup>3(Fe(III))<sub>rot</sub>

(C) <sup>2</sup>CpdI<sub>b.oxyl</sub>による水素引き抜き反応の軌道スピン相関図

図15 P450酵素による酸素添加反応の軌道・スピン相関図.<sup>38)</sup>

- (A) <sup>4</sup>CpdIによる水素引き抜き反応の軌道・スピン相関図、(B) <sup>2</sup>CpdIaによる水素引き抜き反応の軌道・スピン相関図、
- (C)<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>による水素引き抜き反応の軌道・スピン相関.

⊃¦⊙∔

2**5(**P)

この様に、上述の3経路のいずれもoxyl-radical性を 持つ酸素による水素引き抜き反応が律速であるが、その 遷移状態では<sup>4</sup>CpdIと<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>の場合にはFeサイトと ・CR3サイトに正のスピン密度が1程度立つはずであり、 <sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>の場合にはFeサイトに正のスピン密度が2程度立 ち,・CR<sub>3</sub>サイトには負のスピン密度が-1程度立つはず である. P450の反応経路に関するBS (DFT) 計算は数 多く行なわれているので検討してみると、報告されてい る遷移状態でのスピン密度は表5に示すように理論的予 測と一致している. このように、P450の水素引き抜き 反応の解析にはBS (DFT) レベルの計算では<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>の 初期状態が不安定過ぎて考慮する必要が無かったのであ るが最近のpost DFT計算結果を考慮すると<sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>との エネルギー差が小さくなり<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>状態も考慮する必要が あり、図16に示すように3状態モデルが得られることが わかる.<sup>47, 54, 55)</sup> 幸い, BS (DFT) レベルの計算でも遷移 状態近傍では3状態に関する妥当な活性化エネルギーの 値が得られている.このように、3d遷移金属オキソ系 は電子相関の効果が無視出来ないのでBS (DFT) 法に よるポテンシャル面に関しては post DFT 計算結果とも 比較検討する必要性があるといえよう.

 
 Table 5
 Spin densities on the reaction sites at the transition structure by UB3LP methods<sup>38)</sup>

Distances	Type	Fe	0	Por	-SR	Н	$\mathbf{C}^{d}$
$\mathbf{I}^{a)}$	<sup>2</sup> CpdI <sub>a</sub>	1.01	0.42	-0.58	-0.48	-0.08	0.70
Ι	<sup>4</sup> CpdI	0.89	0.52	0.46	0.48	-0.06	0.72
$\mathbf{I}$	<sup>2</sup> CpdI <sub>a</sub>	0.97	0.52	-0.33	-0.72	-0.07	0.63
П	$^{2}CpdI_{b}$	1.93	-0.20	-0.18	-0.09	0.05	-0.51
П	<sup>4</sup> CpdI	1.35	0.61	0.07	0.38	-0.06	0.72
$\mathbf{III}^{c)}$	$^{2}CpdI_{a}$	1.04	0.50	-0.83	-0.21	-0.06	0.56
Ш	<sup>4</sup> CpdI	0.89	0.59	0.76	0.19	-0.06	0.65

<sup>*a*</sup>Methane(**I**), <sup>*b*</sup>Trimethyl methane(**II**), <sup>*c*</sup>Camphor(**II**), <sup>*d*</sup>Carbon radical site



**図16** P450酵素による酸素添加反応における三状態 (<sup>4</sup>CpdI, <sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>, <sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>) モデル. 詳細は本文参照.

Rebound

H-Abstraction

研究報告No.  $7^{33}$ に示したように、PSIIのOECにお ける水分解サイクルのS<sub>3</sub>状態では触媒サイトである CaMn<sub>4</sub>O<sub>x</sub>クラスターには幾つかの構造の異なる中間体 が存在するがその相対安定性はhybrid型DFT (HDFT)

であるUB3LYP法を計算手法に選択した場合、Hartree-Fock (HF) 成分の割合 (w) に依存して変化することを紹 介した.58) この結果を考慮すると、P450酵素の触媒サイ トであるCompound I でも同様のw依存性があるかも知 れない. そこで. Por + • ↑ のラジカル軌道の異なる  $^{2}A_{2} =$  ${}^{4}CpdI_{a}$  with  $A_{2\mu}(Por)$ ,  ${}^{2}A_{1} = {}^{4}CpdI_{a}$  with  $A_{1\mu}(Por)$ ,  ${}^{4}A_{2} =$  ${}^{4}$ CpdI with  $A_{2n}$ (Por)構造, 最適化構造の異なる  ${}^{2}E = {}^{2}CpdI_{b}$ , <sup>2</sup>E<sub>out</sub> = <sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>構造および前述の<sup>2</sup>OS1構造の相対安定性 をUB3LYP法により検討した.<sup>47)</sup> UB3LYP法において は電子反発効果を表現するUHF成分のweight (w) によ り結果が変化する可能性があるので相対安定性のw依存 性を検討した. 図17に計算結果を示した. 図17より<sup>2</sup>E, <sup>2</sup>Eopt構造の相対安定性のみがw依存性が強く,他の構造 はw依存性が小さいことが理解される.通常のUB3LYP 法ではw=20%なので、<sup>4</sup>Aっとのエネルギー差が14~18 kcal/molの範囲にあり大変大きい事が理解される.数多 くのCompound Iの理論計算はUB3LYP(w=20%)で 実行されて来たので、<sup>2</sup>E構造は除外されて来た事がわか る. 一方, wの値を小さくしていくと両状態のエネルギー 差が小さくなり、<sup>2</sup>Eont構造では逆転減少までも起こるこ とが理解される. CCSD (T)<sup>56)</sup>やMRCI<sup>57)</sup>の結果が2~5 kcal/molなので構造最適化を各構造で行なった場合には wの値は5~10%程度に選択すればpost DFTの傾向を 再現できる.<sup>47)</sup>幸い, 遷移状態の相対安定性にはUB3LYP 計算が適用可能なので、<sup>2</sup>Eopt構造の相対エネルギーのみ 補正することで、図16に示した三状態モデルが得られ た. 表5には上記議論を締めくくる為に<sup>4</sup>A<sub>2</sub>=<sup>4</sup>CpdIと <sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>,<sub>oxyl</sub>による水素引き抜き反応の遷移状態における スピン密度分布をまとめた.このように、信頼出来る post DFT法 (CCSD (T), CASPT2, MR CI, MR CC, etc.) による結果がある場合には大きい系のUB3LYP計 算を始める前に系の特徴を事前に把握しておいた方が安 全であると思われる.筆者らは理論計算を基礎にしてい るので,理論計算だけで閉じる手法を採用しているが, 実験値を重要視する場合には典型例の実測値を再現する



図17 P450酵素による酸素添加反応における三状態(<sup>4</sup>CpdI, <sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>, <sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>) モデルにおける中間体の相対安定性のUB3LYP法の Hartree-Fock成分(w) 依存性.<sup>2</sup>CpdI<sub>b</sub>の相対安定性wの変 化に敏感である事が理解される.

ようにUB3LYP法におけるwを決めておいて一連の化 合物系を計算し、実験で求まらない遷移状態構造を決定 することも可能である.幸い、DFT法は構造最適化には 有効に使用できるのでこのような semi-empirical な方法 も現状では有用であると言えよう.

## 4. 遷移金属オキソ化合物の反応性

## 3.1. 遷移金属オキソ(M=O)による酸素--酸素結合 形成

最近、P450の水素引き抜き反応のみならず、水分解 反応との関連でFe(V=O)結合の酸素-酸素結合形成に関 する研究も行われているので紹介する。図14に示すよ うにFe(V)=O結合の特徴は電子構造の相違により、ラ ジカル反応性と求電子反応性の二面性を有することであ る。水分解反応に関しても両方の可能性が明らかになっ ている. Fillolら<sup>59)</sup>は図18Aに示すようにP450<sub>cam</sub>酵素 がH<sub>2</sub>Oから水素原子を引き抜き、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を与えることに 着目して, ラジカル反応機構を提唱している. 本稿の視 点では<sup>4</sup>CpdI, <sup>2</sup>CpdI<sub>a</sub>および<sup>2</sup>CpdI<sub>boxy</sub>が反応に関与でき ることになるが、そのなかでもラジカル反応性の高い <sup>2</sup>CpdI<sub>b,oxvl</sub>が水素原子を引き抜き反応の主役であると思 われる.一方,Fe(V)=Oの求電子反応性を引き出す戦略 としては図18Bに示すようにH<sub>2</sub>Oがプロトンを放出し てOHアニオンに成りやすいようにプロトン受容体であ るOHアニオンをFe=Oに配位させておき、すなわちFe



図18 高原子価Fe(V)=O (A-C) と高原子価Ru(V)=O (D, E) による酸素−酸素結合反応様式.
 (A) はラジカル反応機構, (B)~(E) はacid-base (AB)型の

反応機構をあらわす. 詳細は本文参照.

(V)=O(OH)を形成し、acid-base (AB)型の反応により、Fe(III)-OOH(H<sub>2</sub>O)とO-OH結合を生成させる手法がある。前述のように図18Bに示したFe(V)=O(OH)の構造はRieske dioxygenaseの反応<sup>48)</sup>の説明でも出てきたが、図18Aのスピン分極した・Fe(IV)-O・が重要であった。このように、反応場の工夫によりFe(V)=Oのどちらの特性を引き出すかは興味ある触媒設計の問題である。Codolàら<sup>60)</sup>はcryospray質量分析法やラマン分光法を駆使して図18Cに示すようにFe(V)=O(OH)のH<sup>+</sup>の換わりにCe(IV)が配位した錯体Fe(V)=O(OCe(IV))を観測し、AB型機構によるO-OH結合の生成を提案している。

Ru(V)=OはFe(V)=Oとはアイソローバルおよびアイ ソスピンの関係にあるが、図18Dに示すように求電子反応性があり、acid-base (AB)型の反応によりRu(III)-OOH の生成が可能であるがこの場合でもプロトンを受容できるBase (B)が必須である.従って、図18Eに示した Ru(VI)(=O)2の構造では一方のRu=O結合がO-OH結合 形成に、他方のRu=O結合がプロトン受容体になること が解る.このように、AB型機構による酸素–酸素結合 形成が水分解反応機構として数多くの文献で提案されている.<sup>61)</sup>

PSIIのOECにおけるCaMn<sub>4</sub>O<sub>x</sub>クラスターの場合でも 研究報告No. 4<sup>62)</sup>やNo. 7<sup>33)</sup>で紹介したように高原子価 Mn(V)=O結合が生成し, H<sub>2</sub>O (あるいはOHアニオン) の求核的反応により, Mn(III)-OOH結合が生成する機構 が提案されている.しかし, Mn(V)=O結合はスピン分 極により↑•Mn(IV)-O•↓構造に変換されやすいので, No. 8<sup>16)</sup>で紹介紹介したようにCa(II)などのLewis酸効果に よる安定化を考慮する必要があった.<sup>63)</sup>

$$\uparrow \cdot \operatorname{Mn}(\operatorname{IV}) - \operatorname{O} \cdot \downarrow + \operatorname{Ca}(\operatorname{II})(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_{\mathsf{x}}$$
  
$$\to \operatorname{Mn}(\operatorname{V}) = \operatorname{O} \cdots \operatorname{Ca}(\operatorname{II})(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_{\mathsf{x}}$$
(10)

Mn(V)=Oでは求電子的反応性を示すので,HOMO-LUMO 相互作用により concerted bond switching (CBS) 機構<sup>64)</sup> により酸素-酸素結合形成が可能であった.一方,その 効果が期待出来ない構造では式(11)によるラジカル再 結合反応が優先する可能性が高くなることを指摘した. 人工光合成系では,酸素-酸素結合形成をどのような機構

$$\uparrow \cdot \mathbf{Mn}(\mathbb{W}) - \mathbf{O} \cdot \downarrow + \uparrow \mathbf{O} \cdot \cdot \mathbf{Mn}(\mathbb{II}) \downarrow$$
  
$$\rightarrow \uparrow \mathbf{Mn}(\mathbb{W}) - \mathbf{O} - \mathbf{O} \cdot \cdot \cdot \mathbf{Mn}(\mathbb{II}) \downarrow$$
(11)

で実現するかは触媒系の設計指針と開発方針に依存する のでより詳細な検討が必要である.<sup>65)</sup>

# 4.2. 多核遷移金属オキソ(M=O) 錯体による酸素 酸素結合形成

式(11)で示したラジカル再結合機構で酸素–酸素結合 形成を実現するためにはM=O結合の距離と配向が問題 になる.多核Mn酸素錯体は研究報告No.3<sup>66</sup>, No.7<sup>33</sup>で
紹介したように三角錯体、Cubane型錯体、Adamantane 型錯体など、Mn間距離が比較的短い距離を持つ錯体が 合成されているのでこの要請をみたしている.すでに、 Dismukes  $6^{67}$ はCubane型錯体Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>を水分解触媒開 発に使用する研究を行なっているが、No.  $7^{33}$ で紹介し たようにその実現には触媒サイトの安定化<sup>68)</sup>が問題なよ うである.一方、上記の多核Mn酸素錯体は分子磁性の 分野では単分子磁性体<sup>69)</sup>や分子メモリーなどとの関連で 注目されている錯体である.最近では単分子磁性体とし て研究されてきたMn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>錯体<sup>70,71)</sup>が水分解機能を発現 することが報告されている.

筆者ら<sup>69,72)</sup>は多核Mn酸素錯体の触媒機能発現と物性 発現の両面から理論的研究を進めてきたが三角錯体. Cubane型錯体は理論的にはスピン揺らぎ<sup>73)</sup>の視点から も興味ある物質である.これらの錯体では式(3)で示し たHOMO-LUMO混合で得られる上あるいは下向きの一 次元スピン構造だけではなく, HOMO-SOMO-LUMO 混合で得られる二次元あるいは三次元スピン構造が基底 スピン構造になる場合もあり大変多様な電子・スピン構 造を示す.<sup>14)</sup> 図19に概念図を示したが、これらのスピ ン構造は二重磁性群論により理論的に導出できる構造で あるがその詳細は成書を参照されたい.740 水分解触媒と の関連ではBarberにより提案<sup>75)</sup>されたCaMn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>クラス ターに含まれるCubane型CaMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>錯体は正三角形型の Mn<sub>3</sub>骨格を持つため低スピン状態では二次元triangular スピン構造(図20参照)を示すことが理論計算により判 明している.<sup>76)</sup> これらのスピン構造は有機ラジカルクラ スターでも可能な一般的スピン構造<sup>77)</sup>として提案されてい るのでアイソローバルおよびアイソスピンの関係にある.

正岡ら<sup>78)</sup>は分子磁性の分野で開発されてきた三角両推 型 (trigonal bipyramid) Fe5 錯体<sup>79)</sup>が水分解機能を発現 することを発見した.図20AにFe5錯体の立体構造を示 すが、ここでは図20Bに示すように三次元スピン構造が 実現しており、Fe(II)の状態での実測の磁化率は低温で は零に収斂していき、スピン揺らぎ系の典型的な挙動を 示すことが知られている.一次元スピン構造を仮定した Fe(II)の場合にはS=5/2になるので実測の傾向とは異な る事になる.正岡ら<sup>78)</sup>は図20Cに示すように三角錯体部 分にFe=Oが形成されそのラジカル結合反応で酸素-酸素 結合が形成されることを提案している. この場合には全 系のスピン状態はS=5/2になるはずであるが二次元スピ ン構造では図20Dに示すようにS=1/2になるはずであ る. BS法ではこの様な場合にはHOMO-SOMO-LUMO 混合で得られる general spin orbital (GSO) DFT 解が得 られるので、14) その自然軌道解析を行い、図3に示した ようにUNO Cl<sup>13)</sup>を実行しBS(DFT)レベルの定性的 議論を定量的議論に発展させることが可能である.



図19 BS (DFT) 解の群論的分類.

BS 解は一,二,三次元のスピン構造を持つ状態を記述できる. 通常は一次元スピン状態に対応する UDFT 解が得られるが,ス ピン揺らぎの効果がある系では GSO-DFT 解の方が UDFT 解 より安定になる.<sup>14)</sup>



図20 三角両錐型Fe₅クラスター触媒による酸素-酸素結合形成<sup>78)</sup>の概念図.

この構造ではスピン揺らぎの効果のために二, 三次元のスピン構造に対応する磁化曲線が観測<sup>79)</sup>されている.詳細は本文 参照.

5. おわりに

本稿では、アイソローバル(isolobal)<sup>89</sup>およびアイソ スピン(isospin)<sup>12)</sup>類似性いう考え方に基づき比較的計 算容易な有機開核分子系から始めて未だ計算が容易では ない無機開核分子系の電子・スピン構造の定性的理解を 試みた.この類似性は少なくとも筆者らが研究対象とし て来た物質系の電子・スピン状態を包括的に俯瞰する為 に有用である.実際に1980年代にはカルボニルオキサ イド(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C-O-O)と単核遷移金属ペルオキシド(L-M-O-O)の類似性を仮定して研究を進めた.この類似性仮 説は二核錯体や多核錯体の研究にも有効で,BS(DFT) の計算を実行する前に理論的に考察を行なう手法の一つ であることが理解されよう.さらに、酸化反応の機構を 理解する場合にも、O,O=O,Fe(IV)=O,Ru(IV)=Oがア イソローバルおよびアイソスピン類似性の関係にあるこ とより、O, O=O酸素活性種の反応経路や反応機構<sup>22)</sup>に 関する知見がFe(IV)=O, Ru(IV)=O錯体の反応性<sup>23,24)</sup>の 予測に役立つことを指摘した.さらに、水分解反応の重 要ステップである酸素–酸素結合形成反応機構の定性的 理解にも有用であることが判明した.

表1に示したM=CH<sup>1</sup>系の結合エネルギー(BE)の定 性的表現には式 (5) に示した Heisenberg (HB) モデル に、電子反発項(on site repulsion)であるUと電子交換 項 (exchange integral) であるKの寄与を加えた拡張HB (extended HB; EHB) モデルが必要となる.<sup>18)</sup> 表 6 に EHB モデルによる BEの表現式とそれに基づく計算によ る結合エネルギーをまとめた.ここで、 $J(\sigma\sigma)$ 、 $J(\pi\pi)$ 、  $J(s\sigma)$ は $M^+$ と三重項 $CH_2$ 間の $\sigma\sigma, \pi\pi, \sigma\pi$ 型の結合を表現 する有効交換積分である.表6より, M=CH<sub>2</sub><sup>+</sup> (M = Cr, Mn, Fe) では交換項(K) のBEへの寄与が大きいこと が理解される.この状況は三重項CH2を三重項酸素 (O) に変えても同じである. 3.3節で触れた非ヘム系の 5重項<sup>5</sup>Fe(IV)=OへのH-CR<sub>3</sub>結合からの電子移動の場合 でも、LUMOである $\sigma^*$ 結合への $\alpha$ スピンの電子移動 (one electron transfer; OET)の場合には6重項<sup>6</sup>Fe(Ⅲ) が生成し、SOMOである $\pi^*$ 結合への $\beta$ スピンのOETで は4重項<sup>4</sup>Fe(III)が生成する. 従って,  $\sigma^*$ 結合エネルギー レベルがπ\*結合エネルギーレベルよりも不安定である にも関わらず<sup>5</sup>[<sup>6</sup>Fe(Ⅲ)=O + H-C(+・↓)]の方が<sup>5</sup>[<sup>4</sup>Fe(Ⅲ) = O + H-C(+・<sup>†</sup>)]よりも安定になる.この結果は図21 に示すように、非ヘム系の5重項<sup>5</sup>Fe(IV)=Oによるヒド ロキシ化反応の初期(律速)段階ではOETに引き続くプ ロトン移動 (proton transfer; PT) 型反応の寄与が無視出

 
 Table 6 Binding energy of the M=CH<sub>2</sub><sup>+</sup> compounds by the extended Heisenberg model (EHB)

System	Energy Formula	Binding Energy (BE)		
		Calc.	Exp.	
$Sc=CH_2^+$	$\frac{3}{2}\left(J(\sigma\sigma)+J(\pi\pi)-2K\right)$	107	98.4	
$Ti=CH_2^+$	$\frac{3}{2}\left(J(\sigma\sigma)+J(\pi\pi)-4K\right)$	90	93.4	
$V=CH_2^+$	$\frac{3}{2}\left(J(\sigma\sigma)+J(\pi\pi)-6K\right)$	74	80.0	
Cr=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\frac{3}{2}\left(J(\sigma\sigma)+J(\pi\pi)-7K\right)$	57	53.8	
Mn=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\frac{3}{2}\left(J(s\sigma)+J(\sigma\sigma)+J(\pi\pi)-9K\right)$	71	70.6	
Fe=CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\frac{3}{2}\left(J(s\sigma)+J(\sigma\sigma)+J(\pi\pi)-7K\right)-U$	82	83.0	
$Co=CH_2^+$	$\frac{3}{2}\left(J(s\sigma)+J(\sigma\sigma)+J(\pi\pi)-5K\right)-3U$	86	77.8	
(1 N: CU <sup>+</sup>	) $\frac{3}{2}(J(\sigma\sigma) + J(\pi\pi) - 4K) - 6U$	84	75.0	
NI=CH <sub>2</sub> (2	) $\frac{3}{2}(J(s\sigma) + J(\sigma\sigma) + J(\pi\pi) - 3K) - 6U$	85	13.2	
(1 Cu. CU <sup>+</sup>	) $\frac{3}{2}(J(\sigma\sigma) + J(\pi\pi) - 2K) - 10U$	47	62.0	
(2	) $\frac{3}{2}(J(s\sigma) + J(\sigma\sigma) - K) - 7U$	56	03.9	



**図21** HC結合軌道 (HOMO) から  $\sigma^*$ 軌道 (LUMO) への一電子移 動 (one electron transfer; OET) 駆動 - プロトン移動 (proton transfer; PT) 型の酸素化反応の概念図.



図22  $\sigma$ - $\sigma$ <sup>\*</sup>スピン分極 (spin polarization ; SP) 駆動—水素引き抜き (hydrogen abstraction ; HA) 型の酸素化反応の概念図.

来なく、ラジカル引き抜き(radical abstraction; RA)
 反応(図22参照)の活性化エネルギーの低減をもたら
 すことが理解される.<sup>44,45)</sup>しかし、アイソトープ効果
 (KIE)の値から判断すると、OET-PTとRA機構の寄与の割合は基質と配位子場に依存している.<sup>44,45)</sup>

上記の様に定性的解釈のレベルでは上記類似性が有用 であるが、種々の反応中間体の構造や相対安定性の解明 には定性的解析の次のステップとしてBS(DFT)によ る電子・スピン状態の定量的計算が必要になる。本シ リーズ<sup>1.5.6.16,33,62.66)</sup>で紹介してきたように、BS(DFT) 法は多核Mn錯体などの構造最適化に大変有用で実測の 結果と比較しても良好である。しかし、BS(DFT)は電 子相関効果が無視出来ない3d遷移金属酸化物より構成 される触媒反応系の中間体や遷移状態の相対エネルギー に関しては定量性に問題が発生する場合があることが P450系の計算結果で明らかになり修正が必要<sup>56,57)</sup>で あった.<sup>47)</sup> そのためには、どうしてもpost BS(DFT) レベルの計算手法、CASSCF、CASPT2、MR CI、CCSD (T),による計算結果が必要であることも判明した.本 シリーズのNo.8<sup>16)</sup>で紹介したように、PSIIのOECの水 分解過程のS<sub>3</sub>状態では幾つかの中間体の相対安定性が BS (DFT)の汎関数の取り方に敏感に依存することが判 明<sup>58)</sup>している.しかし、現段階ではpost BS (DFT)レベ ルの計算結果が得られていなく最終結論に到達していな い、現在、CCSD(T)法<sup>80)</sup>による計算を実行し信頼で きるエネルギー差を得る努力を重ねている状況である.

#### 謝 辞

本稿で引用した筆者のグループの論文の全て著者に感 謝したい.特に,1980年代の酸化反応の研究に関して 高原洋一氏の寄与に感謝したい.しかし,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

- 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, 73 (2020) 113-130.
- Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, 473 (2011) 55-60.
- 3) M. Suga, et al., Science, 366 (2019) 334-338.
- 4) J. Kern, et al., Nature, 563 (2018) 421-425.
- 5) 山口 兆, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告書, **62** (2009) 105-111.
- 山口 兆, 鷹野 優, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告 書, 63 (2010) 71-77.
- 7) T. Saito, et al., J. Phys. Chem., 45 (2010) 12116-12123.
- 8) R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed., 21(1982) 711-724.
- 9) R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39** (1963) 1397-1412.
- 10) T. Kawakami, et al., J. Comput. Chem., 40 (2019) 333-341.
- 11) K, Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 35 (1975) 230-235.
- K. Yamaguchi, In Self-Consistent Field: Theory and Applications, R. Carbó and M. Klobukowski, eds., Elsevier, Amsterdam, (1990), pp. 727-823.
- 13) K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., 18 (1980) 269-284.
- S. Yamanaka, et al., Int. J. Quant. Chem., 80 (2000) 664-671.
- 15) C. E. Dykstra, J. Chem. Phys., 72 (1980) 2928-2935.
- 16) 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.
- 17) H. Isobe, et al., Int. J. Quant. Chem., 85 (2001) 34-43.
- S. Yamanaka, et al, J. Mol. Struct. THEOCHEM, 310 (1994) 185-196.
- E. O. Fischer and A. Maasböl, Angew. Chem. Int. Ed., 3 (1964) 580-581.
- 20) R. R. Schrock, Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 3748-3759.

- G. C. Vougioukalakis and R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 1746-1787.
- 22) K. Yamaguchi, In *Singlet Oxygen Vol. III*, A. A. Frimer, *ed.*, CRC Press, Boca Raton (1985), pp. 119-250.
- 23) K. Yamaguchi, et al., In Applied Quantum Chemistry, V. H. Smith Jr., H. F. Schaefer III and K. Morokuma, eds., D. Reidel Pub. Com., Lancaster (1986) pp. 155-184.
- K. Yamaguchi, *et al.*, In *Organic Peroxides*; W. Ando, *ed.*, John Wiley and Sons, Chichester (1992), pp. 1-100.
- 25) C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 111-122.
- 26) Y. Shimoyama and T. Kojima, *Inorg. Chem.*, 58 (2019) 9517-9542.
- 27) H. B. Gray and J. R. Winkler, Acc. Chem. Res., 51 (2018) 1850-1857.
- 28) R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed., 2 (1963) 565-598.
- 29) R. Firestone, J. Org. Chem., 33 (1968) 2285-2290.
- K. Yamaguchi, J Mol. Struct. THEOCHEM, 103 (1983) 101-120.
- 31) K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., 18 (1980) 101-106.
- 32) B. O. Roos, Int. J. Quant. Chem., 18 (1980) 175-189.
- 33) 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.
- 34) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Rev. Mod. Phys.*, 60 (1988) 585-600.
- 35) R. J. Bartlett and M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, **79** (2007) 291-352.
- 36) H. Sugimoto, S. Oda, T. Otsuki, T. Hino, T. Yoshida and Y. Shiro, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, **103** (2007) 2611-2616.
- 37) O. Hayaishi and M. Ozaki, Science, 164 (1969) 389-396.
- 38) M. Shoji, et al., Int. J. Quant. Chem., 108 (2008) 631-650.
- 39) J. T. Groves, T. E. Nemo and R. S. Myers, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 1032-1033.
- 40) J. T. Groves, W. J. Kruper Jr. and R, C. Haushalter, J. Am. *Chem. Soc.*, **102** (1980) 6375-6377.
- J. T. Groves, R, C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo,
   B. J. Evans, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 2884-2886.
- 42) K. Yamaguchi, In *Ryousi-kagaku Saizensen*, S. Aono, T. Nakajima, K. Nishimoto and H. Hosoya, *eds.*, Kagaku Dojin, Tokyo (1985) pp. 19-29.
- K. Yamaguchi, et al., Chem. Phys. Lett., 149 (1988) 537-542.
- 44) M. Puri, L. Que Jr., Acc. Chem. Res., 48 (2015) 2443-2452.
- 45) A. J. Jasniewski, L. Que Jr., *Chem. Rev.*, **118** (2018) 2554-2592.
- 46) K, Yamaguchi, et al., Int. J. Quant. Chem., 109 (2009) 3723-3744.
- K. Miyagawa, et al., J Photchem. Photobiol. A, 405 (2021) 112902.
- 48) S. M. Barry and G. L. Challis, ACS Catal., 3 (2013) 2362-2370.

- 49) B. Wang, et al., Nat. Commun., 8 (2017) 14839.
- 50) T. L. Poulos, B. L. Finzel, I. C. Gunsalus, G. C. Wagner and J. Kraut, *J. Biol. Chem.*, **260** (1985) 16122-16130.
- T. L. Poulos, B. L. Finzel and A. J. Howard, J. Mol. Biol., 195 (1987) 687-700.
- 52) T. L. Poulos, B. L. Finzel and A. J. Howard, *Biochemistry*, 25 (1986) 5314-5322.
- 53) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder and H. Schwarz, *Chem. Eur. J.*, **4** (1998) 193-199.
- 54) H. Isobe, et al., J. Phys. Cgem. B, 115 (2011) 10730-10738.
- 55) H. Isobe, et al., J. Phys. Chem. B, 116 (2012) 4713-4730.
- M. Radoń, et al., J. Chem. Theory Comput., 7 (2011) 898-908.
- M. Saitow, et al., J. Chem. Theory Comput., 11 (2015) 5120-5131.
- 58) H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 502-511.
- 59) J. L. Fillol, et al., Nat. Chem., 3 (2011) 807-813.
- 60) Z. Codolà, et al., Nat. Commun., 6 (2015) 5865.
- 61) T. J. Meyer, et al., Chem. Soc. Rev., 46 (2017) 6148-6169.
- 62) 山口 兆, 庄司光男, 斉藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊 田研究報告書, 65 (2012) 9-19.
- 63) K. Yamaguchi, et al., Polyhedron, 26 (2007) 2216-2224.
- 64) M. Shoji, et al., Chem. Phys, Lett., 714 (2019) 219-226.
- 65) N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, 103 (2006) 15729-15735.

- 66) 山口 兆, 斉藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告 書, 64 (2011) 37-51.
- G. C. Dismukes, et al., Acc. Chem. Res., 42 (2009) 1935-1943.
- 68) H. Isobe, et al., Dalton Trans., 41 (2012) 13727-13740.
- 69) D. Gatteschi and K. Yamaguchi, In *Molecular Magnetism:* From Molecular Assemblies to the Devices NATO ASI Series Vol. 321, E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi and J.S. Miller, eds., Springer, Dordrecht (1996) pp. 561-570.
- 70) Y. Yan, et al., Inorg. Chem., 54 (2015) 4550-4555.
- N. Gluz and G. Christou, *Nature Catalalysis*, 1 (2018) 48-54.
- K. Yamaguchi, et al., Theor. Chem. Acc., 102 (1999) 328-345.
- 73) P. W. Anderson, Science, 235 (1987) 1196-1198.
- 74) 山口 兆,物性量子化学,朝倉書店 (2016).
- 75) K. N. Ferreira, et al., Science, 303 (2004) 1831-1838.
- 76) H. Isobe, et al., Polyhedron, 24 (2005) 2767-2777.
- 77) K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 30 (1975) 288-292.
- 78) M. Okamura, et al., Nature, 530 (2016) 465-468.
- 79) K. Yoneda, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 5459-5461.
- K. Miyagawa, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 22 (2021) 27191-27205.

# 糖鎖セグメントの導入を鍵とする 高付加価値バイオベースポリマーの設計

磯 野 拓 也\*

### Designing High-value-added Bio-based Polymers by Installing Glycan Segments

### Takuya ISONO\*

This study reports the successful synthesis of "hard-*b*-soft-*b*-hard" type triblock copolymers consisting of glycans as the hard segment and poly( $\delta$ -decanolactone) (PDL) as the soft segment. The glycan hard segments studied involve maltooligosaccharide, cellooligosaccharide triacetate, and maltooligosaccharide triacetate. The glycan-containing triblock copolymers were found to behave as elastomers, in which the microphase-separated glycan domain acts as the physical crosslinker between the rubbery PDL chains. Remarkably, some of the elastomers exhibited a Young modulus comparable to conventional styrene-based thermoplastic elastomers.

#### 1. 研究背景

身の回りで広く使われている高分子材料は殆どが石油を原料としており、高分子産業の持続的発展のためには石油原 料からの脱却は喫緊の課題である.こうした状況から,再生可能資源由来のバイオベースポリマーの開発とその早期実用 化が切に望まれている.糖類は再生可能資源の代表格であり,容易かつ大量に入手可能である.実際,ポリヒドロキシア ルカン酸やポリエチレンフラノエートなどのバイオベースポリマーは何れも糖類の発酵あるいは化学変換を経由して合 成されている<sup>1)</sup>.しかし,これらのポリマー合成においては糖類を単なる炭素源として利用しており,糖類が本来持って いる構造や機能は全く活用されていない.多糖は動植物の構造維持や細胞現象において重要な役割を果たしており,糖鎖 の様々な次元における潜在能力を巧妙に利用することで革新的なバイオベースポリマーの創出につながると期待される.

本研究では、糖鎖の強固な会合力を取り入れたバイオベースポリマーの開発を目的とした.熱可塑性エラストマーの多 くはA鎖をハードセグメント、B鎖をソフトセグメントとするABA型トリブロック共重合体であり、スチレン系熱可塑 性エラストマーではそのA鎖はポリスチレンとなっている.これを分子間水素結合や結晶化による会合が期待できる無 保護マルトオリゴ糖やアセチル化セロオリゴ糖に置き換え、さらにB鎖を再生可能資源由来のポリマーとすることで再 生可能資源のみからなる新規エラストマー材料を創出できると着想した.再生可能資源由来のソフトセグメントとして、 天然から入手可能な δ-デカノラクトン (DL)の開環重合で得られるポリ(δ-デカノラクトン) (PDL) に着目した.PDLの ガラス転移温度 (*T*g) は−50 °C 程度であり室温より十分低く、また結晶性を持たないためエラストマーのソフトセグメン トとして有望である<sup>2)</sup>.本研究では、PDL とオリゴ糖鎖からなる様々なトリブロック共重合体を合成し (図1)、それらの ミクロ相分離構造と力学特性について検討を行った.

#### 2. マルトオリゴ糖セグメントを導入したエラストマー材料

食品添加物として利用されているマルトオリゴ糖から、一段階の反応を経て還元末端にプロパルギル基を導入した.得られた官能基化マルトオリゴ糖の重合度は6程度であった.続いて、既報<sup>3)</sup>を参考にして両末端にアジド基を2つずつ導入した PDL ((N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PDL-(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、分子量約2万)を調製した.これにより、PDL 末端に2つのオリゴ糖鎖を導入することが可能となり、強固な架橋点として作用することを期待した.最後に、(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PDL-(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>に対してオリゴ糖をクリック反応させることで目的のトリブロック共重合体 ((Mal)<sub>2</sub>-b-PDL-b-(Mal)<sub>2</sub>)を得た (図 1a). PDL 自身は室温で液状であったのに対して、マルトオリゴ糖とのクリック反応で得られた生成物は弾性を示す固体状物質であった.

弾性の起源を明らかにするため、示差走査熱量 (DSC) 測定および小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った. DSC 測定

<sup>2021</sup>年3月5日 受理

<sup>\*</sup> 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

の結果, PDL とオリゴ糖鎖セ グメントに由来する Tg が -60°C 付近と 130°C 付近にそ れぞれ観測された. Tg が別々 に現れたことは, これらのセ グメントが相分離している ことを強く示唆している. SAXS 測定を行った結果,

ヘキサゴナルシリンダー



状のミクロ相分離構造を形成していることが判明した.また,原子間力顕微鏡 (AFM) による観察からもシリンダー状の ナノ構造が確認できた.以上の結果を総合すると,ゴム状の PDL 鎖が高 Tg なシリンダー状の糖鎖ドメイン間により架橋 されることで弾性を発現しているものと理解できる.

最後に、(Mal)2-b-PDL-b-(Mal)2 の引張試験を行い、機械特性を評価した.その結果、柔らかく伸びる性質が観察でき、 伸長して力を除くとほぼ元の形状に戻ることも確認できた.応力歪み曲線から、ヤング率や破断伸びは市販のスチレン系 熱可塑性エラストマーに匹敵することがわかり、再生可能資源由来原料のみからなるバイオベースポリマーが実用レベ ルの機械特性を備えたエラストマー材料となり得ることを示すことができた<sup>4)</sup>.

#### 3. セロオリゴ糖セグメントを導入したエラストマー材料

上記検討で使用したマルトオリゴ糖は可食であるため、食料と競合する可能性から材料の原料として最適ではない. セ ルロースは地球上に広く存在する一方で非可食であるため、材料の原料として理想的である. さらに、高結晶性を示すた め、エラストマー材料のハードセグメントとして興味が持たれる. しかし、セルロースそのものは溶媒に不溶であり、成 形加工も困難である. そのため、本検討ではセルロースと同様に高結晶性を示す一方で有機溶媒に溶解するセルロースト リアセテート (AcCel) をハードセグメントとしたトリブロック共重合体 (AcCel-*b*-PDL-*b*-AcCel) の合成を行った. まず、 酵素合成法により還元末端にプロパルギル基を有するセロオリゴ糖 (重合度約 7) を調製し、次いで完全アセチル化させ た. これを両末端アジド化 PDL (N<sub>3</sub>-PDL-N<sub>3</sub>、分子量約 1 万) に対してクリック反応させることで AcCel-*b*-PDL-*b*-AcCel を 得た (図 1b). また、比較のため、同等分子量のアミロースアナログ (AcMal-*b*-PDL-*b*-AcMal) も調製した (図 1b).

AcCel-b-PDL-b-AcCel と AcMal-b-PDL-b-AcMal はいずれも PDL と糖鎖セグメントに由来する Tgを独立に示すことがわ かり、両セグメントが相分離していることが示唆された.また、(Mal)2-b-PDL-b-(Mal)2 と異なり、糖鎖セグメントの Tg以 上に加熱することで流動性を持つことがわかり、熱可塑性を示すことが確認できた.SAXS 測定および AFM 観察によっ てナノ構造解析を行った結果、興味深いことに、AcCel-b-PDL-b-AcCel では明確なミクロ相分離構造を形成する一方で AcMal-b-PDL-b-AcMal には周期的ナノ構造は見られなかった.引張試験により機械特性を評価したところ、両ポリマーと もにエラストマーに特徴的な応力歪曲線が得られた.しかし、AcCel-b-PDL-b-AcCel はヤング率や破断強度、破断伸び、 靱性の何れの観点からも明らかに AcMal-b-PDL-b-AcMal よりも優れることが判明した.分子量や組成がほぼ同等である にもかかわらず、このような差が見られたことは大変興味深い.糖鎖セグメント単体に対して DSC と広角 X 線散乱測定 を行ったところ、AcCel にのみ結晶化が認められ、AcMal はアモルファスであることが明らかになった.このことから、 AcCel はより強い自己凝集性を有しており、これがミクロ相分離形成能や機械特性に大きく関与したと考えられる.

#### 4. 結論と今後の展望

糖鎖セグメントを再生可能資源由来の疎水性高分子へ導入することで,バイオベースエラストマーを創出することに 成功した.本研究ではアミロースとセルロースをベースとした材料設計について検討したが,天然にはユニークな構造や 機能を示す糖鎖が無数にあり,それらを応用することで望みの特性を持ったバイオベースポリマーの開発が期待できる. 今後は,様々な糖鎖を導入したポリマー合成や糖鎖導入による自己修復性付与などの検討を行う予定である.

- 1) Y. Zhu, C. Romain and C. K. Williams, Nature, 540 (2016) 354-362.
- 2) M. T. Martello, A. Burns and M. A. Hillmyer, ACS Macro Lett., 1 (2012) 131-135.
- 3) T. Isono, B. J. Ree, K. Tajima, R. Borsali and T. Satoh, Macromolecules, 51 (2018) 428-437.
- T. Isono, S. Nakahira, H.-C. Hsieh, S. Katsuhara, H. Mamiya, T. Yamamoto, W.-C. Chen, R. Borsali, K. Tajima and T. Satoh, *Macromolecules*, 53 (2020) 5408-5417.

## 複数のアンビデント反応剤の同時精密制御による 構造異性体の作り分け

百合野 大 雅\*

#### **Regiodivergent Synthesis via Precise Control of Two Ambident Reagents**

Taiga YURINO\*

Ambident reagents have two reactive sites, which conjugate each other. The ambident reagents are classified in nucleophile and electrophile. In both cases, the reaction with ambident reagents possibly give two different products. When the reaction between nucleophilic and electrophilic ambident reagents is carried out, four compounds are possible. In this research, the author tried to obtain one of those four compounds, which has never been synthesized before. The reaction between cyanide (ambident nucleophile) and allylation reagent (ambident electrophile) was selected as a model reaction. Among the four possible product, linear allylic nitrile and isonitrile have been already reported. The author successfully obtained branched allylic isonitrile for the first time, which is the third compound from this combination. The b/l ratio of isonitriles was up to 1/1.

### 1. 緒言

共役する二つの反応点を有する化学種は「アンビデントな反応剤」として知られており、その反応点に応じて2種類 の生成物を生じる.その化学選択性を精密に制御することは、有機合成化学における重要な課題の一つと認識されてい る<sup>1</sup>. 求核剤と求電子剤の双方にアンビデントな反応剤を用いた反応では、4種類の生成物が得られる可能性がある. もし、これら4種類の化合物の精密な作り分けを実現できれば、狙った有機材料や欲しい有機構造体を自由自在に合成 する「有機合成化学」における有力な方法論になることは疑いがない.このような背景のもと、筆者は反応条件の大ま かな変更のみでこれら4種類の生成物の完全な作り分けを実現することを目的に研究に着手した.アンビデントな求核 剤であるシアニドとアンビデントな求電子剤であるアリル化剤との反応では、直鎖型および分岐鎖型のアリルニトリ ル、および、アリルイソニトリルが潜在的な生成物として生じうる(図1).これらのうち、直鎖型のアリルニトリル

<sup>2</sup>,および,アリルイソニトリル<sup>3</sup>についてはすでにその合成報告例が存在する.本研究では,これまで合成例のない2種類の分岐鎖型生成物のうち,より合成の困難な分岐鎖型のアリルイソニトリルの合成法の確立を目指した.

種々の反応条件を詳細に検討することで,銀触媒を用いることで分岐鎖型アリルイソニトリルの収率を43%に,生成比率を50%にまで向上させることに成功した.





#### 2. 触媒的アリル位イソシアノ化反応における触媒前駆体の影響

シンナミルリン酸ジェチル1とシアン化トリメチルシリルとの反応をモデルとし、種々の遷移金属触媒前駆体を用いた 場合の分岐鎖型アリルイソニトリル2と直鎖型アリルイソニトリル3の収率、および、その生成比率を評価した(図 2). 触媒前駆体として、Pd(0Ac)<sub>2</sub>を用いた場合には目的とする2は全く得られず、3のみがほぼ定量的に得られる<sup>3</sup>. 同 一周期に存在するRu塩やRh塩を触媒とした場合その反応効率は大きく低下し、いずれの生成物もほとんど得られなか った. 一方、銀塩を用いた場合には2、3ともに43%の収率で得られ、その生成比率は1/1まで向上した.

<sup>2021</sup>年3月5日 受理

<sup>\*</sup> 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

本反応は遷移金属塩だけでなく,典型元素 である Zn 塩や In 塩を用いた場合にも進行す るが,その収率,生成比率は銀塩を用いた場 合と比較して遠く及ばなかった.これらの反 応ではいずれの場合も,対応するニトリルは 全く副生しなかった.通常,シアニドの炭素 末端は窒素末端と比較して大きな HOMO の軌 道を有しており,多くの求電子剤と炭素末端 側で優先的に反応する.一方,金属塩共存下 ではその炭素末端が金属中心と強く相互作用 するため,その反応性が顕著に低下し,窒素 末端での反応が選択的に進行したと考えられる。

OP(O)(OEt) <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> S metal ca toluene	iCN (2 equiv) atalyst (2 mol e, 80 °C, 1.5	h	Ĺ		//	+	$\bigcirc$
		_		yield (%) <sup>a</sup>			ratio <sup>a</sup>	
entry metal	cat.	conv. (%)		2	3		2	3
1 <sup>b</sup> Pd(OA	Ac) <sub>2</sub>	100		0	96		0	100
2 [Ru( <i>p</i> -	cymene)CI] <sub>2</sub>	0		0	0		0	0
3 [RhCl	(cod)] <sub>2</sub>	43		2	10		17	83
4 AgCN		96		43	43		50	50
5 ZnCl <sub>2</sub>		100	:	20	48		29	71
0 L.D.		70		15	24		24	76

図2 触媒的アリル位イソシアノ化反応における金属触媒の添加効果.

#### 3. 金属塩の違いによる選択性の発現への考察

上述のように、触媒として用いる金属塩を変更することで、アリル位イソシアノ化反応の位置選択性が顕著に変化する.この現象について明らかにするために触媒活性種の同定を試みた.Pd(CN)<sub>2</sub>,AgCNに対し過剰量のシアン化トリメ チルシリルを作用させ、上澄み液のESI-MS測定を行うと、陰イオン検出モードにて前者では[Pd(CN)<sub>3</sub>]、後者では [Ag(CN)<sub>2</sub>] に該当するピークが観測された.このことから、Pd,Ag塩それぞれが反応系中でシアン化トリメチルシリルと

反応し、シリルシアノメタラート錯体(Me<sub>3</sub>Si)[Pd(CN)<sub>3</sub>], (Me<sub>3</sub>Si)[Ag(CN)<sub>2</sub>]を形成していると推測される.これまでの 研究で、アリル位イソシアノ化反応は S<sub>N</sub>1型の置換反応で進 行していることが明らかとなっている.これらの知見をもと に以下に想定される反応機構を示す(図3).

金属シアニドとシアン化トリメチルシリルから触媒活性 種であるシリルシアノメタラート錯体が生じる.この錯体の ケイ素部位が Lewis 酸としてアリル化剤1を活性化し、対応 するアリルカチオン中間体Aを生じる.この中間体にシアノ メタラートが窒素求核剤として反応することで、対応する2 および3がそれぞれ生じる.金属塩の違いにより選択性に差 が生じたのは、シアノメタラートをカウンターアニオンとす る中間体Aから生成物が生じたためであると考えられる.実 際、同様の中間体を経由する Friedel-Crafts 型アリル化反応



図3 触媒的アリル位イソシアノ化反応の推定反応機構.

においても用いる金属触媒に応じて位置選択性が変化することを見出しており、本推測の妥当性が支持される4.

#### 4. 結言

筆者は、用いる金属前駆体を適切に選択することで2種類のアンビデントの化学選択性を精密に制御し、従来合成が 困難であった分岐鎖型アリルイソニトリルの選択的合成法の実現に向けた重要な知見を得ることに成功した.また本研 究に関連して、分岐鎖型アリル位イソシアノ化反応とオレフィンの異性化の連続反応によるビニルイソニトリルの触媒 的合成法も見出しており、そちらについても現在精力的に研究を進めている<sup>5</sup>.

#### 5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所からの多大なるご支援のもと推進されたものであり、ここに深く感謝いたし ます.また、本研究の遂行にあたり数々の助言を賜りました大熊毅教授、一緒に研究を進めた谷隆太朗氏、陸施宇氏、 八谷明日香氏、市橋瑞生氏に厚く御礼申し上げます.

- 1) H. Mayr, M. Breugst and T. R. Ofial, Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 6470-6505.
- 2) Y. Tsuji, N. Yamada and S. Tanaka, J. Org. Chem., 58 (1993) 16-17.
- 3) T. Yurino, R. Tani and T. Ohkuma, ACS Catal., 9 (2019) 4434-4440.
- 4) T. Yurino, H. Ece and T. Ohkuma, Asian J. Org. Chem., 9 (2020) 557-560.
- 5) T. Yurino, A. Hachiya and M. Ichihashi, T. Ohkuma, to be submitted.

## 一次代謝の違いを利用した経路特異的な阻害剤の探索

## 小笠原 泰 志\*

#### Search for Pathway Specific Inhibitors to Develop Narrow Spectrum Antibiotics

## Yasushi OGASAWARA\*

The redox cofactor menaquinone (MK) is an essential electron mediator of respiratory chain in microorganisms. Two distinct biosynthetic pathways of MK have been identified in bacteria. In most bacteria including well-studied *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*, MK is biosynthesized using the canonical pathway, which requires eight enzymes designated MenA–H. In some bacteria, MK is biosynthesized via an alternative pathway, which we discovered in *Streptomyces* and named futalosine pathway, utilizes futalosine as the biosynthetic intermediate. Bioinformatic analysis showed that the latter pathway is operating in the human pathogens such as *Helicobacter pylori* causing stomach cancer. Because most useful intestinal bacteria such as *Lactobacilli* utilize the canonical pathway, the futalosine pathway is an attractive target for the development of antibiotics specific for *H. pylori*. We have developed a screening method to identify specific inhibitors of the futalosine pathway for MK biosynthesis. We herein report isolation and identification of an inhibitor specific for the futalosine pathway from microbial cultures.

#### 1. 背景

ペニシリンを生産するアオカビやストレプトマイシンを生産する放線菌に代表されるように、微生物の中には有用な 天然有機化合物を作り出す能力があるものが数多く存在する.それらの化学構造は多様性に富んでおり、人類はこれまで 様々な天然物を抗生物質や農薬、医薬、動物薬として用いてきた.しかし、近年、抗生物質の過剰な使用に伴う耐性菌の 出現が社会問題となっている.これまでの抗生物質は人と微生物を区別することを目的に開発されてきており、すべての 微生物に作用してしまうため、結果として使用量が増え、耐性菌の出現頻度が高くなるという欠点があった.当研究室で はこの問題の解決方法として、ゲノム情報の解析を通じて病原菌と有用細菌の違いを見出し、特定の病原菌だけに作用す る抗生物質の探索を目指している.

昨今ゲノム配列の解読技術が飛躍的に向上し、様々な微生物のゲノム配列が簡単に決定できるようになった.この結 果,普遍的と考えられてきた一次代謝経路が、微生物間で異なる場合があることが知られるようになってきた.例えば、 微生物の電子伝達系の補酵素として生育に必須なメナキノンは、古くから大腸菌や枯草菌などのモデル微生物で詳しく 生合成解析が行われ、コリスミ酸からオルト-スクシニル安息香酸を経由する生合成経路(図1,既知経路)が明らかと なっていた<sup>(1)</sup>.しかし、当研究室では、ピロリ菌やストレプトマイセス含む一部の微生物が全く新規な経路(図1,フタ ロシン経路)でメナキノンを生合成することを見出した<sup>(2)</sup>.ピロリ菌は、胃炎や胃がんの原因とされており、特に日本人 の感染率が高いことが知られている.現在、ピロリ菌除去に用いられている抗ピロリ菌薬は1~2割の割合で除菌に失敗 し、耐性菌が出現してしまう欠点がある.例えば広く用いられているクラリスロマイシンでは高頻度で使用されているた め、耐性型のピロリ菌の割合が増加しており、現在ではその割合が約40%にも達している.また、これら抗生物質は非 特異的であり、乳酸菌などの有用な腸内細菌をも死滅させ腸内環境を乱す欠点もある.乳酸菌などの有用腸内細菌は既知 経路でメナキノンを生合成することから、フタロシン経路の阻害剤は、ピロリ菌に特異的な抗生物質となることが期待さ れる.そこで、本研究では放線菌やカビの培養液サンプルからフタロシン経路阻害剤の探索を行い、阻害剤の単離および 構造決定を行うことを目的とした.

2021年3月4日 受理

<sup>\*</sup> 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1 2つのメナキノン生合成経路.

### 2. 実験方法と結果

阻害剤のスクリーニング用のサンプルとして放線菌およびカビの培養物のライブラリー(約5000株) を用いた.当 研究室では病原菌であるピロリ菌を扱うことができないが,互いに近縁である2種のバチルス属細菌を利用したフタロ シン経路特異的阻害剤のスクリーニング系を確立している<sup>(3, 4)</sup>.本方法では*Bacillus subtilis*(枯草菌)と*Bacillus halodurans*(バチルス・ハロデュランス)を用いる.これらの菌株はゲノム配列が決定されおり,両者の配列に殆ど差異 がないにも拘らず,メナキノンの生合成については,前者が既知経路を後者がフタロシン経路を用いる違いがある.そ

こで、一次スクリーニングとして B. halodurans には生育阻 止活性を示すが B. subtilis には活性を示さないサンプルをペ ーパーディスクを用いた阻止円検定により選別した.一次ス クリーニングにより得られた候補サンプルについては、二次 スクリーニングで実際にフタロシン経路を阻害しているサン プルの選別を行った.これは阻害剤サンプルの存在下で B. halodurans を培養し、経路の最終産物であるメナキノンの添 加による生育回復が起こるか調べる方法で、サンプルがフ タロシン経路を阻害している場合にのみ生育の回復が起こる ことを利用した.2段階スクリーニングで、最終的にカビの 培養液1つを候補サンプルとして選別した.(図 2)



図2 スクリーニングで得られた候補サンプル. 一次スクリーニングでは、サンプルを含ませた白いペーパー ディスクの周りの透明部分が阻止円.二次スクリーニングでは、メナキノン添加条件で生育の回復が確認できる.

続いて候補サンプルのカビを大量培養後,活性を指標に阻害剤の精製を行った.培養液を水・クロロホルムで分液したところ,水層に活性本体が抽出され,活性本体は高極性化合物であることが分かった.さらに,各種クロマトグラフィーの精製条件を検討した結果,逆相カラムを用いた HPLC で活性本体が単離できた.また,質量分析とNMR 解析で活性本体は,分子量が1,100 程度のペプチド系化合物であることが分かった.

#### 3. まとめと今後の展望

本研究では放線菌やカビの培養液のサンプルからフタロシン経路阻害剤の探索を行い、2 段階のスクリーニングにより、1つの候補サンプルの取得に成功した.また、これら候補サンプル中に含まれる活性本体の精製、構造解析を行った.得られた化合物は活性が高く、今後の応用が期待できる.また、構造活性相関を調べ、より活性の高い阻害剤の開発を目指す.また、実際ピロリ菌に効果があるのか検証し、効果があれば製薬会社との共同研究により抗ピロリ菌剤の開発を進めたいと考えている.

- 1) R. Meganathan, Biosynthesis of menaquinone (vitamin K2) and ubiquinone (coenzyme Q): a perspective on enzymatic mechanisms, *Vitam. Horm.*, **61** (2001) 173.
- 2) T. Hiratsuka, K. Furihata, J. Ishikawa, H. Yamashita, N. Ihoh, H. Seto and T. Dairi, An alternative menaquinone biosynthetic pathway operating in microorganisms, *Science* **321** (2008) 1670.
- 3) Y. Shimizu, Y. Ogasawara, Y. Matsumoto and T. Dairi, Aplasmomycin and boromycin are specific inhibitors of the futalosine pathway, *J. Antibiot.*, **71** (2018) 968.
- Y. Ogasawara, K. Kondo, A. Ikeda, R Harada and T. Dairi, Identification of tirandamycins as specific inhibitors of the futalosine pathway, J. Antibiot., 70 (2017) 798.

## 光学活性フッ素化アミノ酸の迅速合成法の開発

平\* 水洋 清

#### **Rapid Synthesis of Optically Active Fluorinated Amino Acids**

### Yohei SHIMIZU\*

Fluorinated  $\alpha$ -amino acids are highly important motif in pharmaceuticals as well as biological tools. However, a general and convenient method to access various fluorinated  $\alpha$ -amino acids has not been established. Herein we developed the visible light driven boron-catalyzed  $\alpha$ -amination of readily available carboxylic acids, which can be applied to rapid synthesis of fluorinated *a*-amino acids. The requirement of blue LED irradiation suggests that the reaction proceeds through novel mechanism involving photoexcitation of catalytically generated carboxylic acid enolates.

#### 1. 緒言

タンパク質と小分子の中間に位置する中分子であるペプチドは、タンパク質の高い特異性と小分子の合成の簡便さを 両立できる可能性を秘めた医薬シード化合物群であり,近年注目度が増している.しかし,天然型のアミノ酸を構成単位 とするのみでは、溶解性・膜透過性・特異性・代謝安定性などの医薬品として重要な条件を満たすことは難しい.この問 題に対して,ペプチドへのフッ素化アミノ酸導入は,フッ素原子の強い電子求引性に起因する安定性増大やコンフォメー ションの制限による特異性の向上に寄与でき、ペプチド医薬品の可能性を大きく広げることができる.しかし、多様な光 学活性フッ素化アミノ酸を迅速に供給できる合成手法は確立されていない。例えば図1に示すような多段階での合成方 法が報告されているが、ラセミ体での供給であり、光学活性体を得るためには何らかの光学分割が必要である[1]. 一方で カルボン酸は入手容易な原料であり、種々のフッ素化カルボン酸が手に入る. すなわち、カルボン酸を原料として1工程 で汎用性のあるアミノ酸誘導体へと変換することができれば簡便な光学活性フッ素化アミノ酸合成法として利用可能で ある.本稿では、迅速な光学活性フッ素化アミノ酸合成法確立に向けた、カルボン酸α位アミノ化反応の開発について報 告する.



#### 結果 2.

カルボン酸を直接基質とした触媒的 α 位アミノ化反応開発の基盤として、これまで独自に発展させてきたホウ素触媒 によるカルボン酸エノラートの生成法を活用することとした<sup>[2]</sup>.本手法は、ホウ素触媒がカルボン酸の酸素原子と可逆的 に共有結合を形成し活性化することで、穏和な有機塩基性条件のもとカルボン酸エノラートを生成できるため、さまざま な求電子剤との反応に適用できる.そこで、カルボン酸エノラートとヒドロキシアミン誘導体のカップリング反応が進行 すれば簡便にαアミノ酸を合成できると考え検討を行った.しかし、これまでの単純な極性反応条件を適用したのみでは 全く生成物が得られなかった(図2).一方で、青色 LED を照射して反応を行ったところ、低収率ながら目的とする Boc 保護 α アミノ酸が得られた.対照実験を行った結果,光,ホウ素触媒,DBU のいずれを欠いても生成物は得られず,カル ボン酸が回収されるのみであった.このことから、本反応は、単純な極性反応機構で進行するのではなく、次のような反



2021年3月1日 受理 豊田理研スカラ

北海道大学大学院理学研究院化学部門

応機構で進行すると考えている. ①ホウ素触媒によって生成するカルボン酸エノラートが青色光によって励起される. ② 励起されたエノラートとヒドロキシアミン誘導体の間で 1 電子移動が起こり,カルボン酸のラジカルカチオンと窒素ラジカルが生成する. ③2 つのラジカル種がカップリングしてα位アミノ化が進行する。

1 電子移動過程に影響すると考えられるヒドロキシアミン誘導体の脱離基を検討した.電子供与,求引いずれの置換基 を導入しても収率の低下がみられたが,π共役系を拡張した 2-ナフタレンスルホネートを脱離基とした誘導体を用いた 際に収率が向上した.さらに,ホウ素触媒の配位子を検討したところ,3,3'-Cl<sub>2</sub>-BINOL を用いた際に80%収率で目的物 が得られた.最後に,塩基・濃度を詳細に検討し,97%収率で目的物が得られる最適条件を見出した(図3).しかし, キラルな(*R*)-3,3'-Cl<sub>2</sub>-BINOL を用いてもエナンチオ選択性は7% ee であった.光学活性αアミノ酸の合成へと展開する ためには,さらなるキラル配位子の検討が必要である.見出した最適化条件をフッ素化カルボン酸を含む種々のカルボン 酸に適用した.電子供与性の置換基を持つカルボン酸は良好に反応する一方で,電子求引性のカルボン酸は低収率にとど まった.収率は中程度にとどまるが,フッ素化アミノ酸の合成にも適用可能であった.



#### 3. まとめ

本研究では、ホウ素触媒を用いた可視光駆動型カルボン酸α位アミノ化反応の開発に成功した.入手容易なカルボン酸から、アミノ酸の化学で汎用される Boc アミノ酸を1段階で合成できる簡便な手法である.これによって種々のフッ素化カルボン酸からフッ素化アミノ酸を迅速に合成できる.ホウ素触媒によって生じるカルボン酸エノラートの光励起を経由して反応が進行していると考えられ、反応機構の観点からも興味深い.本研究で得られた知見を基盤として、不 斉反応への展開と反応機構の詳細に関するさらなる研究に取り組む予定である.

#### 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りご支援いただきました。この場を借りて深く 感謝申し上げます。

#### REFERENCES

1) V. A. Soloshonok and V. P. Kukhar, *Tetrahedron*, 53 (1997), 8307-8314.

(a) Y. Morita, T. Yamamoto, H. Nagai, Y. Shimizu and M. Kanai, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 7075-7078; (b) H. Nagai, Y. Morita, Y. Shimizu and M. Kanai, Org. Lett., 18 (2016) 2276-2279; (c) K. Ishizawa, H. Nagai, Y. Shimizu and M. Kanai, Chem. Pharm. Bull., 66 (2018) 231-234; (d) T. Fujita, T. Yamamoto, Y. Morita, H. Chen, Y. Shimizu and M. Kanai, J. Am. Chem. Soc., 140 (2018) 5899-5903; (e) T. Morisawa, M. Sawamura and Y. Shimizu, Org. Lett., 21 (2019) 7466-7469.

## 分子構造スイッチングに基づく革新的応答系の開発

石垣 佑祐\*

### Development of Novel Response System Triggered by a Change in Molecular Structures

### Yusuke ISHIGAKI\*

Carbon–carbon covalent bond is one of the most basic concept in organic chemistry. Bond length and bond angle among carbon atoms are nearly constant based on the bond order and hybrid orbitals. On the other hand, highly strained molecules such as sterically-congested and/or curved polycyclic aromatic hydrocarbons have attracted much attention in terms of their characteristic features. With regard to the C–C single bond, whose length is generally 1.54 Å, several attempts have been made to elongate the C–C single bond to gain new insight into the chemical bond and understand what happens at the limits of a bond. In contrast to the standard C=C double bond with planar structure, the overcrowded ethylenes (OCEs) with bulky substituents can adopt folded and/or twisted structures due to the steric hindrance around the central C=C double bond, and thus many OCEs exhibit photo-, thermo-, and/or electrochromic behavior upon exposure to external stimuli. In this study, we focus on redox-active strained molecules, where unprecedented flexible C–C bonds based on extremely elongated C–C single bonds and perfect control of the number of fused benzene rings in the acene structure were demonstrated.

### 1. 研究背景

共有結合は有機分子を構成する重要な概念の一つであり、結合長や結合角といった構造パラメータはほぼ決まった値 を示す.一方、高度に歪んだ化合物では、標準値から逸脱した構造パラメータを有し、その値(あるいは分子構造)が外 部刺激によって変化する場合がある(図1).例えば、通常は1.54Åという値を示す C-C単結合に着目し、温度による結

合長変化と 1.8 Å を超える極度に長い結合長の存在を 明らかにした<sup>[1]</sup>. また,ジベンゾシクロヘプタトリエン 骨格を有するジヒドロフェナントレン誘導体において, 酸化還元による C-C 単結合の可逆的形成/切断が進行 することを見出した<sup>[2]</sup>. さらに, C=C 二重結合が関与す る応答系として,光/熱による酸化特性制御及び多重 クロミック応答系の開発に成功した<sup>[3,4]</sup>. これらの研究 背景を踏まえ,本研究では高歪化合物をモチーフとし た新たな応答性分子構築を目指した.



図1 高歪化合物による特異な構造の例.

#### 2. 光/熱相互変換による結合の伸長/収縮及び大幅な物性変調

これまでに、図2に示した分子1cが400Kにおいて1.806(2) Åという極度 に長い結合をもつことを明らかにしている.この値は中性炭化水素で報告され たものの中で最長であることに加えて、1.8 Åを超える結合の存在を実証した 最初の例である<sup>III</sup>.このように長く弱い結合は、弱い力や外部環境の変化とい ったわずかな刺激であっても柔軟に変化することが期待される.そこで、ジベ ンゾシクロヘプタトリエン (DBCHT) 骨格に含まれるスチルベン構造に着目し、 光反応性について調査した.その結果、1 に対して光を照射すると、分子内[2+2] 光環化反応が進行し、かご型分子2 が定量的に得られることを見出した.また、



図2 光/熱相互変換を示す分子 (1⇔2).

<sup>2021</sup>年3月3日 受理 \*豊田理研スカラー 北海道大学大学院理学研究院化学部門

熱による開環反応も定量的に進行することを確認し、可逆的な相互変換が可能なことを明らかにした.分子構造スイッチングに伴って、中央の長い結合は最大で5%もの伸縮を伴うことがX線結晶構造解析によって示された.特に、1b/2bでは単結晶を保ったまま異性化が進行することから、C-C単結合の伸長/収縮過程の直接的な観測に成功したといえる. 加えて、光/熱相互変換によって最大で1.1 eVも HOMO準位が変化することを明らかにし、結合の『柔軟性』に基づく 大幅な物性変調も実現した(図3)<sup>[5]</sup>.



図3 極度に伸長した結合をもつ1cとかご型分子2c間の光/熱相互変換に伴う結合の伸長/収縮と酸化電位の大幅な変調.

### 3. ヒステリシスを伴った三状態間のレドックス相互変換

嵩高い置換基の導入により平面構造から逸脱した C=C 二重結合を有する超混雑エチレン(OCE)類に着目し,多くの 応答系を構築してきた<sup>[3,4,6]</sup>. これまでは、これら OCE 類の中性状態における外部刺激応答に焦点を当てていたが、本研 究ではアントラキノジメタン誘導体を酸化することで、中央にアントラセン骨格ができる点に注目した. すなわち、分子 内に複数のキノジメタンユニットを導入することで、多電子酸化により拡張アセンの構築が可能と考え、二つのキノジメ タンユニットを組み込んだビスキノジメタン(BQD)誘導体3を新たに設計した.検討の結果、酸化は一波四電子過程で 進行し、ペンタセン骨格を有するテトラカチオン3<sup>4+</sup>が生じることを明らかにした.一方、還元側は二段階の二電子還元 が進行し、中間体としてアントラセン骨格を有するジカチオン3<sup>2+</sup>を経由して元の BQD 誘導体を再生することを見出し た.ここで、酸化により生じるカチオン種は、分子内電荷移動相互作用によって近赤外領域に吸収を示すため、近赤外吸 収のオン/オフ制御が可能な点でも興味深い.また、純粋な炭化水素から成る多価カチオン種の単離にも成功し、それぞ

れの分子構造をX線結晶構 造解析によって直接決定し た(図4).これにより,非 縮環型のベンゼン環を有す る BQD 誘導体を酸化する ことでペンタセンが一挙に 形成し,続く還元ではアン トラセンを経由して元の BQD 誘導体へと戻るとい う,ヒステリシスを伴った アセン構造制御が可能なこ とを明らかにした<sup>[7]</sup>.



**図4** BQD誘導体3のレドックス応答とORTEP図.

## 4. まとめ

本研究では、光や熱、電気化学的な刺激によって分子構造を制御することで、HOMO/LUMO 準位や色調の大幅な変調 が可能な応答系を構築した.これらは、酸化還元活性な高歪化合物を適切に設計することで、外部刺激応答性物質を創出 できることを実証したものであり、今後のさらなる発展が期待される.

- 1) Y. Ishigaki, T. Shimajiri, T. Takeda, R. Katoono and T. Suzuki, Chem, 4 (2018) 795-806.
- 2) Y. Ishigaki, Y. Hayashi, K. Sugawara, T. Shimajiri, W. Nojo, R. Katoono and T. Suzuki, Molecules, 22 (2017) 1900.
- 3) Y. Ishigaki, Y. Hayashi and T. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 141 (2019) 18293-18300.
- 4) Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato and T. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 92 (2019) 1211-1217.
- 5) T. Shimajiri, T. Suzuki and Y. Ishigaki, Angew. Chem. Int. Ed., 59 (2020) 22252-22257.
- 6) Y. Ishigaki, T. Hashimoto, K. Sugawara, S. Suzuki and T. Suzuki, Angew. Chem. Int. Ed., 59 (2020) 6581-6584.
- 7) Y. Ishigaki, T. Harimoto, K. Sugawara and T. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 143 (2021) 3306-3311.

## 自在な化学ドーピングが可能な多孔性分子導体の開発

井 口 弘 章\*

## **Control of Chemical Doping in Porous Molecular Conductors**

Hiroaki IGUCHI\*

In 2019, we synthesized a new class of electrically conductive materials named porous molecular conductor (PMC), which contains both nanopore and conductive  $\pi$ -stacked column. However, the framework of the first PMC was not maintained after the desolvation, making it difficult to achieve chemical doping without the structure change. Herein, we synthesized new PMCs, which are promising for such a chemical doping, by the following strategies. (1) We introduced alkali metal ions as the counterions of a PMC. The amount of doping depends on the elements and possibly on the synthetic condition. (2) Bridging pillar ligands were introduced between 1D coordination polymers. The obtained PMC showed high robustness due to the 3D framework. In addition, we also found that the chemical doping in the densely packed coordination polymer crystal was enabled by the flexibility of the framework.

#### 1. 緒言

固体の新しい電子状態の発見は、新しい機能の発現に繋がり、しばしば新しい学問分野の開拓を促してきた。古くは 高温超電導を示す銅酸化物、近年ではカーボンナノチューブやグラフェンといった炭素材料の電子物性研究が、その興味 深い電子状態を土台として発展してきている。新たな電子状態の開拓において、固体中のキャリア(電子・ホール)濃度 を制御する化学ドーピングは、必要不可欠な技術である。無機結晶においては、イオン置換や酸素欠損により化学ドーピ ングを比較的容易に行うことができるが、分子性導体に代表される有機結晶では、キャリアとともに導入される対イオン (例: ClO<sub>4</sub>-, PF<sub>6</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>)の大きさや数によって結晶中の分子配列が変化してしまうため、電子バンド構造を維持した ままドーピング量(バンドフィリング)を制御することは極めて困難であった。著者らは近年、π共役平面部位を有する 有機配位子 *N,N*'-bis-(4-pyridyl)naphthalenediimide (NDI-py)を金属イオン存在下で電解還元することで、導電カラムと規則

的なナノ細孔を併せ持つ多孔性分子導体 (porous molecular conductor; PMC) を合成することに成功した(図1)[1]。PMC では、 異なる方向に伸びる複数の一次元配位高分子が、 $\pi$  積層相互作用 によって自己集積しており、導電カラム部位の $\pi$ 積層構造に影響 を与えることなくナノ細孔中に様々な対イオンを導入し、バンド フィリングを制御できると期待される。しかし、初めて報告した PMC-1 は、細孔中の結晶溶媒脱離により1万倍もの電気伝導率の 増大に成功したものの、非可逆的な構造変化により多孔性を失う ため、化学ドーピングを行うまでには至っていなかった。

そこで本研究では、自在な化学ドーピングの実現を目指して新 規物質合成を行ったので、以下に報告する。



図1 PMC-1の構造模式図(左)と結晶構造(右).

#### 2. アルカリ金属イオンを対イオンに持つ PMC の開発

先に報告した PMC-1 の化学式は[Cd(NDI-py)(OH2)4](NO3)1.3±0.1\*nDMA (DMA: N,N-ジメチルアセトアミド)であり、対イ オンである硝酸イオンの数が NDI-py 分子の形式電荷、すなわちドーピング量を左右している。しかし、硝酸イオンの数 を正確に求めることは難しい。そこで、ICP 発光分析により正確に数を見積もることのできるアルカリ金属イオンを対イ オンとして導入した A<sub>x</sub>[Co(acac)2(NDI-py)]・2DMA (PMC-2) (A: アルカリ金属イオン、acac: アセチルアセトン)を化学

2021年3月5日 受理 \*豊田理研スカラー 東北大学大学院理学研究科化学専攻 還元法により合成した。A=Rbの場合、ICP 発光分析から x=0.5 と決定さ れ、室温電気伝導率は PMC-1 よりも 2 ケタほど低い 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup> 程度であっ た。この結晶構造は PMC-1 と同形であるが、acac 配位子が嵩高いため、ナ ノ細孔は小さくなっている (図 2)。そのため、結晶溶媒である DMA 分子の 脱離が起こりにくく、酸素分子の侵入が抑えられたことで、酸化耐性が大き く向上した[2]。また、まだ予備的な検討段階ではあるが、A=K, Na とイオ ン半径が小さくなるにつれて導入量 x も増加し、NDI-py 分子の形式電荷も 増加していることが示唆されている。このとき、PMC の骨格構造はほぼ不 変である。したがって、PMC-2 のアルカリ金属イオンの種類や合成条件を 様々に変えることで、電子バンド構造を維持したまま自在な化学ドーピング を実現できると期待され、今後さらに詳細に研究を進めていく予定である。

また、PMC-2の合成で適用した事前還元法は多孔性配位高分子の合成法 としてはわずかに過去一例用いられたのみであり、有用な合成手法として世 界的にさらに発展していくことが期待される。

#### 3. 柱状配位子を導入した高次元骨格を有する PMC の開発

PMC-1 や PMC-2 はともに一次元配位高分子が π 積層相互作用のみで弱 く連結している構造体となっており、ナノ細孔中の溶媒分子の脱離に伴い



図2 a) PMC-2及び b) PMC-1の結晶構造及び溶 媒が吸着可能なナノ細孔構造.

構造を保つことができなかった。そこで、一次元配位高分子間を別の柱状配位子で架橋して骨格を高次元化することで、 分子吸脱着を経ても構造が変化しない PMC の合成を目指し、電解還元法によって[Zn(NDI-py)(SO4)]・n(solv.)を合成した。 この PMC では、Zn と NDI-py からなる一次元配位高分子が硫酸イオンによって架橋されて堅牢な三次元骨格を形成し、 200 ℃ で一部の結晶溶媒が脱離しても結晶構造が維持されていた。なお、化学式と NDI-py が一部還元されているという 実験的事実から、柱状配位子は実際には SO4<sup>2-</sup> と HSO4<sup>-</sup> が混合したものと考えられ、その比が不明であるためドーピン グ量の決定には至っていない。今後、分光学的な測定等も用いて詳細に検討していく予定である。

#### 4. 柔軟な骨格を有する配位高分子への化学ドーピングによる導電性発現

著者らはナノ細孔を持たない一般的な配位高分子であっても、その骨格構造が柔軟であれば、化学還元によって還元 剤が結晶内部まで反応を起こして電気伝導性が発現することを見出した[3]。π共役平面部位と配位部位であるピリジル 基の間にエチレンスペーサーを有する配位子 (NDI-enpy)を用いて配位高分子[Cu(NDI-enpy)2(NO3)2]・2CHCl3を合成し、

その結晶をヒドラジン水溶液中に浸すと、気泡を発して反応し、 半導体的挙動を示す[Cu(NDI-enpy)2]・5H2Oへと変化した。この反 応により銅イオンはCu<sup>2+</sup>からCu<sup>+</sup>へ、配位子は中性から平均-0.5 価へと還元されていた。このように、密に詰まった分子結晶でも、 その柔軟性を制御することで化学ドーピングが可能であるとい う事実は、電気特性に乏しい従来の非多孔性配位高分子の研究に 風穴を開けるものと期待される。



図3 柔軟な骨格を有する非多孔性配位高分子におけるヒドラ ジン還元による色変化及び導電性の発現.

- L. Qu, H. Iguchi, S. Takaishi, F. Habib, C. F. Leong, D. M. D'Alessandro, T. Yoshida, H. Abe, E. Nishibori and M. Yamashita, Porous Molecular Conductor: Electrochemical Fabrication of Through-Space Conduction Pathways among Linear Coordination Polymers, J. Am. Chem. Soc., 141 (2019) 6802.
- S. Koyama, T. Tanabe, S. Takaishi, M. Yamashita and H. Iguchi, Preliminary chemical reduction for synthesizing a stable porous molecular conductor with neutral metal nodes, *Chem. Commun.*, 56 (2020) 13109.
- K. Fuku, M. Miyata, S. Takaishi, T. Yoshida, M. Yamashita, N. Hoshino, T. Akutagawa, H. Ohtsu, M. Kawano and H. Iguchi, Emergence of electrical conductivity in a flexible coordination polymer by using chemical reduction, *Chem. Commun.*, 56 (2020) 8619.

## トポロジカル強相関電子の超高速光磁気ダイナミクス

川 上 洋 平\*

## Ultrafast Optomagnetic Dynamics in Correlated Topological Systems

## Yohei KAWAKAMI\*

Ultrafast carrier dynamics in a topological semimetal SrIrO<sub>3</sub> thin film and a Kitaev quantum spin liquid candidate  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> have been investigated by optical pump-probe experiments. Ultrafast reduction of electron temperature has been revealed based on three temperature model analysis in SrIrO<sub>3</sub>. On the other hand, a large Faraday rotation under circular polarized excitation has been observed in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. To clarify microscopic mechanisms of these phenomena, we have constructed a pulse pair generator with tens of attoseconds accuracy.

#### 1. はじめに

固体中の電子の密度は 10<sup>23</sup> 個/cm<sup>3</sup> に及ぶ. その量子多体効果(強相関効果) が顕在化する強相関電子系物質は,高温 超伝導や強誘電,強磁性,マルチフェロイクスなど,通常のバンド絶縁体や半導体とは全く異なった振る舞いを見せる. その中でも近年,ディラック電子(バンド形状由来の有効質量がゼロの電子)やスピンの量子効果(量子スピン液体,マ ヨラナ粒子)など,トポロジーに駆動される量子現象が注目を集めている.本研究では,超短パルスレーザーを用いた時 間分解分光実験から,このような"トポロジカル強相関電子"のフェムト秒(fs = 10<sup>-15</sup>秒) ~アト秒(as = 10<sup>-18</sup>秒)での 超高速光操作を目指した検証を行った.

### 2. トポロジカル半金属 SrIrO3の超高速電子ダイナミクス

ペロブスカイト型の 5d 電子系化合物 SrIrO<sub>3</sub>はスピン軌道相互作用と電子相関の協奏/競合に加え,ディラック分散を示す点に特徴がある.大きなスピン軌道相互作用にディラック電子の"動きやすさ"と電子相関の協力性が加わることで、 多体電子(電荷・スピン)の超高速かつ効率的な光操作が期待できる.本研究では 100 fs パルスを用いたポンプ - プロー ブ実験によって SrIrO<sub>3</sub> 薄膜(厚さ 50 nm, LSAT(001)基板)の超高速光操作を検証した.

光励起( $J_{eff} = 3/2 \rightarrow 1/2$ )に伴う反射率変化( $\Delta R/R$ )の時間発展を図1.(c)に示す.反射率は瞬時に減少した後,1 ps 以内に高速に回復する.電子と熱浴との相互作用を考慮した三温度モデルを用いた解析から、ディラック電子系の代表物 質(グラフェン, Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>)と比べて、電子 - 格子結合定数が100倍以上も大きいことが明らかとなった.その理由として、 スピン - 軌道相互作用が結晶場を介して電子-格子相互作用を増強するなどが考えられるが、詳細な機構を明らかにする ためには、電子 - 格子相互作用が始まる瞬間をフェムト秒~アト秒の精度で捉えるなど、さらに進んだ実験が必要である.



図1 (a) SrIrO<sub>3</sub>薄膜の結晶構造, (b) 光励起の模式図, (c) 反射率変化の時間発展.

<sup>2021</sup>年3月5日 受理

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

東北大学大学院理学研究科物理学専攻

### 3. キタエフ候補物質α-RuCl<sub>3</sub>の超高速光磁気ダイナミクス

ハニカム型の結晶構造を有する $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>はキタエフ模型に従う量子スピン液体が実現する候補物質として注目を集めている.本研究では、磁気光学ポンプ - プローブ実験(円偏光励起下での偏光回転測定)により、この物質の超高速磁気応答を発見した.量子スピン液体相(16 K > T<sub>N</sub> = 7 K,無磁場)において円偏光を照射すると、図 3.(c)に示すように、励起円偏光のヘリシティに応じてプローブ光の偏光が逆方向に瞬時に回転する様子が観測された[1].おもに逆ファラデー効果によると考えられるこの信号は、典型的な反強磁性体の例[2]を凌ぐ大きな偏光回転( $\Delta \theta$ )を示す.現時点でその詳細な機構は明らかではないが、量子スピン液体との関連が予想される.



図2 (a) α-RuCl<sub>3</sub>の結晶構造, (b)実験配置の模式図, (c) 偏光回転角の時間発展.

## 4. 超高速ダイナミクスの微視的機構の解明に向けて

SrIrO<sub>3</sub>の超高速な電子ダイナミクスや $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>の大きな光磁気効果の微視的な起源を明らかにするため、多体電子の運動をフェムト秒~アト秒の精度で観測するための実験系を構築した. 複屈折性の $\alpha$ -BBO 結晶を用いた超高精度干渉計 (TWINS 干渉計[3])の模式図を図 3.(a)に示す. 干渉系に入射した光パルスはパルス対(遅延時間 $\Delta t$ )となって出射される.素子を載せた光学ステージを動かす(移動量 $\Delta t$ )ことで、 $\Delta t/\Delta t$ =45 as/µm の精度で遅延時間を制御できる.マイケルソン干渉計に代表される自由空間干渉計の制御精度が $\Delta t/\Delta t$ =6.6 fs/µm=6600 as/µm であることを考慮すると、実に150倍もの精密制御が可能となったことがわかる.この干渉計は振動や気温の変化に対しても極めて堅牢であり、物性実験にも十分に応用できる(図 3.(b)).我々は、有機超伝導体のペタヘルツ非線形電流の研究[4]において、この技術を応用した高調波検出の方法を提案した[5].この最先端の光学測定技術を用いてトポロジカル強相関電子の超高速光操作の検証をさらに進めていきたい.



図3 (a) TWINS 干渉計の模式図、パルス対のスペクトル干渉の推移:(b) TWINS、(c) 自由空間.

## 5. 謝辞

本研究は、東北大学の岩井伸一郎教授の研究グループにおいて、大阪大学の松野丈夫教授、東北大学の大串研也教授、 名古屋大学の岸田英夫教授、中央大学の米満賢治教授らのグループとの共同研究として進められたものです.ご助力いた だきました先生方にこの場を借りて厚く御礼申し上げます.

- 1) 岩井,川上,天野,大串,米満「光スイッチ素子,光スイッチ装置,光通信システム及び光コンピュータ」特願2020-203352.
- 2) T. Satoh, et al., Phys. Rev. Lett., 105 (2010) 077402.
- 3) D. Brida, et al., Opt. Lett., 37 (2012) 3027.
- 4) Y. Kawakami, T. Amano, K. Yonemitsu, S. Iwai, et al. Nat. Commun., 11 (2020) 4138.
- 5) 岩井伸一郎,川上洋平「高次高調波観測装置,及び高次高調波観測方法」特願2020-205358.

## DNA 配列の特徴に基づくプラスミドの宿主域の予測と検証

## 新谷政己\*

#### Validation of Predicted Host Range of Plasmids Based on the Features of Their DNA Sequences

#### Masaki SHINTANI\*

#### 1. 研究の背景と目的

細菌は、人間の目には見えないが地球上のあらゆる場所に生息し、非常に多様な能力をもつ.この多様な能力は、細菌 の急速な進化・適応能によってもたらされる.プラスミドは、細菌の生存に必須な染色体 DNA とは別に複製される DNA で、形質転換や接合伝達によって細菌間を移動して、様々な遺伝子群を伝播する.そのため、細菌はプラスミドを介し て新たな遺伝子を獲得し、種々の環境に素早く適応することができる.また、プラスミドを人為的に利用すれば、細菌 の能力を自在に改変することが可能である.このような性質から、プラスミドは、細菌の基礎研究はもちろん、細菌を 利用した有用物質の生産効率を向上させたり、生産コストを削減したりする上でも必須のツールとなっている.この 際、どの細菌がどのプラスミドを保有できるかという宿主域の情報が非常に重要である.しかし、これまでに 27,000 以 上の様々なプラスミドが発見されてきたが、それらの宿主域の情報はほとんど不明である.従って、ある細菌の能力を 改変するには、最小細菌に適用できるプラスミドを見つけるのに、多くのプラスミドを用いて何度も試行錯誤を繰り返 さねばならない.これは多大な労力と時間を要し、細菌の基礎・応用研究の発展の大きな障害となっている.一方、DNA 配列を用いた生物情報学の分野では、プラスミドと既知宿主の染色体の塩基配列の特徴(塩基組成)が類似すると報告 されている<sup>(1)</sup>.我々は、この類似性を利用すれば、塩基配列情報のみから、プラスミドの宿主域を網羅的かつ高確度に 予測できるのではないかと考えた.しかし、これまでに、プラスミドと細菌染色体の塩基組成の類似性が高いことが、 プラスミドの宿主域を決定する因子になりうるかどうか、実験で検証された例はない.そこで本研究では、プラスミド の塩基組成がその宿主域を決め得るかどうか検証することを目的とした.

#### 2. 実験材料と方法

我々が発見した新たなプラスミド(同一のプラスミド群に属する4本のプラスミド, pSN1104-11, pSN0729-62, pYK0414-12, pMH0613-68)<sup>(1)</sup>をモデルとして以下を行った.

#### (1) プラスミドを保有できる微生物の種類の同定

まず各プラスミドに, 蛍光を示す緑色蛍光タンパク質(GFP)を生成する DNA を搭載させた.次に, このプラスミドをも つ供与菌を土壌や湖水に由来する自然界の微生物群集と接合(混合した).接合完了体は,プラスミドを受け取ることで 緑色蛍光を示すため,これを指標に,以前に確立した手法<sup>(2)</sup>を用いて,フローサイトメトリーとセルソーター

(FACS)によって分離した.分離した接合完了体は,培養を介する culture-dependent (CD) 法と,培養を介さない culture-independent (CI) 法によって遺伝子レベルの解析を行った. CD 法では,接合完了体をLB 固体培地上にソート し,コロニーを形成後,プラスミドの有無を検証した上で 16S rRNA 遺伝子配列を解読し,同定した. CI 法では 15,000 細胞の接合完了体を収集し,直接 DNA を抽出して 16S rRNA 遺伝子配列を解読後,同定した.

#### (2) プラスミドを保有可能な微生物の予測と照合

公的データベース(https://www.ncbi.nlm.nih.gov/genome/browse#!/prokaryotes/)から取得した2774株の染色体ゲ ノムと、4本のプラスミドの連続塩基組成[これを k-mer とする.例えば3連続塩基(3-mer)なら、AAT、AAC、AAG等64 通りの組み合わせが全塩基配列中に現れる頻度]の「非類似度」をMahalanobis 距離として算出した. Mahalanobis 距 離の値が大きいほど非類似度が高い(=類似度が低い).

 $D^2 = (x - \mu)^T S^{-1} (x - \mu)$ 

ここで x はプラスミドのk merの出現頻度を示すベクトルを示す.また, μ は染色体上のDNAを断片化し,そのk-merの出現頻度を平均したベクトルである.また S はその分散共分散行列で(各DNA断片間から計算したk-merの出現頻度の共分散を配列した行列)で, T は転置行列であることを示す.次に,各プラスミドと,その宿主となる微生物の染色体のDNA 配列情報から,どの微生物が,どのプラスミドを保有可能か予測した.その後,(1)で得られた,各プラスミドの接合完 了体の情報に基づき,接合実験の結果との照合を行った.

#### 3. 実験結果と考察

#### (1) プラスミドを保有できる微生物の種類の同定

同じプラスミド群に属し、GC 含量が最大で10%異なる4本のプラスミドの宿主域を、3種の環境試料由来の細菌群集を 用いた接合実験によって明らかにした。CD 法の結果、プラスミドの接合完了体として4 門 36 属の細菌を取得した。こ の結果は、用いた4本のプラスミドが、異なる細菌門を超えて接合伝達可能な、広宿主域をもつことを示す。また、4 本全てに共通して得られた属は 36 属中 6 属のみであった(図1).並行して、CI 法で得られた接合完了体の群集間の多 様性を主座標分析によって比較した。その結果、供与菌と受容菌群との接合前の菌叢や、FACS によるソート前の菌叢 (図中の●や▲) に比べると、接合完了体の菌叢は、プラスミドごとに離れた位置に分散した(図2). 従って、これら のプラスミドの宿主域に違いがあることが示された。



図1 CD法で得られた4本のプラスミドの接合完了体のベン図. 各数字は得られた接合完了体の属の数を示す.

### (2) プラスミドを保有可能な微生物の予測と照合

データベース上の2774株のReference ゲノムを用いて,各プラスミド と染色体の連続塩基組成の非類似度を算出した.そのうち,非類似度 の低い(=類似度の高い)上位10%について比較した結果,(1)と同 様,プラスミドごとに宿主になると予測された微生物の属が異なるこ とが示された(図3).従って,接合実験の結果も,塩基組成に基づく 宿主域予測の結果も,4本のプラスミドの宿主域が異なるという結 果で一致した.次に,上述した2774株のうち,CD法で得られた各 プラスミドの接合完了体の近縁株について選抜した後,プラスミド と染色体の塩基組成の非類似度を,接合完了体以外の菌株と 比較した(図4).その結果,いずれのプラスミドについて

も,接合完了体の近縁株(図4中「Transconjugants」)の方 が,そうでない菌株(図4中「Others」)よりも有意に類似 度が高かった(Wilcoxon-Mann-Whitney test).

#### 4. 総括と展望

本研究では、同一の不和合性群に属するが、塩基組成 に違いがあるプラスミドの宿主域が異なることを接合 実験によって示した.また接合完了体として得られた



図2 CI法に用いた試料と接合完了体の菌叢の主座標分析結果.





箱内の黒線は非類似度の中央値を示す.

細菌の近縁株について、その染色体とプラスミドの連続塩基組成を比較したところ、一定の類似性を示すことを初めて 明らかにした.従って、プラスミドの塩基配列情報から宿主域が予測できる可能性が支持された.今後は、予測結果の 検証を詳細に行うとともに、染色体上のどのDNA領域の塩基組成を対象にするかも含め、宿主上・プラスミド上の他の 因子(両者の複製開始タンパク質等)の影響についても検証する必要がある.

- 1) Yanagiya, et al., Frontiers in Microbiology, 9 (2018) 2602.
- 2) Shintani, et al., Applied and Environmental Microbiology, 80 (2014) 138-145.
- 3) Tokuda, et al., Frontiers in Microbiology, 11 (2020) 1187.

## マルチコア構造磁性ナノ粒子における磁化応答 モデルの探索と解析手法の確立

## 大多哲史\*

### Investigation of Magnetization Dynamics Model in Multicore Magnetic Nanoparticles and Its Evaluation Method

#### Satoshi OTA\*

Magnetic nanoparticles are developed as the heat source for hyperthermia and the tracer of magnetic particle imaging. It is important to evaluate the mechnism of magnetic relaxations as the dynamics of the magnetization of magnetic nanoparticles. In the goal of this study, magnetic relaxations were measured under pulse magnetic field, and the orientation of a magnetization were observed by a magnetic force microscopy. We prepared the exiciting coil to apply a pulse field faster than the Nèel relaxation time. The method to observe the magnetization of a single magnetic nanoparticle was studied.

#### 1. 研究背景·目的

がん診断において, 腫瘍に集積させた磁性ナノ粒子を可視化する磁 気粒子イメージング<sup>[1]</sup>が注目されている.磁性ナノ粒子は磁場に反応 するベクトル量(磁化)を有するため,磁場に対して特異的な応答を 示す(図1).MPIは, この磁場(交流磁場)に対する磁性ナノ粒子の 磁化応答に由来する磁気信号検出により,高感度撮像を指向した革新 的技術である.粒子が単体で応答するシングルコア構造に対して,複 数のコア粒子が集合して,実効的に単一粒子として機能するマルチコ ア構造(図2)がMPIに有効であるが,その磁化応答が未解明なため, MPIの実用化に十分な磁気信号が得られていない.

従来では、集合体としての応答の基盤となるコア粒子個々の応答観 測が困難であったため、マルチコア構造の磁化応答の詳細は未解明で あった.磁性ナノ粒子の磁化応答は、磁場への配向を基本とし、そこ に隣接する粒子由来の磁束が影響する.マルチコア構造内部のコア粒 子には、この磁気相互作用が深く関連している.

本研究は、がん診断への粒子設計最適化の指針を得ることを最終目 標とし、粒径などの粒子パラメータと磁化応答の相関性を体系化し、 マルチコア構造のコア粒子間相互作用を考慮した磁化応答モデル構築 を目的とする.



図1 磁気粒子イメージング.



図2 磁性ナノ粒子の構造(シングルコア構造とマルチ コア構造).

#### 2. パルス磁場を用いた磁化応答計測システムの構築

図3に本研究で作製した計測システムにおいて,励磁コイルに印加するパルス電流の波形を示した.この電流波形がそのままサンプルへの印加磁場波形になる.申請者の従来研究では,立ち上がり時間が18nsのパルス磁場を印加することに成功している<sup>[2]</sup>.対して図3では,立ち上がり時間を12nsまで短縮に成功した.

磁性ナノ粒子の磁気緩和機構は、磁化の緩和機構であるネール緩和と、粒子自体の物理的回転を表したブラウン緩和に 大別される.ネール緩和時間 m、ブラウン緩和時間 cbをそれぞれの式を以下に示した.

2021年3月5日 受理

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー

静岡大学学術院工学領域電気電子工学系列

$$\tau_{\rm N} = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\rm u} V_{\rm M}}{k_{\rm B} T}\right) \qquad (1)$$

$$\tau_{\rm B} = \frac{6\eta V_{\rm H}}{k_{\rm B}T}$$

το, Ku, VM, kB, T, η, VHはそれぞれ,磁気回転に関わる特性時間,異方性定数,コア粒子の体積,ボルツマン定数,温度,溶媒の粘度,流体力学的体積である.

磁性ナノ粒子の磁化応答を解明するためには,磁気緩和の実測 が重要である.特にネール緩和時間は,ナノ秒オーダーで生じる ため,ネール緩和の計測には,サンプルへのネール緩和時間以下 の立ち上がり時間で応答する励磁システムが必要とされる.また



図3 励磁コイルへの印加電流.

申請者の従来研究では、印加磁場強度は 0.4 kA/m が限界であったが、本研究では 8 kA/m 以上印加可能である.本研究で 作成した、立ち上がり時間 12 ns で印加可能磁場強度 8 kA/m の励磁システムを用いることで、従来モデルでは解明され ていない、実測に基づいた磁気緩和時間の磁場強度へ依存性を計測することが可能に去るなど、マルチコア構造を含む磁 性ナノ粒子の磁気緩和機構の詳細な実測が可能となる.

#### 3. 走査型プローブ顕微鏡を用いた磁性ナノ粒子の観察

磁気力顕微鏡(MFM: Magnetic Force Microscope)は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope)の機能の一つであり、磁気力に反応する探針 で観測対象の表面を走査することで、磁気像を捉える<sup>[3]</sup>.今回は、MFM 観察の準 備として、同じく SPM の機能の一種である原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)にて実像観察を行った(観察実施:北海道大学山崎[共同研究者]). 本研究では、コア径が29 nm で凝集径が84 nm の磁性ナノ粒子を観察に用いた. 図4に示すように、複数の粒子が凝集している様子が観察され、そのコア径、凝 集径共に妥当であった.本実験によって、単一磁性ナノ粒子(マルチコア構造一 つ)を計測するために適当な観察基板への粒子添加濃度を決定した.



#### 4. 結論・今後の予定

本研究では、磁性ナノ粒子の磁気緩和現象を詳細に観測するための励磁システムを完成させ、さらに磁気像観察の準備 として、AFM 像観察を実施して、粒子の像を得ることに成功した.今後は、構築した磁気緩和計測システムによるマル チコア構造粒子の計測と、MFM 像観察を実施することで、マルチコア構造磁性ナノ粒子の磁化応答解明に着手する.パ ルス磁場を用いた磁化応答計測と MFM による単一粒子の磁気像観察を併用することで、実測ではパラメータに分布のあ る粒子の平均としての応答のみが観測されるという問題点を克服した、単一粒子観測を実現できる.

- 1) B. Gleich and J. Weizenecker, Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles, Nature, 435 (2005) 1214.
- S. Ota and Y. Takemura, Characterization of Néel and Brownian relaxations isolated from complex dynamics influenced by dipole interactions in magnetic nanoparticles, J. Phys. Chem. C, 123 (2019) 28859-28866.
- C. Iacovita, J. Hurst, G. Manfredi, P. A. Hervieux, B. Donnio, J. L. Gallani and M. V. Rastei, Magnetic force fields of isolated small nanoparticle clusters, *Nanoscale*, 12 (2020) 1842.

# 高Q値有機結晶リング共振器のフーリエ分光による Q値解析

阪東一毅\*

## Analysis of Q-factor of an Organic Crystalline Ring Resonator with High Q-factor Using Fourier Spectroscopy

Kazuki BANDO\*

We have been found that self-assembled organic crystalline microring structures work as cavities with extremely high Q-factors. The Q-factors reaches up to 2000. On the other hand, since spectral widths of cavity modes with such high Q-factors are less than spectral resolution, it is difficult to accurately estimate the Q-factors from the spectral widths. In this study, in order to accurately analyze the spectral shapes of cavity modes, we have constructed a Fourier spectroscopic system that does not depend on the spectral resolution and have attempted to accurately estimate Q-factors of the cavity modes.

#### 1. 背景と目的

近年、レーザー、センサー、フォトニックネットワークデバイスなどへの応用の観点から、半導体微小共振器による光 学応答の制御に注目が集まっている。特に有機半導体での研究が活発になっており、最近ではファブリーペロー (FP) 共 振器だけでなく、ウィスパリングギャラリーモード (WGM)が現れるリング共振器などの研究報告が多く出てきた。本 課題に関連して、これまで有機リング結晶が自己組織的に形成することを発見し、これがリング共振器として機能するこ とを見出した[1]。このWGM発光は自然放射光によるものであり、有機結晶系の報告例の中では最大となるQ値(~2000) を示した。一方でWGM ピークは約 1meV かそれ以下の狭線幅であり Q 値評価には分光器分解能の問題を克服する必要

があった。さらに WGM 横モードが複数形成しそれらが重なった場合に、単一 の WGM ピークとしての Q 値評価が困難であった。本研究では波長分解能以 下の WGM 線幅とそのスペクトル形状をフーリエ分光法を用いて再現するこ とで、精密な Q 値の取得を試み、共振器損失の詳細を明らかにすることを目 的として研究を行った。

#### 2. 試料作製と実験方法

KCI 結晶基板上に(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー(TPCO)のマイク ロリング結晶を気相成長法により作製した。電気炉内でKCI 結晶基板とTPCO 粉末結晶を 220℃で 2 時間加熱すると、昇華した TPCO が KCI 結晶表面に付着 し、自己組織的にマイクロメートル径のリング結晶が成長する[1]。図 1 は TPCO マイクロリング結晶の顕微鏡画像である。約 3µm の直径を持っている。 また左下の挿入図は 405nm のレーザーダイオード励起による発光画像で ある。

このリング結晶を顕微発光分光システムを用いて室温で発光スペクト ルを測定した。励起レーザーは 405nm のレーザーダイオードであり、ス ペクトルは分光器と冷却 CCD で測定した。さらにフーリエ分光を行うた めに、この顕微分光システムに図2のマイケルソン干渉計を構築した。顕 微分光システムで得られる単一リング結晶からの発光をこのマイケルソ ン干渉計に通し、光路差を設けながらその干渉光のスペクトルを測定し た。

2021年3月3日 受理 \*豊田理研スカラー 静岡大学理学部物理学科



図1 TPCOマイクロリング結晶の顕微鏡画像. 左下は発光画像.





#### 3. 結果と考察

図3はマイクロリング結晶の発光スペクトルである。弱励起 下であり自然放射光のスペクトルである。複数の極めて鋭いピ ークが形成していることがわかる。これらは結晶内で生じた発 光がリング内を周回することで生じた WGM による発光であ る。一方で、WGM ピークとは別に 2.0-3.0eV にわたる幅広い連 続発光帯も観測できる。この連続発光帯はリング内に閉じ込め られることなく放射された TPCO 結晶のバルク様発光である。 WGM について TPCO 結晶の既知の屈折率分散から解析すると、 赤点で示された 12 個の WGM ピークはそれぞれ方位角モード 次数が 26 から 37 に対応する WGM であることがわかった。

これらの WGM ピークのうち、2.49eV のピークについてフー リエ分光を行った(図4(a))。図2の干渉計の一方のミラーをピ エゾステージで移動させて光路差を設け、光波長一周期内で十 数点のスペクトルを測定した。さらにステッピングモータース テージを用いてマイクロメートルスケールで動かしながら全体 で数十 µm 程度の光路差範囲の干渉スペクトルを測定した。前 述したようにバルク様発光が一定程度存在するため、ピーク周 辺のエネルギー範囲で積分した発光強度を解析した。そこから 干渉計の波長一周期分の干渉振幅から干渉度(Visibility)を導出 し、この干渉度を数十 µm の光路差範囲でプロットしたものが 図4(b)である。光路差を時間に変換した遅延時間を横軸にとっ ている。干渉度は遅延時間とともに減衰していくのがわかる。 また 100fs 以降はその減衰が緩やかになっている。

バルク様発光は無視できないため、フーリエ変換しその寄与 を見積もったものが図4(b)の緑線である。またWGMピークの 形状はローレンツ関数形状かガウス関数形状の二種類であるこ とを仮定し、それぞれのフーリエ変換の関数を使って干渉度の 遅延時間依存性を再現するようにフィッティングした。ローレ ンツ関数形状を赤線、ガウス関数形状を青線で示す。それぞれ の逆フーリエ変換によってスペクトルを再現したものを図4 (a)の赤線と青線で示す。黒線が発光スペクトルであり、ローレ ンツ関数形状がよく一致していることがわかる。子のローレン ツピークの幅から求めた共振器Q値は498となった。今回測定 したWGM発光は分光器分解能以下ではなかったが、フーリエ 分光法によってスペクトルが再現できることが確認できた。

#### 4. まとめ

分光器分解能以下のスペクトル幅を持つことが期待できる TPCO 結晶マイクロリング共振器の WGM 発光について、精密



図4 (a) TPCOマイクロリング結晶の2.49 eVの発光ピークの 拡大スペクトルとフーリエ分光により再現したスペクト ル. (b) 2.49 eV付近の発光積分強度の干渉度の光路差(遅 延時間)依存性.

な Q 値解析のためにフーリエ分光法を利用することを試みた。今回対象としたリング結晶の WGM 発光は分光器分解能 以下のスペクトル幅ではなかったが、フーリエ分光法を適用することによってスペクトル関数形状を再現し、精密な Q 値 を見積もることに成功した。

#### 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の支援によって行われました。関係各位に深く感謝申し上げます。

#### REFERENCE

1) K. Bando, et al., Self-Assembled Organic Crystalline Microring Cavities with High Q-Factors, ChemNanoMat, 4 (2018) 936-942.

# 連続フロー合成に有効な コア―コロナ型高分子キラル触媒の開発

原口直樹\*

## Development of Core-corona Polymer-immobilized Chiral Catalyst for Continuous Flow Synthesis

Naoki HARAGUCHI\*

Monodisperse core-corona polymer microspheres bearing sulfonic acid moiety were prepared by a precipitation polymerization and a subsequent surface-initiated atom transfer radical polymerization. Corecorona polymer-immobilized chiral catalysts were successfully synthesized by the neutralization reaction of the core-corona polymer microspheres with chiral organocatalysts. The resulting core-corona polymer microsphere-immobilized chiral organocatalysts were applied to asymmetric reactions such as Diels-Alder reaction, alkylation reaction, and Michael addition reaction both in the batch system and the continuous flow system. We found that the core-corona structure is critical for the enhancement of the catalytic performance.

## 1. 背景と目的

金属元素を用いないキラルメタルフリー触媒による物質変換は有用な医農薬品を供給することが可能であるため、有 機合成におけるプロセス化学において重要性を増している。特に、キラルメタルフリー触媒を用いた変換工程を環境に配 慮した実験条件で、連続して実施できれば、従来の合成反応と比較して、生成物の単離、精製工程、エネルギーの省力化 や時間の短縮化に繋がるため、サスティナブルケミストリーに基づく、無駄のない、高効率な物質合成が実現できる。実 際、キラルメタルフリー触媒を用いた生理活性化合物の連続合成による高効率な有用物質合成の実用化が期待されている が、連続合成に適した固定化触媒<sup>1</sup>に求められる要求は高く、その開発は十分とはいえない。

そこで本研究では、スルホン酸基をコロナ部に有する単分散コアーコロナ高分子微粒子を合成し、これとカチオン性 キラルメタルフリー触媒の反応により、低分子触媒と同等以上の立体選択性と不均一系触媒の回収・再使用性を併せ持つ コアーコロナ高分子微粒子固定化キラルメタルフリー触媒(CCC)を合成することを目的とした。また、CCCを用い た不斉反応をバッチ法および連続フロー法で行い、その触媒性能を評価した。

#### 2. コアーコロナ高分子微粒子固定化キラルメタルフリー触媒(CCC)の合成<sup>2,3</sup>



図1 コアーコロナ高分子微粒子固定化メタルフリー触媒の合成.

<sup>2021</sup>年3月5日 受理

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科環境・生命工学専攻

図1に合成スキームを示す。モノマーの沈殿重合によるベンジルブロミド基を導入したコア高分子微粒子を合成において、架橋モノマーであるジビニルベンゼンを 20 mol%以上用いた場合、均一粒径のコア高分子微粒子が得られることが分かった。コア高分子微粒子に導入したベンジルブロミド基を開始剤とした表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)では、コロナ部のグラフト密度は沈殿重合におけるベンジルブロミド型モノマー濃度により、コロナ鎖長やスルホン酸部 位導入量は SI-ATRP におけるモノマーと開始剤の比やスルホン酸モノマー導入量により、精密設計が可能であることが 明らかとなった。また、コアーコロナ型高分子微粒子と有機分子触媒の中和反応は特定の溶媒を用いた場合に迅速かつ高 収率で進行し、目的とする CCC が得られた。これまでに、キラルメタルフリー触媒として、キラルイミダゾリジノン触 媒 (MacMillan 触媒)、シンコナアルカロイド四級塩、Maruoka 触媒およびキラルピロリジン触媒を導入した CCC の合 成に成功している。

## 3. CCC による光学活性化合物の合成

キラルイミダゾリジノン触媒を導入した CCC をシンナムアルデヒドとシクロペンタジエンの Diels-Alder 反応に用い、バッチ法および連続フ ロー法における触媒性能を評価した。バッチ法に おいて、粒径、コロナ鎖長、コア部およびコロナ 部の組成が反応性や選択性に与える影響を詳細 に検討した結果、コア部、コロナ部が架橋ポリス チレンで1µm 程度のコア粒径を有し、コロナ鎖 の分子量が5,000 程度の CCC が最も高い触媒性 能を示すことが分かった。連続フロー法による Diels-Alder 反応において、バッチ法で高い触媒 性能を示した CCC と高分子触媒の触媒性能を比 較した結果、コロナ部にキラルイミダゾリジノン 触媒を導入した CCC が高い収率およびエナンチ オ過剰率を示した (図 2)。また、バッチ法で5



図2 Diels-Alder 反応における触媒性能の比較.

回程度の再使用に相当する基質を連続送液した場合でも、その触媒活性を損なうことなく、対応する光学活性化合物を与 えることが明らかとなった。

その他、シンコナアルカロイド四級塩および Maruoka 触媒を導入した CCC ではグリシン誘導体の不斉ベンジル化反応、キラルピロリジン触媒を導入した CCC では不斉 Michael 付加反応において、連続フロー法による光学活性化合物の 合成に成功している。<sup>4</sup>

## 4. まとめ

連続フロー法において高い触媒性能を有するコアーコロナ高分子微粒子固定化キラルメタルフリー触媒の合成に成功 した。今後、複数の CCC を用いた連続フロー合成や実用性の高い生理活性物質の連続フロー合成に取り組む予定である。

#### 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によっておこなわれたものであり、ご支援賜りました公 益財団法人豊田理化学研究所に厚く御礼申し上げます。

- S. Itsuno and N. Haraguchi, Catalysts Immobilized onto Polymers In *Catalyst Immobilization: Methods and applications*, M. Benaglia, A. Puglisi, *Eds.* Wiley, (2020) pp. 23-75.
- 2) M. W. Ullah, N. T. P. Thao, T. Sugimoto and N. Haraguchi, Mol. Cat., 473 (2019) 110392.
- 3) M. W. Ullah and N. Haraguchi, Catalysts, 9(2019) 960.
- 4) H. Ochiai, A. Nishiyama, N. Haraguchi and S. Itsuno, Org. Process Res. Dev., 24 (2020) 2228-2233.

## 高分子材料の分子構造を反映した 粗視化流動特性計算モデルの開発

畝山 多加志\*

## Development of a Coarse-grained Model for Rheological Simulations of Polymers which Incorporates Molecular Structures

## Takashi UNEYAMA\*

In this work, we aimed to construct a highly coarse-grained model for entangled polymers, in which the information of molecular structures can be reflected. We formulated the transient potential model as a general coarse-grained dynamics model, which is applicable to various systems. By utilizing the transient potential model, the effect of the molecular structures could be integrated into the highly coarse-grained transient bond model as the distribution of the bond life time. A relation between the experimentally observable entanglement molecular weight and the characteristic molecular weight for constraints in a model was also investigated. These results enable us to model entangled polymers accurately based on a sound statistical mechanical basis.

#### 1. 背景

高分子はモノマーと呼ばれる単位構造が一次元的に化学結合した巨大な鎖状分子であり、その分子構造を反映してさまざまな物性を発現する。高分子同士は互いに交差できないため、分子量の高い高分子の溶融体中での運動は動的に強く拘束を受ける。この動的拘束効果は「からみあい」と呼ばれ、からみあった高分子系は例えば粘度が分子量に非常に強く依存する等の特徴的な流動特性を示す<sup>(1)</sup>。からみあいは高分子に特有な効果であり、統計力学のような基礎科学面で興味が持たれるとともに、プラスチック製品の成形のような応用面でも重要なものである。

高分子のからみあいの発現する時間・空間的な大きさスケールは原子スケールよりもはるかに大きく、従ってすべての 原子をあらわに考えるようなモデルでは取り扱いが困難である。そこで、不要な自由度を削減し対象を効率的に記述する 方法である粗視化が重要となる。これまで、からみあいの粗視化モデルは多数考案されてきているものの、多くの粗視化 モデルは経験的に構築されており、その理論的な正当性や一般化する際の拡張の指針は必ずしも明らかではない。例え ば、からみあいの拘束をある方法でモデル化したものが熱統計力学的に適切と言えるか、線形高分子で成功したモデルが あったとしてそれをどのように分岐高分子に拡張すればよいのか、等は自明ではない。

本研究では、統計力学的に妥当な理論的基礎を持ちつつ、高分子の構造の影響を系統的に取り扱えるためのモデルの構築を目指して研究を行った。特に、著者が最近開発を続けてきた過渡結合モデル・過渡ポテンシャルモデルをベースとして、複雑な高分子を記述するためのモデルの基礎的な考え方の確立を試みた。

#### 2. 理論と結果

まず、高分子系に限らず一般的な粗視化手法として、過渡ポテンシャルモデルの基礎的な定式化を行い、続いてそれを 高分子の高レベル粗視化モデルである過渡結合モデルに適用することを考えた。現在、統計力学で一般的とされている粗 視化手法は射影演算子法である<sup>(2)</sup>。射影演算子法は全原子の運動から興味ある一部の粗視化変数(複数の原子をまとめた 有効粒子の位置等)の運動のみを抜き出すものであり、粗視化変数は一般化 Langevin 方程式と呼ばれる時間遅れの効果を ともなう運動方程式に従う。この時間遅れの効果は複雑な相関を全て含み取り扱いが困難である。一方、本研究では時間 遅れの代わりに相互作用ポテンシャルが時間とともに変化する(過渡ポテンシャル)とみなして粗視化を行った<sup>(3)</sup>。粗視化 変数は Hamilton の正準方程式と同様の運動方程式で記述することができ、物理的に取り扱いやすい過渡ポテンシャルが

<sup>2021</sup>年3月3日 受理

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科附属計算科学連携教育研究センター

時間遅れの効果を示すことがわかった。粗視化変数 Qの運動方程式は具体的には以下のような形となる:

$$\frac{d\boldsymbol{Q}(t)}{dt} = \boldsymbol{m}^{-1} \cdot \boldsymbol{P}(t), \qquad \frac{d\boldsymbol{P}(t)}{dt} = -\frac{\partial \Phi(\boldsymbol{Q}(t), t)}{\partial \boldsymbol{Q}}$$

ただし、PはQに対する正準運動量、mは質量行列、 $\Phi(Q,t)$ は過渡ポテンシャルであり、一般化 Langevin 方程式に従う (時間遅れをともなって運動する)。 $\Phi(Q,t)$ のダイナミクスは時間遅れを持たない運動方程式で近似することも可能であり、 そのような近似下でも時間遅れの効果を表現できる。さらに、適当な条件下で運動方程式を近似することで、(過減 衰)Langevin 方程式と過渡ポテンシャルを組み合わせた形での記述<sup>(4)</sup>に帰着することもわかった。

過渡ポテンシャルの一般論の結果から、からみあった 高分子系においてからみあいを高分子を表現する粗視化 粒子の感じる過渡ポテンシャルとして表現することが正 当化されたと言える。もし過渡ポテンシャルの形として 既存の過渡結合モデル<sup>(3)</sup>で採用されている単純な線形バ ネ型のポテンシャル(過渡結合)を使うとすると、分子構造 によるからみあいの違いは過渡結合の運動の違いに帰着 する。これは過渡結合の寿命 τ に分布を持たせることに 相当する。分岐がなく分子量も一定の高分子を再現する ための過渡結合モデルでは寿命は一定値であると(暗黙 のうちに)仮定されていた。一方、分岐がある高分子では 一般にからみあいはその生じる場所に応じて寿命が変化 するので、結合の寿命が一定でないことは物理的にも自 然である。図1に分岐の有無による緩和挙動の違いをシ ミュレーションした例を示す。高分子が長くなると分岐



図1 分岐の有無による高分子の緩和弾性率G(t)の違い.G(t)は微小な 応力をt=0で印加した後の応力の緩和を示す指標である.実線は 中心に分岐があり動きが制限された高分子(星形高分子)を,破 線は分岐を持たない線状高分子を表す.N<sub>a</sub>は高分子の中心から測 定した鎖の重合度である(線状高分子の重合度は2N<sub>a</sub>となる).

による寿命の分布を反映して緩和が長時間にわたるようになる。従って過渡結合モデルに寿命の分布関数 P(r) をモデル に導入して拡張し、個々の結合ごとに異なる寿命を割り当てることで分子量の違いや分岐を反映することが可能となる。 現在、分岐高分子について粗視化レベルの低いからみあいモデルとの比較を通じて P(r) を直接決定するためシミュレー ションを行っている。

また、もう少し粗視化レベルの低いからみあいモデルについて詳細な理論解析を行い、からみあいを特徴づける分子量 として多くのモデルで用いられている「からみあい点間分子量 Me」と「拘束の特徴的分子量 Mo」の関係を調べた。Me と Mo は類似してはいるものの異なる量である。粗視化モデルにおける拘束を直接的に決めるのは Mo だが、実験的には Mo は直接測定することができず、実験的に得られるのは Me のみである。理論解析から、Me と Mo の関係はモデルに依存し てどう変化するかを定量的に明らかにし、粗視化モデルのパラメータの決定についてのある種の指針を与えることに成 功した<sup>(の)</sup>。これらの結果により、からみあった高分子を粗視化モデルを用いて統計力学に立脚した形でより高精度に記述 できるようになった。

#### 3. 今後の展望

今年度の研究で過渡ポテンシャルの方法を用いて統計力学的に妥当な形で粗視化モデル中でからみあいを表現するこ とが可能となった。手法の改良を進め、将来的には実験的なデータと定量的整合性を取れるレベルの高レベル粗視化モデ ルの構築を目指す(そのため、レオロジー測定以外に誘電緩和測定等も併用して高分子の運動についての情報を取得する ことを試みている)。また、過渡結合の寿命の分布は高分子の置かれた環境が不均一であることを意味すると解釈するこ ともでき、これは過冷却液体のようにより一般的に運動が不均一性を示す系にも類似の手法を適用できる可能性がある。

- 1) M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, (1986).
- 2) K. Kawasaki, J. Phys. A: Math. Nucl. Gen., 6 (1973) 1289-1295.
- 3) T. Uneyama, 投稿準備中.
- 4) T. Uneyama, Phys. Rev. E, 101 (2020) 032106.
- 5) T. Uneyama, J. Chem. Phys., 150 (2019) 024901.
- 6) T. Uneyama and Y. Masubuchi, Macromolecules, 54 (2021) 1338-1353.

## 電子供与性配位子を有する新規高機能鉄触媒の開発

伊藤淳一\*

### Development of New Iron Catalysts with Highly Electron Donating Ligands

## Jun-ichi ITO\*

Fe complexes have been extensively studied for the development of homogeneous catalysis, since Fe is abundant natural resource and its low toxicity. This work studied preparation and catalytic application of Fe complexes containing electron donating polydentate ligands. In this context, N-heterocyclic carbenes (NHC) were introduced into ligand frameworks because of their strong electron-donating ability and formation of a thermodynamically strong metal-ligand bond to resist toward decomposition. Deprotonation of bis(imidazoliumyl)amine salt with lithium hexamethyldisilazide followed by treatment with FeI<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> or Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> gave CNC-Fe complexes containing the tridentate ligand. Molecular structures of CNC-Fe complexes showed a distorted tetrahedral geometry. Catalytic activity of CNC-Fe complexes was evaluated by hydrogenation of alkenes. Reaction mechanism was investigated by density functional theory (DFT) calculations, which suggested that a monohydride species with triplet state might be an active intermediate. We also study preparation of NHC ligand precursors containing silyl protected hydroquinone moieties as new redox active ligand. Reaction of NHC ligand precursor with LiHMDS followed by treatment with Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> resulted in the formation of mononuclear NHC-Fe amido complex. Following deprotection of silyl groups on the ligand framework by the reaction with Ph<sub>3</sub>SiOH gave the corresponding dinuclear Fe complex.

#### 1. 緒言

有機化合物は様々な材料を提供するとともに、医薬品、農薬、電子材料ならびに高分子化合物などの機能性材料の原料として重要である。特に金属触媒は有機化合物を効率的に合成するための重要なツールである。一般的には触媒としてRu、Rh、PhおよびPtなどの貴金属が汎用されてきた。しかし、貴金属の資源量は少なく、産出地が限られているなどの問題がある。したがって、FeやMnなど天然に豊富に存在する3d金属(第一遷移系列金属)を用いた触媒開発が求められてきた。実際、種々の配位子を用いた還元反応および炭素一炭素結合形成反応などの触媒反応に活性なFe触媒が報告されている。<sup>1</sup>一般的に、Feと配位子の結合力は比較的弱いためFe触媒分子は分解しやすく、貴金属触媒よりも多くの触媒量を必要とする。また、Feなどの3d金属は1電子移動を伴う酸化還元を受けやすいことから、反応の制御が困難にと

なる場合がある。そこで本研究では N-ヘテロ環状カルベンを基盤とす る電子供与性三座配位子を有する Fe 錯体を構築することにより、金属 の電子密度の向上、触媒の耐久性の向上ならびに精密な電子状態の制 御による高活性な Fe 触媒の開発を目的とした。N-ヘテロ環状カルベン (NHC)は強い電子供与性配位子であるので、複数の NHC を配位子骨格 に導入することで金属の電子密度が高められ、触媒活性が向上するも のと期待した。同時に、複数の酸化還元活性部位を導入し多段階の電 子移動を可能にすることにより、金属の電子密度を精密に制御する手 法について検討した。

#### 2. 結果と考察

A. CNC-鉄錯体<sup>2</sup> ビスイミダゾリウム塩 (1a, 1b) を配位子前駆体に 用いて、ビス (NHC) 鉄錯体の合成を検討した(図1)。化合物 1a に LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (LiHMDS)を 3.2 等量反応させるとビス NHC リチウム



図1 CNC-Fe 錯体の合成.

<sup>2021</sup>年3月5日 受理 \*豊田理研スカラー 名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻

塩 (CNC<sup>iP</sup>)Li(2a) が生成することを NMR で確認した。そこで、 反応系中で発生させた 2a に Fel<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> を作用させると、目的の鉄 錯体3aが収率34%で得られた。一方、より立体障害の小さいメチ ル基をイミダゾリウムに有する配位子前駆体 1b を用いた場合、反 応系中で発生させたビス NHC リチウム塩と鉄塩 (FeCl<sub>2</sub>, Fel<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>) との反応から目的の鉄錯体を得ることができなかった。そこで、 反応条件を検討したところ、鉄アミド錯体 (Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)が適し ていることがわかった。化合物 1b に 3.2 等量の LiHMDS を作用さ せ、続いて Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を反応させることにより、対応する鉄 アミド錯体 5b を収率 68%で得た。同様な反応により *i*Pr 基を有す る鉄アミド錯体 5a を収率 37%で合成した。錯体 3a、5a および 5b は単結晶 X線構造解析により歪んだ四面体構造を取ることを明ら かにした。また、これらの錯体は常磁性である。エバンス法で求 めた有効磁気モーメントµerf は 4.7 - 5.0 µB であり、S = 2 に相当す ることがわかった。



図2 CNC-Fe 錯体によるアルケンの水素化.

続いて、鉄錯体の触媒機能をアルケンの水素化により評価した (図 2 (a))。スチレンの水素化ではアミド錯体 5b がより高い活性を

示すことがわかった。HB(pin)を添加すると反応速度が向上し、触媒回転数は 850 回となった。基質には 1,1-二置換アル ケンおよび cis-アルケンを用いることが可能であるが、trans-アルケンでは反応が進行しなかった。従来の高活性鉄触媒 と比較すると、錯体 5b の触媒活性は低い結果となった。これは触媒の立体障害に起因するものと考えられる。また、触 媒の反応機構を DFT により解析した(図 2 (b))。その結果、モノヒドリド中間体 A へのアルケンの挿入によりアルキル中 間体 B が形成し、水素化分解により生成物を与える経路が見つかった。また、各段階の活性化エネルギーを3重項と5 重項で比較すると、3重項の方が低いことが明らかになった。

B. ヒドロキノン含有 NHC 配位子 を有する鉄錯体 酸化還元活性部 位としてヒドロキノンを導入した 配位子を設計・合成した(図3)。ま ず、ヒドロキノン部位をシリル基で 保護した配位子前駆体6を合成し、 種々の鉄塩との反応により鉄錯体 の合成を試みた。その結果、 Li[N(SiMe3)2]によりカルベンを発 生させ、続いてFe[N(SiMe3)2]2を反 応させることにより、単核アミド錯 体7を合成した。錯体7は単結晶 X線構造解析により三角平面構造 であることがわかった。次に、シ



図3 ヒドロキノン含有NHC配位子と鉄錯体の合成.

リル基の脱保護による三座配位型への変換を検討した。錯体7にシラノールを反応させると、一部のシリル基の脱離により二座配位型の二核鉄錯体8が得られた。ここでは、シラノールとアミド配位子との間で配位子交換が起こりシラノラート錯体となり、シラノラートがシリル基を攻撃することにより、錯体8が生成したのものと考えられる。

#### 3. 結言

本研究では、電子供与性である NHC 配位子を用いた新規鉄錯体の合成を検討した。ビス NHC アミド配位子を有する 鉄錯体を合成し、アルケンの水素化に触媒活性を有することを見出した。また、酸化還元活性部位を有する NHC 配位子 とその鉄錯体を合成した。今後、これまでの知見を活かし、鉄錯体の触媒反応への応用を検討する。

#### REFERENCES

1) P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz and L. Ackermann, Chem. Rev., 119 (2019) 2192.

2) W. Taniguchi, J. Ito and M. Yamashita, J. Organomet. Chem., 923 (2020) 121436.

## 基部陸上植物のペプチドホルモン—受容体ペアの機能解明

## 篠原秀文\*

#### Study on Functions of Peptide Hormone-receptor Pairs in Basal Land Plant

### Hidefumi SHINOHARA\*

Cell-cell communication in plants is a fundamental mechanism for normal development and growth. In recent years, several peptide hormones and their receptor-mediated signaling pathways have been identified. However, studies on signal transductions through peptide hormone-receptors pairs have been limited to angiosperms such as *Arabidopsis*, and comparative analyses among diverse plant species have not been performed. My research aims to elucidate the conservation and diversity of the signal transduction system of the peptide hormone-receptor pairs in plants by using bryophyte. In this study, I have been working to identify novel peptide hormone candidates in liverwort *Marchantia polymorpha*. One of them modulates the planar growth of the liverwort. I aim to elucidate unknown intercellular signaling mechanisms and the conservation and diversity of peptide hormones' functional characterization in bryophyte.

#### 1. 背景

植物の細胞間コミュニケーションは、正常な発生や生育に重要な根源的なしくみである.コミュニケーションの手段 は多岐にわたっているが、近年、細胞外分泌型のペプチドホルモンとその受容体を介した情報伝達系が次々に明らかに され、注目を集めている.シロイヌナズナでは細胞の増殖、茎頂や根端の幹細胞維持、根の拡散障壁の形成など、ペプ チドホルモンが成長に不可欠な多様な機能を有する<sup>1)</sup>.ではペプチドホルモンを介した情報伝達経路は、植物の進化の 過程でどのように保存され、また多様性を生みだしてきたのであろうか.ペプチドホルモンおよびその受容体の研究は シロイヌナズナなどの被子植物に限定されており、多様な植物種間の比較解析はなされていない.

コケ植物は、ゼニゴケを含むタイ類、ヒメツリガネゴケを含むセン類、ツノゴケを含むツノゴケ類からなり、植物の 陸上化に際し維管束植物と分岐した独立の系統として分類される.コケ植物におけるペプチドホルモンの機能が解明さ れれば、植物の進化におけるペプチドホルモンの機能の共通性や多様性を探るための有用な手がかりとなる.またペプ チドホルモンと受容体を介した情報伝達経路は多様な機能を有しているため、コケ植物から被子植物まで共通するペプ チドホルモンの情報伝達が解明できれば、情報伝達経路をターゲットとした人為的生長調節への応用に繋がる可能性が あり、農作物への応用も期待できる.私は、タイ類ゼニゴケをサンプルとして、ゼニゴケの新規ペプチドホルモンおよ びその受容体を同定し、ゼニゴケペプチドホルモン-受容体ペアが有する情報伝達系を解明することで、植物の細胞間情 報伝達の根源に迫ることを目的とし、研究を行った.

#### 2. ゼニゴケペプチドホルモン候補遺伝子および受容体候補遺伝子の抽出

ゼニゴケ (Marchantia polymorpha) の全遺伝子からペプチドホルモン候補となり得る遺伝子を選抜した.シロイヌナ ズナにおけるペプチドホルモン候補遺伝子選抜方法を参考に,ゼニゴケ遺伝子データベースから,i)遺伝子が比較的短 く (50-300アミノ酸程度),ii) N末端に分泌型シグナル配列を有する遺伝子をピックアップした.またiii) 5'非翻訳領 域が比較的長いというゼニゴケ遺伝子の特徴を考慮し,データベース上の翻訳開始点より下流に開始点がある可能性を 考慮した.その結果,ペプチドホルモンをコードする可能性のあるゼニゴケ遺伝子1,382個をピックアップした.この 中には,ゼニゴケの既知ペプチドホルモンMpCLE<sup>2)</sup>などが含まれており,選抜の有効性を確認した.

並行してゼニゴケの全遺伝子から、ペプチドホルモンの受容体候補となる受容体キナーゼ遺伝子を選抜した. ゼニゴ ケ遺伝子データベースに対して、シロイヌナズナのペプチドホルモン受容体キナーゼCLV1の配列を用いた相同性検索を 行った.ペプチドホルモンの受容体となる可能性が高い受容体サブグループであるロイシンリッチリピート(leucinerich repeat, LRR)型受容体キナーゼに属する遺伝子107個をピックアップした.

2021年3月5日 受理

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院理学研究科生命理学専攻

### 3. ゼニゴケ水中培養液のペプチドミクスによるペプチドホルモン候補の同定

ゼニゴケ葉状体上に生じる無性芽を直接液体培地で培養し、オルトクロロフェノールを用いて培養液からペプチド画 分を抽出した.得られたペプチド抽出液をサンプルとしてnano LC-MS/MS解析を行い、細胞外に分泌されるペプチドの 網羅的な解析、ペプチドミクス解析を行った.自身で作製したペプチドホルモン候補遺伝子データベースに対して検索

を行った結果,ペプチドホルモンの特徴を有した候補が75種類同定され た.このペプチドホルモン候補のうちのひとつ(ペプチドA)は,A遺伝 子の過剰発現株で葉状体の形態に異常がみられ,平面成長の際の分岐頻 度が亢進する表現型が観察された(図1).また合成したペプチドAの外 的投与でも同様の表現型が観察された.プロモーター蛍光タンパク質発 現株の観察から,A遺伝子がゼニゴケ頂端部に特異的に発現していること も確認している.これらの結果より,このペプチドAはゼニゴケの成長 点である頂端部で特異的に発現し,葉状体の平面成長を維持する新規成 長シグナルとして機能する可能性が高まった.



図1 ペプチドA過剰発現ゼニゴケの表現型.

#### 4. ペプチドA受容体探索のためのゼニゴケ受容体発現ライブラリーの作製

ペプチドAの機能をより詳細に明らかにするため、受容体の同定に着手した.シロイヌナズナのペプチドホルモン受 容体探索に有効な手法である、受容体発現ライブラリーと光反応性ペプチドを用いた網羅的結合解析の例を参考に<sup>3)</sup>、

ゼニゴケの受容体発現ライブラリーを作 製した.ペプチドホルモン受容体候補と なるゼニゴケLRR型受容体キナーゼ遺伝 子を17個選抜し,細胞内キナーゼ領域を アフィニティータグに置換したタグ融合 受容体として,タバコ培養細胞BY-2で発 現させた.形質転換したBY-2から膜画分 を調製して発現確認を行い,すべての受 容体が発現していることを確認した(図 2).この受容体発現ライブラリーを用い てペプチドAの受容体探索を行う予定で ある.



#### 5. まとめと将来展望

本研究において、ゼニゴケで機能する新規ペプチドホルモン候補が同定された.興味深いことに、ペプチドAはゼニ ゴケにのみ存在する遺伝子であり、維管束植物とは系統の異なるコケ植物が独自に獲得した細胞間シグナル分子である 可能性が示唆された.この情報伝達経路を解明することで、植物ペプチドホルモンの機能の共通性や多様性の解明に迫 ることができると考えている.今後は、①CRISPR/Cas9法によるペプチドA遺伝子のノックアウト株の作出と表現型解 析、②光反応性ペプチドAの合成、およびゼニゴケ受容体ライブラリーに対する網羅的結合解析によるペプチドAの受 容体同定、③受容体遺伝子のノックアウト株の作出と表現型解析を行い、ペプチドAによる細胞間情報伝達経路の詳細 を明らかにしていく.また④ペプチドAの他にもゼニゴケの形態形成に機能する可能性のあるペプチドホルモン候補が 複数同定されており、同様に機能解析を進めることで、植物ペプチドホルモンの機能の共通性や多様性の理解を深め る.

- 1) Y. Matsubayashi, Proc. Jpn. Acad. Ser. B, 94 (2018) 59-74.
- 2) Y. Hirakawa, et al. PLoS Genet., 15 (2019) e1007997.
- 3) H. Shinohara, et al. PNAS, 113 (2016) 3897-3902.

## 新規植物ペプチドシグナリング解明に向けた ゲノム科学および化学的研究手法の開発

田畑 亮\*

## Development of Genomics and Chemical Approach for the Novel Plant Peptide Signaling

## Ryo TABATA\*

Small secreted peptides are important for plant development and environmental stress response. It is estimated that more than 1000 potential secreted peptides exist in *Arabidopsis* genome, however, so far only very few have been functionally characterized because of the difficulty in elucidating their mature peptide structures and gene redundancy. In this study, I identified the tomato tyrosine-sulfated peptide through a xylem sap peptidomics approach. In addition, I also performed genomics approach (CRISPR/Cas9 genome-editing technique in the ku70 or *ligase4*-deficient mutant background) and found novel cysteine-rich peptides are essential for iron-starvation stress response. These analyses may pave the way for understanding the novel plant peptide signaling.

#### 1. 研究背景と目的

植物は、生育に最も重要な「窒素」を主に硝酸イオンとして吸収しているが、自然界において土壌中の硝酸イオン分布 は不均一である。そのため、植物は一部の根で局所的な窒素欠乏を感知した際、その情報を他の根に伝え、窒素吸収を相 補的に促進させる仕組みを持つ<sup>1)</sup>。私はこれまで、15 アミノ酸よりなる CEP ペプチドホルモンが、土壌中の窒素欠乏情 報を根から葉へ伝える器官間移動性の生理活性物質として機能することを証明し、さらに生化学的手法によって受容体 の同定に成功して、そのペプチドシグナリングの全貌を明らかにしてきた(図1)<sup>2),3)</sup>。このように近年、植物ペプチドホ

ルモンは局所的な細胞間情報伝達のみならず、葉と根の間などの器官間コ ミュニケーションを担う移動性分子としても機能することが明らかにな ってきた。しかし、ゲノム情報より、植物は約 1000 個の分泌型ペプチド 遺伝子を保持している事が予想されているが、機能解明された因子は全体 のわずか数%にも満たない。植物が持つ機能未知の分泌型ペプチドの中に は、環境ストレス応答における器官間情報伝達に必須の因子が、さらに多 数存在しているのではないかと期待されている。一方で、植物では、活性 型ペプチドホルモンが作られるための前駆体ペプチドのプロセシング機 構が未解明であり、また分泌型ペプチドの遺伝子重複の問題から、これま でのゲノム情報を元にした解析だけでは、分泌型ペプチドの正体(成熟型 構造)や、その制御システムを捉える事が困難であった。そこで、本研究 では、①質量分析による直接的な器官間移動性分泌型ペプチドの探索、② ゲノム編集技術を用いた分泌型ペプチドの多重破壊株作成、および環状化 ペプチド合成など化学的アプローチを実施することで、植物科学の重要な 課題の1つである器官間情報伝達を担う新規の生理活性ペプチドの同定 と機能の解明を目的とした。



図1 CEPペプチドホルモンを介した根と葉の間の 器官間シグナル制御.

#### 2. 器官間移動性分泌型ペプチド探索

近年、植物ではペプチドが維管束内を移動して、根粒形成や窒素欠乏応答を制御していることが明らかになってきた<sup>4</sup>。 そこで、塩、乾燥、栄養欠乏など様々なストレス条件下で生育させたトマトより採集した維管束液からタンパク質抽出を

2021年3月10日 受理

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー 名古屋大学大学院生命農学研究科応用生命科学専攻/高等研究院

行い、質量分析解析を行うことで、維管束液中に含まれる生理活性物質であるペプチドホルモンを直接的に同定すること を目指した。まずペプチドミクス解析系を確立するために、トマト水耕栽培の生育環境から大量の維管束(道管)液を採 集して、オルトクロロフェノール抽出法によりタンパク質抽出を行い、アセトン沈殿をかけたのちゲル濾過カラムで分画 して nano LC-MS 解析することで、分泌型ペプチドを探索した。この結果、トマト Solyc01g109900.2.1 を含む硫酸化ペプ チドの同定に成功した。今後は、この解析手法を用いて、各種ストレス条件下で発現誘導されるペプチドホルモンの探索 を進める。

#### 3. 分泌型ペプチドの多重破壊株作成と機能解析

植物のゲノムにおいて、分泌型ペプチド因子は何百個からなるファミリーを形成して、染色体上の1箇所にタンデム リピートを形成することが多く、遺伝的重複の問題によって機能解析を難しくしている。そこで、シロイヌナズナを用い た DNA 修復因子の変異体(*ku-70 や lig4* 変異体)背景で CRISPR/Cas9 のゲノム編集技術を用いるアプローチ(Tabata et al.,投稿準備中)によって、ゲノムに大きな欠失を引き起こすことで、一気に多重破壊株の作成を行った(図 2A)。この 手法を用いることで、ゲノムに 5.6 kb の大きな欠失を引き起こし、タンデムに並ぶ4つのシステインリッチペプチド(CRP) 遺伝子を同時に破壊することに成功した。この破壊株は、鉄欠乏ストレス処理に対して感受性を示して地上部の生育が抑 制された(図 2B)。また RNA-seq 解析の結果から、破壊株ではストレス応答性の遺伝子発現が低下していることが明ら かになった。現在は、CRP のループ領域を環状化ペプチドとして化学合成することで、ペプチドの機能を模倣し、多重破 壊株の表現型を回復できるか検証するとともに、ペプチド処理した植物体を用いたトランスクリプトーム解析を通して、 本 CRP が制御するペプチドシグナリング経路の詳細な解析を進めている。



図2 ゲノム編集によるペプチド多重破壊株作成とストレス応答性.
 (A)多重破壊株作成の原理.(B)crp多重破壊株の鉄欠乏ストレス応答性.

#### 4. まとめ

本研究を通して、トマト維管束液のペプチドミクス解析により器官間移動性ペプチド候補分子として、硫酸化ペプチ ドの同定に成功した。また、ゲノム編集技術を用いた多重破壊株作出法により、鉄欠乏ストレス応答に重要なシステイ ンリッチペプチドを見い出した。今後は、接ぎ木解析やイメージング解析によって、これらペプチド因子の器官間移動 性を検証するとともに、ストレス応答における詳細な役割について解析を進めることで、植物の新規ペプチドシグナリ ング解明が期待される。

#### 5. 謝辞

本研究は、岡本暁博士、菅野茂夫博士、大石俊輔博士との共同研究です。また、本研究は公益財団法人豊田理化学研究所・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。

- 1) Ruffel, et al., PNAS, 108 (2011) 18524-18529.
- 2) Tabata, et al., Science, 346 (2014) 343-346.
- 3) Ohkubo, et al., Nature Plants, 3 (2017) 17029.
- 4) Okamoto, et al., Nature Communications, 4 (2013) 2191.

## 近赤外蛍光タンパク質を利用した 光合成生物の明反応機能の拡張

近藤 政 晴\*

## Expansion of Light Reaction Function of Photosynthetic Organisms Using Near-Infrared Fluorescent Proteins

Masaharu KONDO\*

The wavelength ranges of sunlight that can be used by photosynthetic organisms for energy conversion is only the wavelength range absorbed by pigments such as chlorophylls, carotenoids, and phycobilins. In this study, Near-infrared Fluorescent Protein (NirFP) that works in the wavelength range that conventional photosynthetic organisms cannot use is fused with the light-harvesting complex 2 (LH2) of photosynthetic organisms by the gene engineering technology. In this report was showed gene creation to gene transfer into LH2-deletion strains of photosynthetic organisms. LH2-NirFP has not been expressed, but the physical characteristics of LH2-NirFP and the effect of incorporating it into the photosynthetic reaction will be evaluated by dividing it into three levels: molecular level, photosynthetic organ level, and photosynthetic biological level.

#### 1. 研究背景

太陽光のうち光合成生物がエネルギー変換へ利用可能な波長 域は、クロロフィル、フィコビリンやカロテノイドなどの光合 成色素が吸収する波長域のみである.図1に光合成細菌 *Rhodobactor (Rba.) sphaeroides*の光合成器官(光合成膜画分)の 吸収スペクトル(<u>太実線</u>)を示す.注目すべきは、625-750 nm にかけて吸収帯がないことである.つまり、この光合成細菌は 625-750 nmの光で光合成反応を行えず、太陽光エネルギーを利 用できない.図1に地球に降り注ぐ太陽光エネルギーの強度を 示した(<u>細実線</u>).625-750 nmの波長域の太陽光エネルギーは 十分高く、従来利用される波長域に加えてこの波長域を利用し 明反応を進めることができれば、上限の決まっている太陽光エ ネルギーで光合成反応の効率を上げられる.先行研究として、 光合成生物から単離、精製した光捕集系タンパク質に光捕集系 タンパク質と異なる波長域の合成色素を共存(結合)させるこ



図1 光合成細菌の光合成膜画分の吸収スペクトル(太実線), 地表面での太陽光の強度スペクトル(細実線),近赤外 蛍光タンパク質(NirFP)の一種iRFP720の吸収スペクト ル(破線),発光スペクトル(点線).

とで、光捕集機能の拡張が行われた<sup>1-3)</sup>.本研究では、光合成生物から取り出した分子の機能拡張ではなく光合成生物内 で遺伝子工学技術を用いた光合成明反応の機能拡張を試みた.図1に近赤外蛍光タンパク質(NirFP)の一種iRPF720 の吸収スペクトル(<u>破線</u>)、発光スペクトル(<u>点線</u>)を示した.iRFP720の発光スペクトルは、光捕集系タンパク質 (LH2)のB800の吸収帯(図1)と重なりがあり、iRFP720からLH2への蛍光共鳴エネルギー移動、すなわち光捕集機 能の拡張が期待できる.

2021年3月31日受理

名古屋工業大学大学院工学研究科生命応用化学専攻

<sup>\*</sup> 豊田理研スカラー

#### 2. 実験方法と結果

LH2を構成する2つの1回膜貫通型の膜タンパク質LH2- $\alpha$ ,  $\beta$ に注目し、LH2- $\alpha$ ,  $\beta$ のN末端(細胞質側)もしくは、C末端 (ペリプラズム側)の膜外領域と大きく分けて4つの位置に NirFPを融合させたLH2-NirFPをそれぞれ設計した.LH2-NirFP の遺伝子をコードしたプラスミドDNAをPCR法, In-Fusionク ローニング法を用いて作製した.LH2- $\beta$ のN末端側にNirFP, C 末端にNirFPをそれぞれ融合したプラスミド(NirFP-pucB, pucB-NirFPと命名)が先行して得られたので、LH2を発現しな い光合成細菌(LH2欠損株)にLH2-NirPFのプラスミドを大腸 菌S17-1 $\lambda$ pirを用いた接合伝達法で導入した.LH2-NirPFのプラ スミドの抗生物質耐性ならびに光合成細菌の培養条件(嫌気下, 白色電球下)を利用して、LH2-NirPFのプラスミドを保持した 光合成細菌を選別した.選別した光合成細菌を光合成培養を 行った.光合成培養した光合成細菌の吸収スペクトルを図2に



図2 光合成細菌の吸収スペクトル 選別した光合成細菌NirFPpucB(赤線), pucB-NirFP(青線), LH2欠損株(黒破 線),野生株(黒線).

示した. 選別した光合成細菌(導入したプラスミド名NirFP-pucB, pucB-NirFPと菌体名を同じとする)は、LH2を欠損 させた光合成細菌(<u>黒破線</u>)と同様の吸収スペクトルを示し、野生株のようなLH2を含む吸収帯(<u>黒実線</u>)の確認がで きなかった.つまり、選別した光合成細菌においてLH2-NIrPFの発現が行われなかった.PCR法により、導入したプラ スミドNirFP-pucB, pucB-NirFPの保持は確認されているため、遺伝子の発現からのタンパク質の発現、LH2の形成のい ずれかの段階で止まっている可能性がある.これまで変異タンパク質の調製時に変異株を継代培養することで、変異タ ンパク質の発現が行われることがあるので、今後は、選別された光合成細菌の継代培養を進めるとともに、他の設計遺 伝子でのLH2-NirPFのタンパク質の発現を試みる.現状では、LH2-NirFPは発現できていないが、LH2-NirFPが発現さ れた際には、その物性ならびに光合成反応へのNirFPの組み込み効果を、分子レベル、光合成器官レベル、光合成生物 レベルの3階層に分けて、評価していく.

#### 3. まとめ

近赤外蛍光タンパク質(NirFP)と光捕集系タンパク質(LH2)の融合体を調製し、光合成の明反応機能拡張を試みた.現段階では、LH2-NirPFの発現は確認できていない.今後は、選別された光合成細菌の継代培養を進めるとともに、他の設計遺伝子でのLH2-NirPFのタンパク質の発現を試みる.

#### 4. 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金によりご支援いただきました.この場を借りて 深く感謝申し上げます.

- 1) J. W. Springer, et al., J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 4589-4599.
- 2) Y. Yoneda, et al., J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 13121-13129.
- 3) A. M. Hancock, et al., Nanoscale, 11 (2019) 16284-16292.
## 2周波液晶混合物の誘電特性の解明と 現象論による解析

瀧川佳紀\*

## Elucidation of Dielectric Properties and Phenomenological Analysis of Dual Frequency Liquid Crystal Mixtures

Yoshinori TAKIKAWA\*

Dielectric dispersions in the homogeneous and the homeotropic aligned cells in the nematic phase of PCPB/MBBA mixtures have been measured in the frequency range between 100 Hz and 1 MHz. The Cole–Cole formula accounting for DC conduction has been found to reproduce dielectric dispersions well in all of the mixtures. The crossover frequency fc monotonously increases with increasing the MBBA concentration. It has been also found that the strengths of dielectric anisotropy both in the high and the low frequency regions are enhanced by adding of MBBA at least below 50 mol%.

#### 1. はじめに

液晶は電場や磁場によって容易に配向状態の制御が可能であるため、現在ディスプレイや、可変光フィルタなど様々 なデバイスに応用されている.従来の液晶デバイスは、一般に外場の印加および除去によって制御されている.そのた め、液晶デバイスの電場除去時の応答速度が電場印加時と比較して長くなる<sup>1)</sup>.一方、2周波液晶は、印加電場の周波 数によって液晶の誘電率異方性の符号が変化するため、常に電場を印加した状態で配向状態を制御することが可能とな り、液晶デバイスの応答速度の高速化が期待されている<sup>2)</sup>.そのため、2周波液晶の高性能化の為の化学的アプローチ やその物性測定などが盛んに行われてきた<sup>3)</sup>.しかし、これまでに2周波液晶の誘電特性の起源について詳細に研究さ れた例はなかった.このような背景のもと、本研究では、2周波液晶の示す誘電特性の起源を明らかにするために、誘 電分散の温度、濃度依存性を詳細に調べた.

#### 2. 実験方法

本研究では2種類の液晶試料 (PCPB, MBBA)を用いた.図1 にこれらの構造式をそれぞれ示す.PCPBは昇温時37~121℃, MBBAは18~44℃の温度範囲でネマチック相を示す.試料の 誘電率測定は市販されているガラスセル(配向処理により垂 直配向及び水平配向)を用いて行った.電極として1辺4mm の正方形の透明電極(ITO)がついている.電極間の距離は10  $\mu$ m±0.5 $\mu$ mである.誘電率測定はLCRメーター(HIOKI IM3536) を用いた.液晶の温度は,温度コントローラー(LINKHAM RH-600, L-600)を用いて制御した.測定周波数範囲は100 Hz ~1 MHzでプローブ電圧は1Vで測定した.測定装置の温度範 囲は20℃~50℃で行った.



図1 液晶試料PCPB, MBBAの構造式.

#### 3.結果と考察

測定温度20℃におけるPCPBの $\varepsilon_{P}$ (垂直配向セルの誘電率), $\varepsilon_{\perp}$ (水平配向セルの誘電率)の誘電分散を図2に示す. $\varepsilon_{P}$ の実部に着目すると、デバイ型の緩和が見える.また、虚部において、低周波側で直流伝導の寄与と思われる誘電率の増大が見られた.一方、 $\varepsilon_{\perp}$ の実部では、測定周波数領域内では緩和は見えず、ほぼ一定の値を示す. $\varepsilon_{P}$ と同様に、虚部

2021年3月5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物理工学専攻

に着目すると、低周波側で直流伝導の寄与と思われる増大がみられた.これらの結果を直流伝導成分を考慮した、デバイ型の式を用いてフィッティングを行った.その結果を図2の実線で示した.実験結果は直流伝導成分を考慮したデバイ型の式で再現できることがわかる.



図2 温度20℃におけるPCPBの誘電分散.

次に、誘電分散から求めた、PCPB、MBBA相溶ブレンドの20℃ における誘電率異方性を図3に示す. PCPB/MBBA相溶ブレンド は、クロスオーバー周波数において誘電異方性の符号が反転し、 2周波性を示した. PCPB/MBBA相溶ブレンドにおいて垂直配向セ ルの誘電分散の緩和強度が濃度に依存することに伴い、誘電率 異方性の低周波側の $\Delta_{\epsilon}$ 正の値と高周波側の $\Delta_{\epsilon}$ 負の値の幅がMBBA の添加により増大し、ある濃度を境に減少する. またMBBAの濃 度が高くなるにつれ、単調にクロスオーバー周波数が高くなる ことが確認できた. また、誘電分散のフィッティングにより求 めたパラメーターを用いて、誘電異方性を再現できることがわ かった<sup>4</sup>.

### 4. まとめ

本研究では、2周波液晶PCPB、MBBAの示す誘電率異方性の起 源を誘電率測定から明らかにした.誘電分散は、デバイ緩和と 直流伝導により再現できることが分かった.濃度依存性に着目



図3 温度20℃におけるPCPB, MBBA相溶ブレンドの 誘電異方性.

すると、特に、緩和強度と緩和周波数が濃度によって大きく変化することが明らかになった.緩和強度の変化は、相転 移温度が変化することからオーダーパラメーターの変化に起因すると考えられるが、明確な原因は未解明である.緩和 強度は誘電異方性の絶対値と大きく関わることから、今後の重要な研究課題である.

- 1) H. Xianyu, S. T. Wu and C. L. Lin, *Liquid Crystals*, **36** (2009) 717-726.
- 2) H. K. Bucher, T. R. Klingbiel and V. J. P. van Meter, Appl. Phys. Lett., 25 (1974) 186.
- 3) J. Sun, H. Xianyu, S. Gauza and S. T. Wu, Liq. Cryst., 36 (2009) 1401.
- 4) Y. Takikawa, K. Kaneko, S. Odani, T. Ikemura and M. Iwata, Jpn. J. Appl. Phys., 59 (2020) SDDB05.

## 受精卵画像からの妊娠成否確率の推定と深層学習による 推定根拠の可視化

浮田宗伯\*

## Pregnancy Probability Estimation and Evidence Visualization in Embryonic Cell Images

## Norimichi UKITA\*

We propose a method for pregnancy probability estimation with embryonic cell images. Our proposed method avoids overfitting by a modified version of an AUC loss. Furthermore, the visualized evidences of estimation results are improved by temporal smoothness. The effectiveness of our proposed method is validated quantitatively for the estimation performance and qualitatively for the visualization of the estimation evidences.

## 1. まえがき

不妊治療のひとつに体外受精では、複数の受精卵を培養し、その中から専門医が質の高い受精卵を選別し、体内に戻 す.この専門医の代替、または、セカンドオピニオンとして、機械学習を利用するのが目標である.過去に収集された「実 際の妊娠成否が既知の受精卵画像」の見え方を機械学習することで、専門医の知見を補間または補完し、受精卵画像から の妊娠成否の判定成功率を向上させる.

機械学習に代表される人工知能技術を,大量のデータ解析に利用することは極めてポピュラーであり,それ自体は誰で も容易に思いつくことである.そこで我々の研究では,以下の2点で独創性を出す.

- 機械学習による妊娠判定根拠の可視化:医学的な応用において、機械が完全に専門医を代替することは倫理的・心情的に考えにくく、スクリーニングやセカンドオピニオンとしての役割が機械には期待される.しかし、現在の機械学習、特に高い性能を誇る深層学習は「なぜそのような判断がなされたのか」が不明であり、そ専門医の支援には利用しにくい.そこで、「画像中のどの領域のどの特徴に基づいて判断がなされたか」という情報を可視化することによって、実用性を向上させる.
- 染色体異常による妊娠失敗:受精卵の染色体異常により妊娠失敗する場合,「この失敗画像の見た目」は「妊娠成功 画像の見た目」とほぼ一致する.よって,「妊娠成功画像の見た目」と「妊娠失敗画像の見た目」が異なるという前 提に基づいた機械学習は難しい.そこで,このように「見た目が同じであるにも関わらず妊娠の成否が変化する」 ことを許容する新たな機械学習フレームワークを利用する.

### 2. 提案手法

本研究申請時における研究目標は、を「(1)染色体異常による妊娠失敗への対応」「(2)可視化根拠の高精度化」の 2点に関して、既存手法を拡張することであった.

まず「(1)染色体異常による妊娠失敗への対応」について述べる.染色体異常により「妊娠成功画像の見え方」と「妊 娠失敗画像の見え方」が一致してしまうという問題に対して,正常(妊娠成功)データと異常(妊娠失敗)データの識別 において「正常データに対してのみ学習用の正解ラベルが与えられる」という問題<sup>(1)</sup>を当てはめて解決を図る.すなわち, 妊娠成功した受精卵画像はすべて「妊娠成功画像の見た目」であることが保証されているため,正解ラベル(妊娠成功ラ ベル)を与える.一方,妊娠失敗した画像には「妊娠成功画像の見え方」と「妊娠失敗画像の見え方」が混在しているた め,正解ラベルも失敗ラベルも与えないまま機械学習用の学習画像として用いる.

このアプローチの深層学習における精度をさらに向上させるため,AUC (Area Under Curve)損失と呼ばれる高性能な 機械学習器の学習基準を,深層学習にあわせて修正した新たな損失関数を提案した.この提案損失関数では,学習データ だけに特化した過剰な損失関数の最小化を避けることで,学習器の汎化性能を向上させ,テストデータにおける認識性能 を上げることに成功した.この提案手法によって,一般的な「妊娠成功ラベルと妊娠失敗ラベル」による深層学習と比べ

<sup>\*</sup>豊田理研スカラー

豊田工業大学大学院工学研究科

て,大幅な性能向上を実現した.実験結果 を図1に示す.比較のため,一般的な「正 解ラベルも失敗ラベルも学習データに与 える」手法の従来法(a)(b)の結果も示す. この実験結果で示されているように,提案 手法(c)は,(b)に対して precision でのみ 若干劣っているが,その他の評価尺度では すべて(a)(b)よりも優れていることが確 認できた.特に,recallにおいて大きく他 手法を上回っている.この recall は,「妊 娠成功する画像を,正しく妊娠成功と推定 できた割合」を示しており,今回の研究目 標がスクリーニングであることを踏まえ ると,重要な成果であるということができ る.

次に、「(2)可視化根拠の高精度化」に ついて述べる.まず、深層学習の根拠可視 化の既存手法<sup>(2)</sup>を受精卵画像に適用した. しかし、受精卵画像が時系列画像であるの に対し、この従来法は単一画像にしか対応 していない.そのため、見た目がほぼ同じ 連続フレームに対して、それぞれ全く異な る根拠が示されることがあった.この問題 の解決のため「連続フレームの判断根拠は 類似する」という制約を加えることで、時 系列データでの判断根拠の信頼度を向上 させた.

この成果を,専門医の従来の知見と比較 して,提案手法による可視化結果の妥当性 を検証した(図2). Gardner 分類と呼ばれ る従来の知見では,細胞分裂が進んでくる



図1 手法の定量的評価.「成功と推定した画像が実際に成功画像である割合」を示すprecision,「成功画像の何割を成功画像と推定したか」を示すrecall, precisionと recallの調和平均であるF-measure,受信者操作特性の良さを数値評価するAUC-ROC の4種類の結果を示す.



図2 判断根拠の可視化画像中,赤いほどその領域に注目して妊娠成否判定したことを意味する.

とあらわれる内細胞塊と呼ばれる領域の密度が高いほど、妊娠成功率が高いとみなされている.図2を見ると、その内細 胞塊の領域が、「深層学習が推定のために注目した領域」として赤く示されていることが確認できた.

## 3. むすび

医療現場における実用性・有用性のため、妊娠成否判断の高性能化に加え、判断根拠の可視化による専門医の支援を実現するのが、本研究の目標である.本研究成果は、専門医である共同研究者らとの合同発表<sup>(3)</sup>が、日本最大の関連学会である日本産婦人科学会において1,500件以上の発表論文の優秀論文上位20件に選ばれていることから、研究目標の実現に向けて着実に進んでいるといえる.

今後は、どうしても学習データ数が少なくなってしまう医学分野における機械学習の性能を向上させるため、仮想的に 学習データ数を増やす「データ拡張」を受精卵画像の妊娠成否推定に特化させることで、テスト時の汎化性能を向上させ るアプローチを検討する.また、専門医である共同研究者の期待・要求・疑問をくみ取りつつ、実応用に向けた開発を進 める.

- 1) Kiryo, et al., Positive-Unlabeled Learning with Non-Negative Risk Estimator, NIPS (2017).
- 2) Fukui, et al, Attention Branch Network: Learning of Attention Mechanism for Visual Explanation, CVPR (2019).
- Miyagi, *et al.*, Feasibility of deeplearning for predicting live birth from a blastocyst image in patients classified by age, *Reproductive Medicine and Biology*, 18 (2019) 190-203.
- 4) 澤田ら, 日本産科婦人科学会学術講演会 (2021).

# 電位依存性Ca<sup>2+</sup>チャネルサブユニットが司る エピジェネティクス制御における新規分子複合体の探索

中尾章人\*

## Elucidation of Novel VGCC $\beta$ Subunit Complex-mediated Epigenetic Regulation

## Akito NAKAO\*

Calcium (Ca<sup>2+</sup>) influx through voltage-gated Ca<sup>2+</sup> channels (VGCCs) induces numerous intracellular events including gene regulation. It has been shown that *CACNA1C*, *CACNB2*, and *CACNA11* genes that encode VGCC subunits, are associated with schizophrenia and other psychiatric disorders. However, their pathological functions in psychiatric disorders have been largely unknown. Numerous researches have demonstrated that complex epigenetic mechanisms are involved in psychiatric disorders. Recently, epigenetic gene regulation by VGCC  $\beta$  subunit independent of its channel-related function has attracted attention. In this study, we focus on VGCC beta-anchoring and -regulatory protein (BARP) to elucidate the VGCC  $\beta$ subunit complex-mediated gene expression. Cell surface labeling assay showed that BARP reduces the expression level of VGCC  $\alpha_1$  subunit at the plasma membrane. Pharmacological studies suggested that BARP decreases the insertion of VGCC complex into the plasma membrane. These results suggested that BARP regulates the dynamics of VGCC  $\beta$  subunit and the expression level of VGCC complexes in the plasma membrane, presumably leading to the modulation of gene expression via epigenetic regulation and Ca<sup>2+</sup> signaling. Further evaluation of the VGCC  $\beta$  subunit complex including BARP would provide new insights into the pathological roles of VGCC subunits in psychiatric disorders.

## 1. 背景

大規模なゲノムワイド関連解析により、電位依存性  $Ca^{2+}$ チャネルサブユニットが統合失調症を含む精神疾患と関連することが次々と報告されている<sup>1</sup>。しかしながら、精神疾患の発症メカニズム・病態という脳高次機能の異常にどのように電位依存性  $Ca^{2+}$ チャネルサブユニットが関与しているかという知見は乏しい。電位依存性  $Ca^{2+}$ チャネルは、 $Ca^{2+}$ を選択的に透過させるチャネルポアと電位センサーを有するチャネル本体である  $\alpha_1$ サブユニットと、 $\beta$ と  $\alpha_2\delta$  のアクセサリーサブユニットからなる。 $\beta$  サブユニットは唯一細胞質中に存在し、チャネル複合体の形質膜上での機能的な発現やチャネル機能の修飾を行うことが知られている。興味深いことに、近年電位依存性  $Ca^{2+}$ チャネルのイオン透過性に直接関与しない  $\beta$  サブユニット自身が司るエピジェネティクス制御が報告されている<sup>2</sup>。また、精神疾患とエピジェネティクス制御は密接に関係していることが明らかにされているが、分子メカニズムの詳細は明らかとなっていない。したがって精神疾患を理解する上でのエピジェネティクス制御を含む遺伝子発現制御機構の理解には、電位依存性  $Ca^{2+}$ チャネル  $\beta$  サブユニットが形成する分子複合体に関する知見が肝要である。当研究室では、過去に  $\beta$  サブユニットに相互作用分子を網羅的に探索しており、本研究ではその中でも  $\beta$  サブユニットにユニークな相互作用様式で結合する VGCC  $\beta$ -anchoring and -regulatory protein (BARP)<sup>3</sup>に着目して研究を展開した。

2021年2月28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

## 2. 方法と結果

特に精神疾患と強く関連する CACNA1C が コードしている電位依存性 Ca<sup>2+</sup>チャネル α<sub>1</sub> サ ブユニットである Cav1.2 に着目した。この Cav1.2 を介した Ca<sup>2+</sup>流入は遺伝子発現制御に 関与していることが広く知られているため、 遺伝子発現制御機構においてエピジェネティ クス制御と協奏的に働くことが想定される。β サブユニットの重要な働きの一つであるチャ ネル複合体の形質膜上における機能的発現制 御に対する BARP の影響を評価するため、細 胞膜上のタンパクのみを検出するサーフェス



図1 BARPは $\alpha_1$ サブユニットの形質膜への挿入を制御する.

ラベリング法を用いて検討した。実験系としては、HeLa 細胞に Cav1.2、β4、α2δ1、BARP を発現させ、BARP の有無による Cav1.2 の形質膜上での発現量に対する影響を評価した。その結果、BARP が Cav1.2 の形質膜上での発現を減弱させる ことを確認した。したがってこの結果から、BARP が Ca<sup>2+</sup>チャネルへ与える影響として 1) 形質膜上への挿入の減弱、および 2) 形質膜上からの取り込みの促進が想定される。これらのメカニズムの詳細な検討のため、脳型 Ca<sup>2+</sup>チャネルのモデルタンパクであり、βサブユニットとの相互作用の研究に広く用いられる Cav2.1(I-II linker)を用いて、薬理学的な評価 を行った。検出には全自動ウェスタンシステム Wes を用いた。1) に関して、ER-ゴルジ輸送の阻害剤である Brefeldin A を 30 分処置すると、 $\alpha_1$  サブユニットの形質膜上での発現の減弱がみられた(図 1A)。ここで、減弱後の発現の度合いが BARP の有無によらずほぼ同一となったことから(図 1B)、BARP は VGCC の形質膜上への挿入に関与することが示唆された。2) に関しては、クラスリン依存的なエンドサイトーシスの阻害剤である Dynasore を 15 分処置したところ、BARP を共発現しない条件では形質膜上での  $\alpha_1$  サブユニットの発現の増強がみられた一方で、BARP を共発現させた場合その 効果は確認されなかった。このことから、BARP は VGCC の形質膜上からの取り込みには関与しないことが示唆された。 以上より、BARP は VGCC の形質膜上への挿入を制御することで Ca<sup>2+</sup>シグナルを制御することが示唆された。

#### 3. まとめと今後の展望

これらの結果から、BARP が Cav1.2 及び  $\beta$  サブユニットの細胞内動態を制御することにより、遺伝子発現制御につな がる Ca<sup>2+</sup>シグナルと  $\beta$  サブユニットが司るエピジェネティクス制御を調節している可能性が示唆された。実際に BARP ノックアウトマウスは精神疾患関連の行動表現型を示すこと<sup>4</sup>から、本研究で明らかにした分子メカニズムは精神疾患の 理解につながるかもしれない。今後は  $\beta$  サブユニットを対象としたコンディショナルノックアウトマウスを用いた解析 により、 $\beta$  サブユニットが形成する分子複合体の脳高次機能における役割を明らかにし、精神疾患における電位依存性 Ca<sup>2+</sup>チャネルサブユニットの役割を明らかにしていく。

### 4. 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いただきながら、京都大学大学院工学 研究科合成・生物化学専攻森泰生教授が主宰されている研究室で行われました。一緒に研究を遂行してくれた松永佳大 氏、およびラボメンバーに厚く御礼申し上げます。

- 1) S. Ripke, et al., Nature, 511 (2014) 421-427.
- 2) A. Tadmouri, et al., EMBO J., 31 (2012) 3730-3744.
- 3) P. Béguin, et al., J Cell Biol., 205 (2014) 233-249.
- 4) A. Nakao, et al., Front. Behav. Neurosci. 9 (2015) 141.

# 革新的ナノカーボン材料「単層グラフィジイン」の 精密合成とその半導体特性の解明

坂本良太\*

## Precise Synthesis of Innovative Nanocarbon "Single-layer Graphdiyne" and Elucidation of Its Semiconductor Property

## Ryota SAKAMOTO\*

Recent attention of researchers has been collected in 2D materials, which are regarded as promising nanomaterials in a wide variety of application. 2D nanocarbon graphene comprises one of the mainstreams in 2D matters, however, its single-layer form does not function as a semiconductor because of the zerobandgap. Molecule-based nanosheets, which are synthesized from molecular monomers, are a new class of 2D materials reported in this two decades. Among these, graphdiyne (GDY), a 2D allotrope of graphene, balances large carrier mobilities and bandgap, such that it is expected to be a breakthrough nanomaterial in electronics. Here, we attempt to realize single-layer GDY, by means of interfacial syntheses that are developed through research on molecule-based nanosheets. The author also treats other types of molecule-based nanosheets. Of note, the author proposes a new series of research by combining semiconductor photocatalysis and molecule-based nanosheets.

## 1. 背景

新規ナノ材料としての二次元物質「ナノシート」が文科省の戦略目標 に設定されるなど、その重要性・注目度は近年飛躍的に増大している。現 状ではナノシートの研究は結晶性層状化合物を母体とする無機ナノシー トに大きく偏重している。無機ナノシートとは対照的に, 微小構成要素 (有機分子・金属イオン)からナノシート格子を直接構築する「分子性ナ ノシート」という物質群が存在するが、国内外でここ10年にようやくそ の構築が報告され始めた萌芽的な研究対象である。筆者は分子性ナノシ ートの研究を推進する中で、追究するべき学術的な「問い」として、炭素 一炭素共有結合に基づく分子性ナノシートの創製およびその構築法を確



 グラフィジイン(GDY)の合成スキームと二次元 格子.

立できるか、を着想した。本研究では、炭素一炭素共有結合に基づくπ共役分子性ナノシートのうち、グラフィジイン (GDY) およびその類縁体に着目した。GDY は炭素のみで構成される二次元物質グラフェンの同素体・類縁体であるが、sp<sup>2</sup> のみならず sp 炭素を含む点に相違がある.また、GDY はヘキサエチニルベンゼン(HEB)をモノマーとし、その酸化的多 量化によって合成可能な分子性ナノシートでもある。理論計算によると、単層 GDY はバンドギャップと高いキャリア移 動度を兼ね備えた半導体として振る舞うことが予測されている。グラフェンの電子材料としての問題点はゼロバンドギ ャップによる半導体性の欠如にあり、すなわち単層 GDY はグラフェンを凌駕する魅力的な二次元ナノマテリアル候補で ある。しかしながら、未だ高品質の単層 GDY の合成と半導体特性評価は実現されていない。

## 2. 方法

筆者は分子性ナノシートの研究で培った界面合成法を GDY にも適用することで, GDY の単結晶ナノシートの合成に成功 した(図 2)[1]. 正六角形ドメインは GDY の六回対称格子を反映しており, その厚みはわずか 3 nm (7-9 層) である. ドメインサイズ (1.5 µm) を加味すると, 1 枚の GDY ナノシート構築には 2,000,000 個の HEB モノマーを精密に配置・ 反応させる必要があり、これは合成化学的には驚異的である。

- \* 豊田理研スカラー
- 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻

そこで本研究では、上記申請者独自の GDY に関 する研究成果を更に発展させることで単層 GDY ナ ノシートを実現し、その優れた半導体特性を実証 することを目的に設定する。加えてモノマーの自 在設計による GDY 誘導体の合成とその単層化・半 導体特性評価を行う。これらの達成により、GDY お



よびその誘導体の新規ナノカーボン材料としての地位を確立し、新しい二次元マテリアルである GDY 類のエレクトロニ クス分野への応用展開の扉を開く。

## 3. 成果

筆者は 2019 年 10 月に現所属先に異動したが、コロナ禍の影響により、前任 地からの研究機材移転が 2021 年 1 月までずれ込んだ。そのために GDY に関する 研究は事実上停止せざるを得ない状況となった。現状としては、気液界面法(図 2a)の条件を見直すことで、より薄い 1.0-1.5 nm 厚の GDY ナノシートが得られ た(図 3)。Chem. Sci.誌から GDY に関する総説執筆依頼が届き、今年度掲載さ れた[3]。

#### 4. 関連研究成果

上記の通り、GDY に関する研究は中断せざるを得なかったものの、現環境で実行可能な研究に取り組んだ。筆者は新たな分子性ナノシート構築に取り組んで

おり、その一つが図 4a に示すクリックナノシート NF1 である。NF1 は 当初、ドメインサイズがわずか 50  $\mu$ m であり、大面積化が求められる 状況にあった。本研究では界面合成法を改良(図 4b)、具体的には tris(benzyltriazolylmethyl)amine を添加することで大面積化を達成 した[3]。例えば、直径 12 cmの大面積 NF1 を欠陥なしでガラス基板に 貼付できる(図 4c)。AFM 測定により、その厚みは 90 nm 程度であり、 大きなアスペクト比を実現した。

さらに、異動先の研究室の専門である、半導体光触媒と筆者の知見・ 研究成果との融合による、新たな研究創出を達成した。特許の関係で詳 細の記載は避けるが、その一つとして、光触媒ナノシートにおける、キ ャリア移動ダイナミクスの新制御法を提唱した。もう一つの展開として、 分子性ナノシートとの融合により、新たな研究を創出した。分子性ナノ シートが水素発生助触媒として機能する初の例を達成した。これらは 2021 年度以降、特許・論文として成果報告できる見込みである。

### REFERENCES

- R. Matsuoka, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017), 3145; R. Matsuoka, R. Sakamoto, K. Hoshiko, S. Sasaki, H. Masunaga, K. Nagashio and H. Nishihara, Crystalline Graphdiyne Nanosheets Produced at a Gas/Liquid or Liquid/Liquid Interface, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017), 3145-3152.
- J. Komeda, R. Shiotsuki, A. Rapakousiou, R. Sakamoto, R. Toyoda, K. Iwase, M. Tsuji, K. Kamiya and H. Nishihara, 'Click' conjugated porous polymer nanofilm with a large domain size created by a liquid/liquid interfacial protocol, *Chem. Commun.*, 56 (2020), 3677-3680.







 図4(a) クリックナノシートNF1の合成と構造,(b) 液液界面法,(c)大面積NF1(直径12 cm)をガ ラス基板に貼付したもの,(d, e)NF1のAFM像 と白線部高さプロファイル.

 S.-X. Fa, M. Yamamoto, H. Nishihara, R. Sakamoto, K. Kamiya, Y. Nishina and T. Ogoshi, Carbon-rich materials with threedimensional ordering at the angstrom level, *Chem. Sci.*, 11 (2020) 5866-5873.

## π相互作用クロマトグラフィーによる 微弱分子間相互作用の解明

久保拓也\*

## Study on the Weak Intermolecular Interactions by $\pi$ -interaction Chromatography

## Takuya KUBO\*

Aromatic rings with high electron density are believed to interact strongly with saccharides due to CH- $\pi$  and/or OH- $\pi$  interactions. In this study, the fullerene-bonded columns were used to separate saccharides by LC under aqueous conditions. As a result, 2-aminobenzamide-labeled glucose homopolymer (Glcs) was effectively separated by both C60 and C70 columns in the range of Glc-1 to Glc-20 and high blood glucose level being retained in greater quantity. Furthermore, similar separations were identified by LC-mass spectrometry with non-labeled glucose homopolymers. Theoretical study based on molecular dynamics and DFT calculation demonstrated that a supramolecular complex of saccharide-fullerene was formed through CH- $\pi$  and/or OH- $\pi$  interactions, and that the interactions between saccharide and fullerene increase with the increase units of the saccharide.

## 1. 背景

微弱な分子間相互作用の精密な制御の実現は、ナノメートルサイズでの分子操作を可能とし、様々な機能を引き出すことができる。とりわけ、芳香環に起因する分子間相互作用(π相互作用)は、強い方向依存性を持っており、機能性材料の開発に積極的に利用されている。一方、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は溶質の移動相–固定相間における分配係数の差を利用した分離技術であり、分離に主として寄与する相互作用の強度を直接的に評価する手段として好適である。そこで我々は過去の研究において、π相互作用を強く発現する分離場を構築し、HPLC分析における保持挙動から、π相互作用の微弱な強度差を定量的に理解できるπ相互作用クロマトグラフィーについて報告した<sup>1,2</sup>。

いくつかの例として、フラーレンカラムにおける π 相互作用の応用として、HPLC における H/D 同位体化合物の迅速 かつ高分離能分析及び寄与する分子間相互作用の詳細について検討した。CH-π 相互作用を強く発現すると期待される C70 固定化カラムにおいて、methanol を移動相として phenanthrene の H/D 同位体混合試料の LC 分析を行った結果,効果 的な分離を実現した。この評価では、移動相の methanol 中の水酸基が D 体の芳香環(H 体と比べて電子密度が高い)と 強く OH-π 相互作用し、逆に、固定相の C70 は、H 体と強く CH-π 相互作用を発現した結果、両者の相互作用が逆向きの 効果として働き、非常に大きな分離を発現したと考えられる<sup>1)</sup>。同じく、π 相互作用の一つであるハロゲン-π 相互作用に ついても評価を行った。ハロゲン化ベンゼンは芳香環を有するため、その HPLC 分離においては halogen-π 相互作用だけ でなく、π-π 相互作用も寄与している可能性がある。種々の臭素化ベンゼンの C70 添加後における極大吸収波長の減少率 を π-π 相互作用の寄与度として計算し、C70 と臭素化ベンゼンとの間の分子間相互作用における π-π 相互作用の寄与度 を評価した結果、官能基数が多いほど保持における halogen-π 相互作用の影響が大きいことが示唆された。さらに、NMR 測定や異なる移動相の HPLC 評価の結果から、halogen-π 相互作用では、誘起双極子相互作用が寄与することが明らかと なり、HPLC 条件の最適化によって C70 カラムと非極性移動相を用いた多置換ブロモベンゼンの一斉分離に成功した<sup>2</sup>。

このように、フラーレンの豊富なπ電子によって種々のπ相互作用が効率的に機能し、従来分離が困難とされてきた分子(群)の精密分離が可能となった。これらの微弱な相互作用は、CH や OH あるいは非共有電子対を持つ酸素原子(O:) を多く含む糖鎖との間にも強く寄与すると期待され、実際に、フラーレンと糖鎖の相互作用については、いくつかの報告 ですでにその可能性が示唆されている。そこで本研究では、作製したフラーレン固定化カラムを用いて、非ラベル化状態 のグルコースホモポリマーの分離を試みた。

2021年3月2日 受理 \*豊田理研スカラー 京都大学大学院工研究科材料化学専攻

### 2. フラーレンを用いた糖鎖分離

ナノ炭素材料と高い反応性を示す perfluorophenyl azide (PFPA)を用い、C60-または C70-フラーレン (C60, C70)と N-hydroxy succinimide (NHS) 結合型の複合体を合成し、別途作製したシリカモノリスキャピラリーに通液することで、フラ ーレン固定化カラムを得た。作製したフラーレン固定化カラムを用いて、非ラベル化状態のグルコースホモポリマーの分 離を試みた。通常、光吸収を示さない糖鎖の分離検出では、蛍光団によるラベル化が利用されるが、本研究ではラベル化 剤の影響を考慮するために、非ラベル化の糖鎖を質量分析計を用いて分離、検出した。また、水中での C60 とグルコース 間に働く安定化エネルギーを、分子動力学 (MD) 計算から算出した。図 1-a に示す通り、汎用の C18 カラムでは、糖鎖 の分離がほとんど確認できないのに対して、フラーレン固定化カラムでは、C60、C70 ともにグルコースホモポリマーの 分離が見られた。また、MD 計算から得られた安定化構造とエネルギーからも、グルコースユニットの増加によって安定 化エネルギーが上昇していることがわかる (図 1-b)。さらに、図 1-c では、各グルコースホモポリマーにおける CH、OH、 O: の総数に対する安定化エネルギーにも正の相関がみられることから、フラーレンとグルコースにおける結合には、こ れらのπ相互作用が寄与していることが示唆された<sup>3</sup>。



図1 フラーレンカラムでのグルコースホモポリマー分離と結合エネルギー. (a) 非ラベル化グルコースホモポリマーの分離, (A) C18カラム, (B) C60 固定化カラム, (C) C70 固定化カラム; (b) C60 とグルコー スホモポリマーの水中における安定構造と結合エネルギー; (c) グルコースホモポリマーのユニット数及びCH, OH, O:の総数に対する結 合エネルギー.

### 3. まとめ

π電子が豊富なフラーレンと糖鎖との間に働くπ相互作用の寄与を明らかにするとともに、世界で初めてフラーレンを 用いた糖鎖の分離を実現した。糖鎖構造を精密に見分ける基礎技術として、今後抗体等の糖タンパク質分離への応用が期 待される。また、オプジーボに代表される抗体医薬品や昨今の COVID-19 の抗体検査等、生体内の免疫系で最も重要な抗 体は、生命を維持するために必須の成分として多面的な研究が進められている。今後糖鎖を含めた抗体の構造解析、その 機能の詳細な評価が進展すれば、抗体医薬品の飛躍的な薬効の向上や感染症におけるウィルスの特定等、大きな社会変革 が期待できる。

- 1) E. Kanao, T. Kubo, T. Naito, T. Sano, M. Yan, N. Tanaka and K. Otsuka, Anal. Chem., 92 (2020) 4065.
- 2) E. Kanao, T. Morinaga, T. Kubo, T. Naito, T. Matsumoto, T. Sano, H. Maki, M. Yan and K. Otsuka, Chem. Sci., 11 (2020) 409.
- H. Kobayashi, K. Okada, S. Tokuda, E. Kanao, Y. Masuda, T. Naito, H. Takaya, M. Yan, T. Kubo and K. Otsuka, Sci. Rep., 10 (2020) 1.

# 水の窓域軟X線による 液相の生体分子の反応ダイナミクスの観測

## 足 立 俊 輔\*

## Reaction Dynamics of Biomolecules Using Soft X-ray Time-resolved Spectroscopy in the Liquid Phase

## Shunsuke ADACHI\*

We developed some underlying technologies to realize soft X-ray time-resolved spectroscopy in the liquid phase. A liquid flat jet was obtained using a microfluidic chip consisting of three channels. The liquid flat jet was introduced in a vacuum chamber, where the jet was collected with a liquid nitrogen-cooled trap. A soft X-ray spectrometer based on a blazed variable-line-spacing grating and a back-illuminated X-ray CCD camera was constructed.

## 1. はじめに

高強度レーザーパルスを用いた高次高調波発生により、真空紫外~軟X線の非常に広い波長領域におけるフェムト秒 光パルスがテーブルトップで得られるようになった。軟X線域には、化学や生物において重要なC、N、0原子のK吸収端 や遷移金属(Mn、Fe、Co原子等)のL吸収端が存在するが、なかでも波長2.3~4.4nmのいわゆる水の窓(water window)領 域は特に重要である。生体の主要な構成物質は水であるから、生体分子の反応をより深く理解するには水和下で使えるプ ローブが必要不可欠であるが、水の0原子による吸収が比較的小さい水の窓領域を利用することで、生体分子を生きたま まの状態(in vivo)で観測できる。このような事情から、水の窓軟X線への高効率波長変換が近年の光量子科学・超短パ ルスレーザー開発における焦点の一つとなっている。

一方この水の窓領域においてさえ、液相の水は非常に「不透明」である。すなわち、液相の水の吸収長(透過光強度が

1/e になる距離) は水の窓領域でも高々数µm 程度であり、液相の吸収分光を実現 するには厚さ数µmの液体薄膜を真空中に導入する必要がある。真空中に導入され た液体試料の表面からは溶媒分子が常に揮発し続け、高い真空度を維持できない ため、これは容易なことではない。本研究の目標は、マイクロフルイディック(微 小流体)チップから真空中に射出される液膜ジェットを試料として用い、水の窓域 軟X線による液相の過渡吸収測定を実現させることである。

## 2. マイクロフルイディックチップによる液膜ジェットの作製

チップの流路出口において互いに交差する、三本の微小流路を有するマイクロ フルイディックチップを用いて、液膜ジェットの作製を行った。中央の微小流路 (直径 20µm)には純水、両側の微小流路(直径 50µm)にはヘリウムガスをそれ ぞれ流すことで、チップ先端から射出される純水のジェットがヘリウムガスによ り両側から圧縮され、液膜ジェットが生成した(図1の矢印部分)。得られた液膜 ジェットを真空中の試料位置に配置するための、液体試料用真空チャンバー(図 2)の建設を行った。同チャンバーの中央に、マイクロフルイディックチップを下 向きに配置した。液膜ジェットの先にはビームキャッチャー(図2の矢印部分、使 用時には外側から液体窒素により冷却する)が配置され、試料を直ちに凍結させる ことで同チャンバーの真空度の悪化を抑える。さらに、同チャンバー内には液体窒 素トラップも設置されており、一部気化した液体試料を凍結させることができる。



図1 マイクロフルイディックチップを用いて作製した液膜ジェット.

### 3. 水の窓域軟×線分光装置の建設

これまでの研究により、高強度赤外光パルス(波長 1.8µm、パルス幅 20fs、パルスエネルギー1mJ)を発生させるレーザー装置(図3)が既に完 成している。この赤外光パルスを希ガス原子に集光することで、0原子のK 吸収端を超えて水の窓領域全体をカバーする軟X線が得られる。本研究で は、水の窓域軟X線分光装置の建設を行った。トロイダル鏡を用いて、軟 X線を液体試料用真空チャンバーの液膜ジェットに集光し、過渡吸収測定 のプローブ光とする。それとは別に、チタンサファイアレーザーの三倍波 光(270m)を試料位置に集光し、同測定のポンプ光とする。液膜ジェットを 透過した軟X線のスペクトルを測定するために、軟X線用回折格子と軟X 線 CCD 検出器からなる分光器を作成した。

## 4. 今後の予定

ヘテロ環状分子(C以外の原子を含む環状分子)の光化学反応については、 これまで非常に多くの先行研究が存在する。DNA 核酸塩基(N 原子を含むヘ テロ環状分子)の光安定性にもヘテロ環状構造が関与しているとされ、生化 学的にも重要な反応である。また同時に、新たな時間分解分光法が確立さ れた際、その性能評価としてヘテロ環状分子の測定が行われるというベン チマーク的な側面も持つ。そこで本研究でも、ヘテロ環状分子(ピリジン) の光化学反応ダイナミクスを水の窓域軟X線による液相の過渡吸収により 観測することで、同観測法の性能評価を行う。性能評価実験に続いて、錯 体反応や触媒反応、生体分子の反応へと応用範囲を広げていく予定である。



図2 液体試料用真空チャンバー.



図3 高強度赤外光パルスを発生させるレーザー装置の概略.

## REFERENCE

1) S. Adachi and T. Suzuki, Methyl substitution effects on the non-adiabatic dynamics of benzene: lifting three-state quasi-degeneracy at conical intersections, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22** (2020) 2814-2818.

## 微小センサーを用いた電流誘起電子相の 検出技術の創製

樹\* 盉 成  $\mathbf{H}$ 

## **Development of Current-induced Electronic Phase Detection Technology** Using a Micro Sensor

## Hideki NARITA\*

We investigated transport properties in a device made of Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> with the aim of extending its nonequilibrium phase diagram to a wider range of temperatures and DC current densities. Focused ion beam (FIB) lithography was employed to microfabricate single strip devices comprising a single crystal Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> flake. FIB techniques have been commonly applied for device fabrication using single-crystal thin flakes, particularly when suitable thin films are not available or cannot be used to make devices. This technique promises a reliable approach to extend the nonequilibrium phase diagram in lower temperature and higher current density region.

#### 1. 研究背景

近年,モット絶縁体における電流誘起現象<sup>1,2)</sup>が注目されている.層状ペロブスカイト型酸化物Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>は,360Kに おいて構造転移を伴う金属--絶縁体転移を示し、110K以下では反強磁性秩序を示す4d電子モット絶縁体である.また 元素置換、温度、圧力印加により、構造相転移を伴って金属へと転移し、単純な制御パラメータである直流電場印加の 下によっても金属状態に転移する<sup>3)</sup>ことから,非平衡定常状態の物性を探索する材料として適していると考えられてい る.また電流下での非線形輸送現象の起源は、電流誘起ギャップ抑制<sup>2)</sup>に起因していると考えられている.しかしなが ら、モット絶縁体のような高抵抗物質では、温度領域や電流領域によってはジュール熱の発生のため、低温かつ高電流 密度の測定を行うことが困難であるという問題点がある.

一方で薄くて微小な試料では、相境界の除去や電流によるジュール熱の基板への高速拡散により、非常に高い電流密 度での非平衡定常状態の現象の探索に有効であることが期待される.しかし、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>は格子歪みに非常に敏感であ り、これまでバルク単結晶と同程度の高い電気抵抗率を持つ良質な薄膜作製及び素子加工が困難であった。最近になっ て絶縁体的な挙動を示す薄膜の作製が報告され、薄膜における輸送現象の解明に向けて研究が進められている<sup>4)</sup>.本研

究では、薄くて微小な試料の近傍に微小センサーを設置し、電流誘起現象を 観測するための技術を創生することを目指した.

#### 2. 実験方法

薄くて微小な薄片をバルク単結晶から作製するために、集束イオンビーム (FIB)を用いた<sup>5)</sup>. FIB加工を用いるとバルク単結晶から結晶軸を合わせた薄 片を得ることができ、従来の微細加工技術と組み合わせることで、薄膜やその 素子作製が困難な物質においても自由度の高い素子を作製することが可能であ ろ.

[図1]は、微細化したCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>素子の走査電子顕微鏡(SEM)像であり、抵 抗温度計としてのPt薄膜を作製した後、絶縁層としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を成膜した. その上に集束イオンビーム (FIB) を用いて単結晶から薄片化した膜厚400 nm 程度の微小試料をFIBで蒸着したWC<sub>x</sub>電極で固定した.また,薄片の走査透過 電子顕微鏡(STEM)とエネルギー分散形X線分光(EDS)の測定結果から, FIB加工後もバルク単結晶の結晶性、組成が保持されていることを確認した.



(a) DEV1

(a) Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>微細素子(DEV1)の 図1 SEM像と(b)素子の側面図.

## 3. 実験結果

[図1]の微細素子におけるCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>薄片とPt薄膜温度計の電気抵抗の温度依存性を [図2](a) に示した.Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>薄片 の電気抵抗は絶縁体的であり,低温におけるPt薄膜温度計の電気抵抗は,Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>に電流を流さない場合と流した場合 でほとんど変化がないため,Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>のジュール熱による温度上昇は非常に小さく,Pt薄膜温度計の検出できる温度上 昇以下であることが示唆される.[図2]は,[図1]のSiO<sub>2</sub>/Si基板上の素子(DEV1)とサファイア基板上の素子(DEV2) の電気抵抗率の温度依存性をバルク単結晶試料と薄膜試料の先行研究の結果と比較した図である.DEV1とDEV2の電気 抵抗率は、ともに絶縁体的な挙動を示しており、バルク単結晶試料と同程度の絶縁性を保持していることが明らかに なった.一方で、薄膜試料は絶縁性がバルク単結晶試料と比較して低いという特徴がある.したがって、FIBを用いて 作製した微細素子ではバルク単結晶と同様の電気抵抗測定が可能であると考えられる.また微細素子では、DEV1のよ うに微小温度計に加えて、微小ホールセンサーを用いた磁性の評価も行うことが期待できるため、今後は、微小セン サーを用いて電気伝導特性と磁性の同時測定を行っていく必要がある.

本手法は、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>のような高抵抗物質も含めた様々なバルク単結晶の素子化に対して有効である.



図2 (a) Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>薄片とPt温度計の電気抵抗の温度依存性(b) Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の電気抵抗の温度依存性の比較.

- 1) I. Terasaki, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 89 (2020) 093707.
- 2) R. Okazaki, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 82 (2013) 103702.
- 3) F. Nakamura, et al., Sci Rep., 3 (2012) 2536.
- 4) A. T. Fukuchi, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 12 (2020) 28368.
- 5) P. J. W. Moll, Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 9 (2018) 147.
- 6) S. Nakatsuji, et al., Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 2666.
- 7) J. Bertinshaw, et al., Phys. Rev. Lett., 123 (2019) 137204.
- 8) C. Dietl, et al., Appl. Phys. Lett., 112 (2018) 031902.

## 光遺伝子治療を志向した近赤外光に応答する 人工DNA修復酵素の開発

山 元 淳 平\*

## Development of an Artificial DNA Repair Enzyme in Response to Near-infrared Toward Photosensitive Gene Therapy

Junpei YAMAMOTO\*

Photolyases (PLs) are flavoenzymes responsible for light-dependent repair of carcinogenic crosslinks formed in DNA upon UV exposure. Inherent loss of DNA repair causes severe diseases such as xeroderma pigmentosum (XP), and PLs have been considered as potential therapeutic molecules against XP. However, the PL activity depends on the blue light, which is not permeable to skin surface, and therefore application of PL to therapeutics is not yet done. To overcome the situation, I propose an artificial PL that is capable of responding to near-infrared. Introduction of the blue fluorescent protein (BFP) gene into the PL gene at an appropriate position will afford a functional chimeric protein, in which the BFP moiety works as an artificial light-harvesting chromophore. Such a chimera can be utilized in future photosensitive gene therapy.

## 1. 背景

ヒトが紫外線に曝されることで、遺伝情報の本質である DNA の化学構造が変化し、変異原性の高い紫外線損傷 DNA が形成される。ヒトはこれを元に戻す DNA 修復機能を有しており、この機能の変質は高発がん性・高紫外線感受性を示 す疾患の原因となる。その一例が色素性乾皮症(XP)と呼ばれる疾患である。XP は紫外線損傷 DNA の修復を担うヌク レオチド除去修復機構に関与するタンパク質をコードする遺伝子の先天的異常により引き起こされ、日本人では 500~600 名程度の患者が認められている、根治が困難な指定難病のひとつである。現在でも有効な治療法はなく、その開発が強く 求められている。

光回復酵素(Photolyases, PLs) はフラビンアデニンジヌクレオチド(FAD)を補因子として有するフラビンタンパク質の一つであり、青色光に応答して、紫外線によって化学構造が変化した損傷 DNA を光依存的に元の塩基構造へと修復することができる酵素である(図1左)<sup>1</sup>。その反応は、2電子還元型 FAD(FADH)から損傷 DNA への電子移動反応が鍵である。ナノ秒の時間領域で反応が完結し、高効率で損傷 DNA を修復することができるため、PL 遺伝子のゲノム導入はXP を始めとした紫外線損傷 DNA 修復経路が欠失した遺伝的疾患の遺伝子治療法として注目を集めている。一方で、PL による DNA 修復には、生体透過性が低い上に種々の光反応を引き起こす可能性のある青色光が必要であるため、PL を

用いた光遺伝子治療の生体組織への適応には限界がある。例え ば、PL遺伝子を有するトランスジェニックマウスが作成され、 その紫外線耐性が評価されたが、体皮表面の紫外線耐性の向上 が報告されているものの、真皮への効果は低く、極めて限定的 な効果しか得られていない<sup>2</sup>。

本研究では、これらの問題点を根本から解決すべく、生体 透過性が高い近赤外線によって DNA 修復反応を引き起こす ことができる人工光回復酵素を開発することを目的とし、生 体表面のみならず生体組織の深部数 mm に至る領域まで DNA 修復が可能な革新的遺伝子治療法の開発に挑戦する。





<sup>\*</sup> 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

## 2. 分子デザイン

本研究では、800 nm レーザー光を集光することで2光子励 起を引き起こし、400-500 nm 領域の光を吸収する PL による DNA 修復反応を引き起こすことを考え、青色蛍光タンパク質

(Blue Fluorescent Protein, BFP) に注目した。BFP の吸収波長 は 400 nm を極大とし、その蛍光スペクトルは FADH-の吸収 と大きなオーバーラップを示すため(図 2A)、BFP 発色団と FADH-間の配向と距離が適切であれば、FRET による高効率 DNA 修復が可能になると考えられる。また、BFP は多光子顕 微鏡での利用例もあり、2光子励起が可能な分子であること



図2 (A) スペクトルの重なり, (B) BFP で置換した PL.

が知られている。このことから、BFPの2光子励起に起因する FRET を利用することで、近赤外線レーザー光による2 光子励起を経由した DNA 修復反応が引き起こされる可能性が高い。そこで、BFP 遺伝子を PL 遺伝子中に挿入すること で、BFPを内部に保有する PL キメラタンパク質を調製することを着想した(図 2B)。

## 3. BFP 導入箇所のスクリーニング

高度好熱菌由来の PL 遺伝子を pGEX プラスミドに導入し、その N 末端側もしくは C 末端側に BFP を導入したものを 構築した。その構造情報から、N 末端および C 末端から活性中心 FAD までの距離は 27Å 超あり、これらの位置に導入 した BFP から FAD への FRET が起こるか定かではない。そこで、より FAD に近く、PL の構造を大きく変化させないと 考えられるループもしくはαヘリックスを BFP に置換したキメラタンパク質をコードする種々のプラスミドを構築した (図3)。キメラタンパク質は PL による DNA 修復活性が失われる可能性があるため、まずは最適な導入箇所のスクリ ーニングを行なった。修復関連遺伝子が薬剤耐性遺伝子に置換された大腸菌 SY2 株に対して、光回復酵素がコードされ たプラスミドを導入すると、紫外線耐性を獲得する。これを利用し、キメラタンパク質をコードするプラスミドを導入 し、紫外線照射に続く白色光照射を行い、その生存率を評価することで、最適な導入箇所を探索した。

N 末端もしくはC 末端に BFP を導入した場合、野生型と同程度の生存率となった。一方で、光回復酵素の一部を BFP で置換したキメラ体の場合、生存率はいずれも野生型よりも大幅に低 くなった。20種類超のプラスミドを作成したが、置換の場所によら ず、また BFP と光回復酵素の接続部位に柔軟なリンカーを導入した場 合でも、野生型と同程度の生存率を示すものは得られなかった。もっ とも高い生存率を示したものは、光回復酵素の123番目~129番目のア ミノ酸を BFP に置き換えたものであったが、この場合でも野生型の 1/100程度の生存率であった。



## 4. まとめと展望

図3 BFPで一部を置換したPLのデザイン.

光回復酵素の一部をBFP で置換したキメラタンパク質をコードするプラスミドを多数調製し機能スクリーニングを行 なったが、野生型と同程度の DNA 修復活性を持つものは得られなかった。今後は、N 末端および C 末端に BFP を有す るタンパク質を遺伝子組換え体として調製し、その青色光および近赤外光による DNA 修復能を試験管内の実験で評価 する。FAD との距離が近い C 末端 BFP 融合体で近赤外光による DNA 修復が見られた場合、光回復酵素の C 末端側を削 り込み、FADと BFP の距離をさらに近づけることで、高効率化を図る。

## 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の助成のもと遂行されました。この場を借りて感謝申し 上げます。

- 1) J. Yamamoto, P. Plaza and K. Brettel, Repair of (6-4) lesions in DNA by (6-4) photolyase: 20 years of quest for the photoreaction mechanism, Photochem. Photobiol., 93 (2017) 51-66.
- 2) W. Schul, J. Jans, Y. M. A. Rijksen, K. H. M. Klemann, A. P. M. Eker, J. de Wit, O. Nikaido, S. Nakajima, A. Yasui, J. H. J. Hoeijmakers and G. T. J. van der Horst, Enhanced repair of cyclobutane pyrimidine dimers and improved UV resistance in photolyase transgenic mice, EMBO J., 21 (2002) 4719-4729.

# 異なる磁気揺らぎのフラストレーションが生み出す 新奇量子相の探索

中島正道\*

## **Exploration of Novel Quantum Phases Induced by Frustration of Magnetic Fluctuations**

## Masamichi NAKAJIMA\*

In layered compounds, frustration between distinct types of magnetic fluctuations, which originate from different transition-metal layers, can give rise to novel quantum phenomena. One of the candidates is an enigmatic phase transition observed in  $Sr_2VFeAsO_3$ , which consists of alternate stacking of vanadium-oxide and iron-arsenide layers. In this work, we tried to grow single crystals of  $Sr_2VFeAsO_3$  using a flux method. To investigate the ground state in the vanadium-oxide layer, we also synthesized polycrystalline  $Sr_2VNiAsO_3$  with nonmagnetic nickel-arsenide layers. The temperature dependence of magnetic susceptibility shows an anomaly at ~155 K, indicative of a phase transition associated with the vanadium-oxide layer.

#### 1. 研究背景

磁気フラストレーションが内在する系は、しばしば特異な物性を示す.様々な状態のせめぎ合いにより安定な状態に落ち着くことができない状況がフラストレーションであり、磁性体においてエネルギーを最低にするようなスピン配列を取ることができない場合を、磁気フラストレーションと呼ぶ.この代表例は、結晶格子の幾何学的要因に起因する幾何学的フラストレーションである。三角形の頂点に上または下方向にしか向けないスピンを配置し、お互いに反強磁性的な相互作用が働くとした場合、安定な状態に落ち着くことはできない.このようなフラストレーションの存在は、量子スピン液体等の興味深い物性の起源となる.

鉄系超伝導体 Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub> (図 1(a)) は、電気伝導を担う FeAs 層と 絶縁体の Sr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub> 層が交互に積層した結晶構造を取っており、構造変 化も磁気秩序も伴わない正体不明の二次相転移を 150 K で示す[1]. こ の起源として、Ok らによって新しいタイプの磁気フラストレーショ ンが提案されている[2]. 図 1(b)のように、Fe はストライプ型反強磁 性(一方向に強磁性的、90 度異なる方向に反強磁性的に並ぶスピン 配列)、V はネール型反強磁性(どちらの方向にも反強磁性的に並ぶ スピン配列)になりたがると考えられており、各層でそれぞれに対応 する磁気揺らぎが存在している. 模式図では Fe サイトに局在スピン があるように描かれているが、実際に存在しているのは遍歴電子によ るストライプ型のスピン揺らぎである. V 層と Fe 層の間の相互作用 を考慮すると、どちらの磁気秩序にもなりきれず、新奇な量子相が実 現する可能性がある. 層状化合物における、隣接する層での異なる磁 気揺らぎ間のフラストレーションはこれまでになかった概念である.



図1 (a) Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>の結晶構造. (b) Fe層とその下の V層における安定な磁気秩序と、その間に働く磁 気フラストレーションの模式図.

本研究の最終的な目標は、この新しいタイプの磁気フラストレーションをキーワードとした物質開発・物性探索を行う ことである.この目標を達成するためには、この磁気フラストレーションについての知見を深める必要がある.本研究で は、Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>に現れる量子相の起源に迫るため、様々な物性測定に耐えうる大きさの単結晶育成手法の開発に挑戦し た.また、V層の基底状態は明らかになっているわけではなく、局在スピンがネール型反強磁性を示すかどうかは検証す べき課題である.本研究では、FeAs層を非磁性の NiAs層で置き換えた物質を合成し、物性測定によって V の電子状態 を調べた.

2021年3月5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. Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>の単結晶育成手法の開発

Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>における正体不明の相転移の起源を解明するためには、単結晶試料を用いた精密物性測定が必要不可欠である.これまでにも単結晶試料の報告はいくつかあるが、サイズが非常に小さいことが、研究の進展の妨げとなっていた. 本研究では、フラックス法を用いた単結晶育成に挑戦した.フラックス法とは、融点の比較的低い融剤(フラックス)に 目的の物質を溶かし込み、徐冷することにより単結晶を育成する手法である.まず、鉄系超伝導体の単結晶育成に良く用 いられている FeAs フラックスを試したが、Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>単結晶を得ることはできなかった.FeAs 以外にも、FeAs<sub>2</sub>や SrCl<sub>2</sub> 等のフラックスを試したが、単結晶試料を得るには至らなかった.

通常のフラックス法に加えて、フラックスを用いた異常粒成長も試した.近年、この手法を用いて、LaFeAsOの単結 晶試料が作製されている[3].いくつか試したフラックスのうち FeAs2を用いた合成で、大きさは 0.2 mm 程度と小さいも のの単結晶を得ることができた.今後は、育成条件の最適化を行い、より大きな単結晶試料を得ることを目指す.十分な 大きさの試料が得られれば、精密輸送現象測定、放射光 X 線回折測定を行う予定である.

### 3. V の電子状態

上述したように、Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>では、V サイトと Fe サイトの磁気揺らぎが拮抗しているためにどちらの磁気秩序も安定 化できないと考えられている[2]. Fe 層の基底状態がストライプ型反強磁性であることは、鉄系超伝導体の研究からよく

分かっている.実際に、Vを非磁性のScで置換したSr<sub>2</sub>ScFeAsO<sub>3</sub>では、Fe サイトのストライプ型反強磁性が現れる[4].一方、V層の基底状態は自明 ではない.Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>のSr<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>層は層状ペロブスカイト構造を取ってい るが、同様の構造を有するSr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>はスピンと軌道が絡んだ特異な電子秩序 を示すと考えられている[5].Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>は試料の合成が難しく、電子状態の理 解は進んでいない.本研究の対象物質は、層状ペロブスカイト構造を取る V酸化物という観点からも興味深い.

Vの電子状態を調べるため, Fe を Ni に置き換えた Sr<sub>2</sub>VNiAsO<sub>3</sub>の合成を 行った. NiAs 層において, Ni は磁性を示さない[6]. この物質は既に報告 されているが,物性は調べられていない[7].本研究では,合成条件を工夫 することにより,不純物が少なく,物性測定に耐えうる試料を得ることが できた.磁化率の温度依存性を図 2 に示す. 155 K 付近で観測された折れ 曲がりは, V に関連する相転移の存在を示唆している. 10 K 付近に見られ る磁化率の異常についても,何らかの相転移に起因している可能性がある ため,現在検証を進めているところである.



図2 Sr<sub>2</sub>VNiAsO<sub>3</sub>における磁化率の温度依存性.

## 4. まとめ

本研究では、複数の遷移金属を有する層状化合物に現れる層間の磁気フラストレーションに着目し、特異な物性を示す Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>の単結晶育成手法の開発、及び、Vの基底状態の解明に向けてSr<sub>2</sub>VNiAsO<sub>3</sub>の合成と物性測定を行った. Sr<sub>2</sub>VFeAsO<sub>3</sub>は単結晶試料が得られつつあるものの、大きさは非常に小さいため、育成条件の最適化を進めている.Feサイトを非磁性のNiに置換したSr<sub>2</sub>VNiAsO<sub>3</sub>に関しては、155K付近に相転移が存在している可能性が高い、今後は、比熱 測定によって相転移の存在を確定させ、相転移に伴う電子状態の変化を調べる予定である.

- 1) G. H. Cao, et al., Phys. Rev. B, 82 (2010) 104518.
- 2) J. M. Ok, et al., Nat. Commun., 8 (2017) 2167.
- 3) R. Kappenberger, et al., J. Cryst. Growth, 483 (2018) 9-15.
- 4) J. Munevar, et al., Phys. Rev. B, 84 (2011) 024527.
- 5) H. Sakurai, Phys. Procedia, 75 (2015) 829-836.
- 6) A. S. Sefat, et al., Phys. Rev. B, 79 (2009) 094508.
- 7) Y. Matsumura, et al., J. Phys.: Conf. Ser., 234 (2010) 012025.

## 血球細胞における小胞体形態かく乱に起因する Notchシグナル阻害因子の産生機構

山川 智子\*

## Mechanism of Notch Signal Inhibitor Production Caused by Endoplasmic Reticulum Morphological Disruption in Hemocyte

Tomoko YAMAKAWA\*

Notch signaling regulates many cell-fate decisions in multicellular organisms through direct cell-cell interactions. The Notch signaling pathway is evolutionarily conserved, and its defects cause various human diseases. Although mechanisms intracellularly transducing Notch signaling have been studied extensively, extracellular components influencing its activity is poorly understood. We have been studying *Drosophila pecanex (pcx)*, which was previously identified as a Notch pathway component, because embryos show neural hyperplasia, designated as neurogenic phenotype. We found that the ER of phagocytes in *pcx* mutant embryos specifically showed enlargement. Thus, we speculated that an abnormality of phagocytes may be responsible for the neurogenic phenotype in *pcx* mutant embryos. Our study provides new concept to explain a loss-of-function phenotype of a puptative cell-signaling gene, which may be caused by a neomorphic inhibition of the cell signaling.

## 1. 背景

Pecanex (Pcx)は、ヒトからショウジョウバエにまで広く保存され た 16 回膜貫通タンパク質であるが、その分子機能は明らかにされ ていない。ショウジョウバエ pcx 遺伝子の機能を失った胚(以下、 pcx 胚)では、Notch シグナルの喪失による神経過形成が起こる<sup>1</sup>。 その原因を調べたところ、pcx 胚の血球細胞からの分泌が亢進し、 Notch シグナルを阻害する異常因子が分泌されていることが示唆さ れた(図 1)。一方、pcx遺伝子には、神経上皮で神経分化を直接制 御する機能はない。pcx 胚の血球細胞における分泌異常の性質を調 べたところ、一部のタンパク質の分泌だけが亢進していることがわ かった。さらに、pcx 胚の血球細胞の小胞体を観察したところ、肥 大化が起こっていた<sup>2</sup>。この肥大化は、小胞体凝集を促進する Nsf2 の機能を抑制することで救済されたことから、pcx が、小胞体の形 態形成に機能している可能性が考えられた。これらの事実から、pcx 胚においては、小胞体の機能が亢進し、その結果として Notch シグ ナルを阻害する異常因子が分泌されていることが推測できる(図 1)。しかし、このような分泌異常の分子レベルの実体は不明である。

## 2. 目的

2021年3月5日 受理

本研究の目的は、pcx 胚の小胞体から分泌される Notch シグナル 阻害因子を同定し、この異常分泌の原因となった小胞体形態の異常 を明らかにすることである。これらの成果により、pcx が関与する 小胞体形態形成メカニズムについて明らかにする。



図1 血球細胞を介したNotchシグナル伝達の遠隔制御メカ ニズム.

\*豊田理研スカラー 大阪大学大学院理学研究科生物科学専攻

#### 3. RNA シーケンス法による小胞体形態形成に関連する遺伝子の探索

*pcx*が血球細胞の小胞体形態形成にどのように関与しているのかを調べるため、野生型胚と*pcx*胚の血球細胞をセル ソーターで回収し、RNA を抽出後、RNA シーケンス法で発現遺伝子を比較しようと試みた。*pcx*胚の血球細胞が肥大し始 めるのは、胚発生ステージ9以降である。そこで、GFP で発現させたステージ9に相当する胚を集め、セルソーターに 用いた。ところが、RNA 抽出に十分な血球細胞を回収することができなかった。ステージ9に相当する胚における血球 細胞で、GFP が十分に発現しているかをライブイメージングにて確認したところ、高感度の共焦点顕微鏡を用いてもほ とんど確認できず、ステージ11 からわずかな血球細胞が発現し始めることがわかった。そこで、いくつかの異なる蛍光 タンパク質を試してみた。なるべく早い発現が見られ、且つ、胚の致死性に影響しない蛍光タンパク質を探した結果、 現在は mCherry が有望であると考えている。mCherry ならば、ステージ10 から発現が確認でき、ステージ11 から十分 なシグナルが得られている。予備実験から、10<sup>5</sup>細胞あれば RNA シーケンスに必要な RNA を抽出できることがわかってお り、今後は mCherry を発現させた血球細胞で 10<sup>5</sup>細胞を回収することを目指していく。

#### 4. pcx 胚の血球細胞から分泌される因子の探索

pcx胚の血球細胞から分泌される Notch シグナル抑制因子を同定するため、遺伝学的探索を試みた。これまでの研究 により、pcx は冷温感受性致死を示すことがわかっている<sup>3</sup>。すなわち、pcx ヘテロ接合体を 18℃で飼育すると胚性致死 を示すが、25℃では蛹性致死を示し、28℃では成虫まで生存して生殖も可能となる。この致死性は Notch シグナル伝達 に依存しており、pcx胚における Notch シグナル伝達は、小胞体の形態形成と連動していることがわかっている。そこ で、1 次スクリーンとして、冷温感受性致死を利用した探索を行う。pcx ヘテロ接合体胚の血球細胞特異的に、ショウジ ョウバエ胚の血球細胞で発現する 213 遺伝子のうち、分泌シグナルを有する 107 遺伝子を RNAi によりノックダウンして 25℃で飼育して成虫まで生存する場合、責任遺伝子を同定する。ポジティブコントロールとして、血球細胞の形態形成 に必須な serpent (srp)を用い、血球細胞特異的な RNAi により血球細胞が決失するかを調べた。ショウジョウバエ胚で RNAi を行うには、UAS/ Gal4 システムを用いる。UAS は、酵母由来の転写因子 Gal4 特異的な応答配列であり、下流に任 意の遺伝子を挿入することで、Gal4 依存的に遺伝子の強制発現を誘発できる。今回は、血球細胞特異的 Gal4 を発現 し、UAS の下流に候補遺伝子の dsRNA を挿入した。そこでまず、pcx 突然変異体に血球細胞特異的 Gal4 を持った系統の 温度感受性を確認したところ、25℃における致死性が消失した。温度を少しずつ下げていき、胚性致死を示す温度を検 証した結果、18℃であることが判明した。しかしながら、18℃では温度が低すぎ、ポジティブコントロールである srp の RNAi を行っても、有意な差が見られなかった。この原因として、pcx 突然変異体に血球細胞特異的 Gal4 を持つこと による遺伝学的背景の著しい変化が考えられた。したがって、この手法での探索は断念することとした。

### 5. 結論と今後の展望

現時点では、いずれの実験においても最終的な結果を得られなかったが、足場となる実験を完了することができた。 RNA シーケンス法に関しては、最終的なデータを得るまであと一歩のところへきており、引き続き実験を継続して行っ ていく。遺伝学的探索に関しては、残念ながら評価できる条件を見つけることができなかった。そこで、これまでの研 究で同定した pcx 調節遺伝子 Nsf2が<sup>3</sup>、pcx を介した血球細胞の分泌に関連するかを調べることにした。その結果、 Nsf2 と pcx が膜輸送に関して競合的に働き、小胞体の形態維持に作用していることが判明した。今後は、Nsf2 と pcx が 膜輸送に対してどのように機能しているかを明らかにし、小胞体の形態形成と Notch シグナル制御との関連を明らかに したい。

### 6. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所豊田理研スカラーのご支援の下、実施されました。豊田理化学研究所の関係 者各位に深く感謝申し上げます。

- N. Perrimon, *et al.*, Developmental genetics of the 2E-F region of the Drosophila X chromosome: a region rich in "developmentally important" genes. *Genetics*, **108** (1984) 559-572.
- T. Yamakawa, *et al.*, Deficient Notch signaling associated with neurogenic pecanex is compensated for by the unfolded protein response in Drosophila. *Development*, **139** (2012) 558-567.
- T. Yamakawa, *et al.*, Insight into Notch Signaling Steps That Involve pecanex from Dominant-Modifier Screens in Drosophila. Genetics, 209 (2018) 1099-1119.

# 人工腸管デバイスによる 腸内フローラ構成細菌の解明

加地範 匡\*

## Investigation on Intestinal Bacteria by Artificially Reconstructed Intestine Devices

Noritada KAJI\*

Intestinal bacteria play an important role in the regulation of immune responses and the maintenance of intestinal homeostasis. In order to understand the influence of foreign bacteria in the intestine and the absorption and metabolism of drugs, it is important to construct a biomimetic environment in which the secondary metabolites of intestinal bacteria can be analyzed. Organ-on-a-Chip, which aims to reproduce organs in vitro, has achieved the co-culture of intestinal epithelial cells and vascular endothelial cells, but has not yet achieved the reproduction of intestinal structure and the intestinal microflora. In this study, we aim to develop a method to evaluate the interaction between human intestinal cells and the bacteria constituting the intestinal microflora by fabricating a microfluidic device capable of cell-cell and cell-bacteria co-culture on a thin semi-permeable film that mimics the intestinal environment. For the reconstruction of artificial intestine, mammalian cell culture on both sides of insert membranes such as polydimethylsiloxane (PDMS) and bacterial co-culture across the membrane using the collagen coating and mucus secretion produced by Caco-2 cells which proved the tight junction formation in Caco-2 cell monolayers.

## 1. 緒言

ヒトの腸管内には 100 兆個、1000 種類を超える細菌が存在する。食物の消化、吸収を行う腸管では、口から摂取され た食物とともにさまざまな細菌が侵入し、腸内に定着・増殖し、細菌叢を構築する。腸管には体内で最大の細菌叢が存在 しており、免疫反応の調節や腸の恒常性維持において重要な役割を果たしている。適切な腸内環境を維持するためには、 腸内環境を構成する細胞や細菌の生理学的相互作用の解明が重要である。これまで、腸内細菌叢の研究は、常在細菌叢か ら直接ゲノム DNA を抽出し、培養を経ることなく配列決定するメタゲノム解析に依存してきた。しかしメタゲノムアプ ローチでは、*in vitro* で腸管上皮およびその上の粘液層と直接接触する腸内細菌の安定した複雑なコミュニティを確立す る方法が存在しない。そこで本研究では、微絨毛などの特徴的な腸管構造と機能を再現した腸管デバイスの作製を行うと

ともに、このデバイス上で形成されるヒト腸管細 胞と腸内細菌叢の構成細菌の相互作用を解明で きる腸管モデルの構築を目指した。腸管細胞とし て Caco-2 細胞(ヒト結腸腺がん由来)を用い、セ ルカルチャーインサートシステムやポリジメチ ルシロキサン (PDMS)膜を用い、膜上もしくは膜 の両面で Caco-2 細胞と腸内細菌叢構成細菌であ る乳酸菌と大腸菌の共培養を行い、増殖した細菌 数から細胞と細菌の相互作用を評価した<sup>(1)</sup>。さら に、ムチンを固定化したプレートでの細菌培養を 行い、増殖した細菌数から細胞を用いずに粘液層 と細菌の相互作用も評価した(図1)。



図1 腸管を模倣したデバイスでの腸内細菌叢の再構築における検討事項.

2021年3月2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(機能)

#### 2. Caco-2 細胞と細菌の共培養系の構築

PDMS 薄膜は、柔軟性に富みガス透過性を有するため、微絨毛などの複雑な構造から成る腸管構造を再現するための足場として適切である。しかし、疎水性が高いため細胞を接着させるには、細胞外マトリックス分子などの細胞接着分子を 事前にコーティングする必要がある。そこで、コラーゲンIをコーティングした PDMS 薄膜と未処理の PDMS 薄膜に細胞 を播種後、観察を行ったところ、コラーゲンIをコーティングした PDMS 薄膜上でのみ接着と増殖が確認された。

次に直径 1.0 μm の細孔を有するポリエチレンテレフタレート (PET) 膜から成るセルカルチャーインサート (メルク 社)を用い、細胞と細菌の共培養の検討を行った。はじめに、Caco-2 細胞の培地である DMEM 中で乳酸菌と大腸菌の培 養が可能かどうかを調べるために、DMEM 中での乳酸菌と大腸菌の増殖を濁度測定によって評価した。その結果、乳酸 菌も大腸菌も共に DMEM 中での増殖が確認され、2 次代謝物である乳酸の影響によって培地の色が変化 (pH が変化)す るのも確認された。

セルカルチャーインサート上で培養した Caco-2 細胞上での細菌の共培養状態を評価するため、細胞上に存在する菌数 を計測した。24 時間培養後に PBS で Caco-2 細胞層を 3 回洗浄後、細胞上に残った細菌数を計測したところ、乳酸菌が 4.5×10<sup>7</sup> CFU/mL、大腸菌が 4.0×10<sup>7</sup> CFU/mL であった。腸内の細菌の種類と数には個体差があり、年齢や食事の内容、体 調などによって変化がみられるが、成人の便 1 g あたりの乳酸菌の数は約 10<sup>6</sup> 個、大腸菌の数は約 10<sup>8</sup> 個であることがわ かっており、今回得られた細菌数は成人の便 1 g あたりの細菌数と同程度であった。細菌と共培養後、細胞が PET 膜から 剥離した様子は観察されなかったが、細胞間隙を通過して下のプレートの培地へ移動・増殖していたことが確認されたこ とから、今回の培養法では、Caco-2 細胞のタイトジャンクション形成は不十分であったことが推察される。

このような培養法による定量評価に加え、遺伝子解析による外来細菌の コンタミネーションがないかどうかの検討も行った。共培養した菌体から DNAを抽出し、PCRにより細菌の 16S rRNA 遺伝子を増幅し、アガロース ゲル電気泳動により確認した。その結果、腸内細菌科(Proteus mirabilis を 除く)およびビブリオ科に属する細菌を特異的に検出する ENT プライマー では目的通りの増幅産物(約 420 bp)が確認できたが、バチルス属、スタ フィロコッカス属およびエアロコッカス属に属する細菌を特異的に検出す る BS プライマーでは、増幅産物(約 380 bp)は確認できなかった。このこ とから、培養した菌体に腸内細菌科の乳酸菌と大腸菌が存在し、バチルス 属、スタフィロコッカス属およびエアロコッカス属に属する細菌群はコン タミネーションしていないことが確認できた。

体内における細菌叢は、Caco-2のような上皮細胞上に直接付着して増 殖しているのではなく、上皮細胞が分泌する粘液層中で増殖している。こ のような粘液層を含めた細胞の培養系を再構築するために、Caco-2上での ムチンの分泌状況を調べるとともに、ムチン上で増殖した細菌数を計測し た。その結果、わずかではあるが Caco-2上でのムチンの分泌が確認でき た(図2)。また、ムチン上で増殖した乳酸菌と大腸菌の菌数は、Caco-2 上で培養した得られた乳酸菌と大腸菌数とほぼ同じ数値が得られた。





図2 21日間培養後のCaco-2細胞の(a)明視野顕微
鏡画像と(b)WGA染色後の蛍光顕微鏡画像.
スケールバーは全て100µm.

### 3. 結言

本研究では、人工的な腸内環境の再現を目指し、細胞と細胞の共培養、細胞と細菌の共培養の検討を行った。表面未 処理の PDMS に細胞が接着しないことを利用して、セルカルチャーインサートの膜裏面での細胞の接着・培養に成功し た。これにより、セルカルチャーインサートを用いた膜の上下での接着系細胞の共培養が可能になった。また、Caco-2 細胞、ムチン上での乳酸菌と大腸菌の共培養によって、腸管上皮細胞、粘液層、腸内細菌の相互作用を解明する基盤を 構築することができた。今後は、より忠実に微絨毛などの腸管構造を模した多孔質膜を作製し、膜の上下での細胞の共 培養を行うとともに、粘液層を形成する細胞上で細菌を培養し、より腸管環境を模倣したモデルの構築を目指す。本研 究により、腸内細菌叢に対する外来細菌の影響や薬の吸収・代謝に与える影響を簡便にモニタリングすることが可能に なり、革新的な腸内細菌叢研究の基盤技術となることが期待される。

#### REFERENCE

 T. Shimada, T. Yasui, A. Yonese, T. Yanagida, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai and Y. Baba, Mechanical rupture-based antibacterial and cell-compatible ZnO/SiO<sub>2</sub> nanowire structures formed by bottom-up approaches, *Micromachines*, **11** (2020) 610.

# らせんキラリティを持つ多核金属錯体の創製と 円偏光発光材料への応用

小野利和\*

## Creation of Polynuclear Metal Complexes with Helical Chirality and Application to Circularly Polarized Luminescence Materials

Toshikazu ONO\*

Novel design strategies for functional chromophores have received considerable attention for a variety of applications, including the acquisition of multi-color and white-light emissive materials as well as left or right circularly polarized luminescence (CPL) materials. However, many of the previously studied materials have non-negligible drawbacks such as (i) tedious and time-consuming preparation, and (ii) the high costs (typically requiring rare-earths, novel metals, and chiral ligands). Therefore, novel CPL chromophores are still in high demand that have the advantages of facile preparation, low cost, and the use of abundant elements. Here we report a set of novel chiroptical chromophores, dinuclear triple-stranded helicates, composed of tetradentate ligands with trivalent metal ions (Al, Ga, and In) and their chiroptical properties.

## 1. 緒言

情報技術への応用が期待されるキラル材料分野では、同じ化合物でも、エナンチオマーによって異なる発光特性(円偏光性)を有しており、次世代の革新的材料として有機ELディスプレイ(円偏光方式)やセキュリティインク等の高度な光情報プロセシングへの応用が期待されている。<sup>1</sup> これまでに円偏光発光材料として、ヘリセン誘導体を代表とするπ共役有機分子やレアアースを含む金属錯体、キラル共役高分子、キラル超分子集合体などが報告されている。なかでも"らせん錯体"は、らせん対称軸に沿って右巻き(P)および左巻き(M)のらせんキラリティ(軸不斉)を本質的に有している為、分子内にキラル源の修飾を必要とせず、らせん錯体を出発物質とした

機能設計は容易であることが挙げられる。一方で、魅力的な特 徴を有すらせん錯体は、金属イオンの数と配置を制御するため に、緻密に設計された有機配位子と適切な金属イオンまたは金 属錯体フラグメントと組み合わせて設計する必要があり、その 合成は容易ではない。特にらせん反転を生じない"静的な"ら せん錯体の創製が円偏光発光材料には必要不可欠である。

以上の背景の下、本研究では複数の配位サイトと柔軟な構造 を有すイミノピロール型配位子と13族元素(アルミニウム、ガ リウム、インジウム)を組み合わせることで二核三重らせん錯 体の新しい分子モデルの開拓に取り組んだ。なかでもアルミニ ウムは地球の地殻中に酸素、ケイ素に次いで存在する金属元素 (~8%)であり、安価に利用できる。また三重らせん構造は通常 の螺旋構造や二重螺旋構造と比較して熱や溶媒、光学分割の 様々な環境下でラセミ化やキラリティの反転、分解が起こりに くいなど、静的ならせん錯体として振る舞うことが期待され る。



2021年3月1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

## 2. 結果と考察

3種のイミノピロール型配位子を設計し、それぞれの配位子と3価のアルミニウムイオンから構成される二核三重らせん錯体の合成を行った(図 2(a))。得られたらせん錯体は対称軸に沿って右巻き(P)と左巻き(M)のらせん状の不斉性を有することが、単結晶 X 線構造解析によって確認された。そこでキラルカラムを固定相とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いることにより、光学分割を行い、右巻き(P)と左巻き(M)のらせん錯体の単離を行った。紫外光照射下において、思わえる低配体スの構造性なたまた。

いて、異なる3種配位子の構造特有な青(462 nm)、黄(555 nm)、橙(589 nm)の多色の円偏光発光性が観測され、溶液状態、固体状態ともに良好な異方性因子(10<sup>-3</sup>程度)を達成した(図2(b))。発光量子収率は高いもので50%程度であった。さらに溶液中では青色発光と黄色発光を示すらせん錯体の混合溶液を調製することにより、白色の円偏光発光の取り出しを達成した。

続いてイミノピロール配位子とアルミニウムと同族の金属イオンである、ガリウム(Ga)、インジウム(In)に関しても同様の合成法を検討することにより、二核三重らせん錯体が得られることを見いだした。得られたらせん錯体は対称軸に沿って右巻き(P)と左巻き(M)のらせん状の不斉性を有することが、単結晶 X 線構造解析によって確認され、HPLC を用いて光学分割を行い、右巻き(P)と左巻き(M)のらせん錯体の単離が可能であることが分かった。一方で、金属イオンの違いに関わらず発光色は同様であり、また発光量子収率は、アルミニウムに比べてガリウム、インジウム錯体ともに10分の1程度と小さくなることが分かった。一方でこれら3種のらせん錯体はいずれもトルエンやクロロホルム等の非極性溶媒中だけでなく、DMSO等の極性溶媒中においても安定に存在することが、吸収スペクトルや可変温度(VT)NMR を用いて確認された。特にDMSO 中で高い熱安定性(120℃まで)が観測されたことは、剛直な3重らせん構造を形成していることに起因していると考察している。



図2 (a) 3種のアルミニウム二核三重らせん錯体の構造, (b) 二核三重らせん錯体の光学特性.

### 3. 結論

複数の配位サイトと柔軟な構造を有すイミノピロール型配位子と13族元素(アルミニウム、ガリウム、インジウム) を用いた二核三重らせん錯体の合成を行うことにより、多色の円偏光発光の実現を達成した。二核三重らせん錯体となる ことで、一般的なキラル錯体では類をみない高い溶媒、熱安定性を示すことが明らかとなった。これらの成果は、3価金 属と配位子を用いた様々な組み合わせからなる、安価で簡便な円偏光発光材料の調製に有効であることを提示しており、 錯体化学および光化学、構造化学上価値ある研究であると考えている。

- 1) H. Tanaka, Y. Inoue and T. Mori, ChemPhotoChem, 2 (2018) 386-402.
- T. Ono, K. Ishihama, A. Taema, T. Harada, K. Fukusho, Y. Nojima, M. Hasegawa, M. Abe and Y. Hisaeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021) 2614-2618.
- K. Ishihama, T. Ono, T. Okawara, T. Harada, K. Furusho, Y. Nojima, M. Hasegawa, T. Koide, M. Abe and Y. Hisaeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 94 (2021) 573-578.

## DNA損傷応答キナーゼATR活性化の分子機構

## 大橋英治\*

Molecular Mechanisms of Activation of ATR Kinase, a Master Regulator of DNA Damage Response

Eiji OHASHI\*

DNA damage response (DDR) is a crucial mechanism to maintain genome integrity. Since DNA double-stranded (ds) break (DSB) is the most deleterious DNA damage, at least two major DDR pathways (ATM and ATR pathways) conserved from yeast to humans respond to DSB. While the ATM pathway is activated by MRN (MRE11-RAD50-NBS1) complex that recognizes the DNA end after DSB, activation of ATR pathway is mediated by 9-1-1 (RAD9-HUS1-RAD1) checkpoint sensor clamp that is loaded at the boundary between single-stranded (ss) DNA and dsDNA. 9-1-1 has been shown to be involved in activation of ATR after replication fork stalling. However, the roles of 9-1-1 after DSB remain unclear. Interestingly, we found that 9-1-1 is not required for ATR activation upon unresected DSB ends. Here, we investigated the mechanism that activates ATR upon DNA damage, especially after DSB. We found that 9-1-1 and MRN are redundantly involved in the activation of ATR. In addition, our study indicates that both 9-1-1 and MRN enhance a resection nuclease Dna2. Finally, we found that depletion of two resection nucleases, Dna2 and Exo1, almost abolished the ATR activation. Since the resection itself in the presence of long ssDNA tract can be considered as the signal for ATR activation, DNA damage sensor may sense the dynamic changes of DNA end structures.

## 1. 背景

多くの生物は遺伝情報の源である DNA の正確性を維持するために 様々な機構を備えている。DNA 損傷応答機構は、DNA 損傷を感知して 伝える仕組みで、2つの主要な経路が存在する。一つは DNA の二本鎖 DNA 切断(DSB)末端を認識する ATM 経路であり、もう一つは一本鎖 DNA と二本鎖 DNA の境界を認識する ATR 経路である。ATM や ATR はタンパ ク質をリン酸化する酵素で、DNA 損傷後に活性化されると、DNA 修復、 細胞周期制御などに関わる様々な因子をリン酸化して、それらの機 能を調節し、ゲノム DNA の正確性を維持する。 複製阻害 TA鎖DNA切断 (DSB) ATM活性化 ATM MRN (Mre11-Rad50-Nbs1) 初期の削り込み 継続的な削り込み Exo1 / Dna2 ATR活性化 ATR ATR活性化 9-1-1 (Rad9-Hus1-Rad1)

これらの経路の活性化には、複数の因子が関わる(図 1)。MRN (Mre11-Rad50-Nbs1) 複合体は、DSB 末端を認識し、ATM 経路を活性 図1 ATR活性化のメカニズム ATRは複製阻害時と二本鎖DNA切断後のいずれの場合で も活性化される.

化する。また、MRN は DSB 後に末端の片側の鎖を削り込むことで部分的に一本鎖 DNA 領域を露出させ、その後の Exo1 や Dna2 などによる継続的な削り込みを誘導する。この一連の削り込みは、相同な DNA を利用した組換え修復に必須の過程 であり、また、この削り込みの結果生じる一本鎖 DNA と二本鎖 DNA の境界が ATR 活性化の起点となる。9-1-1 (Rad9-Hus1-Rad1) 複合体は、リング状のヘテロ三量体で、DNA 損傷時にはリングが一時的に開いて DNA を囲む形で一本鎖 DNA と二本 鎖 DNA の境界に装着されると考えられている。この境界は前述の DSB 後のみならず DNA 複製が阻害された場合にも生じ、 実際、9-1-1 は DNA 複製阻害時の ATR 活性化に重要である。9-1-1 の構成因子である Rad9 のカルボキシル(C) 末端には、 決まった構造を取らない C-tail と呼ばれる領域が存在する。我々は、この C-tail に存在する二つのセリン残基がカゼイ ンキナーゼ 2 と呼ばれるキナーゼによってリン酸化され、このリン酸化が ATR 活性化に重要な役割を果たすことを見出 した<sup>(1)-(3)</sup>。また、C-tail は自身のリングと結合し、おそらく 9-1-1 と結合する因子との相互作用を調節することも明ら かにした<sup>(4)</sup>。興味深いことに ATM の活性化に働く MRN が ATR の活性化にも働くこと、また 9-1-1 が組換え修復にも関わる ことも報告されており、DNA 損傷センサーである MRN や 9-1-1 が様々な過程で働くことが分かってきた。

2021年2月17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

## 2. 方法と結果

我々は、まだ詳細な解析が進んでいない DSB 後の 9-1-1 の機能を調べるために、アフリカツメガエルの卵核質抽出 液(NPE)を用いた生化学的な解析を行なった。NPE は核内の タンパク質が豊富にあり、DNA 損傷応答を試験管内で調べ るのに都合の良い材料である。また、抗体を用いて調べた いタンパク質を除去する手法(免疫除去)も確立している。 我々は、まず DNA 損傷後の DNA を想定した基質 DNA を準備 した。コントロールとして、DNA 複製が阻害されたような 状態を想定し、環状の一本鎖 DNA に短い一本鎖 DNA をアニ



ーリングさせた DNA を用意した。また、DSB 直後と DSB 後に削り込みが起こった後の DNA を想定し、末端が平滑な線状の 二本鎖 DNA とそれに長い一本鎖 DNA を付加した DNA を用意した。DNA 複製阻害を想定した DNA を NPE に加えると NPE 中の ATR が活性化されて、ATR の標的である Chk1 がリン酸化された。このリン酸化はこれまでの報告と一致して 9-1-1 に依 存していた(図 2)。ところが、DSB 直後を想定した DNA を NPE に加えた場合では、強い Chk1 のリン酸化シグナルが認め られたものの、9-1-1 を免疫除去してもほとんどシグナルは変化しなかった。このことから DSB 直後には 9-1-1 に依存し ない Chk1 のリン酸化が起こることが明らかになった。このリン酸化は ATM の活性化因子である MRN を除去するとほとん ど起こらなかった。MRN は DSB 後の DNA 末端の削り込みにも必要であるため、予め DNA が削り込まれた状態を想定した DNA を用いて同様の実験を行なった(図 3)。この場合は、おそらく十分な長さの一本鎖 DNA が存在しているために、MRN を除去しても Chk1 のリン酸化はわずかに減少する程度であった。また、同条件下で 9-1-1 を除去しても同様であったが、 MRN と 9-1-1 の両方を除去するとほとんど Chk1 のリン酸化が見られなくなった(図 3)。驚いたことに、MRN と 9-1-1 の 両方を除去した場合には DNA の削り込みも損なわれた。MRN と 9-1-1 が削り込みを制御する仕組みを調べるために、継続 的な削り込みに働く Exo1 や Dna2 とともに MRN や 9-1-1 を除去して同様の解析を行なった。この系では Dna2 が主に働

き、MRN と 9-1-1 の両方が主に Dna2 の削り込み活性を促進して いることが分かった。また、継続的な削り込み反応自体が ATR の 活性化に関わるかもしれないと考え、Exo1 と Dna2 を同時に除 去したところ、ほとんど削り込みが起こらなくなり、予想通り ATR の活性化も起こらなくなった。以上より、DSB 後には MRN と 9-1-1 がともに重複した形で ATR 活性化に寄与すること、また、 同様に重複した形で Dna2 の削り込み活性を促進すること、さら に一本鎖DNAが十分に存在しても削り込み酵素に依存してATR が活性化することが分かった。



9-1-1とMKNによらA1Kの活住化 DSB後に削り込みが起こった後を想定した基質DNAをNPEに加えた、9-1-1とMRNのどちらか一方を除去した場合にはChk1のリン酸化(p-Chkl)は若干減少する程度であったが、両方を除去した場合にはほとんど見られなくなった。

#### 3. 今後の展望

これまで、DNA 損傷応答はどのような DNA 構造を認識するのかという視点で研究が進められてきた。我々の研究成果から、おそらく静的な DNA 構造自体よりも、DNA の動的な構造変化を感知する仕組みが DNA 損傷応答を ON にしていることが示唆された。このような DNA の動的な変化を何が感知するのか、また感知する分子メカニズムやシグナルを ATR に伝える仕組みなどについて今後調べていきたい。

### 4. 謝辞

本研究は、私が所属する研究室の高橋達郎教授にご助言いただき、大学院生の達川絢介氏がほとんどの実験結果を出し てくれました。お二人がいなければ本研究はこれほどまで進展しませんでした。この場をお借りしてお礼申し上げます。 また、豊田スカラーに採用していただき、オンライン交流会という貴重な機会を設けていただいたことに大変感謝してお ります。ありがとうございました。

- 1) Y. Takeishi, E. Ohashi, K. Ogawa, H. Masai, C. Obuse and T. Tsurimoto, Genes Cells, 15 (2010) 761-771.
- 2) S. Ueda, Y. Takeishi, E. Ohashi and T. Tsurimoto, Genes Cells, 17 (2012) 807-816.
- 3) E. Ohashi, Y. Takeishi, S. Ueda and T. Tsurimoto, DNA Repair, 21 (2014) 1-11.
- 4) Y. Takeishi, R. Iwaya-Omi, E. Ohashi and T. Tsurimoto, J. Biol. Chem., 290 (2015) 19923-19932.

## 複数の生体機能に応答する分子プローブの創製

## 三木康嗣\*

### **Dual Stimuli-responsive Probes for Evaluation of Biofunctions**

## Koji MIKI\*

Photoluminescence probes that respond specifically to multiple stimuli in cells are powerful tools in medical research and clinical diagnostics because they can reduce false positive detection. We prepared a new class of dual-stimuli-responsive dyes based on 3,3'-dihydroxy-2,2'-bipyridyl (**BP**). Bipyridine having a *p*-methoxybenzyl (PMB) group and an acetyl group responded to esterase under slightly acidic conditions to transform emissive **BP**.  $\beta$ -Galactosyl- and PMB-grafted probe can detect  $\beta$ -galactosidase activity in living cancer cell.

### 1. 緒言

生体内の環境変化 (pHやイオン濃度), 酵素や受容体の過剰発現など生体内の機能を理解するために, これらを外部 刺激として認識し, 鋭敏に発光するプローブが開発されてきた. ある酵素に応答するプローブは, 酵素の発現量に応じて 発光強度を変える<sup>1</sup>. しかし, 酵素の発現量が少ない細胞が多く集まる部位と酵素の発現量は多いが細胞数が少ない部位の 区別が困難である. この問題点を解決するために, 2つの外部刺激に応答して発光するプローブの開発が盛んである<sup>2</sup>. これまでに知られる2つの外部刺激に応答する発光プローブは, ① ストークスシフトが小さい単一の色素で構成される もの, ② 蛍光共鳴エネルギー移動を利用するもの, に大別される. しかし, 前者はストークスシフトが小さいことから 励起光と発光の重複が大きく, 検出感度の低下につながる. 後者は複数の色素からなるため, 分子構造が大きくなり生体 機能に影響を与える可能性がある. これらを背景に, ストークスシフトが大きく, 分子サイズの小さい単一の色素を母体

とし、2つの外部刺激に応答するプローブの開発が求められて いる.本研究では、分子量200程度の3,3'-dihydroxy-2,2'-bipyridyl (BP)が励起状態プロトン移動を伴うストークスシフトの大 きな発光を示すことを利用し<sup>3</sup>、2つの刺激(酵素とpH変化) に応答して発光するプローブを開発した.これまでに開発さ れた2つの外部刺激に応答して発光するプローブは2つの外 部刺激がある場合のみ発光するAND型プローブであり、おの おのの刺激に対する定量性が無い(図1).開発したプローブ は一段階目の刺激後と二段階目の刺激後でプローブの発光波 長が変化するため、レシオメトリックプローブとして機能す ることを明らかにした.

### 2. 実験および結果

**BP**を母体とするプローブ**A**は、アセチル基で保護された3-ヒドロキシピリジンと*p*-メトキシベンジル (PMB) 基で保護 された3-ヒドロキシピリジンをStilleカップリング反応により 結合させ合成した (図2). プローブ**A**のアセチル基を脱保護し、 β-ガラクトシル基を修飾することによりプローブ**B**を合成した.

プローブAがエステル加水分解酵素(エステラーゼ)とpH変 化に応答するプローブとして機能することを確認するため、緩 衝溶液中(pH7.1)37℃でブタ肝臓由来のエステラーゼ(PLE) を作用させたところ、8時間後にプローブAの75%が消費され 24時間後にほぼ定量的にアセチル基が脱離し、化合物Cを与え ることがわかった(図3).なお、酵素を含まない緩衝溶液中(pH 7.1)37℃でプローブAを24時間反応させたが、変化はなかった.





図1 2つの刺激に応答するプローブ.(a)従来のAND型プローブ. (b)本研究で開発した段階的に発光波長が変化するプローブ.



図2 酵素およびpH変化に応答するプローブAおよびBの合成.

酵素を24時間反応させた後の化合物Cを含む溶液のpHを 5.0まで低下させたところ,30分後にPMB基が定量的に脱 離し,BPが得られることを確認した.PMB基は通常酸性 条件に安定なヒドロキシ基の保護基として知られる.化合 物C中に含まれるヒドロキシ基がピリジン環の窒素原子と 水素結合することによりCの平面性が高まりキノン型の共 鳴構造を誘起することで脱保護が促進されたと考えられ る.なお,PMB基をベンジル基にすると反応は進行しない が,2,4-dimethoxybenzyl基にするとpHを5.0に低下させた 後瞬時に脱保護が進行することを確認しており,ベンジル 位への水の求核攻撃が鍵となっていることが示された.

BPを母体とするプローブが他の外部刺激の検出に応 答できることを示すため、がん細胞に高発現することが 知られる $\beta$ -ガラクトシダーゼ ( $\beta$ -gal)<sup>4</sup>に応答するプロー ブBの機能を評価した.なお、がん細胞 (pH < 6) は正 常細胞よりpHが低いことから、より明確な発光強度の 増加が検出されると考えられる.プローブBを緩衝溶液

中 (pH 5.0) 37  $\mathbb{C}$   $\sigma_{\beta}$ -galに作用させたところ, **BP**が1時間後に73%, 2時間後に83% 収率で得られた.なお, $\beta$ -galを除いて反応を行ったと ころ**BP**は全く生成しなかった.次に $\beta$ -galを過剰発現するヒト卵巣が ん細胞OVK-18. $\beta$ -galの発現量が少ないがん細胞HeLa(ヒト子宮頸が ん細胞)と正常細胞HUVEC(ヒト臍帯静脈内皮細胞)にプローブ**B**を 作用させ、共焦点レーザー顕微鏡で観察した(図4).HeLaとHUVEC の像からは顕著な発光量の増加は見られなかったが,OVK-18では細 胞全体からの発光が観察された.このように**BP**を母体とするプロー ブが2つの刺激に応答し発光するプローブとして細胞内で機能するこ とを明らかにした.

化合物 C および BP の紫外-可視吸収スペクトルおよび発光スペクトル は図 3a, 3b に示す通りである. プローブ B は発光しないが, C と BP は吸 収波長が重複するが,発光波長が異なることがわかる. 特に430 nm 付近 では C の発光が確認されるが BP の発光は確認されない. このことから, プローブ B がレシオメトリックプローブとして機能し,反応中の化合物 C と BP を定量できるのではないかと考えた. C と BP を混合した溶液の

436 nm および479 nmにおける発光量を測定し、これを基に数式を導いた.算出した数式を用いて酵素反応溶液内のB, C, BPの濃度を定量することができた.プローブBは2つの外部刺激に応答するレシオメトリックプローブの最初の例である.

#### 3. 結語

**BP**を母体とする**A**および**B**がPLEおよび弱酸性環境, β-galおよび弱酸性環境に応答する発光プローブとして機能す ることを明らかにした. **BP**は、分子サイズが小さく生体機能に影響を与えにくいプローブとして有用であると考えら れる.また、レシオメトリックプローブとして機能することから、2つの外部刺激を定量できる可能性を示した.異な る2つの外部刺激の組み合わせは多岐にわたることから、今後様々な生体刺激に応用可能な分子プローブとして利用さ れることが期待される.

- (a) H.-W. Liu, L. Chen, C. Xu, Z. Li, H. Zhang, X.-B. Zhang and W. Tan, *Chem. Soc. Rev.*, 47 (2018), 7140-7180. (b) W. Chyan and R. T. Raines, *ACS Chem. Biol.*, 13 (2018) 1810-1823.
- 2) J. L. Kolanowski, F. Liu and E. J. New, Chem. Soc. Rev., 47 (2018) 195-208.
- 3) N. Nishina, T. Mutai and J.-i. Aihara, J. Phys. Chem. A, 121 (2017) 151-161.
- 4) J. Zhang, P. Cheng and K. Pu, Bioconjugate Chem., 30 (2019) 2089-2101.



図3(a) プローブAのPLEおよびpH応答性.反応溶液(ピンク:step1後,赤:step2後)およびBP(黒)の(b)紫外一可視吸収スペクトルおよび(c)発光スペクトル.



 図4 プローブBを作用させた細胞種の共焦点レーザー 顕微鏡像. 上からHUVEC, HeLa, OVK-18細胞.

## ピコリットル液体の物理化学計測を用いたがん細胞の理解

池ノ内 順 一\*1 大 塚 洋 一\*2

## Elucidation of Molecular Mechanisms in Cancer Cells by Physicochemical Measurement of Picoliter Liquid

## Junichi IKENOUCHI<sup>\*1</sup> and Yoichi OTSUKA<sup>\*2</sup>

Epithelial Mesenchymal Transition (EMT) is a phenomenon in which epithelial cells acquire mesenchymal traits. The process of acquisition of an invasive phenotype by tumors of epithelial origin can be regarded as a pathological version of EMT. However, it is not elucidated how the composition and intracellular distribution of proteins and lipids change associated with EMT. Cell membrane lipids constituting biological membranes are as diverse as several thousands, but their intracellular localization and functions remained unclear. In this collaborative research, we tried to clarify the changes in the lipid composition and in the susceptibility of plasma membrane deformation during the epithelial-mesenchymal transition using mass spectrometry imaging by tapping-mode scanning probe electrospray ionization and elucidate their physiological meanings.

## 1. 上皮間葉転換

皮膚や消化管など体表や器官の表面を覆う上皮細胞は、互いに 強く接着をして細胞のシートを形成する。隣接した上皮細胞の間 には、細胞接着分子のE-カドヘリンを介したアドヘレンスジャン クション、細胞接着分子のクローディンを介したタイトジャンク ションなど複数の細胞間接着装置が形成されて、細胞同士が強固 に接着する。これに対して、間質に存在する線維芽細胞や血球細 胞は、細胞同士の接着を有しない間葉細胞に分類される。上皮間 葉転換(epithelial-mesenchymal transition: EMT)は、上皮細胞が 細胞同士の接着を失って間葉細胞に転換する現象のことを指す。 上皮間葉転換は、ヒトの初期発生の過程において、将来、血球細 胞などの元になる中胚葉と呼ばれる細胞集団の出現や、メラノサ イトや神経節細胞などの元になる神経堤細胞と呼ばれる細胞集団 が出現する際に観察される正常な細胞の分化プロセスである<sup>(1,2)</sup>。

Angela Nieto らは、Snail と呼ばれる転写因子の機能解析に取り 組み、Snail が中胚葉や神経堤細胞に発現するのみならず、浸潤癌 においても異所的に高い発現が認められることを報告した。この ことから、本来は初期の発生段階で、中胚葉形成などの限られた 局面でしか発現しない Snail が、良性腫瘍の段階にある癌細胞に 何らかの理由で発現した結果、間葉細胞の形質を獲得し、細胞同



図1 転写因子Snailの発現による上皮間葉転換の誘導.



図2 カルチャーインサートを用いた細胞サンプル調整.

士の接着が破壊されて、浸潤性を獲得するのではないかという仮説が提唱された。実際に、池ノ内らは、マウス乳腺由 来培養上皮細胞 EpH4 細胞に対して、転写因子 Snail を発現することにより、間葉細胞様に細胞形質が転換されることを 見出した(図1)。また、EMT に伴って、E-カドヘリンやクローディンなどの細胞接着を担う膜タンパク質の発現が大 きく減少することを報告した。これらの膜タンパク質は形質膜において脂質分子と共に機能を発現する。そこで、上皮 間葉転換に伴って、細胞膜脂質の組成の変化や形質膜の物性の変化が生じているのではないかと仮説を立てた。そこ で、本研究では上皮間葉転換に伴う細胞膜の質的変化を明らかにするために、マウス乳腺由来培養上皮細胞 EpH4 細胞 と転写因子 Snail を発現させた EpH4-Snail 株を、大塚らにより開発された走査型プローブエレクトロスプレーイオン化 法を用いて、両者の細胞における脂質の直接・網羅的比較を行った。その際、両者の細胞を図2のようなカルチャーイ ンサートを用いて同一条件下で培養し、上皮間葉転換に起因する違いを鋭敏に検出する工夫を行った。

2021年3月4日 受理 \*1九州大学大学院理学研究院生物科学部門

\*2大阪大学大学院理学研究科化学専攻

## 2. ピコリットル液体の物理化学計測を用いた質量分析イメージング

タッピングモード走査型プローブエレクトロスプ レーイオン化法(tapping-mode scanning probe electrospray ionization:t-SPESI」(図3)では、高電圧が印 加された溶媒をキャピラリープローブに流しなが ら、プローブを上下に振動する。試料とプローブが 断続的に接触することで、試料成分の抽出と、抽出 液のエレクトロスプレーイオン化を高速に実施す る。生成した気相イオンは、質量分析器でマススペ クトルとして計測される。プローブを試料上で二次 元走査し、成分分布を画像化できる。ピコ液体を活 用する本法は、イオン化効率と空間分解能を高めら れる原理的特徴を有する<sup>(3)</sup>。

本共同研究では、t-SPESIのフィードバック制御 技術を開発し、凹凸のある試料に対して安定的に抽 出とイオン化を実施出来る事を報告した<sup>(4)</sup>。また、 新t-SPESIシステムをタンデム型質量分析計に接続 し、高精度質量分析イメージングを実現した。

同一基板上に培養したEpH4・EpH4-Snail両細胞 シートに対して、脂質のイオン化に有用なDMF/ MeOH混合溶液を用いて、正イオン計測を行った。

図4にEpH4細胞とEpH4-snail細胞のマススペクト ルの比較を示す。脂質に由来する複数のイオンが認 められ、その信号強度が変化した(図4、計測領域 を図中に記載。Substrateは細胞がない領域に対応す



図6 細胞の脂質成分の質量分析イメージングの結果.

る)。ピーク情報をリスト化し、主成分解析と質量分析イメージング、さらにデータベースサーチによるイオンピークの 化学種の推定を行った。主成分解析(PCA)のスコアプロットから、細胞種を分類することができた(図5)。また、 ローディングプロットから細胞間でイオン強度の差異を示す脂質種を判定し、各々の成分分布を検証したところ、イオ ン強度が明瞭に変化する脂質成分が見いだされた(図6、図中の数字はm/zに対応する)。EpH4-snailで強度が増加した成 分はリン脂質に由来することが、EpH4で強度が増加した成分はグルコシルセラミド(GlcCer)やリン脂質に由来するこ とが推定された。GlcCerが上皮間葉転換に伴って減少するということは、上皮細胞の極性の崩壊や細胞増殖の亢進と いった浸潤癌に特徴的な形質の獲得に、形質膜のGlcCerの減少が寄与している可能性が考えられる。また、細胞状態の 違いによるリン脂質分子種の強度変化は、浸潤癌と正常上皮組織を区別する上で有用な分子マーカーとしての応用が考 えられる。

以上の研究成果は、同一基板上に形成された異種細胞シートのt-SPESI質量分析イメージングが、上皮間葉転換に関与 する化学成分群の一斉計測に有用であることを示した。

### 3. 今後の研究計画

今後も共同研究を継続し、規定された上皮細胞の多次元化学分布情報から上皮間葉転換の生化学意義を究明する。

- 1) K. Aoki, S Harada, K. Kawaji, K. Matsuzawa, S. Uchida and J. Ikenouchi, STIM-Orai1 signaling regulates fluidity of cytoplasm during membrane blebbing, *Nat Commun.*, **12** (2021) 480.
- 2) K. Matsuzawa, H. Ohga, K. Shigetomi, T. Shiiya, M. Hirashima and J. Ikenouchi, MAGIs regulate aPKC to enable balanced distribution of intercellular tension for epithelial sheet homeostasis, *Commun. Biol., in press.*
- Y. Otsuka, Direct Liquid Extraction and Ionization Techniques for Understanding Multimolecular Environment in Biological Systems, J.Mass Spectrom. Soc. Jpn., 68 (2021) 59.
- Y. Otsuka, B. Kamihoriuchi, A. Takeuchi, F. Iwata, S. Tortorella and T. Matsumoto, High-Spatial-Resolution Multimodal Imaging by Tapping-Mode Scanning Probe Electrospray Ionization with Feedback Control, *Anal. Chem.*, 93 (2021) 2263.

# 箱型分子ペル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

秋山みどり\*1 柳瀬 隆\*2

## Synthesis and Electric Property of Novel Charge Transfer Complexes Using Box Shaped Perfluorocubane

Midori AKIYAMA<sup>\*1</sup> and Takashi YANASE<sup>\*2</sup>

It has been predicted that perfluorocubane (1) has high electron affinity owing to eight  $\sigma^*$  orbitals gathering in the cubane skeleton. In this research, we aimed at synthesis of charge-transfer complexes using 1 as an electron-acceptor. Direct fluorination of cubane using fluorine gas and the following derivatizations gave 1, and the structural analysis was done by x-ray diffraction analysis. Although high electron affinity of 1 was implied by the electro-chemical measurement, complexation with electron-donor could not be attempted due to its high volatility. Instead, perfluoroadamantane (6) was used for the synthesis of a chargetransfer complex: However, the electron affinity of 6 was not enough for complexation.

## 1. 背景・目的

フッ素は電気陰性度が最大の元素であるが、単純なフッ化物であるテトラフルオロメタンの電子親和力は小さい<sup>[1]</sup>. これは C-F 結合を形成している σ 軌道がフッ素側に偏っており F 上の電子密度が大きく、これ以上新たな電子を捕捉す

ることはできないからである. 箱型構造の分子であるペルフル オロキュバンは,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. この ため箱の内側でσ\*軌道の重なりが生じ,結果として最低空軌道 のエネルギーが低下すると理論的に予測されている(図1). こ の新しいフッ素化合物は電子親和力が約1.6 eV と見積もられて おり,電子を捕捉する箱として作用すると考えられる.



図1 ペルフルオロキュバンの電子捕捉機能.

秋山はこの理論的予測を実証すべく、2019 年度スカラー研究においてペルフルオロキュバン(1)の合成に取り組み、合成中間体であるヘキサフルオロキュバン(5)の合成および単離に成功した. 柳瀬は 1 をアルカリ金属や電子供与性の分子と組み合わせることにより、これまでに見られなかったラジカル陰イオンと陽イオンで構成される新しい電荷移動錯体 を作り出せるのではないかと秋山に提案し、今回の共同研究に至った. 1 を用いた電荷移動錯体ができれば、平面分子が一般的であった電荷移動錯体の分野に箱型分子という新しい概念を提供でき、材料開発の道が広がると考えられる.

本研究では有機化学の専門家である秋山と固体化学の専門家である柳瀬が協力して、1の合成から電荷移動錯体の作製 およびその物性評価までの一連の流れを確立し、箱型分子を用いた電荷移動錯体という新しい分野を開拓することを目 的とした.このような複合領域における研究では異分野の専門家が密に連携し、効率的に研究を遂行することが重要であ ると考える.次の3つを本研究の具体的な目標とした:①ペルフルオロキュバンの合成と電子親和性の評価、②電荷移動 錯体の作製、および③電荷移動錯体の結晶構造決定と電子物性評価である.

## 2. ペルフルオロキュバンの合成および単離

2019 年度スカラー研究で確立した合成法によりヘキサフルオロキュバン 5 を合成し、この変換反応によってペルフル オロキュバン 1 の合成を試みた. 求電子フッ素化剤である *N*-フルオロベンゼンスルホンイミド(NFSI)の存在下、5 に 強塩基を作用させることで、水素原子がフッ素に置換したペルフルオロキュバン 1 が生成し、収率 5%で単離することに 成功した(式1).<sup>19</sup>F および<sup>13</sup>C NMR、および単結晶 X 線構造解析によって構造を決定した.

\*1東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻

<sup>2021</sup>年3月5日受理

<sup>\*2</sup>北海道大学大学院工学研究院応用化学部門



式1 ペルフルオロキュバンの合成および単離.

### 3. ヘキサフルオロキュバンおよびペルフルオロキュバンの電子親和性評価

合成に成功したヘキサフルオロキュバン 5 およびペルフルオロキュバン 1 の電子親和性を評価するために,電気化学 測定を行った.5はフェロセンの酸化電位を基準として-2.7 V から 0.3 V の測定範囲で還元波を示さなかったのに対し, 1 は-2.2 V に不可逆な還元ピークを示した.この結果は,フッ素が多く置換するほど電子親和力が上がるという理論予測 とよく一致するものである.一方で,1の還元ピークが不可逆であったことから,生成する還元種は室温溶液中で不安定 であることが分かった.

### 4. 1H-ペルフルオロアダマンタンおよびペルフルオロアダマンタンを用いた電荷移動錯体形成の検討

新型コロナウイルス感染拡大の影響により、ペルフルオロキュバン合成の進捗が当初 の予定よりも遅れてしまった.また、ペルフルオロキュバン1の合成は成功したものの、 昇華点の低さから、固体状態で多くの量を単離するのは困難であった.これらのことか ら、電荷移動錯体形成の検討は標的化合物を変更して行うこととした.かご型構造であ るアダマンタンが全フッ素化されたペルフルオロアダマンタン6の電子親和力は1.46 eV であると予測されている<sup>[2]</sup>. 既報の6および1H-ペルフルオロアダマンタン7を文献<sup>[3]</sup>に 従って合成し、実験を行った.



図2 フッ素化アダマンタン.

6 および7 について、基板への蒸着と電荷移動錯体形成を試みた.蒸着では試料の蒸気圧が比較的高く、室温では基板 に分子が付着しなかったため、p-型有機半導体との界面における電子移動を評価できなった.よく用いられる電子供与体 であるテトラチアフルバレン(TTF)と混合して、電荷移動錯体形成を試みたものの色の変化などはなく、当初想定して いた電子移動反応などは起こっていないと推測される.これはペルフルオロキュバンでは**σ**\*軌道の重なりが大きく電子 求引性が大きいが、フッ素化アダマンタンでは**σ**\*軌道の重なりが不十分であり、電子親和性がそれほど大きくないため と考察している.当初の予定通りペルフルオロキュバンを用いることが、電荷移動錯体形成に重要であると思われる.

## 5. 結言

本研究によって、ペルフルオロキュバン1の合成、単離、構造決定に成功した.また、電気化学測定により1が理論計算による予想通り、高い電子親和力を持つことを確認した.このことから、1は電子受容体として電荷移動錯体形成を行うポテンシャルがあると考えられる.以上の通り、当初の目的①は達成された.一方で、1の昇華性の高さから、単離方法に課題が残った.

目的②に対し,当初標的化合物としていた 1 の代替としてペルフルオロアダマンタン 6 を用い,電荷移動錯体形成を 検討した.残念ながら今回検討したペルフルオロアダマンタンは電荷移動錯体を形成しなかったが,より電子親和力の高 いペルフルオロキュバン 1 を用いれば,電荷移動錯体形成の可能性は残されている.今後は 1 を一定量,固体として単 離する方法を確立し,電荷移動錯体形成を行うことにより目的③を達成したい.

## REFERENCES

- 1) S. M. Spyrou, I. Sauers and L. G. Christophorou, Electron attachment to the perfluoroalkanes  $n-C_NF_{2N+2}$  (N = 1-6) and  $i-C_4F_{10}$ , *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 7200-7216.
- 2) K. K. Irikura, Sigma stellation: A design strategy for electron boxes, J. Phys. Chem. A, 112 (2008) 983-988.
- 3) K. Murata, S. Z. Wang, Y. Morizawa and K. Oharu, Functional group transformation of perfluoroadamantane derivatives, *J. Fluorine Chem.*, **127** (2006) 1125-1129.

### 学会発表状況

- 1) 秋山真史,秋山みどり,野崎京子,岡添隆,第47回有機典型元素化学討論会,2020/12/3-5 (O-37).
- 2) 柳瀬隆, 田野口丈彦, 島田敏宏, 2021年電子情報通信学会総合大会, 2021/3/9-12 (CI-5-2).

## 多階層設計による複合ナノ粒子触媒の創出

## 中 寛 史<sup>\*1</sup> 佐 藤 喬 章<sup>\*2</sup> 高 井 千 $m^{*3}$

Multi-scaled Design of Hybrid Nanoparticle Catalysts

Hiroshi NAKA<sup>\*1</sup>, Takaaki SATO<sup>\*2</sup> and Chika TAKAI-YAMASHITA<sup>\*3</sup>

The multi-scaled design of hybrid nanoparticle catalysts is described. Functionalization of skeleton-type cubic silica nanoparticles with polar functional groups was established. Preferable functional groups for fixation of metal catalysts for transfer hydration catalysis have been proposed. Furthermore, the skeleton-type cubic silica nanoparticles were found to promote photocatalytic N,N-dimethylation of amino acids with methanol over  $AgNO_3/TiO_2$ . A precursor of skeleton-type cubic silica nanoparticles, calcium carbon-ate-silica core-shell nanoparticles, promoted enzymatic hydrolysis reaction releasing pyrophosphate.

### 1. 研究背景

物質を分子レベルで望みのままに変換する技術は、資源利用・材料開発・環境浄化などの分野で中心的な役割を果た しており、持続可能な社会の実現に必要不可欠な要素である。触媒はこの分子変換技術の鍵である。過去20年間で、分 子触媒・無機固体触媒・酵素触媒の三種の触媒群の垣根を超えた横断的な触媒システムが展開され、分子修飾ナノ粒子 や多孔性配位高分子などを触媒に用いる学術分野が生まれてきた。しかし、これら三種の触媒群の間には未開拓な部分 が多く残されており、既存の触媒では実現不可能なプロセスの開拓につながる新たな触媒型の発掘が求められている。 本研究では、新たな触媒型を提案すべく分子触媒、酵素、無機粉体の異なる階層に着目し、構造が高度に制御された

無機ナノ構造体に錯体分子や耐熱性酵素を複合化 した触媒を設計することで新しい触媒反応プロセ スの創出を目指した(図1).具体的には、シリ カフレームからなるスケルトン型粒子(以下、ス ケルトン粒子)<sup>1)</sup>に対する錯体分子と耐熱性酵素 をそれぞれ複合化する方法論を確立し、有機物質 の水和反応や硫化反応などについて新しい化学反 応プロセスの開拓を目指した.その結果、スケル トン粒子による光触媒反応の促進や、炭酸カルシ ウム(CaCO<sub>3</sub>)を内包したコアシェル型のシリカ 粒子(以下、コアシェル粒子)による酵素反応の 促進など、いくつかの興味深い知見を得た.



#### 2. 課題抽出

まず課題抽出を行った.スケルトン粒子およびその前駆体であるコア シェル粒子を基盤として,これらの粒子の微構造・表面物性制御を拡充す ること,ニトリルの触媒的水移動型反応<sup>20</sup>に活性を示すパラジウム (Pd) 錯体もしくはイリジウム (Ir) 錯体をシリカ粒子へ固定化する方法論を見 出すこと,さらにスケルトン粒子やコアシェル粒子などのシリカ粒子が固 定化リポ酸合成酵素 (LipS) を用いた酵素的な硫化反応<sup>30</sup>に与える影響を



図2 本研究で当初標的としたプロセス.

明らかにすること,の3点を出発点とした(図2).これによりシリカ粒子の表面制御にかかわる基礎的な知見を得る と同時に,要素濃縮による反応加速と,固定化による頑健な触媒の創出を期待した.

## 3. スケルトン粒子の微構造・表面物性制御と評価法開発 構造および表面の制御

有機酸修飾されたCaCO<sub>3</sub>ナノ粒子をテンプレートとし、シリカ 源としてアルコキシシランを用いコアシェル粒子を形成した. さ らに、希釈酸水溶液を用いてテンプレートを溶解除去し、スケル トン粒子を得た(図3). 官能基で修飾されたシリカ粒子の調製に は時間を要することが見込まれたため、まずコアシェル粒子およ びスケルトン粒子を予備的な触媒反応試験に供した. その結果、

AgNO<sub>3</sub>を担持したTiO<sub>2</sub>光触媒とメタノールによるバ リンのN,N-ジメチル化反応<sup>4)</sup>が、スケルトン粒子を 添加した場合に有意に促進されることがわかった (図4, entry 3 vs entry 1). 類似の中実シリカゲル 粒子であるSO-01やAerosilでも収率の向上がみられ たものの、その差はわずかであった(図4, entries 4 and 5).

スケルトン粒子によってメチル化反応が促進され た要因として、(A) バリン、メタノールおよび光 触媒を同時に近接させる表面がスケルトン粒子に存 在する、(B) 光触媒反応を誘起する紫外線(365 nm)をスケルトン粒子が系内に効果的に散乱させ る、の二点が考えられた.スケルトン粒子は図3に 示すようにシリカ(SiO<sub>2</sub>)フレームのみからなるも のの、マルチスケール構造では単純な中実シリカ粒 子とはそれぞれの階層で大きな差が生じる(図5). そのため、スケルトン粒子が(a)テンプレート処理 等によって中実粒子やコアシェル粒子にはない**表面** 物性を示すこと;(b) バリンなどが吸着しやすい**細** 孔構造をもつこと;(c) 光触媒粉末が入り込みやす い最適なウィンドウ径があること;(d) スケルトン 粒子の凝集構造があること,などを考慮する必要が ある.図5に示す表面物性、細孔構造、ウィンドウ谷

る方法論になりうることを示した点で興味深い.



図3 コアシェルならびにスケルトン粒子の合成経路.

H <sub>2</sub> N CO <sub>2</sub>	H $h\nu (\lambda_0 = 365$ AgNO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> powder add CH <sub>3</sub> OH (10 Ar, 3 h, 30 °	5 nm) (10 mg) ition mL) 'C	$H_3C$	H <sub>3</sub> C, N <sub>CO2</sub> H
entry	powder (mg)	conv. of valine $(\%)^a$	yield of mono- methylvaline $(\%)^a$	yield of dimethylvaline $(\%)^a$
1	none	83	44	28
2	skeleton (5)	87	26	37
3	skeleton (10)	89	23	58
4	SO-01 $(10)^{b}$	91	21	35
5	Aerosil $(10)^c$	88	26	39

<sup>a</sup>The product was analyzed by <sup>1</sup>H NMR. <sup>b</sup>SO-01: particle diameter = 200~400 nm, specific surface area = 10~20 m<sup>2</sup>/g. <sup>c</sup>Aerosil: particle diameter = 40 nm, specific surface area = 50 m<sup>2</sup>/g.





ある.図5に示す表面物性、細孔構造、ウィンドウ径、凝集構造のマルチスケール構造などの調節が触媒反応を制御す

以上を踏まえて、粒子表面をアミノ基、シアノ基、メチル基など様々な官能基を用いて修飾したスケルトン粒子を合成した. 有機溶媒の超臨界雰囲気で行うオートクレーブ法は、修飾率の制御が容易である反面、高圧条件が必要なためスケルトン構造の変形が懸念された. 有機溶媒の還流温度で行う還流法は簡便だが、修飾率が低かった. 酸触媒を添加することで修飾率は向上したが、酸性条件で変化する官能基が見られた. そこで、シリカ表面が水をよく吸着し、高湿度条件では吸着水層を形成することを利用して、マイクロ波照射によりシリカ粒子表面を選択的に加熱、修飾反応を促進することを試みた. その結果、90 W 5 分のマイクロ波照射で、還流法と同等の修飾率が得られることがわかった.

#### 多階層構造の評価法の確立

スケルトン粒子のウィンドウ径はシリカフレーム形成時の溶媒極性に起因する. すなわち反応溶媒に微量の極性溶媒 を添加することで、粒子表面近傍のフレーム形成速度を調整し、ウィンドウ径の大小を制御できる. ウィンドウ径は電 子顕微鏡で確認できるが、顕微鏡画像からサイズ分布を決定するには膨大な作業時間がかかる. 分析系企業と共同で画 像解析による粒子分布の解析を試みたが困難であった. 現在はブラウン運動による分布解析法を開発している.

スケルトン粒子の凝集体には粒子単体のマクロ孔と粒子間隙が存在し、これらが組み合わさってバリンやメタノール が共存できる空間を形成する可能性がある.ナノ粒子の凝集体には一次凝集と二次凝集があり、その区別は困難であ る.凝集構造の異なるスケルトン粒子を設計し、複数の分析系企業と共同で、モデル粒子の構築およびスケルトン粒子 凝集構造の解析に取り組んでいる.以上のマルチスケール構造制御および評価手法の開発は、今後、分子触媒や酵素反 応におけるスケルトン粒子およびコアシェル粒子の寄与を明らかにするための学術的基盤を与えるものと期待できる.

## 4. 分子触媒の固定化に向けた検討: Pd 錯体とRu 錯体の挙動 Pd 錯体触媒

 $Pd[CH_3CN]_4[BF_4]_2$ はこれまでに, 水移動型水和反応に最適な触媒の 一つであることがわかっている<sup>2)</sup>. この錯体をスケルトン粒子に固定



化する場合に、シアノ基(RCN)を配位子として利用することが活性 を維持するためには適切である可能性が高い、そこで、アセトアミド [Pdg.(10<sup>-3</sup> N

を維持するためには適切である可能性が高い.そこで,アセトアミド とPd[CH<sub>3</sub>CN]<sub>4</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>を用いて,ニトリルの水移動型水和反応における, 反応溶液中のPd種の挙動について調査した.当初設定したシアノヒドリ ンより安定なベンジルオキシカルボニル基で保護されたアミノアセトニ トリルをモデル基質として用いた(図6).

ESI-MS解析ではPdに由来するピークを検出することはできなかった ため、速度論解析によって反応の進行に寄与するPd種を解析した(図 7).その結果、反応の進行に伴ってPdの初期濃度に対する次数が一次、 二次、三次と変化していくことがわかった.初期段階では活性なPd単核 錯体の存在が示唆されたことから、固定化ニトリルによってPdを補足 し、固体表面上に単核Pd錯体を孤立できれば、Pdの集合による反応速度 の低下を伴うことなく、高活性な活性錯体が維持できる可能性が示唆さ れた.

		k <sub>obs</sub> (min <sup>-1</sup> )	
[Pd] <sub>0</sub> (10 <sup>−3</sup> M)	initial state (0–0.5 min)	steady state (0.5– <i>t</i> min)	final state ( <i>t–t</i> ' min)
2.5	0.1636	0.03 (0.5–10 min)	-
5	0.5297	0.088 (0.5–10 min)	-
7.5	1.0075	0.212 (0.5–9 min)	0.4572 (9–10 min)
10	0.8314	0.2597 (0.5–8 min)	0.8304 (8–10 min)
12.5	1.1841	0.4319 (0.5–5 min)	1.3256 (5–7 min)
15	1.1935	0.7252 (0.5–4 min)	2.5364 (4–6 min)

図7 Pd触媒の初期濃度がアミノニトリルの水移 動型水和反応の速度に与える効果. Conditions:アミノニトリル(1 mmol),アセ トアミド(4 mmol),Pd触媒(0.5-3 mol%), 酢酸(2 mL), 30℃, 10 min.

### Ru 錯体触媒

当初 Cp\*Ir[MesCO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の検討を予定していたが,入手がより容易で,同様の触 媒活性を示す[*p*-cymene]Ru[MesCO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>錯体について触媒活性種の同定を試みた. Ru 錯体とアミノアミドを用いたジクロロアセトニトリルの水和反応について, ESI-MS でRu 錯体とアセトニトリル,水の混合液を観測した.その結果,アミド の存在下では[*p*-cymene]Ru[MesCO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>錯体に由来するピーク(M+Na, *m*/z calcd 585.1549, found 585.1558)が観測された一方で,ジクロロアセトアミド存在下で はメシチルカルボン酸ユニットが脱離した[*p*-cymene]Ru[CCl<sub>2</sub>CN][CH<sub>3</sub>CN]<sup>1</sup>/<sub>2</sub>(M, *m*/z calcd 426.0072, found 426.0083)および[*p*-cymene]Ru[CCl<sub>2</sub>CN][CH<sub>3</sub>CN]<sup>1</sup>/<sub>2</sub>(M, *m*/z calcd 384.9807, found 384.9790)が観測された(図 8)<sup>50</sup>.このことから,反応 条件下ではメシチルカルボン酸イオンはRuから解離して,ニトリルに置換され る可能性が高いことがわかった.このため、スケルトン粒子に担持するためには カルボン酸は不適切であり、ニトリルを用いるか、*p*-cymeneやCp\*などのユニッ トを連結する必要があることが示唆された.今後はニトリルを官能基とするスケ ルトン粒子を利用してPdおよびRu触媒の固定化を試みる.

## 5. 酵素反応に対して複合ナノ粒子が与える影響

### 硫化反応触媒酵素への影響

佐藤は豊田理研スカラー研究に取り組む過程で, 超好熱性アーキアにおける一次構造上新規なリポ酸 シンターゼ酵素を同定することに成功した<sup>6</sup>.本酵 素は図9に示す,脂肪酸炭素鎖の特定の炭素上に硫 黄を導入する硫化反応を触媒し,リポイルペプチド の生合成に寄与している.本反応を位置特異的に触 媒することは有機・無機触媒では非常に難しく,酵 Intens. x10<sup>8</sup> 0.75 0.50 0.25 0.00 200 x10<sup>8</sup> 336,900 338,900 338,900 338,900 338,900 563,1761 0.00 563,1761 0.00 563,1761 0.00 0.0

図8 [p-cymene]Ru[MesCO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub>CN. CH<sub>3</sub>CN,水の混合溶液のESI-MSスペ クトルの一部.





素だからこそ成し得る反応の一つである.疎水性基質がスケルトン粒子内へ蓄積し,その基質の部位特異的な濃縮効果 によって酵素活性をさらに向上させることを期待し,シリカ粒子が本酵素反応へ与える影響を検討した.酵素反応溶液 100μLに対してスケルトン粒子を2,4,5,20μg,スケルトン粒子の前駆体であるコアシェル粒子を10,40,60,80,100μg
添加したが、いずれの条件でも生成物の有意な増加は観察できなかった.スケルトン粒子を20µg添加した条件では期 待に反して生成物が減少した.

### 脱ピロリン酸化触媒酵素への影響

一方,シリカ粒子が酵素反応全般に与える効果を検討するため, 常温性バクテリア由来の脱ピロリン酸化酵素A(図10)への影響 も検討した.酵素反応溶液100µLに対してスケルトン粒子および コアシェル粒子を各々1.25,2.5,5,10,20µg添加し,反応を行っ た.その結果,スケルトン粒子は酵素活性に影響を与えなかった のに対し(図11A),興味深いことにコアシェル粒子が添加量依存 的に基質の減少量および反応産物の生成量を増加させた(図 11B).酵素を添加せずにコアシェル粒子だけを添加したサンプル では反応産物は観察されなかったことから(図11B⑦),コアシェ ル粒子が酵素非依存的に直接反応を触媒している可能性と,コア シェル粒子に含まれる不純物が検出されている可能性は排除でき た.

コアシェル粒子はスケルトン粒子の前駆体であり、シリカフ レームの内部にCaCO<sub>3</sub>を含む.そこで、次にCaCO<sub>3</sub>の影響を検討 した.コアシェルに含まれるCaCO<sub>3</sub>の含有重量は30 wt%程度であ るため、酵素反応溶液100 µLに対してCaCO<sub>3</sub>を0.375,0.75,1.5,3,6 µg添加し、反応を行った.3および6µg添加した際にはわずかな 活性の向上が見られたが、コアシェル粒子による活性化と比べる と明らかに低かった.以上のことから、コアシェル粒子が脱ピロ リン酸化酵素の活性を向上させること、そして活性向上には少な くともシリカフレーム(スケルトンシリカ部分)とCaCO<sub>3</sub>の両方 が必要であることが分かった.なおCaCO<sub>3</sub>表面上に吸着した有機 酸に由来する効果が見られている可能性もあるので、今後の研究 によって詳細を明らかにしたい.



図11 スケルトン粒子(A)およびコアシェル粒子(B)が脱 ピロリン酸化酵素反応に与える影響を示すクロマト グラム.

#### 謝 辞

本研究をご支援いただいた公益財団法人豊田理化学研究所に深く感謝します.また献身的に研究協力いただきました,各大学の学生の皆様に心からお礼申し上げます.

#### REFERENCES

- 1) C. Takai, et al., Skeletal Silica Nanoparticles Prepared by Control of Reaction Polarity, Chem. Lett., 40 (2011) 1346.
- 2) (a) T. Kanda, et al., Catalytic Transfer Hydration of Cyanohydrins to alpha-Hydroxyamides, J. Am. Chem. Soc., 141 (2019) 825.
  (b) A. Naraoka, et al., Transfer Hydration of Dinitriles to Dicarboxamides, Synlett, 30 (2019) 1977.
- 3) J. B. Broderick, et al., Radical S-Adenosylmethionine Enzymes, Chem. Rev., 114 (2014) 4229.
- Y. Morioka, *et al.*, Ag(I)/TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed N-Methylation of Amino Acids with Methanol, *ChemRxiv.*, *Preprint* (2020); DOI: 10.26434/chemrxiv.12588266.v1.
- 5) T. Asai, *et al.*, Ruthenium-Catalyzed Transfer Dehydration of Amides to Nitriles, the 101<sup>st</sup> CSJ Annual Meeting (provisional, Mar 2021).
- J. Q. Jin, et al., A Structurally Novel Lipoyl Synthase in the Hyperthermophilic Archaeon Thermococcus kodakarensis, Appl. Environ. Microbiol., 86 (2020) e01359.

# 光照射下における励起状態解析に基づく 機能性分子の物性評価

三木康嗣\*1 菅瀬謙治\*2

**Evaluation of Excited-state Properties of Organic Molecules under Photoirradiation** 

Koji MIKI<sup>\*1</sup> and Kenji SUGASE<sup>\*2</sup>

Organic compounds at the excited state are useful species in optoelectronic materials chemistry as well as photochemistry, however, the measurement methods for the identification of these species are limited. We developed the nuclear magnetic resonance spectrometer equipped with photoirradiation apparatus and applied it to monitor an organic transformation.

## 1. 緒言

光照射により発生する励起状態の分子は、励起エネルギーを発光、発熱や変換反応の駆動力として放出する.これらの エネルギー放出過程は分子の励起状態の構造的特性、例えば分極率や平面性などに大きく依存しているが、励起状態の構 造を解析する手段は乏しい.分子軌道計算の飛躍的な発展により、励起状態の構造を予想することは以前より簡便になっ たものの、その構造の正確さを保証する実験科学的な分析法は少ない.近年、クリーンなエネルギー源である光を活用す

る化学変換反応の開発が活発である(図1).より反応効率を 高めるための手法,より複雑な化合物を生み出す変換手法, これらの課題に多くの研究者が取り組んでいるが,その反応 機構が類推の域を出ないものが多く,飛躍的な進歩につなが っていない.光照射下分光学的に活性種を分析する手法があ れば,光を活用する新しい変換反応が次々と生み出されるき っかけとなる可能性が高い.分子の励起状態を活用する研究 領域は化学変換反応に限らない.光機能性材料,医用材料に も多く活用されている.例えば,エキシマー発光やりん光発 光性材料は,分子の励起状態を制御することで発光効率を制 御できる.熱活性遅延蛍光(TADF)も励起状態の情報が鍵と

なる. がん診断や治療で注目される光音響撮像法や光熱療法, 光線力学 療法は, 光増感分子の励起状態からの熱失活の効率もしくは三重項励 起状態への系間交差の効率が重要な要素であることが知られる. この ように, 光照射により生じる励起状態の分子を解析する手法が開拓さ れれば, 様々な機能性材料の開発に多大な影響を与えることが明白で ある. 本研究では, 光照射下測定することのできる分光法として核磁気 共鳴分光 (NMR) 法に注目した. NMR は分子の構造的特性に関する情 報を与える手段として科学全般において重要な位置を占めるが, 光励 起状態の分子の解析に適用された例は少ない. これまでに光応答性分 子を取り込んだタンパク質を光照射下 NMR 測定し, その構造を解析し た例が知られるが<sup>1</sup>, 分子の動的変化や不安定化学種の検出に用いられ た例は皆無である. 本研究では, NMR 装置内に導入できるファイバー を開発するとともに, これを用い NMR 装置内で試料溶液に光を照射 し, 精度よく NMR 測定できることを実証した (図 2).



図1 光照射下におけるNMR測定でわかることおよび期待される波 及効果.



図2 光照射装置を装着したNMR装置の概略.

2021年2月22日 受理 <sup>\*1</sup>京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 <sup>\*2</sup>京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

#### 2. 実験および結果

光照射装置から試料までの概略を図3aに示す.光照射装置として,十分な光源出力を持つ朝日分光株式会社製LED光 源装置 CLシリーズ(https://asahi-spectra.co.jp/kiki/kougen/cl\_series/cl\_series.htm)を選択した.LEDヘッドに集光機能を持 つロッドレンズを接続することで光ファイバー内を通過するLED光の光量の低減を抑制した.集光したLED光を効率よ く試料溶液に照射するため,蛇腹状の光ファイバーとポリマーで塗り固めたロッド状の光ファイバーを組み合わせた LED光誘導用ライトガイドを設計,作製した(図3b).ファイバー先端部は試料溶液の蒸気にさらされるため,塗り固

めるために用いるポリマー接着剤から可塑剤などが溶出する可能性がある.ファイバーを二種類の 樹脂AおよびBでコーティングし、これらを汎用NMR用重溶媒であるCDCl<sub>3</sub>の液面から2 cmに固 定し、1.5時間蒸気にさらしたところ、樹脂Aでは被膜の剥離が観測されたが、樹脂Bでは変化は見 られなかった(図4).樹脂Bについては、樹脂上にメタノール、DMSO、THF、ベンゼン、アセト ンを滴下し観察したが、やはりコーティングの劣化は観測されなかった.これらの結果からファイ バー先端部に用いる高分子接着剤として樹脂Bを選択した.しかし、樹脂BもCDCl<sub>3</sub>に浸漬した場 合劣化が観測されたため、樹脂先端部とNMR試料管の間にはガラスキャップを介して接続するこ ととした(図3aおよび3c).開発した光照射装置とライトガイド、NMR試料管を接続した部品は、 NMR装置の上部から測定部位(プローブ)へと導入し測定が可能となる(図3d).



図4 CDCl₃蒸気にさらした際のファイバー先端部の変化.



図3(a)光照射装置から試料までの概略図.(b)作製したライトガイド.柔軟な蛇腹状部位と光照射位置を固定するためにロッド状にしたファイバー先端部から成る.(c)ファイバー先端部にプラスチック製接続部品を介してNMR管を装着した図.(d)作製した光照射器具を装着した NMR装置.装置上部から光照射用光ファイバーをセットした試料を導入する.

作製した装置から、光照射下試料溶液内の情報を正確にかつ信頼 性高く得られることを実証するため、モデル反応(図5a)としてアゾ 化合物の光異性化反応を追跡した.365 nmのLED光を照射し30分 間連続で<sup>1</sup>H NMR 測定したところ、trans 体からcis 体への異性化反 応が観測された(図5b).従来は、光照射後遮光しながら NMR装置 に試料を導入し、得たスペクトルを重ね合わせることで情報を得て いたが、本装置を用いると簡便かつ短時間で同様の情報が得られる. また、積算回数を減らすことで数秒ごとにその変化を追跡できるこ とから反応速度の速い単位反応や化合物の機能変化を追跡できる. なお、LED光のヘッドを取り換え450 nmの光照射下反応を追跡す ることでcis 体から trans 体への変化も簡便に追跡できた(図5c).

### 3. 結語

本研究では、光照射下発生する化合物や中間体などを追跡し、単 位反応開発、機能性材料創出に役立つ分光学的なデータを提供でき るプラットフォームとして、光照射装置とNMR装置を組み合わせ た装置を開発し、これが信頼性高く光照射時の試料内情報を取得で きる手段であることを実証した.



(c) 450 nm の光照射による反応追跡.

## REFERENCES

1) (a) A. Miyawaki, et al., Proc. Natl. Acad. Sci., (2008) 105, 9227. (b) I. Kawamura, K. Ueda, A. Naito, et al., Biophys. J., 115 (2018) 72.

# 特定課題研究1 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)

薄膜の異種元素界面では、バルクでの性能を超えた機能性を付与できるため、今後の材料物性研究において必須の舞台となる。特に、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では、界面での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。 極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ハミルトニアンはH=&LSにて記述され、定数をは元素固有であり、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<u>多極子モーメントQがつくる物</u>性の基礎を先端分光実験と理論計算の双方から議論し、磁性薄膜へテロ界面の特異な場において創出できる「界面多極子」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,界面多極子研究会と称した定期的な会合により,時間無制限での徹底議論を行ってきた. 2019年度から2年間で,15回の界面多極子研究会を行った.2020年度は,全てオンライン開催となった. 当初の計画では海外から研究者を招聘する予定であったが,残念ながら今年度は叶わなかった.一方で, オンライン研究会を頻繁に行うことにより,当プロジェクトの目的である界面多極子の学理構築への展開 を進めることができた.スピントロニクス研究にて未開拓な軌道計測,多極子相互作用とこれらに関連す る分野について徹底的に議論を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

2021年3月15日 受理

を多く得られ,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する.以下に,研究会の 開催報告について述べる.

### 【第5-10回研究会】 オンライン

2020/4/28に、研究代表者の岡林が界面多極子研究会の2020年度会計報告を行った. その後, 多極子演算 子を*d*軌道波動関数で挟んだ際出てくる3つの球面調和関数の積(Gaunt係数)の計算について3*j*記号を用 いて説明した. その後, Au/Fe界面の垂直磁気異方性について,放射光メスバウアー分光、光電子分光によ り電子状態を議論した. その後,三谷誠司氏が,TMRの温度依存性におけるマグノン(T<sup>3/2</sup>)とフォノン(T<sup>3</sup>) の寄与について議論された。トンネルコンダクタンスがこれらの積で記述される可能性を検討した.

5/4に,三浦良雄氏が磁気双極子の理論的定式化について発表され,議論した.磁気双極子モーメントの スピン軌道相互作用による1次摂動から定式化し,その角度依存性を計算し,磁気異方性への寄与について 検討された.

5/11に、名和憲嗣氏からWeyl系CoSiのバンド分散の特徴について解説があり、これに基づいた非対角ス ピンホール伝導度σ<sub>w</sub>について議論された.

5/18に、小田洋平氏が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の交換相互作用についてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して説明され、磁気異方性エネル ギーにて軌道角運動量がほぼ消失しているため、スピン反転項が効くことを議論された.

5/30に, 芝田悟朗氏からマルチフェロイック物質のXMCDについて紹介があった. Feの軌道磁気モーメント, 電気四極子について説明され, 皆で議論を深めた.

6/13に, 増田啓介氏が, (111)配向面におけるトンネル磁気接合にて磁気抵抗比が増大する起源について, 第一原理計算を用いた電子状態の考察を行った.

### 【第11回研究会】 2020年8月22日 オンライン

三谷誠司氏が,今後の研究展開について構想を発表された.アトムクラフト,軌道由来輸送現象,2次元 量子マテリアルの重要性を説明された.その後,三浦氏から「四極子と磁気異方性」について,計算の立 場から説明された。四極子の定式化,不号の定義,磁気異方性の定式化について議論を行った.そして, 岡林から「四極子と磁気異方性」について,界面の化学結合による分類,磁気光学総和則の説明,四極子 の計測について説明し,皆で議論を行った.

### 【第12回研究会】 2020年12月5日 オンライン

三谷氏から今後の研究展開についての構想を発表された. Ballistic vs. Accumulationなど界面軌道と多 極子の安定化について説明された. 輸送現象への応用の必要性について議論した. 続いて, 岡林から界面 多極子が判ると何がよいのか, について議論した. プラスとマイナスの2極から成る双極子ではない安定 解があるはずであり, その汎用性について議論した. その後, XMLDの理論構築のための議論, ARPES の原理の説明を行った. そして, 軌道分解光電子分光の有用性について, Fe表面についての実験結果を理 論計算と比較し, 軌道計測の詳細について皆で議論した. 最後には, 軌道物性, 多極子物性の将来展望に ついて議論した. 田中清尚氏からスピン分解光電子分光の原理, イメージング計測の進捗状況について説 明された. Au(111)表面のスピン分解バンド分散のイメージ計測について紹介され, 今後の展望, 論文化 に向けた準備について説明され, 内容について皆で議論をした. 柳原英人氏からコバルトフェライト CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>上のFeのねじれたスピン構造の観測と,その微視的理解のための逆DM相互作用の必要性について議論された.ねじれたスピン構造から理論予測のような電気分極が発生するかどうか,皆で議論を行った.

## 【第13回研究会】 2020年12月29日 オンライン

三谷氏から今後の研究展開についての構想を発表された. Ballistic vs. Accumulationなど界面軌道と多極 子の安定化について説明された. 輸送現象への応用の必要性について議論した. 続いて,介川裕章氏から 「いまさらFe/MgO/Fe?」として,トンネル磁気抵抗における振動現象が普遍的に生じることについて議論 を行った. 理論計算では再現されていないが,物質や測定温度などに依存しない普遍性があり,その起源 について議論した. そして,三浦氏から磁気異方性の理論解析についてまとめて講演いただいた. スピン 反転遷移と四極子の関係,四極子と磁気異方性の関係について,直観的な理解を説明された. 量子力学的 揺らぎを取り入れない範囲にて,古典的な描像に帰着することを説明され,皆で議論を進めた.また, Rashba効果と磁気異方性の関係についても触れられ,今後の界面多極子研究への展望を議論した.

## 【第14回研究会】 2021年1月23日 オンライン

小田氏が「磁気物性値の第一原理計算に関する最近の研究」のタイトルにて講演され、FePtXのXの置換 による磁化、磁気異方性、キュリー温度の変化を議論した.また、1イオンモデルを2サイトに拡張したモ デルを考案し、遍歴強磁性体の磁気異方性への適応について議論した.東北大の好田誠氏に招待講演を依 頼し、「半導体量子構造におけるスピン軌道相互作用の起源とメゾスコピックスピン物性」のタイトルにて ご講演いただいた.スピン軌道相互作用の起源について、半導体と金属での違いについてDirac方程式に基 づいて議論され、対応関係を検討した。Rashba効果、ドレッセルハウス効果の両方を用いて永久旋回電流 モードを作れることを説明され、微細加工素子において実験的に示された.柳原氏が「NiO(001)上に成膜 したFe薄膜の界面磁気異方性」のタイトルにて講演され、NiO上のFeが垂直磁気異方性を示す起源につい て議論された.Fe-Oの化学結合が本質的であることが判り、Fe/MgO系と異なり、NiO上の極薄Feにて垂 直磁気異方性が生じるのは、今後の多層膜作製に必要な技術になりうることを議論された.

### 【第15回研究会】 2021年2月20日 オンライン

三谷氏が「アウトリーチ:ホール饅頭と電子葉巻」のタイトルにて講演され,界面四極子形成に伴う電 荷分布の変調の直観的な理解について考察された.形状異方性の量子版を創出できる可能性について議論 した.続いて,増田氏が「LS結合と反転非対称性による反対称スピン軌道相互作用:Rashba相互作用の微 視的導出について」のタイトルにて講演された.固体物理の解説記事を基に,LS結合と反対称スピン軌道 相互作用によりRashba型のハミルトニアンを導出できることについて解説された.表面や界面での非対称 性の混成パラメータによりRashba分裂を説明できることを議論した.

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議論が交わされた(図1 左). <u>オンラインでも有意義な議論ができることが判り,2020年度は特定課題研究の予算の旅費を使用せ</u> <u>ず,予算のほとんどを返納した</u>.今後の特定課題研究の在り方を考えていただきたい.今年度は,議論内 容をスライド集の形でまとめた(図1右).当プロジェクトにて,描いていた研究ビジョンの海外招聘が今 年度は叶わなかったため、当初計画の半分は進められたと自己評価する.一方,新分野の形成に向けて 様々な申請に進めることができ、大変有意義な2年間となった.今後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.

最後に,特定課題研究の制度は,今後の大型プロジェクトを計画するためのとてもよい機会であるとコ アメンバー全員が感じており,今後の研究の進展に結実させていきたい.玉尾所長をはじめ豊田理研の先 生方,事務局の皆さんには2年間大変お世話になり,重ねて感謝致します.



図1 (左)研究会での写真(オンライン開催).(右)作成したスライド集の表紙.

## 特定課題研究2 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)
橋谷田 俊	(理化学研究所)
高阪 勇輔	(大阪府立大学・工学研究科)
宍戸 寛明	(大阪府立大学・工学研究科)

2020年度の研究活動では「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」 の研究テーマを中心に研究を推進した.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)と物理/化学/物性理論の専門家が協力し合う 研究体制を敷き,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 子伝導などの分野にまたがって,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した.

研究テーマの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関連するものであり,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に着眼 する.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す.もう一つはキラ ル物質が誘導する量子スピン偏極現象である.研究代表者らがキラル無機結晶においてスピン偏極現象を 実証したことにより,この現象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示す普遍 的な物質応答であることが明らかになった.研究をより深化させるとともに,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.これらの研究活動を通じて,物 性研究における物質キラリティの意義を中核に据えた「キラル(スピン)物質科学」を創出する.

研究代表者は研究連動のイニシアティブをとった.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,参画するコアメンバー間の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.研 究会の実施に加えてvirtual ラボの活用などを通じて,博士課程の学生や若手研究者などを含む研究グルー プ間での交流を促進し,コアメンバー内での共同研究をより活性化させた.一方,計画していた国際共同 研究/研究会/学会の開催は,渡航制限や各国での研究活動が制約されたことを受けて,その大半を2021 年度以降に順延した.以下に,代表的な活動内容を示す.

### 【活動内容】

- 夏の研究会 virtual (分散型)
  - 第1回:8/20(木) 13:00-16:00 キラル磁性ダイナミクス
  - 第2回:8/31(月) 13:00-16:00 キラル物性
  - 第3回:9/3 (木) 13:00-16:00 キラル物性理論・キラル物質合成
  - 第4回:9/7 (月) 13:00-16:00 キラル光物性

昨年1月に開催した研究会以降の研究進捗について議論した.物性ではCSLフォノンの磁気共鳴検出, 逆スピンホール効果を用いたCISS応答検出, CISS応答のマクロ磁化測定,理論ではキラルフォノン,物質 合成ではキラル無機結晶の合成,光物性ではラマン応答や光増強電場応答などの報告が行われた.コロナ 禍で緊急事態宣言が発令したことも一因となり,人の往来が困難となり共同研究が停滞している.その中 での共同研究の進め方についてアイディアを交換した.

・オンライン特別講義(公開型)

日程:第1回 12/3 (木) 13:00~, 第2回 12/10 (木) 13:00~. 第3回 12/17 (木) 13:00~

オンライン特別講義を企画した.講師に張紀久夫先生をお呼びして「単一階層構造を意識したミクロ・ マクロ電磁応答理論」と題して集中講義を行っていただいた.「単一感受率理論」についてじっくりお話を 伺うことができる貴重な機会となった.物質の電磁応答理論に見られる(1)相対論的QED,(2)非相対 論的QED,(3) 微視的半古典論,(4) 巨視的半古典論の違いは相対論,電磁場の量子化,荷電粒子の量子 力学,の扱い方により生じるものであり,明確な近似によって関係づけられた1つの階層構造を形成すべき である.必要最小限の変数とモデルに依らない定式化を用いて,スピンゼーマン項,スピン軌道相互作用 などの相対論的補正を含む波動方程式に基づいて(3),(4) が導出される過程とその帰結たる「単一感受率 理論」の意味が論じられた.非局所応答理論のマクロ電磁応答への展開について具体的な事例を交えなが ら非局所応答理論の意義が討論され,非局所応答理論が最近の物性研究における重要キーワードをいくつ も包含していることが明確に示された.キラル物質系の理論体系を構築するために威力を発揮すると期待 され,非局所応答理論を展開するため討論会を継続していく.

・研究室公開セミナ(オンライン)

動画公開期間:2021/2/26(金)-2021/3/5(金)

### <u>プログラム</u>

前日より 動画配信開始(個々に視聴)13:00-17:00 オンライン会場・個別討論18:00 討論会

オンライン討論会を開催した.研究グループでの研究進捗を紹介する動画を事前配信し,研究会当日に はvirtual ラボを活用してオンライン形式で個別討論する形式とした.本年度はコロナ禍対応のため対面式 研究会の開催が困難になっている.それも一因となり,博士/修士課程の学生や若手研究者などの交流が 阻害されている.学生を含めてざっくばらんに議論する機会となった.研究室を超えた交流を促進するこ とでコアメンバー間での共同研究がより一層に活性化するものと期待している.

・豊田理研オンライン研究会(2020年度ファイナル)

日程:第1回 3/15(月) 13:00-18:00, 第2回 3/16(火) 13:00-19:00,

第3回 3/17 (水) 13:00-20:00

特定課題研究「キラルスピン物質科学の探索」の2020年度を締めくくるオンライン研究会を行った.キ ラル物質,キラル光学応答,キラル磁性・キラリティ誘起スピン選択性(CISS)を含むキラル物性,理論 を題材に,指導学生を含むコアメンバーがそれぞれの研究進捗を発表し,現状の課題及び今後の研究方向 性について議論した.

初日には2セッションと自由討論の時間を設けた.光物性では東工大・佐藤グループからキラル物質におけるラマン応答が報告された.続いて、分子研の山本がCISSを用いたスピントロニクス展開について論じた.

2日目は理論研究を中心に3セッションをアレンジした. 放送大の岸根はキラルフォノンに関する進捗を 報告した. 工学院大の高橋が光渦と2次元電子系の応答について紹介した. 続いて, 東邦大の大江はメゾス コピック系におけるCISS応答について解説した. 東大駒場の加藤は反強磁性キラルらせんに関する研究進 捗を紹介した.

最終日のセッションでは、キラル光応答を題材に、理研の橋谷田がアキラル系からの円偏光発生現象や キラルプラズモン場を用いたキラル分子検出に関する研究進展を報告した.キラル物質のセッションでは 大阪府大の高阪がキラル結晶合成の進捗について報告した.新規物質、左右結晶の作り分けなどの研究成 果を得た.

多岐に及ぶ話題において議論が展開された.本年度の総括となる研究会であり,キラリティを軸に物質 合成・物性・光物性・理論について多様な観点から意見交換を行うことができ大変有意義な時間を過ごす ことができた.今度も更に活発に研究活動を展開したい.

## 【研究成果】

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.

## キラル物性応答(物質合成一物性計測一理論)

- H. Shishido, A. Okumura, T. Saimyoji, S. Nakamura, S. Ohara and Y. Togawa, Thin film growth of heavy fermion chiral magnet YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub>, *Applied Physics Letters*, **118** (2021) 102402/1-5.
- 数理科学 2021年3月号 No.693,特集/カイラリティとは何か 一物質と数理における役割に迫る一,岸根順一郎,巻頭言, pp. 5-8;戸川欣彦,カイラリティとは何か 一物質科学の視点から一, pp. 9-15;山本浩史, [コラム] 化学における「キラリティ」, pp. 66-67.
- J. Kishine, A. S. Ovchinnikov and A. A. Tereshchenko, Chirality-Induced Phonon Dispersion in a Noncentrosymmetric Micropolar Crystal, *Physical Review Letters*, **125** (2020) 245302/1-6.
- Y. Togawa, T. Akashi, H. Kasai, G. W. Paterson, S. McVitie, Y. Kousaka, H. Shinada, J. Kishine and J. Akimitsu, Formations of Narrow Stripes and Vortex-Antivortex Pairs in a Quasi-Two-Dimensional Ferromagnet K<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub>, *Journal of Physical Society of Japan*, **90** (2021) 014702/1-8, *selected as Editors' choice*.

- K. Hoshi, J. Kishine and J. Ohe, Coupled-oscillator collective mode of a magnetic chiral soliton lattice, *Physical Review B*, **102** (2020) 134414/1-7.
- Y. Nabei, D. Hirobe, Y. Shimamoto, K. Shiota, A. Inui, Y. Kousaka, Y. Togawa and H. M. Yamamoto, Current-induced bulk magnetization of a chiral crystal CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>, *Applied Physics Letters*, **117** (2020) 052408/1-5.
- G. W. Paterson, A. A. Tereshchenko, S. Nakayama, Y. Kousaka, J. Kishine, S. McVitie, A. S. Ovchinnikov, I. Proskurin and Y. Togawa, Tensile deformations of the magnetic chiral soliton lattice probed by Lorentz transmission electron microscopy, *Physical Review B*, **101** (2020) 184424/1-12.
- A. Inui, R. Aoki, Y. Nishiue, K. Shiota, Y. Kousaka, H. Shishido, D. Hirobe, M. Suda, J. Ohe, J. Kishine, H. M. Yamamoto and Y. Togawa, Chirality-Induced Spin-Polarized State of a Chiral Crystal CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>, *Physical Review Letters*, **124** (2020) 166602/1-6.

## 【今後の予定】

国内での研究会を継続して開催する. 2020年度に開催予定であった国際的な研究会はいずれも順延して いる. MRM-2020での国際シンポジウムはMRM-2021に開催予定であり,物理と化学で共同して chirality に関するシンポジウムを企画している. また,開催に協力している Telluride workshopは 2021年以降に, Gordon Research Conference は 2022年度に先送りされた. 国際的なオンライン研究会も定期的に企画され ており,中核的な研究グループとして関わっていく.

## 特定課題研究3 全固体エネルギー変換デバイスにおける力学的作用

## 井 口 史 匡

## Mechanical Effect on All Solid State Energy Conversion Devices

Fumitada IGUCHI

研究代表者:井口	史匡	(東北大学大学院・工学研究科)
コアメンバー:荒木	稚子	(埼玉大学・理工学研究科)
大石	昌嗣	(徳島大学大学院・社会産業理工学研究部)
佐藤	一永	(東北大学大学院・工学研究科)
三好	正悟	(物質・材料研究機構)
村松	眞由	(慶應大学・理工学部)
山田	博俊	(長崎大学大学院・工学研究科)

全固体型リチウムイオン二次電池(ASSLiB),固体酸化物形燃料電池(SOFC)に代表される固体のイオ ン導電体を電解質とする全固体エネルギー変換デバイスには、製造,作動により大きな残留応力の導入が 予測される.この大きな残留応力が引き起こすイオン伝導,局所的な化学ポテンシャル,また電極反応へ の影響(力学的作用)は、材料,構造に次ぐ新たなデバイス開発リソースとなるポテンシャルを秘めてお り大きな関心を集めている.そこで固体化学,材料力学,電気化学の異なる立場から力学的作用を,分野 横断的,集学的に議論すべくASSLiBを対象として計4回の研究会を開催した.

## 【活動内容】

キックオフミーティング(令和2年4月18日 オンライン開催)

本課題採択時には既にCOVID-19の感染拡大により年度前半は出張等に制限がかかることが濃厚であっ た.そのため今後の運営方法の協議を兼ねて研究代表者とコアメンバーによるキックオフミーティングを 開催した.4月頭には幸いなことに、オンライン授業遂行のため多くの大学でWeb会議システムを導入して おり、オンライン開催もスムーズに行うことができた.初めに井口より、本特定課題の目的、概要につい て説明が行われると共に、コアメンバー間でASSLiBの力学的作用を検討していくために必要な様々な事項 について確認が行われた.全固体エネルギー変換デバイスに導入される応力に関するディスカッションで は、SOFCと酸化物リチウムイオン導電体を電解質としたASSLiBは脆性材料の積層構造体であり、さらに 焼結でセルを作製するため、構成材料の熱膨張係数差に応じ熱応力が導入され、さらに充放電に伴う大き な体積変化による大きな化学応力は、構造破壊や有意な力学的作用を引き起こす可能性が示唆された. しかし,ASSLiBにおいて充放電に伴い導入される応力が体系的に評価された報告例はないため、本課題の 枠組みで数値計算や評価を行うことが検討された.

また、今後の研究会の開催方法、スケジュール等が議論され、感染状況が落ち着く少なくとも前期中は オンライン開催とすることを決定した.

第1回オンライン研究会(令和2年6月2日 オンライン開催)

本研究会は、コアメンバー間の知識の共有を目指し、コロナ禍であることを考慮し引き続きオンライン で開催した.まず徳島大大石により、リチウムイオン二次電池の主要な正極材料の種類、充放電時の結晶 学的挙動とそれに伴う体積変化について、次に長崎大山田により現在研究開発が行われているASSLiBへの 要求、基本構造、機能や界面の性質についてのレビューが行われ、それに基づきディスカッションが行わ れた.

正,負極活物質の充放電に伴う体積変化量は,構成材料間の熱膨張係数差と一般的な焼結温度と作動温 度の差による生じる体積変化量の差より大きく,充放電に伴う化学応力が支配的であることは明らかであ る.しかし,ウェスティングハウスにより実証機が実現され30年近く経過し,商用販売も開始された SOFCと比較し,研究開発段階にあるASSLiBは材料,構造自体,またその製法も多様である.材料力学の 観点から考えても活物質の体積変化が基板に抑え込まれる薄膜型と,代表的な構造であるバルク型では導 入される応力が大きく異なる.さらに酸化物,硫化物系固体電解質の機械特性は大きく異なり,前者が脆 性材料であるのに対して,後者は塑性を示す.特に硫化物系は圧縮により電池作製が可能になりSOFCと は根本的に応力の導入機構が異なる可能性が示唆された.そこで,SOFCの知見を基に酸化物系固体電解質 を用いたバルク型において数値計算により熱応力,化学応力を評価すると共に,バルク型,薄膜型の開発 に携わる研究者を今後招聘していき,それらの知見を集積していくこととした.

また、井口により固体電解質のイオン伝導に対する力学的作用を表す活性化体積についてのレビューが 行われた.静水圧下におけるイオン導電率を計測することで得られる活性化体積は1950年代より銀イオン、 フッ化物イオン、リチウムイオン等様々なイオン導電体で報告されている.リチウムイオン導電体につい ては3例の報告例がありその値は1.5~3 cm<sup>3</sup>/molとかなり異なる範囲を示した.この値は1 GPaの静水圧 下で導電率が最大1/3になることを示唆するものであった.レビュー結果に基づき,他の酸化物系固体電解 質においても活性化体積を本研究会の枠組みで評価していくこととされた.

本特定研究課題を進めるにあたり重要となる知識の共有化やそれに基づいたディスカッションが行われ た有意義な研究会であった.

第2回オンライン研究会(令和2年8月18日 オンライン開催)

緊急事態宣言解除後はCOVID-19の感染者数も比較的落ち着き,地域を超えた移動も可能になっていた が,万が一の場合,入試業務等への影響を考慮し引き続きオンライン開催となった.本研究会では,外部 から講師を招聘すると共に参加者を募り合計18名での開催となった.

荒木により全固体リチウムイオン二次電池とも共通の結晶構造を持つ酸化物,電子混合導電体であるス トロンチウムと鉄を添加したコバルト酸ランタンが示す擬弾性について,また村松により固体酸化物形燃 料電池における温度や電流密度により生じる残留応力,変形の数値解析手法について講演が行われた.さ らに物質・材料研究機構桑田直明氏より薄膜型全固体リチウムイオン二次電池の基本構造,製造方法,発 電時の諸特性について講演が行われた.その後のディスカッションでは,気相成長法を主な作製法とする 薄膜型電池においては,残留応力を考慮するには,堆積時の組成ずれや,充電時の膨張挙動に影響を与え る配向成長と膨張率の結晶方位依存性を考慮する必要があると示唆された.

最後に本特定課題での活動に基づき計算が行われた,酸化物系バルク型ASSLiBの正極充電過程において 導入される残留応力について井口が紹介した.正極,固体電解質に導入される残留応力は電解質の厚さに 強く依存し,厚い場合は正極に1 GPaを超える大きな圧縮応力が,薄い場合には電解質に数百 MPaを超え る引張応力が加わることが明らかになった.しかし,擬弾性や塑性の影響は組み込まれていないため,今 後,本計算を発展させるため,村松らと材料特性に塑性変形を計算パラメータとして加えることを検討し, 塑性モデルを作成,計算を試みることとした.

また,研究会の今後の運営として,酸化物系に加え,硫化物系バルク型ASSLiBについても応力状態を明らかにするために引き続き外部講師を招聘していくことを確認した.

### 第3回オンライン研究会(令和3年3月26日 オンライン開催)

当初の予定では12月のオンライン若手交流会後,そのコメントを受け3回目の研究会を対面式で開催し ようと考えていた.しかしCOVID-19感染者数の再度の増加,緊急事態宣言の再発令により引き続きオン ライン開催となった.本研究会でも外部から講師を招聘すると共に参加者を募り,合計10名での開催と なった.

本研究会では大阪府立大の作田敦氏より"硫化物系固体電解質の常温加圧焼結現象"という題目で硫化物 系バルク型ASSLiB,特に加圧下において硫化物系固体電解質が示す,緻密化について講演が行われた.講 演とその後のディスカッションにおいては硫化物固体電解質が示す塑性のメカニズムについて議論が行わ れ,硫化物系ASSLiBにおいても残留応力が導入されており,力学的作用が内部で引き起こされる可能性が 高いことが示唆された.本特定研究課題を進めるにあたり重要となる知見やディスカッションが行われた 有意義な研究会であった.

### 【今後の予定】

令和2年度に開催した4回の研究会を通して、全固体型リチウムイオン二次電池に導入される応力につい ての理解が深まり、数値計算ではあるが一部評価が行えるようになってきている。令和3年度は実験的実証 を進めると共に、力学的作用についての検討も進める予定である。研究会としては複数回、海外の研究者 の招聘(オンラインでの招聘も検討する)を視野に入れ開催準備を進める。それに加えて2021年9月に行 われる日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンスにおいてオーガナイズドセッションを行う。

著 者 名	出版社	書名	発行年月
松井文彦,松下智裕, 大門 寛	丸善出版	光電子分光詳論 基礎から学ぶ原子配列・電子構造イメージング	2020-8
西川惠子, 伊藤敏幸, 大野弘幸	共立出版	化学の要点シリーズ37「イオン液体」	2021-3
小島憲道	内田老鶴圃	分子磁性―有機分子および金属錯体の磁性	2020
小川桂一郎, 小島憲道 編	講談社 サイエンティフィク	現代物性化学の基礎 第3版	2021
N. Kojima, A. Okazawa	Springer-Nature	"Modern Mössbauer Spectroscopy — New Challenges Based on Cutting Edge Techniques," G. Langouche, Y. Yoshida, <i>eds.</i> , Chapter 6.	2021
末 元 徹	化学同人	CSJカレントレビュー 「有機・無機材料の相転移ダイナミクス」13章 金属 錯体における光誘起相転移の超高速ダイナミクス	2020-3
岩澤康裕	技術情報協会	触媒の劣化対策,長寿命化 第4章 第2節 <i>in situ</i> XAFS 測定による活性構造と 劣化挙動の観察・評価	2020

著書リスト (2020年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
S. Kuroda, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya	Appl. Phys. Express, <b>13</b> (2020) 041004-1-4	Spatial extent of wave functions of charge carriers in a thienothiophene-based high-mobility molecular semiconductor
M. R. Mian, U. Afrin, T. Yoshida, H. Iguchi, S. Takaishi, T. Yoshida, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, M. Yamashita	<i>CrystEngComm</i> , <b>22</b> (2020) 3999-4004	Conductive zigzag Pd(III)–Br chain complex realized by a multiple- hydrogen-bond approach
M. R. Mian, M. Wakizaka, H. Iguchi, S. Takaishi, U. Afrin, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, B. K. Breedlove, M. Yamashita	Dalton Trans., <b>50</b> (2021) 1614-1619	An unusual Pd(III) oxidation state in the Pd–Cl chain complex with high thermal stability and electrical conductivity
K. Asaka, S. Toma, Y. Saito	<i>e-J. Surf. Sci. Nanotech.</i> , <b>18</b> (2020) 159-163	Raman Spectroscopy and TEM of Long Linear Carbon Chain Formed in CNT Field Emission Cathode
K. Asaka, K. Nishikawa, Y. Saito	Diamond & Relat. Mater., 111 (2021) 108175 (5p)	Light emission and structural changes in a suspended multiwall carbon nanotube on application of electric current
F. Kato, T. Sugimoto, Y. Matsumoto	J. Phys. Chem. Lett., <b>11</b> (2020) 2524-2529	Direct experimental evidence for markedly enhanced surface proton activity inherent to water ice
T. Sugimoto, Y. Matsumoto	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , <b>22</b> (2020) 16453-16466	Orientational ordering in heteroepitaxial water ice on metal surfaces
S. Tanaka, T. Yoshida, K. Watanabe, Y. Matsumoto, T. Yasuike, M. Petrović, M. Kralj	Phys. Rev. Lett., <b>125</b> (2020) 126802	Linewidth narrowing with ultimate confinement of an alkali multipole plasmon by modifying surface electronic wave functions with two-dimensional materials
M. Charlebois, M. Imada	<i>Physical Review X</i> , <b>10</b> (2020) 041023 (1-14)	Single-Particle Spectral Function Formulated and Calculated by Variational Monte Carlo Method with Application to <i>d</i> -Wave Superconducting State
H. Daimon, C. M. Schneider, B. S. Mun	e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, <b>18</b> (2020) 235-238	Memory of Professor Charles (Chuck) S. Fadley (1941.9–2019.8)
M. Ye, K. Kuroda, M. M. Otrokov, A. G. Ryabishchenkova, Q. Jiang, A. Ernst, E. V. Chulkov, M. Nakatake, M. Arita, T. Okuda, T. Matsushita,	J. Phys. Chem. C, <b>125</b> (2021) 1784-1792	Persistence of the Topological Surface States in Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> against Ag Intercalation at Room Temperature

論文リスト (2020年度分)

K. Nishikawa, K. Fujii, Y. Hashimoto, K. TozakiPhys. Chem. Chem. Phys., 22 (2020) 20634Unique Phase Behavior of a Room-Temperature Ionic Liquid, Trimethylpropylammonium Bis(fluorosulfonyl)amide: Surface Melt- ing and its CrystallizationH. Ohgi, H. Imamura, T. Sumi, K. Nishikawa, Y. Koga, P. Westh, T. MoritaPhys. Chem. Chem. Phys., (2021), in pressTwo Different Regimes on Alcohol-Induced Coil-Helix Transition: Effects of 2,2,2-Trifluoroethanol on Proteins Being Either Independent of or Enhanced by Solvent Structural Fluctuations	<ul> <li>A. G. Ryabishchenkova,</li> <li>Q. Jiang, A. Ernst,</li> <li>E. V. Chulkov,</li> <li>M. Nakatake, M. Arita,</li> <li>T. Okuda, T. Matsushita,</li> <li>L. Tóth, H. Daimon,</li> <li>K. Shimada, Y. Ueda,</li> <li>A. Kimura</li> </ul>	J. Phys. Chem. C, <b>125</b> (2021) 1784-1792	Persistence of the Topological Surface States in Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> against Ag Intercalation at Room Temperature
H. Ohgi, H. Imamura, T. Sumi, K. Nishikawa, Y. Koga, P. Westh, T. Morita <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , (2021), <i>in press</i> Two Different Regimes on Alcohol-Induced Coil-Helix Transition: Effects of 2,2,2-Trifluoroethanol on Proteins Being Either Independent of or Enhanced by Solvent Structural Fluctuations	K. Nishikawa, K. Fujii, Y. Hashimoto, K. Tozaki	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , <b>22</b> (2020) 20634	Unique Phase Behavior of a Room-Temperature Ionic Liquid, Trimethylpropylammonium Bis(fluorosulfonyl)amide: Surface Melt- ing and its Crystallization
	H. Ohgi, H. Imamura, T. Sumi, K. Nishikawa, Y. Koga, P. Westh, T. Morita	Phys. Chem. Chem. Phys., (2021), in press	Two Different Regimes on Alcohol-Induced Coil-Helix Transition: Effects of 2,2,2-Trifluoroethanol on Proteins Being Either Independent of or Enhanced by Solvent Structural Fluctuations

登 表 考	据 載 註	
Y. Furukawa, M. Hayashi, S. Hayase, T. Nokami, T. Itoh	ACS Sus. Chem. Eng., <b>8</b> (2020) 6533-6542 DOI: 10.1021/ acssuschemeng.0c01243	Visible Light-Driven Direct 2.2-Difluoroacetylation Using Organic Pigment Catalyst
K. Yano, T. Itoh, T. Nokami	Carbohydrate Res., <b>492</b> (2020) 108018 DOI: 10.1016/j.carres. 2020.108018	Total Synthesis of Myc-IV(C16:0, S) via Automated Electrochemical Assembly
S. Maekawa, R. Matsumoto, K. Ito, T. Nokami, J-X. Li, H. Nakayama, T. Itoh	<i>Green Chemical Engineer- ing</i> , <b>1</b> (2020) 109-116 DOI: https://doi.org/ 10.1016/j.gce.2020.09.016, <i>Open Access</i>	Design of Quaternary Ammonium Type-Ionic Liquids as Desiccants for an Air-Conditioning System
T. Itoh, Y. Takagi	ACS Sus. Chem. Eng., 9 (2021) 1443-1458 DOI: https://dx.doi.org/ 10.1021/acssuschemeng. 0c07097	Laccase-Catalyzed Reactions in Ionic Liquids for Green Sustainable Chemistry
伊藤敏幸	クリエイティブ京都 M&T, <b>166</b> (2021) 19-20	イオン液体を使用する省エネ液式デシカント空調機
M. Suzuki, J. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita	ACS Macro Letters, <b>10</b> (2021) 359-364	Hexagonally-packed Cylindrical Morphology with Multiple Satel- lites from Pentablock Quarterpolymers of the $AB_1CB_2D$ Type
Y. Doi, A. Takano, Y. Takahashi, Y. Matsushita	Macromolecules, <b>54</b> (2021) 1366-1374	Viscoelastic Properties of Dumbbell-Shaped Polystyrenes in Bulk and Solution
T. Kajita, H. Tanaka, A. Noro, Y. Matsushita, A. Nozawa, K. Isobe, R. Oda, S. Hashimoto	<i>Polymer</i> , <b>217</b> (2021) 123419	Extremely Tough Block Polymer-Based Thermoplastic Elastomers with Strongly Associated but Dynamically Responsive Noncovalent Cross-Links
M. Watanabe, Y. Asai, J. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita	Macromolecules, <b>53</b> (2020) 10217-10224	Frank-Kasper A15 Phase Formed in $AB_n$ Block-Graft Copolymers with Large Number of Graft Chains
Y. Doi, A. Takano, Y. Takahashi, Y. Matsushita	Soft Matt., 16 (2020) 8720-8724	Melt Rheology of Tadpole-Shaped Polystyrenes with Different Ring Sizes
M.Vayer, A. Guliyeva, F. Warmont, A. Takano, Y. Matsushita, C. Sinturel	Eur. Polym. J., <b>138</b> (2020) 109986	Transition between Tetragonal and Hexagonal Pattern in Binary Blends of ABC Block Copolymers with Different Chain Length
T. Noda, Y. Doi, Y. Ohta, S. Takata, A. Takano, Y. Matsushita	J. Polym. Sci., <b>58</b> (2020) 2098-2107	Preparation, Characterization and Dilute Solution Properties of Four-Branched Cage-Shaped Poly(ethylene oxide)
J. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita	<i>Macromol. Theory. Simul.,</i> <b>29</b> (2020) 20200029	A New Cylindrical Structure from ABCBD Pentablock Quad- polymer Melt Studied by Monte Carlo Simulation
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., <b>87</b> (2018) 044702-1-9	Valley Hall conductivity in graphene: Effects of higher-order scattering
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., <b>88</b> (2019) 014704-1-10	Formula of weak-field magnetoresistance in graphene
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., <b>88</b> (2019) 034701-1-9	Weak-field magnetoresistance in graphene with long-range scatterers
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., <b>88</b> (2019) 044707-1-9	Theory of weak-field magnetoresistance in bilayer graphene

論文リスト (2020年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., 88 (2019) 054705-1-10	Theory of magnetoresistance in two-dimensional giant Rashba systems
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., <b>89</b> (2020) 124708-1-8	Magnetoresistance due to diamagnetic response in two-dimensional system
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., submitted for publication	Theory of magnetoresistance in tellurene and related mini-gap systems
Tsuneya Ando	J. Phys. Soc. Jpn., submitted for publication	Crossover between positive and negative magnetoresistance due to intervalley scattering in graphene
Tsuneya Ando	Handbook of Carbon Nanomaterials, <b>10</b> (2019) 1-48	Effects of environment and collapsing on optical properties of carbon nanotubes
Tsuneya Ando	Physics and Chemistry of Graphene (2019) pp.9-116	Theory of electronic states and transport in graphene
J. Nagakubo, T. Nishihashi, K. Mishima, K. Yamashita	Chem. Phys., <b>528</b> (2020) 110512	First-principles approach to the first step of metal-phosphine bond formation to synthesize alloyed quantum dots using dissimilar metal precursor
K. Mishima, M. Kaneko, J-W. Song, H. Kawai, K. Yamashita, K. Hirao	J. Chem. Phys., <b>152</b> (2020) 104105	Application of Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional [LC-DFT(2Gau)] to Periodic Boundary Condition Systems: CO Adsorption on Cu (111) Surface
M. Palummo, D. Varsano, E. Berríos, K. Yamashita, G. Giorgi	Energies, <b>13</b> (2020) 3516	Halide Pb-Free Double-Perovskites: Ternary vs. Quaternary Stoichiometry
I. Masumoto, N. Washida, S. Inomata, T. Imamura, A. Muraoka, K. Yamashita	J. Chem. Phys., <b>153</b> (2020) 104301	Laser-induced fluorescence of the trans-CHBrCHO radical
K. Mishima, T. Sakai, K. Yokota, M. Taniguchi, Y. Aso, Y. Ie, K. Yamashita	J. Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, <b>401</b> (2020) 112756	The Effect of a Two-Dimensional Structure on the Dielectric Constant and Photovoltaic Characteristics
Y. Li, S. Tang, J. Zhang, K. Yamashita, L. Ni	Phys. Chem. Chem. Phys., <b>22</b> (2020) 25325	Understanding the electrochemical properties of bulk phase and surface structures of $Na_3T^MPO_4CO_3$ ( $T^M$ = Fe, Mn, Co, Ni) from first principles calculations
R. Wada, K. Tonokura, S. Koba, T. Imamura, K. Nakai, H. Ushiyama, K. Yamashita, Y. Matsumi, S. Enami, P. W. Seakins	Chem. Phys. Lett., <b>762</b> (2021) 138140	Theoretical Study on the Enthalpies of Adduct Formation between Alkyl Iodides and Chlorine Atoms
S. Arabnejad, M. Koijima, K. Yamashita	J. Materials Science, <b>56</b> (2021) 10926-10937	Post Lithium-Ion Batteries: Characterization of Phosphorous and Tin for Potassium-Ion Anodes
吉 原 經太郎	光化学, <b>51</b> (2020) 174	追悼 長倉三郎先生
吉 原 經太郎	<i>分子研レターズ</i> , <b>82</b> (2020) 11	長倉三郎先生の思い出
U. Mizutani, H. Sato, T. B. Massalski	Progress in Materials Science	on line publication: https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100719
Y. Midoro, Y. Kodaya, H. Yamakado, K. Ohno	J. J. A. Phys., <b>59</b> (2020) 035503	Searching the crystal structure of silicon using the generalized scaled hypersphere search method with the rapid nuclear motion approximation

論文リスト (2020年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto	Chem. Phys. Lett., <b>747</b> (2020) 137366	Quantum chemical exploration of polymerized forms of polycyclic aromatic hydrocarbons: $D_{6h}$ tetramer and polymer of coronene
Y. Midoro, Y. Kodaya, T. Oki, A. Mukai, H. Yamakado, K. Ohno	<i>Chem. Lett.</i> , <b>49</b> (2020) 826	Conformational search of glycine by applying the scaled hypersphere search method to discrete atoms in molecules
K. Ohno, N. Kishimoto, T. Iwamoto, H. Satoh, H. Watanabe	J. Comput. Chem., <b>42</b> (2021) 192	High performance global exploration of isomers and isomerization channels on quantum chemical potential energy surface of $H_5C_2NO_2$
JJ. Zhou, M. Doi	<i>Phys. Fluids</i> , <b>32</b> (2020) 043101	Dynamics of a viscoelastic liquid filament connected to two mobile droplets
Y. Tanaka, M. Seii, J. Sui, M. Doi	J. Chem. Phys., <b>152</b> (2020) 184901	Gel dynamics in the mixture of low and high viscosity solvents — Re-entrant volume change induced by dynamical asymmetry —
N. Jung, B. M. Weon, M. Doi	<i>Soft Matter</i> , <b>16</b> (2020) 4767-4775	Evaporation-induced alignment of nanorods in a thin film
T. Yamamoto, Y. Masubuchi, M. Doi	<i>J. Rheol.</i> , <b>64</b> (2020) 933-939	Fracture strain of composite with non-uniformly distributed rein- forcing fibers
XM. Xu, C. Calderer, M. Doi, D. Henao	<i>Proc. R. Soc. A</i> , <b>476</b> (2020) 20200001	Debonding waves in gel thin films
JJ. Zhou, M. Doi	<i>J. Fluid Mech., 900,</i> <b>A29</b> (2020) 01-14	Universality of Capillary Rising in Corners
XM. Xu, M. Doi, JJ. Zhou. Y. Di	Phys. Fluids, <b>32</b> (2020) 092102	Theoretical analysis for flattening of a rising bubble in a Hele-Shaw cell: an analysis using the Onsager principle
D. A. King, M. Doi, E. Eiser	<i>Phys. Rev. E</i> , <b>102</b> (2020) 032615	Particle shapes leading to Newtonian dilute suspensions
M. Doi	Progress in Polymer Science, to be published	Onsager principle in polymer dynamics
TA. Yu, QC. Sun, C. Zhao, JJ. Zhou, M. Doi	Soft Matter, to be published	Wetting equilibrium in rectangular channel
N. Nakashima, T. Yatsuhashi, K. Sakota, I. Iwakura, S. Hashimoto, K. Yokoyama, S. Matsuda	Chemical Physics Letters, <b>752</b> (2020) 137570	An electron-capture efficiency in femtosecond filamentation
中 島 信 昭	Laser Cross, <b>391</b> (2020) 2	フェムト秒パルスによる反応、その効率
J. Gouchi, K. Miyake, W. Iha, M. Hedo, T. Nakama, Y. Ōnuki, Y. Uwatoko	J. Phys. Soc. Jpn., <b>89</b> (2020) 053703-1-5	Quantum Criticality of Valence Transition for the Unique Electronic State of Antiferromagnetic Compound EuCu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>
T. Tahara, T. Kida, Y. Narumi, T. Takeuchi, H. Nakamura, K. Miyake, M. Hagiwara	J. Phys. Soc. Jpn., <b>89</b> (2020) 064711-1-5	Vanishment of Metamagnetic Transition in the Metal-to-Insulator Transition Compound BaVS <sub>3</sub> under High Pressure
Kazumasa Miyake	J. Phys. Soc. Jpn., <b>90</b> (2021) 024701-1-7	On Sharp Enhancement of Effective Mass of Quasiparticles and Coefficient of $T^2$ Term of Resistivity around First-Order Meta- magnetic Transition Observed in UTe <sub>2</sub>
渡辺真仁, 三宅和正	<i>固体物理</i> , <b>55</b> (2020) 697-713	量子臨界現象の新展開 (その2)量子臨界磁気体積効果

論文リスト (2020年度分)

248

発 表 者	掲 載 誌	題名
M. Morinaga, H. Yukawa, M. Yoshino	MATEC Web of Conferences, <b>321</b> (2020) 11009;1-6	Local Lattice Strain around Alloying Element and Martensitic Transformation in Titanium Alloys
S. Motozuka, H. Sato, Y. Muramatsu, M. Morinaga	Tribology International, 151 (2020) 106455	Interfacial Effect between Graphite and Iron Substrate on Basal Plane Orientation and Lubricity of Graphite
Y. Ueda, M. Murase, Y. Kobayashi, M. Itoh, T. Yajima, T. Yamaguchi, R. Takahashi, K. Sugimoto, Y. Ohta	J. Phys. Soc. Jpn., <b>89</b> (2020) 054703/1-5	Observation of a Novel Phase Transition in Sr <sub>7</sub> Re <sub>4</sub> O <sub>19</sub>
Y. Shmizu, T. Jin-no, F. Iwase, M. Itoh, Y. Ueda	<i>Phys. Rev. B</i> , <b>101</b> (2020) 245123/1-5	Occupation switching of d orbitals in vanadium dioxide probed via hyperfine interactions
JS. Liang, HQ. Yang, CY. Liu, L. Miao, JL. Chen, SJ. Zhu, ZC. Xie, WJ. Xu, XY. Wang, J. Wang, BL. Peng, K. Koumoto	ACS Appl. Mater. Interfaces, <b>12</b> (2020) 19, 21799-21807	Realizing a High ZT of 1.6 in N-Type Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> -Based Zintl Compounds through Mn and Se Codoping
Y. Gu, KK. Song, XH. Hu, CC. Chen, L. Pan, CH. Lu, XD. Shen, K. Koumoto, Y. F. Wang	<i>Chem. Commun.</i> , <b>56</b> (2020) 5961-5964	Distinct anisotropy and a high power factor in highly textured $\text{TiS}_2$ ceramics via mechanical exfoliation
N. Baghdadi, N. Salah, A. Alshahrie, K. Koumoto	<i>Crystals</i> , <b>10</b> (2020) 610	Microwave Irradiation to Produce High Performance Thermoelectric Material Based on Al Doped ZnO Nanostructures
Y. Gu, KK. Song, XH. Hu, CC. Chen, L. Pan, CH. Lu, XD. Shen, K. Koumoto, YF. Wang	ACS Appl. Mater. Interfaces, <b>12</b> (2020) 37, 41687-41695	Realization of an ultrahigh power factor and enhanced thermoelectric performance in $TiS_2$ via microstructural texture engineering
N. Salah, A. M. Abusorrah, Y. N. Salah, M. Almasoudi, N. Baghdadi, A. Alshahri, K. Koumoto	<i>Ceram. Int.</i> , <b>46</b> (2020) 27244-27253	Effective dopants for CuI single nanocrystals as a promising room temperature thermoelectric material
N. Salah, N. A. Alhebshi, Y. N. Salah, H. N. Alshareef, K. Koumoto	J. Appl. Phys., <b>128</b> (2020) 235104	Thermoelectric properties of oil fly ash-derived carbon nanotubes coated with polypyrrole
YY. Zhou, YA. Chen, Q. Zhang, Y. Zhou, MQ. Tai, K. Koumoto, H. Lin	J. Energy Chem., <b>59</b> (2021) 730-735	A highly-efficient concentrated perovskite solar cell-thermoelectric generator tandem system
N. Baghdadi, N. Salah, A. Alshahrie, A. R. Ansari, K. Koumoto	<i>Ceram. Int.</i> , <b>47</b> (2021) 6169-6178	The effect of morphological modification on the thermoelectric properties of ZnO nanomaterials

論文リスト (2020年度分)

	掲 載 誌	題名
T. Nakanishi, Y. Hori, S. Wu, H. Sato, A. Okazawa, N. Kojima, Y. Horie, H. Okajima, A. Sakamoto, Y. Shiota, K. Yoshizawa, O. Sato	Angew. Chem. Int. Ed., <b>59</b> (2020) 14781-14787	Three-step Spin State Transition and Hysteretic Proton Transfer in the Crystal of an Iron(II) Hydrazone Complex
H. Kamebuchi, Y. Fujimura, T. Yoshioka, A. Okazawa, M. Tadokoro, N. Kojima	<i>Crystals</i> , <b>10</b> (2020) 653-661	Multicolor Emission and Photophysical Properties of Proton- Responsive Cyclometallated Iridium(III) Complex in Transparent Cation-Exchange Membrane
M. Sugita, M. Hamano, K. Kasahara, T. Kikuchi, F. Hirata	J. Chem. Theory. Compt., 16 (2020) 2864-2876	New Protocol for Predicting the Ligand-Binding Site and Mode Based on the 3D-RISM/KH Theory
M. Sugita, I. Onishi, M. Irisa, N. Yoshida, F. Hirata	<i>Molecules</i> , <b>26</b> (2021) 271-299	Molecular Recognition and Self-Organization in Life Phenomena Studied by a Statistical Mechanics of Molecular Liquids, the RISM/3D-RISM Theory
M. Sugita, I. Kuwano, T. Higashi, K. Motoyama, H. Arima, F. Hirata	J. Phys. Chem. B, in press	Computational Screening of a Functional Cyclodextrin Derivative for Suppressing a Side Effect of Doxorubicin
S. Phongphonphanee, 吉田紀生,平田文男	月間 「脳神経内科」, <b>94</b> (2021) 印刷中	水チャネル蛋白質の動作機構に関する理論的研究
Y. Minami, B. Ofori-Okai, P. Sivarajah, I. Katayama, J. Takeda, K. A. Nelson, T. Suemoto	<i>Phys. Rev. Lett.</i> , <b>124</b> (2020) 147401	Macroscopic ionic flow in a superionic conductor Na <sup>+</sup> $\beta$ -alumina driven by single-cycle terahertz pulses
S. Ono, T. Suemoto	<i>Phys. Rev. B</i> , <b>102</b> (2020) 024308	Ultrafast photoluminescence in metals: Theory and its application to silver
T. Suemoto, K. Yamanaka, N. Sugimoto, T. Otsu, S. Tani, Y. Kobayashi, T. Koyama	J. Appl. Phys., <b>128</b> (2020) 203103	Effect of emissivity on ultrafast luminescence spectra in silver
K. Imura, H. Yamaoka, S. Yokota, K. Sakamoto, Y. Yamamoto, T. Kawai, K. Namba, S. Hirokawa, K. Deguchi, N. Hiraoka, H. Ishii, J. Mizuki, T. Ishimasa, N. K. Sato	Scientific Reports, <b>10</b> (2020) 17116	Concomitant singularities of Yb-valence and magnetism at a critical lattice parameter of icosahedral quasicrystals and approximants
T. Watanuki, A. Machida, T. Ishimasa	<i>Materials Transaction</i> , <b>62</b> (2021) 338-341	Pressure-volume relationship of a Au-Al-Yb intermediate valence quasicrystal and its crystalline approximant
T. Yamaguchi, M. Irie	<i>Tetrahedron Lett.</i> , <b>61</b> (2020) 152232	Ultrahigh-sensitive fluorescent dosimeters that use turn-on mode fluorescent diarylethenes
H. Sotome, H. Okajima, T. Nagasaka, Y. Tachii, A. Sakamoto, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	<i>ChemPhysChem</i> , <b>21</b> (2020) 1524-1530	Geometrical evolution and formation of the photoproduct in the cycloreversion reaction of a diarylethene derivative probed by vibrational spectroscopy
R. Iwai, M. Morimoto, M. Irie	Photochem. Photobiol. Sci., <b>19</b> (2020) 783-789	Turn-on mode fluorescent diarylethenes: effect of electron-donating and electron-withdrawing substituents on photoswitching perfor- mance

論文リスト (2020年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
D. Okada, ZH. Lin, JS. Huang, O. Oki, M. Morimoto, X. Liu, T. Minari, S. Ishii, T. Nagao, M. Irie, Y. Yamamoto	Materials Horizon, <b>7</b> (2020) 1801-1808	Optical microscopy arrays of fluorescence-switchable diarylethenes with unreplicable spectral fingerprints
K. Uno, M. L. Bossi, V. N. Belov, M. Irie, S. W. Hell	<i>Chem. Commun.</i> , <b>56</b> (2020) 2198-2201	Multicolour fluorescent "sulfide-sulfone" diarylethenes with high photofatigue resistance
H. Sotome, K. Une, T. Nagasaka, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka	J. Chem. Phys., <b>152</b> (2020) 034301	A dominant factor of cycloreversion reactivity of diarylethene derivatives as revealed by femtosecond time-resolved absorption spectroscopy
M. Irie, M. Morimoto	<i>Photochemistry</i> , <b>47</b> (2020) 457-497	Molecular photoswitches: Fundamentals and applications of diary- lethenes
M. Matsuo, Y. Hirata, K. Kurihara, T. Toyota, T. Miura, K. Suzuki, T. Sugawara	<i>Micromachines</i> , <b>11</b> (2020) 606 ; doi:10.3390/mi 11060606	Environment-Sensitive Intelligent Self-Reproducing Artificial Cell with a Modification-Active Lipo-Deoxyribozyme
M. Matsuo, K. Kurihara, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara	<i>Clin Med Biochem</i> , <b>6</b> (2020) 3, No.:150	Physicochemical Cause and Effect Observed in DNA Length- Dependent Division of Protocell as the Primitive Flow of Information
菅原 正	高分子学会誌「高分子」 特集「いきものみたいなも のLife-like Matter」, <b>69</b> (2020) 140	生きものとものをつなぐもの
美 宅 成 樹	<i>IPEJ Journal</i> (2020) p. 3	50年後の科学技術を考える
美 宅 成 樹	CBI学会誌, 8 (2020) 23	オミックスの原理研究会
美 宅 成 樹	<i>日本生物物理学会誌</i> , <b>61</b> (2021) 42-43	リレーエッセイ:私が影響を受けた論文(7)「物質の粗視化」 と「偶然からの必然」
美 宅 成 樹	<i>CBI学会誌</i> , <b>9</b> (2021) 3-14	ミニ特集「生物体全体の調和を設計するためのゲノム配列の隠 された原理」
S. Chen, J. Li, K. Ueda	<i>Ch. Opt. Lett.</i> , <b>12</b> (2020) 121401	Cylindrical vector beam rotary Nd: YAG disk laser with birefringent crystal
S. Chen, J. Li, K. Ueda	<i>Applied Physics Express</i> , <b>14</b> (2021) 042001	Pulsed azimuthally polarized beam from passively Q-switched rotating Nd: YAG disk laser
Takao Ohta	Journal of the Physical Society of Japan, <b>89</b> (2020) 074001	Brownian Motion on a Fluctuating Random Geometry
T. Ohta, S. Komura	Europhysics Letters, to be published	Lateral Diffusion on a Frozen Random Surface
T. Uruga, M. Tada, O. Sekizawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, Y. Iwasawa	Synchrotron Radiation News, <b>33</b> (2020) 26-28	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, <b>12</b> (2020) 2299-2312	Visualization Analysis of Pt and Co Species in Degraded Pt <sub>3</sub> Co/C Electrocatalyst Layers of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using a Same-View Nano-XAFS/STEM-EDS Combination Technique

論文リスト (2020年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
G. Samjeské, T. Kaneko, T. Gunji, K. Higashi, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa	Phys. Chem. Chem. Phys., 22 (2020) 9424-9437	Feed Gas Exchange (Startup/Shutdown) Effects on Pt/C Cathode Electrocatalysis and Surface Pt-Oxide Behavior in Polymer Electrolyte Fuel Cell as Revealed by <i>In Situ</i> Real-Time XAFS and High-Resolution STEM
X. Zhao, Y. Hamamura, Y. Yoshida, T. Kaneko, T. Gunji, S. Takao, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa	ACS Appl. Energy Mater., <b>3</b> (2020) 5542-5551	Plasma-Devised Pt/C Model Electrodes for Understanding Doubly Beneficial Roles of Nanoneedle-Carbon Morphology and Strong Pt-Carbon Interface in Oxygen Reduction Reaction
K. Higashi, S. Takao, G. Samjeské, H. Matsui, M. Tada, T. Uruga, Y. Iwasawa	Phys. Chem. Chem. Phys., 22 (2020) 18919-18931	Visualization and Understanding of Degradation Behaviors of a PEFC Pt/C Cathode Electrocatalyst by a Multi-Analysis System Combining Time-Resolved Quick XAFS, Three-Dimensional XAFS CT, and Same-View Nano-XAFS/STEM-EDS Techniques
T. Nakamura, Y. Takagi, S. Chaveanghong, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, T. Yokoyama	J. Phys. Chem. C, <b>124</b> (2020) 17520-17527	Quick Operando Ambient Pressure Hard Xray Photoelectron Spectroscopy for Reaction Kinetic Measurements of Polymer Electrolyte Fuel Cells
Y. Tang, S. Zhang, T. B. Rawal, L. Nguyen, Y. Iwasawa, S. R. Acharya, J. Liu, S. Hong, T. S. Rahman, F. Tao	Nano Lett., <b>20</b> (2020) 6255-6262	Atomic-Scale Structure and Catalysis on Positively Charged Bimetallic Sites for Generation of $H_2$
N. Aoki, H. Inoue, R. Yoshiura, Y. Hasegawa, S. Miyazaki, A. Suzuki, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa, H. Tanida, Q. Yuan, N. Takao, H. Imai, T. Mikami, A. Daimaru	J. Electrochem. Soc., <b>167</b> (2020) 044513	Electrochemical Properties and Single Cell Performance of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst Synthesized by a Simple Direct Displacement Reaction
F. E. Feiten, S. Takahashi, O. Sekizawa, Y. Wakisaka, T. Sakata, N. Todoroki, T. Uruga, T. Wadayama, Y. Iwasawa, K. Asakura	Phys. Chem. Chem. Phys., 22 (2020) 18815-18823	In situ Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Pt-alloy Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction
S. Tomeno, M. Maesato, Y. Yoshida, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Kitagawa	J. Phys. Soc. Jpn., <b>89</b> (2020) 054709/1-5	Uniaxial Strain Induced Superconductivity in Quantum Spin Liquid $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>
<ul> <li>P. Foury-Leylekian,</li> <li>V. Ilakovac, P. Fertey,</li> <li>V. Balédent, O. Milat,</li> <li>K. Miyagawa,</li> <li>K. Kanoda,</li> <li>T. Hiramatsu, Y. Yoshida,</li> <li>G. Saito, P. Alemany,</li> <li>E. Canadell, S. Tomić,</li> <li>JP. Pouget</li> </ul>	Acta Crystallogr. B, <b>76</b> (2020) 581-590	New Insights into the Structural Properties of $\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> Spin Liquid

論文リスト (2020年度分)

252

発表者	掲 載 誌	題名
A. Kiswandhi, M. Maesato, S. Tomeno, Y. Yoshida, Y. Shimizu, P. Shahi, J. Gouchi, Y. Uwatoko, G. Saito, H. Kitagawa	Phys. Rev. B, <b>101</b> (2020) 245124/1-7	High Pressure Investigation of an Organic Three-Dimensional Dirac Semimetal Candidate Having a Diamond Lattice
A. Datta, K. Yoshikawa, Y. Yoshida, G. Saito	<i>Front. Phys.</i> , <b>8</b> (2020) 583173/1-10	Quasi-Stationary States in Ionic Liquid-Liquid Crystal Mixtures at the Nematic-Isotropic Phase Transition
Y. Nakamura, N. Yoneyama, T. Sasaki, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, H. Kishida	J. Phys. Soc. Jpn., in press	Anion Arrangement Effects on the Electronic States of $\kappa$ -Type BEDT-TTF Compounds
竹添秀男	Molecular Electronics and Bioelectronics, <b>31</b> (2020) 155-162	液晶の過去,現在,未来
Kiyohito Ishida	Mater. Trans., 6 (2020) 1807-819	Alloy Design and Development of Advanced Materials Based on Phase Diagrams and Microstructural Control
J. Ruan, W. Xu, T. Yang, J. Yu, S. Yang, J. Luan, T. Omori, C. P. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, C. T. Liu, X. J. Liu	Acta Materialia, <b>186</b> (2020) 425-433	Accelerated design of novel W-free high-strength Co-base superalloys with extremely wide $\gamma'\gamma'$ region by machine learning and CALPHAD methods
R. Nomura, Y. Okuda	<i>Review of Modern Physics,</i> <b>92</b> (2020) 041003	Colloquium: Quantum crystallizations of <sup>4</sup> He in superfluid far from equilibrium

論文リスト (2020年度分)

発表者	学 会 名	題名	発表年月
黒田新一,田中久暁, 下位幸弘,瀧宮和男	電子スピンサイエンス 学会2020	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	2020-11
S. Kuroda, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya	The 1 <sup>st</sup> Asian Conference on Molecular Magnetism (1 <sup>st</sup> ACMM)	Spatial extent of wave functions of charge carriers in a high-mobility thienothiophene-based molec- ular semiconductor studied by ESR	2021-3
黒田新一,田中久暁, 下位幸弘	第68回応用物理学会 春季学術講演会	結晶性導電性高分子P3HTの電荷・スピン状態	2021-3
富 宅 喜代一	第68回質量分析総合 討論会 (招待講演)	極低温イオンの分光法の研究:クラスター科 学と質量分析の協奏的展開	2020-5
富 宅 喜代一	第68回質量分析総合 討論会	気相分子イオンの核磁気共鳴分光装置の開発	2020-5
實方真臣, 冨宅喜代一, 他	第81回応用物理学会 秋季学術講演会	リフレクトロン型飛行時間質量分析計を用い た高出力パルスマグネトロンスパッタリング のイオン組成分析	2020-9
實方真臣, 冨宅喜代一, 他	第68回応用物理学会 春季学術講演会	リフレクトロン型飛行時間質量分析計を用いた Deep Oscillation Magnetron Sputtering (DOMS) のイオン組成分析	2021-3
安坂幸師,山内健太郎, 齋藤弥八	日本顕微鏡学会 第76回学術講演会 (紙上開催)	多層カーボンナノチューブの通電破断その場 TEM観察	2020-5
Y. Saito, K. Asaka	第60回フラーレン・ カーボンナノチューブ・ グラフェン学会 総合シンポジウム	Formation of Ultra-slender CNTs via Field Emission Discharge of CNT Films	2021-3
松本吉泰, 工藤昭彦	日本化学会 第101春季年会	光キャリアと反応についての速度論的解析: バナジン酸ビスマスの光電気化学反応におけ る助触媒担持効果	2021-3
Masatoshi Imada	Quantum Complex Matter 2020 International Conference (Rome, Italy)	<i>Ab initio</i> and machine learning studies on cuprates reveal hidden self-energy structure and superconducting mechanism	2020-6
T. Matsushita, T. Muro, F. Matsui, S. Hosokawa, N. Happo, K. Kimura, K. Hayashi, H. Daimon	Conference on a FAIR Data Infrastructure for Materials Genomics	Data analysis for 3D local atomic structure around dopants	2020-6
大門 寛, 桃野浩樹, 松田博之, László Tóth, 益田 有, 小粥啓子, 竹内走一郎, 橋本由介, 松下智裕	第81回応用物理学会 秋季学術講演会	ナノ領域価数分解ホログラフィー顕微鏡 Compact DELMAの開発	2020-9
Hiroshi Daimon	International Symposium on Applied Sciences, NCHU(招待講演)	3D atomic-resolution holography and display- type analyzer for holography microscope	2020-10
大門 寛, 桃野浩樹, 松田博之, László Tóth, 益田 有, 小粥啓子, 竹内走一郎, 橋本由介, 松下智裕	2020年日本表面真空学会 学術講演会	原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発	2020-11
竹内走一郎,松下智裕, 橋本由介,大門 寛	2020年日本表面真空学会 学術講演会	W(110)-O表面の光電子ホログラフィーによる 立体構造解析	2020-11

講演リスト (2020年度分)

講演リスト (2020年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
田中晶貴,橋本由介, 桃野浩樹,松田博之, 大門 寛,松下智裕	2020年日本表面真空学会 学術講演会	光電子ホログラフィーによる絶縁体BaTiO3の 測定とシミュレーション	2020-11
大門 寛, 桃野浩樹, 松田博之, László Tóth, 益田 有, 小粥啓子, 竹内走一郎, 橋本由介, 松下智裕	先端基礎研究センター グループミーティング	原子分解能ホログラフィー顕微鏡CoDELMA の開発	2020-12
西川惠子	日本結晶学会 (2020年度, 70周年記念大会) 西川賞受賞講演	複雑凝集系を対象としたゆらぎの構造科学	2020-11
西川惠子	イオン液体研究会 (2020年ワークショップ) エンカレッジ講演	日本におけるイオン液体研究と一研究者の関 わり	2020-12
Tsuneya Ando	International Symposium on Quantum Hall Effects and Related Topics, Max Planck Institute for Solid State Research (Invited) (Stuttgart, Germany)	Topological phenomena and anomaly in graphene	2018
Tsuneya Ando	The 34 <sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Corum Conference Center (Plenary) (Montpellier, France)	Exotic topological phenomena in graphene and related materials	2018
Tsuneya Ando	Lecture at National Chiao Tung University (Invited) (Hsinchu, Taiwan)	Topological phenomena and singular transport in graphene	2019
Tsuneya Ando	Lecture at National Chung Hsing University (Invited) (Taichung, Taiwan)	Topological phenomena and singular transport in graphene	2019
Tsuneya Ando	21 <sup>st</sup> International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nao- structures (EDISON21) (Oral) (Nara, Japan)	Linear response formula of weak-field magneto- resistance: Application to graphene and related materials	2019
Tsuneya Ando	Recent Progress in Graphene & 2D Materials Research 2019 (RPGR2019) (Oral) (Matsue, Japan)	Theory of weak-field magnetoresistance in graphene and related materials	2019
安藤恒也	日本物理学会 2018年秋季大会 (同志社大学 京田辺キャンパス)	グラフェン系における磁気抵抗効果の理論	2018
安藤恒也	日本物理学会 第74回年次大会 (九州大学伊都キャンパス)	低次元トポロジカル絶縁体・スピン物性の新 展開:はじめに	2019
安藤恒也	日本物理学会 第74回年次大会 (九州大学伊都キャンパス)	単層グラフェンにおける弱磁場磁気抵抗効果	2019

発表者	学 会 名	題名	発表年月
安藤恒也	日本物理学会2019年 秋季大会 (岐阜大学柳戸キャンパス)	2層グラフェンにおける弱磁場磁気抵抗効果	2019
安藤恒也	第68回応用物理学会 春季学術講演会 (オンライン開催)	グラフェンの物理的興味	2021
大野公一,岸本直樹, 岩本武明,佐藤寛子, 渡邊啓正	シンポジウム 「化学反応経路探索の ニューフロンティア2020」	アミノ酸分子異性体の量子化学探索:グリシ ン	2020-9
溜島和哉,中島信昭, 迫田憲治,八ッ橋知幸	2020年 光化学討論会 1P016	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と沈殿生成	2020-9
三 宅 和 正	日本物理学会2020年 秋季大会(オンライン)	不連続メタ磁性の発生に伴う比熱と電気抵抗 の顕著な増大の理論:UTe <sub>2</sub> の場合	2020-9
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会2020年 秋季大会(オンライン)	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Ⅲ	2020-9
Kazumasa Miyake	Japan-France Online Workshop on UTe <sub>2</sub>	Theory of Remarkable Enhancement of Specific Heat and Resistivity Associated with Discontinuous Metamagnetic Transition: Case of UTe <sub>2</sub>	2020-9
三宅和正	日本物理学会 第76回年次大会 (オンライン)	ゼーベック係数への強磁性的スピン揺らぎの 効果:UTe2の場合	2021-3
鶴田篤史,三宅和正	日本物理学会 第76回年次大会 (オンライン)	有限濃度不純物2チャンネルアンダーソン模型 における秩序状態	2021-3
末元 徹,山中健一, 杉本憲昭,小林洋平, 乙津聡夫,谷峻太郎, 小山剛史,奥野剛史	日本物理学会 第76回年会(オンライン)	遷移金属における発光のフェムト秒ダイナミ クス	2021-3
美宅成樹	CBI学会	フォーカスとセッション(FS04)オミックス の原理研究会「設計図としての生物ゲノム配 列の隠された構造」	2020-10
Kenichi Ueda	APLS 2020, (Yokohama, Japan)	Full-Aperture Thermal-Lens Free HCAM Laser Invited paper	2020-4
植田憲一	光材料·応用技術研究会, 光産業振興協会:基調講演 (Web講演)	レーザー研究60年の歩み	2020-11
植田憲一	さきがけ「光極限」公開 シンポジウム:基調講演 (東京ビッグサイト 国際展示会場)	極限的な分光計測から最先端のイメージング 技術への展開	2020-12
佐滝祥介,中村優斗, 吉田幸大,齋藤軍治, 岸田英夫	日本物理学会 2020年秋季大会	有機金属(HMTTeF)(Et <sub>2</sub> TCNQ)(THF) <sub>x</sub> のラマ ン散乱スペクトルの温度依存性	2020-9
中村優斗,吉田幸大, 前里光彦,北川 宏, 齋藤軍治,岸田英夫	日本物理学会 2020年秋季大会	混晶系量子スピン液体物質κ-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Ag <sub>2x</sub> Cu <sub>2(1-x</sub> )(CN) <sub>3</sub> の分光学的研究 II	2020-9
Hideo Takezoe	International Liquid Crystal Honors & Awards Ceremony	Polarity, Chirality and Photonics in Liquid Crystals	2020-7

講演リスト (2020年度分)

		(	
発 表 者	学会名	題名	発表年月
Hideo Takezoe	Vebleo Webinar on Materials & Medical Science, Engineering and Technology	Polar Liquid Crystal	2021-2
Kiyohito Ishida	MRM (Material Research Meeting)	状態図(相図)と実学	2020-12
Toshiaki Enoki	6 <sup>th</sup> International Work- shop on 2D Materials, A3 Foresight (招待講演)	Magnetism of Nanographene-based Nanoporous Carbon and its Applications	2020-9

講演リスト (2020年度分)

受賞者	組 織 名 ・ 団 体 名	受 賞	受賞月日
黑田新一	電子スピンサイエンス学会	電子スピンサイエンス学会 名誉会員	2020年11月14日
西 川 惠 子	日本結晶学会	日本結晶学会 西川賞	2020年11月27日
河本邦仁	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	NIMS AWARD 2020	2020年11月27日
K. Deguchi, M. Nakayama, S. Matsukawa K. Imura, K. Tanaka, T. Ishimasa, N. K. Sato	一般社団法人 日本物理学会	第26回日本物理学会論文賞	2021年3月14日
竹添秀男	国際液晶学会	P. G. de Gennes Prize	2020年7月30日
I. Ohnuma, S. Shimenouchi, T. Omori, K. Ishida, R. Kainuma	APDIC (Alloy Phase Diagram International Commission)	APDIC Best Paper Award	2020年5月
榎 敏 明	分子科学会	名誉会員	2020年9月17日

受賞リスト (2020年度分)

	2021年5月27日 印 刷 2021年5月27日 発 行
	公益財団法人 豊田理化学研究所
編 輯 兼 発 行 者	豊田章一郎
	〒 480-1192 愛知県長久手市横道 41 番地の 1
発 行 所	公益財団法人 豊田理化学研究所 電話 〈0561〉63-6141(直通)
印 刷 所	名古屋市千種区不老町 名古屋大学生協印刷部