

ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical
Research Institute

No. 75

2022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

豊田理化学研究所が創立80周年を迎えた一昨年从去年にかけては、想定外の新型コロナウイルスCOVID-19パンデミックに見舞われ、多くのイベントが中止や延期となりました。そんな中、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気に普及、実用化され、いわゆるポストコロナ運営体制が作り上げられたという点で、時代が変わった！ともいえる記録に残る年となりました。



玉尾 皓平 所長

一昨年2020年は、創立80周年の豊田理化学研究所に加えて、豊田中央研究所は創立60周年を、昨年2021年には豊田工業大学が創立40周年、コンボン研究所も創立25周年と、トヨタグループの研究・教育機関にとっては、揃って節目を迎えました。2021年春には、「豊田理化学研究所80年史」を編纂し、豊田理研の来し方行く末を改めて考える機会ともなりました。

これら大きな節目を機に、創設者豊田喜一郎の自前研究にかけける崇高な想いを引き継がれた井口洋夫前所長の取り組みも大切にしつつ、これまで以上に世界に発信する・未来をつくる・活力ある豊田理研、いわば「新生豊田理研」に向けた新たな制度設計に取り組むこととしました。それらを検討するために昨年6月に理事改選と共に新役員体制も発足させました。

新制度設計においても、豊田章一郎理事長の熱い思いである「若手人材育成」「新研究分野創成」の基本理念は堅持し、現行の「フェロー制度」「スカラー制度」「異分野若手交流会」「海外大学院進学支援制度」などをより効果的な制度にすべく検討を進めてきました。新制度設計はほぼ完了し、今年度できるものから順次実施してまいります。

豊田理研がわが国の物質科学研究分野を中心に人材育成と新分野創成の拠点として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。引き続きのご支援、ご鞭撻のほど、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

《研究報告》

《豊田理研フェロー》

- ナノカーボンからの電界放出と新機能探索：グラフェンエッジ電子軌道の観察、
低速投射電子顕微鏡の試作、極細CNTの生成 齋藤 弥 八... 5
- バナジン酸ビスマス薄膜における水の光電気化学的酸素発生反応の活性化と
励起光強度依存性のメカニズム 松本 吉 泰... 13
- 量子スピン液体の研究 今田 正 俊... 21
- CoDELMAを用いた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の開発 大 門 寛... 31
- ゆらぎで探る溶液の混合状態 西川 恵 子... 39
- 高い調湿機能を持つ第4級アンモニウム塩イオン液体のデザイン 伊藤 敏 幸... 49
- 多元ブロック共重合体による二次元新規周期・準周期構造の構築 松 下 裕 秀... 59
- 第一原理計算に基づく理論状態図の構築と準安定物質創成に関する研究 大 谷 博 司... 67
- 柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構：
低密度氷の負の熱膨張率の起源 田 中 秀 樹... 77

《豊田理研客員フェロー》

- 顕微レーザー光化学の研究展開 喜多村 昇... 87
- μ SRの生命機能解析への展開
—タンパク質構成要素におけるプロトンダイナミクス解析 菅 原 洋 子... 97

《特別寄稿》

- 化学反応における対称性の破れの理論（12）：光合成水分解反応中間体の
結合クラスター（DLPNO Coupled-Cluster (CC) SD (T_0)）計算
..... 山 口 兆・宮 川 晃 一・庄 司 光 男... 107
磯 部 寛・川 上 貴 資・中 嶋 隆 人

《豊田理研スカラー》

- スピン揺らぎによる3次元スピン情報イメージング分光法の開発 鍛 冶 怜 奈... 130
- ハロゲン化物イオン含有層状複水酸化物のアニオン電池用新規電極材料への応用
..... ナタリー カロリナ・ロゼロナバロ... 132

水中ラジカル反応を利用する光機能性金属ナノ酸化物作製手法の開発	張麗華...	134
精密超音波測定法による多チャンネル近藤効果の実証	柳澤達也...	136
マグノンダイオード材料の開発	吉田紘行...	138
クエン酸鉄多核錯体を前駆体とする炭化鉄クラスター合成法の開発	脇坂聖憲...	140
3d-e _g 軌道に1つの電子を有する層状ニッケル酸化物における超伝導物質探索	河底秀幸...	142
多価不飽和脂肪酸代謝物の自在合成法の開発と応用	齋藤雄太朗...	144
マテリアルズインフォマティクスによるポリマー電気物性予測	佐藤正寛...	146
Ambiphilicパイ共役系化合物の迅速合成法の開発と機能開拓	鷹谷 絢...	148
生体ナノ空間を活用した高分子精密合成法の開拓	佐藤浩平...	150
金属絶縁体転移を利用した熱スイッチング材料の創出	気谷 卓...	152
インバーター体型フレキシブル誘導加熱システムの創成	青山真大...	154
次世代シークエンサーを用いた船底塗料の防汚性評価法の確立	広瀬 侑...	156
冷却原子気体における連結ジョセフソン振動子の同期現象	川口由紀...	158
強くしなやかな人工腱をつくる—コラーゲンとエラスチンの機能的複合化技術創成	前田 英次郎...	160
狭バンドギャップと安定性を兼ね備えた芳香族炭化水素の創出	福井 識人...	162
金属元素を含まない機能性近赤外発光素子の開発	村井 征史...	164
単核モリブデン光触媒を用いた二酸化炭素の選択的光還元反応の開発と機構解明	鄭 知恩...	166
エネルギーハーベスティング向けの0 Vオン電圧を有する高効率p型GaNゲート AlGaN/GaN整流用ダイオード	ジャン ユウェイ...	168
ポリオキソメタレートを基盤とした新しい分子性導体の開発	植村 一広...	170
強化学習を用いた動的な通信環境での符号化制御	路 姍...	172
上皮細胞の立体構造に基づいた高速細胞毒性検出システム	上野 遼平...	174
イオン注入時の温度変化による量子通信光波長帯固体欠陥中心作製と発光特性評価	田 鳶 俊之...	176

応力で開拓する新規強磁性ユウロピウム化合物とその磁気異方性の解明	高 津 浩...	178
光で制御する液—液相分離と生命機能	中曾根 祐介...	180
ナノ構造磁性体中の輻射場とマグノン励起の空間的な相関に起因するマグノン流と 光学応答	横 山 知 大...	182
ハイパースペクトルイメージングによる光メカニカル機能材料の不均一反応速度論の 解明	五月女 光...	184
求電子的アミノ化を鍵とする非天然型 α アミノ酸の立体網羅的不斉合成	平 野 康 次...	186
光異性化材料のナノ光反応法の創出と光駆動トランジスタへの展開	馬 越 貴 之...	188
アクチンのキラルな動態による細胞キラリティ形成機構の解明	稲木 美紀子...	190
分子の配座ダイナミクスを基盤とする純有機液体りん光材料の開発	谷 洋 介...	192
ハロゲン系元素を骨格に持つナトリウムイオン伝導固体電解質の探索	大 野 真 之...	194
新規II-III-V-VI族化合物半導体による長寿命なブライト励起子の創製	板 垣 奈 穂...	196
正確な相同性依存的修復の試験管内再構成による理解	高 橋 達 郎...	198
植物におけるDNAメチル化変異の遺伝的基盤の探索	佐々木江理子...	200
《特定課題研究》		
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 ..	205
著書リスト		211
論文リスト		212
講演リスト		222
受賞リスト		227

CONTENTS

《Research Reports》

《Fellow》

- Field Emission from Nanocarbon and its Novel Features Exploitation: Observation of Electronic Orbitals at Graphene Edges, Experimental Manufacture of Low-energy Projection Electron Microscope, and Formation of Ultra-slender CNTs Yahachi SAITO..... 5
- Mechanisms of Activation and Excitation Light Intensity Dependence of Photoelectrochemical Oxygen Evolution Reaction from Water at Bismuth Vanadate Thin Film Yoshiyasu MATSUMOTO..... 13
- Studies on Quantum Spin Liquids Masatoshi IMADA..... 21
- Development of Atomic-resolution Holography Microscope for Analysis of Composition and Stereoscopic Atomic Structure in Nano Region Using CoDELMA Hiroshi DAIMON..... 31
- Mixing Scheme of Solutions Probed via Fluctuations.....Keiko NISHIKAWA..... 39
- Design of Quaternary Ammonium Ionic Liquids with High Dehumidification Capability Toshiyuki ITOH..... 49
- Creation of New Periodic and Quasiperiodic Tiling Patterns from Multiblock Polymers Yushu MATSUSHITA..... 59
- Construction of Theoretical Phase Diagram Based on First-principles Calculation and Study on Metastable Substance Formation..... Hiroshi OHTANI..... 67
- Polymorphism of Ice Arising from Flexible Hydrogen Bonds: Characteristics of Vibrational Modes Attributing to Negative Thermal Expansivity Hideki TANAKA..... 77

《Visiting Fellow》

- A Study on Laser Microchemistry.....Noboru KITAMURA..... 87
- Muon Spin Spectroscopy for Research on Biological Functions
— Analysis of Proton Dynamics of Protein Components..... Yoko SUGAWARA..... 97

《Specially Appointed Fellow》

- Coupled Cluster (CC) Single and Double (SD) Perturbative Triple (T_0) Calculations by the Use of the Domain-based Local Pair Natural Orbital (DLPNO) for Reaction Intermediates of Water Oxidation in Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosystem II (PSII) Kizashi YAMAGUCHI, Koichi MIYAGAWA, Mitsuo SHOJI..... 107
Hiroshi ISOBE, Takashi KAWAKAMI and Takahito NAKAJIMA

《Toyota Riken Scholar》

Development of Three Dimensional Spin Imaging by Spin Fluctuation Measurements	Reina KAJI.....	130
Halide-layered Double Hydroxides as New Electrode Materials for Anionic Storage Systems	Nataly Carolina ROSERO-NAVARRO.....	132
Development of Photofunctional Metal Nano Oxide Fabrication Method by Using Submerged Radical Reactions	Lihua ZHANG.....	134
Experimental Verification of Multichannel Kondo Effect Using High-precision Ultrasonic Measurements.....	Tatsuya YANAGISAWA.....	136
Materials Searching toward the Development of Magnon Diode.....	Hiroyuki K. YOSHIDA.....	138
Development of Synthetic Method of Iron Carbide Clusters Using Iron Citrate Multi-nuclear Complex as Precursors.....	Masanori WAKIZAKA.....	140
Exploration of New Superconductivity for Layered Nickel Oxides with an Electron in 3d-e _g Orbital.....	Hideyuki KAWASOKO.....	142
Development and Application of Rapidly Diverse Synthesis toward Polyunsaturated Fatty Acid Metabolites.....	Yutaro SAITO.....	144
Predicting the Electrical Properties of Polymers Using Materials Informatics	Masahiro SATO.....	146
Ambiphilic π -conjugated Materials: Efficient Synthesis and Unique Functions	Jun TAKAYA.....	148
Precision Polymer Synthesis within Biological Nanospace	Kohei SATO.....	150
Creation of Thermal Switching Materials by Utilizing Metal-insulator Transition	Suguru KITANI.....	152
Construction of Flexible Induction Heating System with Integrated Inverter	Masahiro AOYAMA.....	154
Evaluation of the Anti-fouling Capacity of Ship Paints Using the Next Generation Sequencer	Yuu HIROSE.....	156
Synchronization of Connected Josephson Oscillators in a Cold Atomic Gas	Yuki KAWAGUCHI.....	158
Fabrication of Functional Composite Biomaterial as Strong and Elastic Artificial Tendon	Eijiro MAEDA.....	160
Development of Stable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Narrow Band Gap	Norihito FUKUI.....	162

Development of Metal-free Near-infrared Light-emitting Devices with Unique Functions.....	Masahito MURAI.....	164
Development of a Mononuclear Mo Complex as a Photocatalyst for Selective Photocatalytic CO ₂ Reduction and Their Mechanistic Study	Jieun JUNG.....	166
Novel p-GaN Gated AlGaN/GaN Diodes with 0 V Turn-on Voltage to Achieve High-efficiency Rectifications for Energy Harvesting Applications	Yuwei ZHANG.....	168
Development of New Molecular Conductors Based on Polyoxometalate	Kazuhiro UEMURA.....	170
Reinforcement Learning Based Code Rate Control in Dynamic Communication Environment.....	Shan LU.....	172
Rapid Cytotoxicity Detection System Based on Disruption in Epithelial 3D Structure	Ryohei UENO.....	174
Fabrication of Defect Centers in Solid on Quantum Telecommunication by the Temperature Dependence of the Ion-plantation and the Optical Estimation of its Defect Centers.....	Toshiyuki TASHIMA.....	176
Strain Engineering for the Development of a Ferromagnetic Europium Compound and Elucidation of its Unusual Large Magnetic Anisotropy	Hiroshi TAKATSU.....	178
Opto-control of Liquid-Liquid Phase Separation and Biofunction	Yusuke NAKASONE.....	180
Magnon Current and Optical Response Due to a Spatial Correlation between the Radiative Field and Magnon Excitation in Magnetic Nanostructures	Tomohiro YOKOYAMA.....	182
Elucidation of Heterogeneous Reaction Kinetics in Photomechanical Materials Using Hyperspectral Imaging	Hikaru SOTOME.....	184
Stereodivergent Synthesis of Unnatural α -Amino Acids by Electrophilic Amination	Koji HIRANO.....	186
Nanoscale Photochromic Reaction and its Application for Optically Driven Transistor	Takayuki UMAKOSHI.....	188
Mechanisms of Cell Chirality Formation Induced by Chiral Actin Dynamics	Mikiko INAKI.....	190
Development of Purely Organic Phosphorescent Liquid Utilizing Molecular Conformational Dynamics	Yosuke TANI.....	192

Exploration of Halide-based Na-ion Conducting Solid Electrolytes	Saneyuki OHNO.....	194
Formation of Long-lifetime Bright Excitons by Novel II-III-V-VI Semiconductor Compounds	Naho ITAGAKI.....	196
Understanding of Precise Homology-directed Repair through <i>in Vitro</i> Reconstitution	Tatsuro TAKAHASHI.....	198
The Genetic Basis of Non-CG Methylation in <i>Arabidopsis thaliana</i>	Eriko SASAKI.....	200
《Specially Promoted Research Program》		
Mechanical Effect on All Solid State Energy Conversion Devices.....	Fumitada IGUCHI.....	205
List of Books		211
List of Papers		212
List of Presentations		222
List of Awards		227

ナノカーボンからの電界放出と新機能探索： グラフェンエッジ電子軌道の観察，低速投射電子顕微鏡の試作， 極細 CNT の生成

齋藤 弥八*



*齋藤 弥八 フェロー

**Field Emission from Nanocarbon and its Novel Features Exploitation:
Observation of Electronic Orbitals at Graphene Edges,
Experimental Manufacture of Low-energy Projection Electron Microscope,
and Formation of Ultra-slender CNTs**

Yahachi SAITO*

Field emission (FE) from nanocarbon makes observation of local electron orbitals at graphene edges possible, and opens new methods to manufacture a lens-free electron microscope operated at low voltages and to form ultimate structures of nanocarbon. Here, following three exploitations of FE of nanocarbon materials are reported. (1) Field ion microscopy of graphene exhibited exotic images suggesting spatial shapes of empty electronic states at edges of graphene. (2) A projection electron microscope operated at low acceleration voltage (about 100 V) was experimentally manufactured by employing carbon nanotube (CNT) as a field electron emitter. (3) Ultra-slender single-wall CNTs with ultimate small diameter (0.4 nm level) were formed together with carbyne in a CNT-film cathode after serious electric discharge.

電界放出を利用することにより，ナノカーボン先端の電子軌道の観察，低加速でレンズ無し電子顕微鏡の作製，さらにナノカーボンの構造改変による極限構造の形成が可能となる。ここでは，ナノカーボンからの電界放出の利用の例として，(1) 電界イオン顕微鏡法によるグラフェン端の空軌道の形状を反映する双極スポットと中空長円形 (racetrack) パターンの観察，(2) カーボンナノチューブ (CNT) を電界放出電子源とする低加速電圧 (約 100 V) の投射型電子顕微鏡の試作，および (3) CNT 膜を放電処理することによるカルビンの生成とそれに伴う最小径 (直径 0.4 nm 級) の極細の単層 CNT の形成について報告する。

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) とグラフェンは，細長く先端の尖った形状の他に，高い機械的強度，高い電気伝導，高温での安定性などの特性を有することから，電界放出 (field emission: FE) 電子源として打って付けの材料といえる。CNT やグラフェンからの電子の電界放出 (FE) は，電子放出の基本特性の解明から，高性能の電子線機器，診療医療機器，宇宙機器などへの応用まで，幅広い分野で興味を持たれ，研究されている^{1,2)}。電界放出顕微鏡法 (field emission microscopy: FEM) は，電子放出表面の構造解明，分子の吸着脱離の観測，電子源の光学特性の評価に使われる強力な測定手法である。例えば，先端が閉じた CNT からは，先端キャップに存

在する五員環からの FE が優先的に起きて，キャップに広がる π 電子軌道の空間分布が FEM 像に現れる³⁾。グラフェンからの FEM も，“lip (くちびる)” パターンと呼ばれるグラフェン端の π 電子軌道の対称性と分布を反映する独特の FEM 像を示す^{4,5)}。グラフェンのジグザグ型エッジでは π 電子がスピン偏極した局在状態が理論予測されている⁶⁾。実際に，そのスピン偏極状態を示唆するスピン偏極率の測定結果を 2019 年に報告した⁷⁾。電界イオン顕微鏡法 (field ion microscopy: FIM) は，FEM と比べれば，それほど広く使われていない実験手法であるが，人類が初めて，個々の原子の像を観察することに成功した顕微鏡⁸⁾であることが示すように，その空間分解能は原子レベルである。今回，この FIM を使うことにより，グラフェン端にあるフェルミ準位より上の空軌道の分布を示唆する特異な FIM 像が得られたので，これを第 2 節で紹介する。

2022年2月20日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

名古屋大学名誉教授，工学博士

専門分野：応用物性，結晶物理，ナノサイエンス

CNTの電界エミッターとしての有利な幾何学的形状，物理化学的性質を利用すれば，100 V程度の低い印加電圧でも，先端の微小領域（五員環サイズ程度）から電子を容易に放出できる．このCNT電界エミッターを点電子源とする投射型の低速電子顕微鏡を試作し，CNTやグラフェンの観察を行なった．その結果を第3節で述べる．

炭素は，その s - p 混成軌道の多様性により，多くの同素体を形成する．1次元の炭素鎖，いわゆる sp^1 カルビンが，放電を伴う過酷なFEに曝されたCNT膜の中に生成していることを2020年に報告した⁹⁾．その後，カルビンの他に，極限まで細い単層CNT (SWCNT) がCNT膜の放電処理により生成されることがわかった．この新たな知見を第4節で報告する．

2. グラフェンからのFIMによる 非占有電子軌道の観察

グラフェンエミッターの作製は，(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，(3) GO水溶液の針先への滴下/乾燥という3つの方法を用いた．それぞれの作製手法の詳細は，既に2019年および2021年の豊田研究報告^{7, 10)}で述べた．

本研究で使用したFEM/FIM装置 (Fig. 1) は，これまで我々が使用してきたものと同じである^{11, 12)}．このFEM/FIM装置は，メインチャンバーとサンプルストッカーチャンバーで構成され，FEM/FIM測定が行われるメインチャンバーの到達圧力は 10^{-7} Paオーダーである．エミッターホルダーはヘリウム冷凍機のコールドヘッドに押し当てられて，グラフェンエミッターは70~100 Kに冷却される．FEM/FIM像は，有効径42 mmのマикроチャンネルプレート (MCP) を備えた蛍光スクリーンによって観察される．エミッターとMCPの間の距離は，30~50 mmの範囲である．FEM/FIM測定の前に，グラフェンエミッターを超高真空のメインチャンバー内でお

よそ1300 Kで約1分間加熱して，エミッター表面の吸着分子を脱離させる．FIMに使用した結像用ガスは，圧力 $(1\sim 5)\times 10^{-3}$ PaのNeであり，エミッターに印加する電圧は1.5 kVから5.0 kVまで変化させた．FIM像はデジタルカメラ (Sony α 7s) を用いて，露光時間5秒から30秒の範囲で撮影した．

Figs. 2(a) および (b) は，HOPGから剥離したグラフェンのFIM像で，印加電圧 V_E がそれぞれ4.0および4.6 kVである．図中の白い破線は，グラフェンのエッジの位置を表す．複数のグラフェン層のエッジがFIM像に寄与していることが分かる．印加電圧が低い場合は (Fig. 2(a))，矢印1および2で示すように，グラフェン面を横切る方向に伸びた筋および2つに分裂した輝点 (dipole spots) が観察されるが，印加電圧を高くすると (Fig. 2(b))，中央部が暗い長円形 (racetrack形) のパターンが現れる (番号3の矢印)．

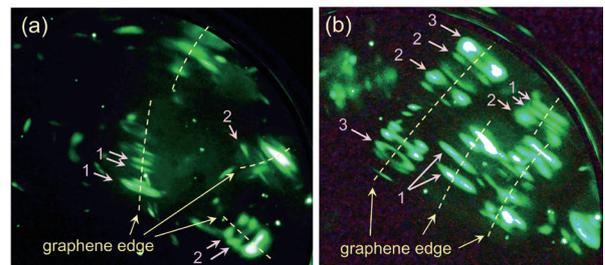


Fig. 2 FIM images of a scratched graphene emitter at (a) $V_E = 4.6$ kV and (b) 4.0 kV. Pressure of Ne $P_{Ne} = 1 \times 10^{-3}$ Pa, temperature of graphene emitter $T_E \approx 80$ K.

Fig. 3は，GOの滴下/乾燥により作製されたエミッターの印加電圧2.4と3.1 kVにおけるFIM像である．このエミッターでは，一枚のグラフェンシートのエッジのみが観察される．剥離HOPGエミッターと同様に，印加電圧が低い場合は (Fig. 3(a))，筋状の縞パターンと分裂スポット (dipole spots) が観察され，印加電圧が高くなると (Fig. 3(b))，これらのパターンに加えて，中

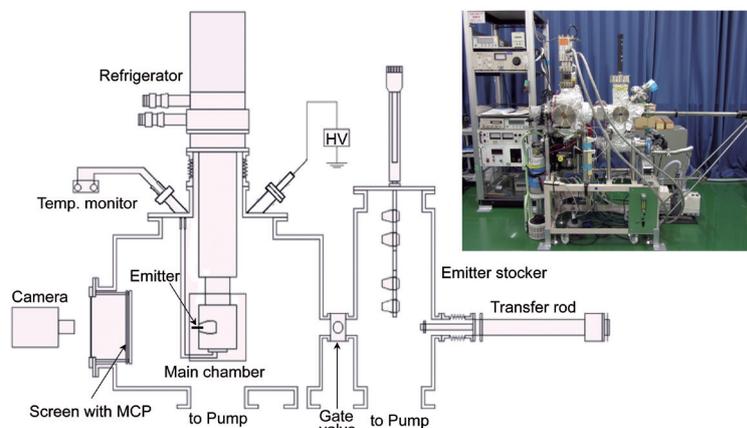


Fig. 1 Schematic drawing and a photo of the FEM/FIM apparatus.

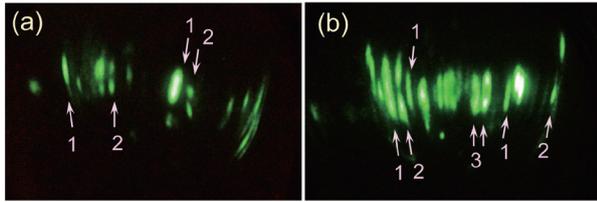


Fig. 3 FIM images of a GO emitter at (a) $V_E = 2.4$ kV and (b) 3.1 kV. $P_{Ne} = 3 \times 10^{-3}$ Pa, $T_E \approx 90$ K.

空の長円形 (racetrack 形) パターンが現れる. 3 番目の racetrack パターンは, 中心が暗く, 両端が明るいという特徴をもつ.

筋, 双極スポット, および racetrack の 3 種類のパターンは, **Fig. 4** に示すように, 先端の破れた CNT の FIM でも観察される^{11,13}. 筋や長円スポットは放射状に伸びており, 雛菊のように環状に並んでいる. 雛菊パターンは, **Fig. 4(c)** に示すように, 円筒形グラフェンのオープンエッジに由来する.

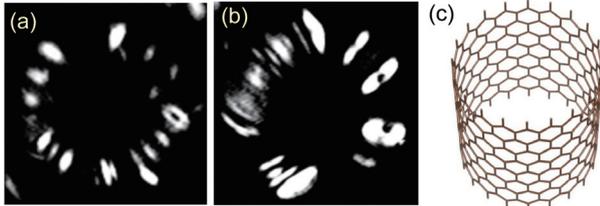


Fig. 4 FIM images of an open-ended CNT at (a) $V_E = 4.6$ kV and (b) 5.2 kV. $P_{Ne} = 2.7 \times 10^{-3}$ Pa, $T_E = 77$ K. (c) Illustration showing a circular free edge of graphene at the open-end of CNT.

ここに例示した印加電圧による FIM 像の変化は, パターンとスポットの数が印加電圧 (すなわちエッジに掛かる電界強度) に依存することを示している. 印加電圧が高くなると, スポット数が増加し, 筋と分裂スポットに加えて, 中空の racetrack パターンが現れる. racetrack パターンが現れる電界強度を評価することは難しいが, racetrack パターン出現電圧より印加電圧をわずかに上げると, FIM 像が乱雑で不安定になる. この FIM 像の乱れは, 炭素原子の電界蒸発が頻繁に起きて, エミッター構造が壊れていくため, これが発生する電界強度はグラファイトの場合 45–80 V/nm と報告されているので^{14,15}, racetrack パターンの出現電界はこれに近いと推測される.

グラフェンからの FIM において今回観察された筋状パターンは, Williams によって 1968 年に報告されたグラファイト単結晶の FIM パターンと非常に似ている¹⁶. 筋や楕円がグラフェン層に垂直な方向に伸びている原因は, 2次元物質のエッジでの電界分布の強い異方性により, エッジに垂直な方向の倍率がエッジに平行方向に比べて大きいためである¹⁷. 鉛筆の芯 (グラファイトが主成分) から作られたエミッターでさえ, 同様の縞模様の FIM パターンを示すことが Khaimar らによって報告されている¹⁸.

グラフェン面の両側に分裂した斑点 (双極スポット) は, グラフェンの π 軌道の 2 つのローブを連想させる. FIM の像形成機構から, 双極スポットは結像ガス原子 (Ne) がイオン化される場所を示していると言える. Ne 原子の最外殻電子はグラフェン端の空軌道 (π^* , σ^* 軌道) にトンネルし, Ne は正イオンになる. 生成された Ne^+ イオンはグラフェン端からクーロン反撥を受けて, 観測スクリーンに向かって飛行, これに衝突して, スクリーンにグラフェンエッジの拡大像を形成する. したがって, FIM の輝点は, グラフェンエッジに存在する空軌道の空間分布を表わしていることになる.

3 番目のパターン, racetrack は, 筋や双極斑点が観察される場合よりも強い電界において, 頻繁に観察される. **Fig. 5** に示すように, 電界が強いほど, 結像ガス分子は, エッジ原子から遠く離れた場所でもイオン化できることから, このパターンは, 強電界でのイオン化ディスクの形状, または強電界下でのグラフェンエッジの構造の変化を反映していると言える.

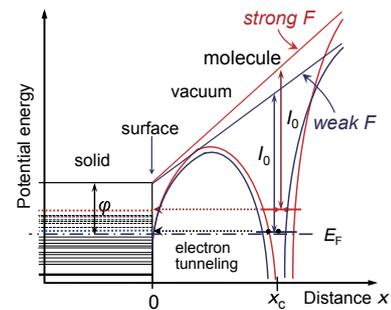


Fig. 5 Schematic of potential diagrams around an imaging gas molecule near the surface of an FIM emitter under low and high fields.

Murr と Inal¹⁹ は, グラファイトファイバーの FIM に分裂斑点 (双極スポット) が出現することを最初に指摘した. この双極スポットは, 今回のグラフェンからのものと非常によく似ている. 彼らは, 双極スポットの起源を, 突き出したグラファイト小板 (platelet) の両端 (板の厚さを挟んだ両端) にある原子のペアによると解釈していた. しかしながら, バルクのグラファイト構造の巨視的描像に基づくこの解釈は, 以下の理由により, 今回の観察においては合理性に欠くと考えられる. 今回のグラフェンエミッターは非常に薄く, 数層で構成されている. 積層グラフェンは, グラファイト結晶と同じように, ABAB の積層である. 従って, 隣接する層の原子位置は互いにシフトしているため, 積層グラフェンのエッジは層ごとに入り出りしている. 実際, 数層のグラフェンのエッジ構造に関する電子顕微鏡観察²⁰ によれば, 上下に隣接する層のエッジ位置には 0.3–0.4 nm のオフセット (offset) がある. 積層グラフェンにおいても, 電界集中が起こる最も突出したグラフェン層のエッジから

優先的に電界放出が起きて，実質的に1枚のグラフェンからの電界放出を観察することになる．ちなみに，Williams¹⁶⁾によって報告されたFIMにおいても，論文にあるFIM写真を注意深く調べると，双極スポットを見出すことができる．しかし，彼はこれらについて何も言及していなかった．

3. 低速投射電子顕微鏡の試作

投射型の電子顕微鏡においては，試料を照射する電子のエネルギーを低くできることから，試料損傷が少なく，軽元素試料や生体分子を高コントラストで観察することが可能であると期待される．マイクログリッド，SWCNT，単層グラフェンを試料として，投射電子顕微鏡の可能性を試験した．

Fig. 6に示すように，CNT先端の微小領域（五員環程度のサイズ）から電界放出された低エネルギー電子（数十から数百V）を試料に照射し，透過した電子をそのままスクリーンに投影して顕微鏡像を得る．この顕微鏡は，電子レンズを使わないので，レンズによる収差の影響を受けないことが特長である．試料（接地電位）に対してCNTエミッターに負の電圧（ V_E ）を印加し，電子を電界放出させる．試料とエミッター間の距離 a はピエ

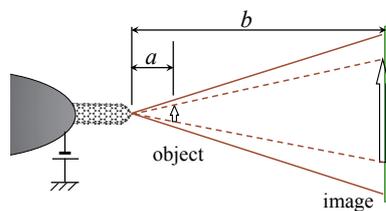


Fig. 6 Principle of low-energy projection electron microscopy.

ゾ駆動マニピュレータにより，数 μm から5 mmの範囲で変化させた．Fig. 7(a)に，ピエゾステージに乗せたCNTエミッターと試料（被観察物体）の写真を示す． a の変化によりエミッション電流が指数関数的に大きく変化するので，その都度 V_E を調整する必要がある．エミッターと観察用蛍光板の間の距離 b は110 mmである．PEM像観察には，蛍光スクリーンを備えたMCP（有効径42 mm）を用いた．

今回試作の投射電子顕微鏡（Projection Electron Microscope; PEM）は，既存の小型走査電子顕微鏡（テクネックス工房製Tiny-SEM）の試料室に組み込むことにより，CNTエミッターと試料をこのSEMにより同時に観察し，エミッター先端と試料の間隔を測定できるという特徴を持つ．この小型SEMの電子源部分のチャンパーは，Fig. 7(b)に示すように，超高真空対応に改造して，多層CNTの電界放出電子源を搭載している^{21,22)}．ただし，小型SEMの試料室は，オーリングシールの真空仕様のため，超高真空での測定はできなかった．試料室の真空度を上げるために，ターボ分子ポンプを増設したが，試料室の到達真空圧力は 1×10^{-4} Paに留まった．

試料（物体）としては，eDIPS-CNT（主に単層と二層CNTからなり，三層CNTも少量含まれている），多層CNTおよび単層グラフェンシート（マイクログリッドに支持された市販の試料²³⁾）を用いた．eDIPS-CNTと多層CNTの試料は，それぞれエタノール中で超音波攪拌した分散液をマイクログリッド（透過電子顕微鏡用の試料支持膜）に滴下乾燥させた．ピエゾステージ上のCNTエミッターを試料マイクログリッドに近づけてPEM観察を行なった．Fig. 8は，エミッター—試料間距離 $a = 75 \mu\text{m}$ および $9 \mu\text{m}$ にあるCNTエミッター（多層

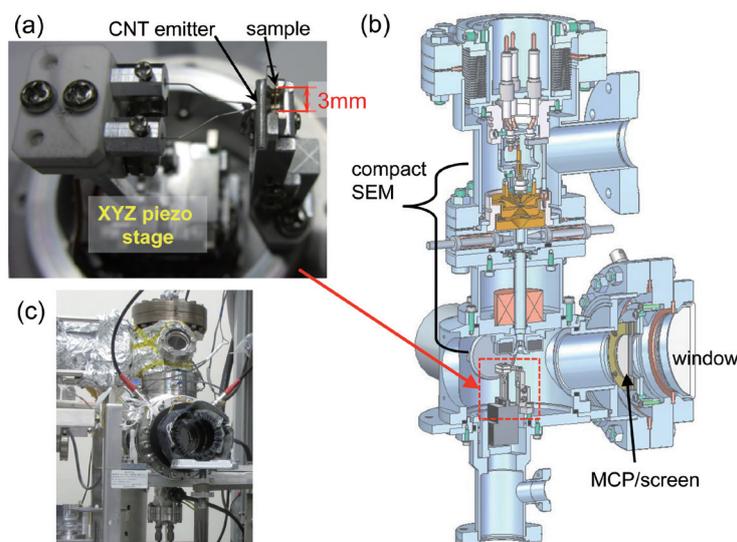


Fig. 7 (a) Photo picture of a CNT field emitter on a piezo-driven stage and a sample (supported on a Cu grid with 3 mm in diameter) for projection electron microscopy (PEM). (b) Drawing of the apparatus; PEM is installed inside the sample chamber of the compact SEM ("Tiny-SEM"). (c) Photo of the apparatus.

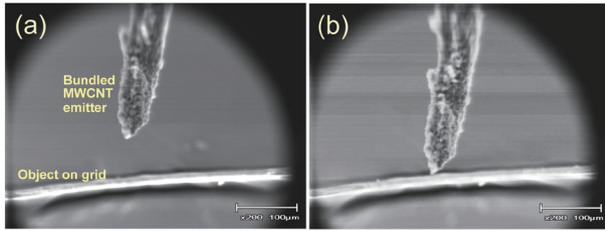


Fig. 8 SEM pictures of the CNT emitter (a bundle of multiwall CNTs) facing the sample grid, photographed by using the compact SEM situated above the PEM. The gap distances between the emitter tip and the sample grid are approximately (a) 75 μm and (b) 9 μm .

CNTの塊)と試料(マイクログリッド)のSEM写真である。このように、エミッターと試料の両方を試料室の上から小型SEMで観察できる。

拡大率は、CNT電子源-試料間の距離を a 、CNT電子源-スクリーン間の距離を b とすると、理想的には b/a の比で与えられるはずであるが、エミッターが試料に近づく、エミッターから放出される電子の発散角が小さくなり(エミッターと試料の間の空間の電位分布が平行平板のそれに近くなる)、仮想光源(virtual source)が後退するため、Fig. 9に示すように、 a が小さくなると共に、 b/a のよりも1桁以上小さくなった。今回の試作顕微鏡では、到達可能な最大倍率は5,000から6,000であった。

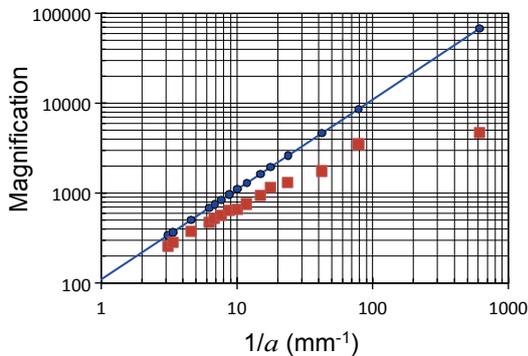


Fig. 9 Magnification versus $1/a$. The straight line is the expected magnification b/a . Measured magnifications are represented by square symbols, being lower than the expected ones.

多層CNTのPEM観察の例をFig. 10に示す。Fig. 10(a)の左側の黒い塊は多層CNTの凝集体である。それ以外の網目模様は、試料支持に使ったマイクログリッド(孔径2から8 μm)で、そこには試料のCNTは乗っていない。マイクログリッドの穴が広がって、架橋部が明るくなっている。これは、マイクログリッドの穴の奥への電界の浸み込みにより、穴の縁で電子線が穴の外側方向に屈折して、両隣の穴を透過した電子が、架橋部分で重なったためである。電子のエネルギーが低く、倍率が高い場合に、これが顕著に観察された。また、架橋あるいは突出したCNTのコントラストが明るくなっているものがある(Fig. 10(a))。これが、CNTによるフレネル回

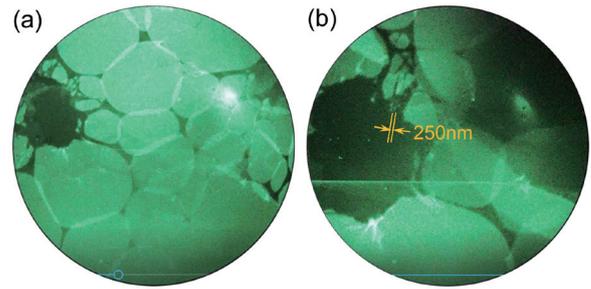


Fig. 10 PEM images of MWCNT on a holey micro-grid. (a) Mag. \approx 1600, $V_E = 260$ V, $I_E = 11$ μA , (b) Mag. \approx 4000, $V_E = 160$ V, $I_E = 12$ μA .

折によるものであれば興味深い、フレネル縞に相当するような干渉コントラストは観察できなかった。CNTが明るく見える原因も、CNT近傍での電界の回り込みによる電子線の屈折による可能性が高い。今回は、孤立したCNTを個別に観察することはできなかった。隣接するCNT束が個別に観察できる(分解できる)最小の距離は約250 nmであった。投射型顕微鏡の理論分解能(原理的に除くことのできない像の広がりによる分解能)は光源サイズとフレネル回折による「ぼけ」(δ_s と δ_D)で決まる²⁴⁾。Fig. 10(b)を撮影した条件では、それぞれ $\delta_s \sim 10$ nmと $\delta_D \sim 17$ nmであるから、実測の最小分離距離250 nmを分解能と見なすと、理論分解能よりも遙かに大きな要因により分解能が制限されていることが分かる。

また、単層グラフェン試料では、100–200 eV程度の電子に対して、単層グラフェンはほぼ不透明で、グラフェンの有る領域は黒く、無い領域は明るく見えるのみであった。

上で述べたように、PEM装置の真空が 1×10^{-4} Pa台であったため、CNT電子源からの放出電流の変動と放出サイトの変化が目立ち、安定した顕微鏡像の取得に苦労した。この電流変動は、CNT表面での残留ガスの吸着脱離と電離イオンの衝突が原因と考えられる。また、結像に用いる電子のエネルギーが100から200 eVと低いために、磁界による影響を受けやすく、電子の回り込みによる像の重なりが起こった。さらに、試料ホルダーや真空壁で散乱された電子が蛍光板に衝突し、像のコントラストを下げることになった。これらが分解能を大きく下げる要因となっている。

CNTを電子源とするPEMの試作は我々が初めてであるが、タングステン針の最先端に原子1個が配置された超尖鋭ティップ(ultrasharp tip)を電界エミッターとするPEM実験がFinkらにより行なわれ²⁵⁾、加速電圧65 Vで10万倍の像が撮影され、更に、倍率が5万倍を越えると、干渉コントラストを伴うhologramが得られことが指摘された。今回のCNTを電子源とする試作実験では、これと比較できるような質の高いPEM像を得ることが

出来なかった。タングステン超尖鋭ティップからのPEM像に匹敵する像質を得るには、超高真空化による放出電流の安定化に加えて、電子波のコヒーレンスを高めるために、放出サイトを原子1個程度のサイズに押さえ込む方策が必要であることが分かった。

4. カルビンと共に生成される究極の細さの単層カーボンナノチューブ

CNT膜からの電界放出(FE)実験において、放電により損傷を受けたCNT膜の中に、長さ30 nm以上の一次元炭素鎖(カルビン)が生成され、それがCNTの中心空洞の中で安定化されていることを2020年の豊田研究報告⁹⁾において報告した。その後、カルビンの他に、直径0.4 nm前後の極細の単層CNT(SWCNT)も生成されることを見出した。

FE実験に使用したCNT膜は、eDIPS CNT(Meijo Nano Carbon)のマットから数mm角に切り取ったもので、厚さは約40 μmである。Figs. 11(a)および(b)に、FE放電の後および前のCNT膜からのラマンスペクトルをそれぞれ示す。励起波長は785 nmである。放電後のスペクトルに観察される高波数域の1735, 1760, および1810 cm⁻¹附近のバンドは、カルビンの三重結合の伸縮振動に由来する。一方、低波数側のRBM²⁶⁾領域の拡大挿入図から、放電後に新たに280 cm⁻¹を越える波数のRBMピークが現れていることが分かる。511, 565, および664 cm⁻¹のRBMは、下の(1)式に示すRBM波数 ω_R [cm⁻¹]とCNT直径 d [nm]の関係²⁷⁾,

$$d = \frac{248}{\omega_R} \quad (1)$$

を用いると、それぞれ直径が0.49, 0.44, および0.37 nmに相当し、カイラル指数として(4,3), (5,1), および(5,0)が該当する。これらの極細SWCNTの構造をFig. 12に示す。また、放電後に生成した直径が0.43から0.45 nmと見積もられる極細SWCNTの透過電子顕微鏡(TEM)写真をFig. 13に示す。これらの非常に細いSWCNTは、熱力学的に安定に存在しうる最小直径のCNTに対応する²⁸⁾。

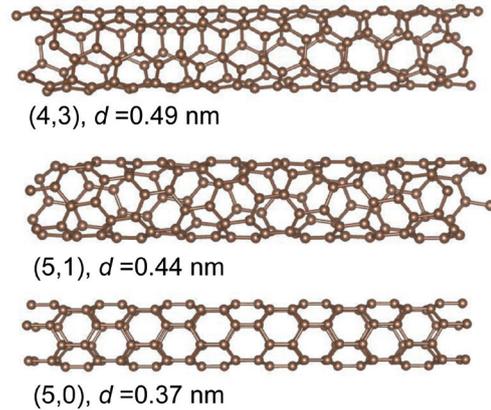


Fig. 12 Structure models of ultra-slender SWCNTs with chiral indices (4,3), (5,1) and (5,0). These models were drawn using the crystal-structure drawing software “VESTA” and the CNT atomic coordinate software “nt.exe”.

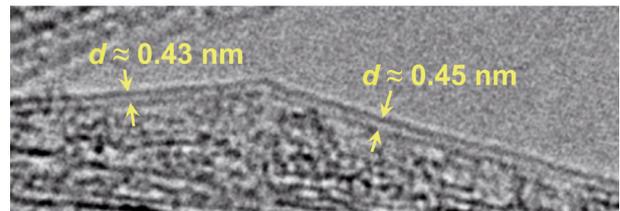


Fig. 13 TEM image of an ultra-slender SWCNT.

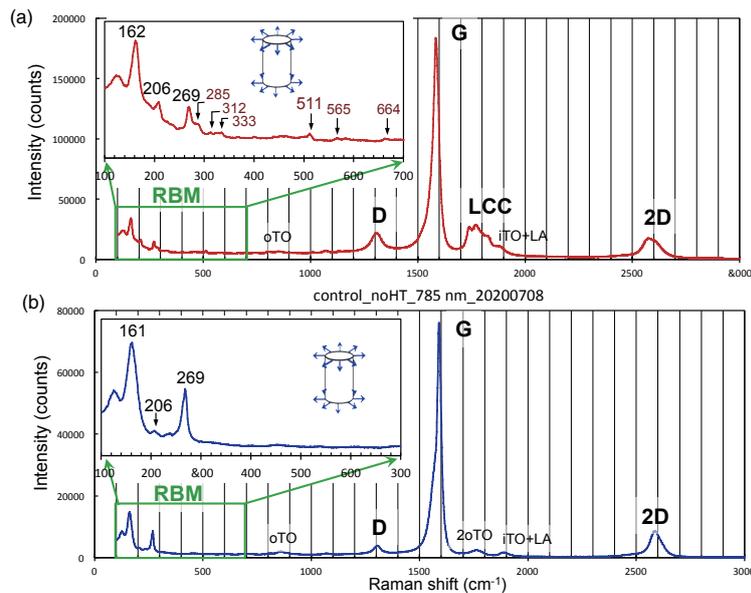


Fig. 11 Raman spectra of a CNT film (a) after and (b) before the electric discharge. Excitation is 785 nm line laser. New RBM peaks originating from slender CNTs appear after discharge.

これらの極限物質（カルビンおよび極細CNT）の形成機構は未だ明らかでないが，種々のシナリオを検討した末に，CNT構造の崩壊と再構成がカルビン生成の鍵であるという仮説に達した．カルビンは隕石衝突クレーターの中のグラファイト片麻岩に発見されたという歴史的に有名な報告がある²⁹⁾．これは，炭素の構造を一旦破壊するような衝撃がカルビン生成に関与している事を示唆している．我々の見出した電界放出に伴う放電がカルビン生成に関与していることもこれに矛盾しない．これは単なる思い付きではなく，宮本良之（産総研）の第一原理シミュレーションにおいて，CNT集合体へのパルスレーザー照射によるレーザー光の強電界により化学結合が切れ，CNTの直径がさらに細くなるプロセスのあることが示されている³⁰⁾．Fig. 14に，カルビンと極細CNTの生成仮説を模式的に示す．

これまでに化学気相成長（CVD）法によっても直径0.4 nm前後の極細のSWCNTが生成され，TEM，ラマン分光などによりカイラル指数と直径が報告されている^{31,32)}．ゼオライトのチャンネル（内径0.73 nm）を鋳型にして，カイラル指数が（5,0），（3,3），（4,2）などのSWCNTの成長³¹⁾，ゼオライトを触媒金属微粒子の担持体にしたCVDにおいても，直径0.43 nmのSWCNTの生成がTEMによって観察されている³²⁾．今回の放電を利用する方法では，これらのCVD成長とは全く異なる機構が働いている．

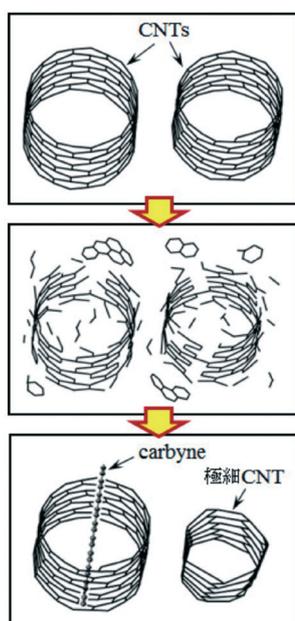


Fig. 14 Hypothetical formation mechanism of encapsulated carbyne and ultra-slender SWCNT.

5. まとめと展望

グラフェンからのFIMは，単純な筋状パターンだけでなく，双極スポットやracetrackパターンを示し，印加

電圧によって，パターンが変化することが明らかになった．FIMの像形成機構とパターンの対称性から，これらはグラフェン端の空軌道を反映していることが強く示唆される．電子軌道を電界放出顕微鏡法で観察することは，従来の金属エミッターでは，考えられなかったことであり，特異な電子構造をもつ炭素材料に特徴的な現象と考えられる．

今回のCNTを電子源とする試作実験では，干渉縞が観察できるような質の高いPEM像を得ることが出来なかった．タングステン超尖鋭ティップからのPEM像に匹敵する像質を得るには，超高真空化による放出電流の安定化に加えて，電子波のコヒーレンスを高めるために，放出サイトを原子1個程度のサイズに押さえ込む方が必要であることが分かった．

直径0.4 nm級の最小径のSWCNTが，CNTの破壊と再構成という方法により生成されることを実験的に明らかにし，今回の放電法がCVD法以外の方法で極細CNTを生成する新しい手法であることを示した．極細CNTでは，チューブの曲率（グラフェンシートの湾曲）により価電子帯の σ と π バンドの混合が起きて， sp^2 混成から sp^3 混成へ近づく．このために，チューブ曲率を無視した強結合近似ではエネルギーギャップの開いた半導体CNTが，第一原理計算では金属になると予想されているが³³⁾，実験的に極細CNTに関する物性測定はごく限られている^{34,35)}．また，極細CNTでは，強い一次元性による電子状態密度の極大（van Hove特異性）と炭素結合に特有の高いフォノン振動数とにより，臨界温度の高い超伝導の発現が期待される．このような物性発現の検証に本手法で作製される極細SWCNTが貢献できれば喜びである．

最後に，本報告書では，豊田理研のフェローとしての4年間の研究活動の総まとめという位置付けで，これまでの3回の報告書に載せられなかった内容およびその後の発展を出来るだけ盛り込みたいという意図で書いた．このために，まとまりに欠ける各論的な報告書になってしまったことをお許し願いたい．

謝 辞

CNTを電子源とする低速投射電子顕微鏡の試作は，JSPS 科研費18H01882の助成を受けて行なった．極細CNTの高分解能TEM観察は安坂幸師氏（名古屋大学）によって行なわれた．GO水溶液は仁科勇太氏（岡山大学）に提供いただいた．

引用文献と注

- 1) Y. Saito ed., *Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).

- 2) Y. Saito ed., *Nanostructured Carbon Electron Emitters and its Applications*, (Jenny Stanford Publishing, Singapore, 2022).
- 3) Y. Saito, K. Hata and T. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) L271.
- 4) K. Nakakubo, K. Asaka, H. Nakahara and Y. Saito, *Appl. Phys. Exp.*, **5** (2012) 055101.
- 5) N. Yokoyama, K. Nakakubo, K. Iwata, K. Asaka, H. Nakahara and Y. Saito, *Surf. Interface Anal.*, **48** (2016) 1217.
- 6) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kasukabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996) 1920.
- 7) 齋藤弥八, 豊田研究報告, **72** (2019) 69.
- 8) E. W. Müller, *Science*, **149** (1965) 591.
- 9) 齋藤弥八, 豊田研究報告, **73** (2020) 71.
- 10) 齋藤弥八, 豊田研究報告, **74** (2021) 41.
- 11) Y. Saito, R. Mizushima and K. Hata, *Surface Sci. Lett.*, **499** (2002) L119.
- 12) Y. Saito ed., Chap. 1. FEM and FIM of Carbon Nanotubes, in *Nanostructured Carbon Electron Emitters and its Applications*, (Jenny Stanford Publishing, Singapore, 2022).
- 13) Y. Saito, K. Hata, A. Takakura, J. Yotani and S. Uemura, *Physica B: Cond. Matter*, **323** (2002) 30.
- 14) J. Liu and T. T. Tsong, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 8490.
- 15) V. A. Ksenofontov, T. I. Mazilova, I. M. Mikhailovskij, E. V. Sadanov, O. A. Velicodnaja and A. A. Mazilov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** (2007) 466204.
- 16) W. S. Williams, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 2131.
- 17) Y. Saito, *J. Vac. Sci. Tech. B*, **40** (2022) 012803.
- 18) R. S. Khaimar, C. V. Dharmadhikari and D. S. Joag, *J. Appl. Phys.*, **65** (1989) 4735.
- 19) L. E. Murr and O. T. Inal, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 3487.
- 20) X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. C. Dergado, J. M. R. Herrera, Y. P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Science*, **323** (2009) 1701.
- 21) Y. Saito, *et al.*, Presented at the 29th Inter. Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), (July 11–15, 2016, Vancouver, Canada).
- 22) M. Irita, S. Yamazaki, H. Nakahara and Y. Saito, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **304** (2017) 012006.
- 23) イーエムジャパン (株) のグラフェンTEMサポートフィルム G-1-10.
- 24) V. E. Cosslett and W. C. Nixon, Chap. 3. Microscopy by Point Projection, in *X-Ray Microscopy* (Cambridge Univ. Press, London, 1960).
- 25) H. -W. Fink, W. Stoker and H. Schmid, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 1204.
- 26) Radial breathing mode の略で, CNTに特有の円筒の太さ
が変化する振動モードを指す. その振動数はCNTの直径
に概ね反比例する.
- 27) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 1118.
- 28) S. Sawada and N. Hamada, *Solid State Comm.*, **83** (1992) 917.
- 29) A. E. Goresy and G. Donnay, *Science*, **161** (1968) 363.
- 30) Y. Miyamoto, Presentation at the 59th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium (Online, Sept. 16–18, 2020).
- 31) Z. K. Tang, H. D. Sun, J. Wang, J. S. Chen and G. D. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 2287.
- 32) T. Hayashi, *et al.*, *Nano Lett.*, **3** (2003) 887.
- 33) C. H. Wong, E. A. Buntov, M. B. Guseva, R. E. Kasimova, V. N. Rychkov and A. F. Zatsepin, *Carbon*, **125** (2017) 509.
- 34) Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan and P. Sheng, *Science*, **292** (2001) 2462.
- 35) C. Jeong, Z. Wang, W. Shi, Y. Wang, N. Wang, Z. Tang, P. Sheng and R. Lortz, *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 184512.

バナジン酸ビスマス薄膜における水の光電気化学的酸素発生反応の活性化と励起光強度依存性のメカニズム

松本吉泰*

Mechanisms of Activation and Excitation Light Intensity Dependence of Photoelectrochemical Oxygen Evolution Reaction from Water at Bismuth Vanadate Thin Film



*松本 吉泰 フェロー

Yoshiyasu MATSUMOTO*

It is vital to develop an effective hydrogen generation method for solving global environmental and energy problems. In particular, hydrogen generation by water splitting with sunlight is a highly promising method without any carbon emission. To realize this method, it is important to enhance oxygen evolution from water because this is the rate-determining step in the complete decomposition of water. The choice of photocatalyst in this study is bismuth vanadate (BiVO_4), which is a promising photocatalyst for oxygen evolution reaction (OER) from water with irradiation of visible light. First, it was found that the efficiency of oxygen evolution is greatly improved by prolonged light irradiation. Second, the hole density accumulated in the BiVO_4 thin film under 405 nm excitation light irradiation and the reaction rate (charge transfer rate) at the electrode interface were estimated by simultaneous measurement of transient absorption and photocurrent. As a result, it was found that the reaction rate of OER depends on the hole density in a very nonlinear manner. The possible origins for this nonlinearity were investigated by Mott-Schottky and surface photovoltage measurements as a function of excitation light intensity.

全地球的な環境問題やエネルギー問題を解消するためには太陽光を利用した有効な水素発生方法の開発が待たれている。特に、水の光分解による水素発生は炭素化合物の発生には無縁であるため、大きな期待が寄せられている。このためには水の完全分解における律速段階となっている酸素発生をいかに効率的におこなえるかが重要な鍵である。そこで、本研究では、バナジン酸ビスマス (BiVO_4) 薄膜を陽極とした光電気化学的水の酸化反応について研究を行なった。まず、無垢の BiVO_4 における酸素発生効率が高時間照射により、活性が大きく向上することを見出した。次に、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。この同時測定により405 nm励起光照射中の BiVO_4 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。その結果、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ことがわかった。これらについてMott-Schottky測定や表面光起電力を含む光電気化学的手法もまじえて研究し、その原因を解明した。

1. はじめに

半導体の粒子やそれを薄膜化した試料をバンドギャップを越えるエネルギーをもつ光により励起すると、伝導帯に電子、価電子帯に正孔が生成され、これらによって半導体と電解質との界面にある分子を還元、あるいは酸化することができる。このようなヘテロ界面で進行する光誘起酸化・還元反応による水の完全分解の反応機構は複雑であり、これを解明することは学術における重要な

主題となっている。また、地球にふりそそぐ太陽光を励起光として利用できればこの光触媒を用いた水の完全分解は将来のエネルギーキャリアとして期待されている水素を水から効率よく発生させることのできる有力な方法であり、現在まで活発な研究がなされている¹⁻⁸⁾。水の完全分解は、中性あるいは酸性の場合



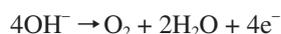
あるいは、アルカリ性の場合には

2022年2月25日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

京都大学名誉教授、工学博士

専門分野：物理化学、分子分光学、表面・界面科学



の半反応の組合せとして水素と酸素が発生すると記述できる。ただし、これには (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複雑に関与しており, いまだに反応機構の全貌が十分に理解されているとは言い難い。とりわけ反応のボトルネックとなっている4電子酸化過程である酸素発生反応の機構については諸説あり, まだ確定したものはない。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。

一般に光触媒は光吸収による電荷生成のみならず, 表面での酸化・還元反応を進行させるという二つの機能を果さねばならない。全体の光変換効率を低下させる大きな要因はせっかく生成した電子と正孔が再結合して消滅することである。特に, 光触媒表面には光励起により生成された電荷を捕捉し, 再結合を有効に進行させるトラップ準位が数多く存在するため, 表面になんらかの物質を担持することによりトラップ準位密度を減じるという方策が考えられる。しかし, 異種物質を表面に導入することは触媒表面の活性点密度を低下させる可能性もあり, 必ずしも有効でない場合がある。

一方, 光触媒が触媒として長時間機能するためには触媒が化学的に十分安定でなくてはならない。もし, 触媒を構成する金属が表面からイオンとして電解質溶液中に溶出すると, 表面の幾何学的構造ならびに表面電子状態が変化する。これに応じて活性点密度が低下する場合もあるが, 逆に活性点を創出し表面の活性化につながることもある。いずれにしてもこのような表面状態の変化は, さまざまな実験条件を一定に制御した測定においても結果の再現を困難にするため, このような条件下で得られた測定結果は定性的な議論には耐えても精密で定量的な解析に基づく反応機構の解明には致命的な障害となる。

本研究では, 可視光により有効に水を酸化して酸素を発生させることのできる BiVO_4 を研究対象とした。この物質は推定された Pourbaix 図⁹⁾によると pH のかなり広い範囲で安定に存在するとされている。しかし, 特に光励起により表面から物質が溶出する, いわゆる光誘起腐食が起きることがすでに指摘されている⁹⁻¹⁴⁾。実際, 本研究において励起光強度を変化させながら, 光誘起正孔密度や光電流の測定, および光電気化学的測定を行なうと, 一連の実験結果を繰り返すたびに反応活性が変化する

ことを観測した。そこで, まず BiVO_4 の光触媒としての機能がどのように光照射中に変化するかを明らかにすることを第一の研究目的とした。この問題を踏まえた上で前年度に見出した反応速度が正孔密度に非線形性に依存する実験事実についてのより詳細な実験を行ない, この非線形性の原因を究明することを第二の研究目的とした。

2. 実験

光触媒試料としては BiVO_4 を透明導電性基板 (FTO) 基板に薄膜成長させたものを用いた。光電気化学実験では, BiVO_4/FTO 電極を作用電極, 白金細線を補助電極, 銀-塩化銀電極 ($\text{Ag}|\text{AgCl}$) を基準電極として試作した三極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。電解質溶液としては, pH 9.1 のホウ酸緩衝溶液を用いた。作用電極電位の制御, および光電流の観測などの電気化学測定にはポテンショスタット (Gamry Interface1010) 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, 対物レンズ (5 \times) により集光した光を FTO 基板側から照射した。光活性化測定や Mott-Schottky 測定においてはこの光源の連続光を, また, 正孔の吸収や光電流密度の過渡的な波形観測には矩形波 (光オン時: 5 s, 繰り返し周波数: 0.05 Hz, デューティ比: 25%) として強度変調したパルス光を用いた。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¹⁵⁾, この吸収強度は正孔密度に比例する。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一定の電位に固定した。

なお, 作用電極の電位は $\text{Ag}|\text{AgCl}$ の基準電極に対して測定しており, これを $V_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$ と記す。これに対して可逆水素電極を基準にした電位を V_{RHE} とし, 両者の電位は次の式で換算できる。

$$V_{\text{RHE}} = V_{\text{Ag}|\text{AgCl}} + 0.199 + 0.059 \text{ pH}$$

3. 試料表面の活性化

3.1. 光電流の励起光照射時間依存性

過渡吸収や過渡光電流波形の励起光強度依存性を測定する際, 電位や励起光強度が同じでも経過時間とともに過渡吸収量が増加し, 逆に過渡光電流密度が減少することが頻発した。すなわち, この現象は時間が経過するとともに試料の光変換効率が低下することを意味している。しかし, このように劣化が始まった試料の電位を

0.0 V vs Ag|AgCl (0.7 V_{RHE}) に固定した状態で励起光を照射しつづけると再びもとの吸収、および電流密度を再現できることに気がついた。これは照射することにより試料の光変換効率を向上させられることを意味している。ここではこのような現象を光触媒の光活性化とよぶことにする。

光活性化における光電流の最大値と最小値の比、電流が増加に転じる時間、最大値に到達する時間や光電流の絶対値は、電位、励起光強度に依存するばかりではなく、活性化前の試料の履歴による。光活性化の典型的な結果を図1に示す。この場合は10時間に及ぶ光照射を連続して行ない、照射中の光電流密度の時間変化を測定した。ここで、 $BiVO_4$ の作用電極は0.7 V_{RHE} に固定し、連続光である励起光の強度は76 mA/cm^2 である。

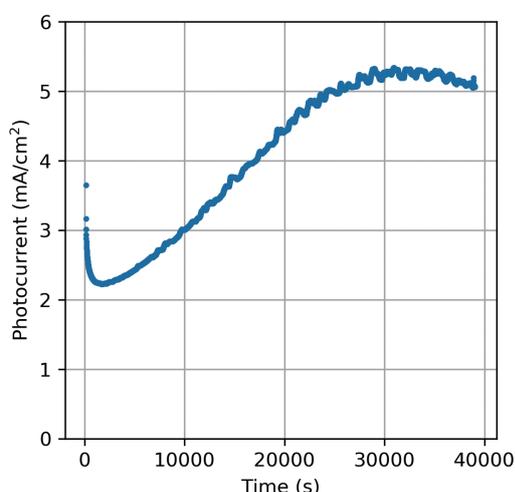


図1 405 nmの光照射による触媒の活性化。試料の電位は-0.0 V vs. Ag|AgClで固定し、照射した励起光の強度は76 mA/cm^2 である。

照射直後には電極への急速な充電による非ファラデー電流が流れ、その後光電流値は次第に減少する。しかし、この測定例では、照射開始からはほぼ2,000秒経過した時点から光電流は増加に転じ、30,000秒で最小値の2倍以上の電流値に到達し、その後光電流値はまた減少に転じている。

3.2. 光充電効果による活性化メカニズム

前節で示した長時間にわたる光照射による光触媒の活性化は、光充電 (Photocharging) 効果^{16,17)}、あるいは光分極 (Photopolarization) 効果¹⁸⁾として知られている。両者の違いは、長時間光照射をする場合の試料の電位にある。前者では作用電極を開回路の状態、一方、後者では作用電極をある一定の電位に固定した状態に保つ点にあるが、どちらも長時間照射による光変換効率の向上を観測している。この原因としては、水素原子のインターカレーションに伴う表面酸素欠陥サイトの生成、バナジウムの還元、オキソ-水中間体の生成^{16,17)}や $BiVO_4$ から

の金属イオンの溶出に伴う表面アモルファス層形成によるパッシベーション効果など¹⁸⁾が挙げられている。特に、Gaoらは、いったん活性化した表面ではこの効果が4日間程度も持続すると報告している。しかし、本実験では、活性化後も光変換効率は徐々に低下し、このような長時間の安定性は確認できなかった。

ごく最近、反応中のオペランド赤外吸収測定から、光充電効果のより詳細なメカニズムが明らかになってきた¹⁴⁾。この実験では開回路条件下の未担持 $BiVO_4$ 試料に405 nmの励起光を照射しながら、全反射条件で赤外吸収スペクトルを観測した。その結果、光充電効果の増強に伴い、(1) OH伸縮振動バンドの強度増加、(2) V-O伸縮振動バンドの強度減少、(3) V=O伸縮振動バンドの強度減少、などが観測された。これらの観測結果は、光照射下ではバナジウムイオンが表面から溶出し、その結果生じた欠陥サイトにOH⁻イオンが吸着していることを示唆している。この結果、表面でのV/Biの化学量論比が減少し、表面にはBiが過剰となった表面層が出現し、これとバルクの $BiVO_4$ とのヘテロ接合ができる。このようなヘテロ接合は $BiVO_4$ のバンド端を押し上げるため、空間電荷層におけるバンド湾曲が大きくなり、その結果、電荷分離を促進し、ひいては光変換効率の増強の原因となる蓋然性は高い¹⁹⁾。そこで、Venogopalらは、光照射により格子を構成している酸素原子が酸化されるか、あるいは表面にある V^{5+} が還元され、これがバナジウムイオンの溶出をうながすという $BiVO_4$ 表面の腐食が進行するといった機構を提言している。ここで注意すべきは、光照射無しの状態ではこのように活性化された表面から逆にビスマスイオンが溶出するため、バンド端は逆に正の方向にシフトしバンド湾曲を小さくなるためこれに光照射すると逆に、光変換効率は低下するという点である。これはまさに本実験で観測したように、光がオフ状態の時間が長いパルス励起の場合、徐々に光変換効率が低下していく事実と合致する。

4. 正孔密度と反応速度との相関

4.1. 過渡吸収と過渡光電流波形における強度相関

水の酸化による酸素発生では、励起光照射により薄膜内に生成されたカチオン種 (正孔) と界面における水分子が反応物であり、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密度は圧倒的に大きいので常に一定であると考えられる。そこで、光電気化学的酸素発生反応を速度論的に理解するためには正孔密度と酸素発生速度との関係を明らかにする必要がある。正孔密度と正孔が吸収する550 nmの過渡吸収量は比例関係にあるはずであり、光電流の直流成分が酸素生成の反応速度に比例する。そこで、過渡吸収と光電流を同時に測定した。

パルス中が5秒である矩形波励起パルス光により誘起された正孔の過渡吸収, および過渡光電流波形の典型的な測定例を図2に示す. 5秒間の照射では完全な定常状態には至らないが, ここでは簡便のため $t=5\text{ s}$ で系は擬定常状態に達したとし, そのときの過渡吸収量と光電流値の値をそれぞれ, A_t, J_t とした.

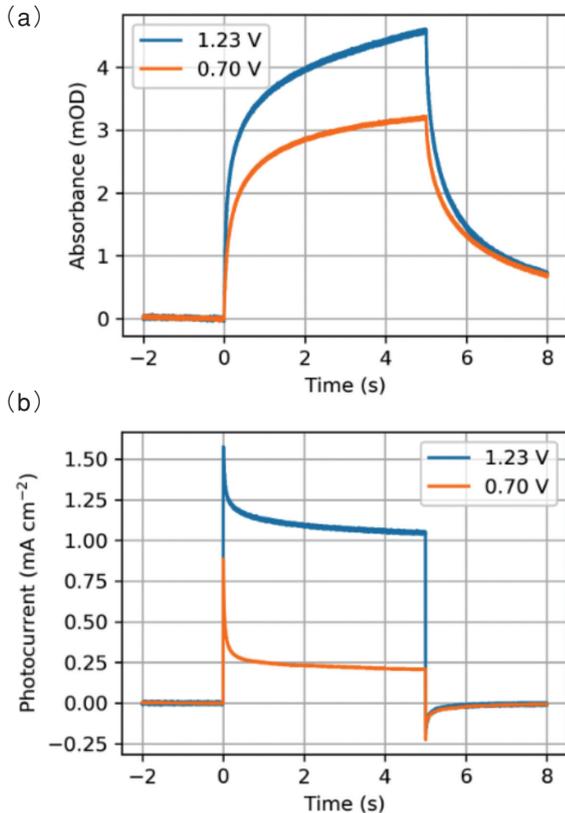


図2 405 nmの矩形波 (パルス幅: 5 s) で励起したときの (a) プロブ波長550 nmにおける吸収, (b) 光電流の過渡波形. 試料は助触媒未担持の BiVO_4 . 電位は, $0.70\text{ V}_{\text{RHE}}$ (橙色), $1.23\text{ V}_{\text{RHE}}$ (青色). 過渡的な波形での励起光をオフにする直前 ($t=5\text{ s}$) を擬定常状態とし, そこでの吸光度と光電流の値をそれぞれ A_t, J_t とする.

過渡信号を励起光強度を変化させながら測定し, A_t と J_t の励起光強度依存性をそれぞれ図3(a), (b)に示す. どちらも励起光強度が低い領域ではこれに比例して増加するが, 励起光強度が増加するにつれて信号が飽和する傾向にある. ただし, 両者の飽和傾向には違いがある. すなわち, A_t は J_t よりも低い励起光強度から飽和が始まっている. そこで, J_t を A_t に対してプロットすると (図3(c)), 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ことがわかる.

測定した励起光強度の全範囲内のデータを過渡吸収量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密度に関してほぼ比例するように増加す

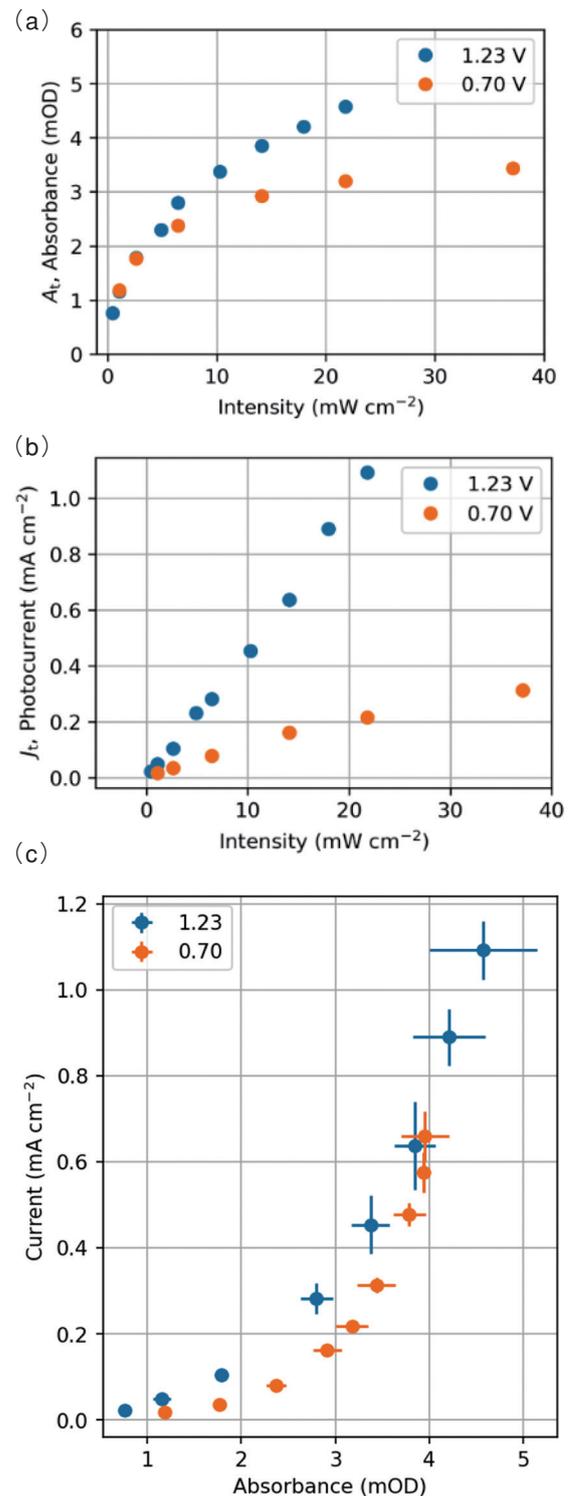


図3 擬定常状態における正孔の吸光度と光電流の励起光強度依存性. (a) プロブ波長550 nmにおける吸光度, (b) 光電流, (c) 光電流密度と吸光度との関係. 試料は助触媒未担持の BiVO_4 . 電位は, $0.70\text{ V}_{\text{RHE}}$ (橙色), $1.23\text{ V}_{\text{RHE}}$ (青色).

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. このような電流密度と吸光度との間の非線形な関係はヘマタイトにおける水の酸化反応においても

観測されており²⁰⁻²²⁾, 反応速度が遅い反応系には一般的な現象のように思われる. そこで, この現象の原因について次節以降順次考察する.

4.2. Mott-Schottky プロット

光照射時での定常的な正孔密度は, 光励起による生成と電子との再結合による消失の二つの過程の速度のバランスで主に決定される. 4電子酸化反応である酸素発生は全体として遅い過程であるため, 多くの正孔は電子との再結合により消失する. 励起光強度が増加すると生成される正孔密度も増加するが, 再結合反応も加速されるため正孔密度は励起光強度に対して飽和現象を示す. もちろん, 表面での酸化反応は正孔密度に依存するので正孔密度が励起光強度に対して飽和していくと光電流も飽和する傾向となる. 励起光強度の増加に応じて正孔密度が飽和していてももし反応速度が正孔密度に線型に依存するのであれば光電流も正孔の過渡吸収と同様に飽和するであろう. そして, この場合は両者は比例関係にあるので光電流と過渡吸収量との間には観測されたような非線形な関係は生じない. したがって, 両者の間の非線形な関係は酸化反応速度が表面近傍に蓄積する正孔密度に非線形に依存することを示唆している.

このように反応速度が正孔密度に非線形に依存する原因としてはまず正孔蓄積による BiVO_4 のバンド端シフト (band edge unpinning) が挙げられる. 半導体のバンド端がシフトする理由はいくつかある. 例えば, イオンの吸着, 表面の構造変化, 高密度の表面状態の存在などが挙げられる. また, 光照射により生成された正孔が表面準位に注入される場合などもこのようなシフトを誘起する. BiVO_4 の場合も前節で述べたように活性化に伴い, 表面に Bi イオンが V イオンより過剰となるような薄膜とのヘテロ接合生じるので, これへの正孔注入によりバンド端が正の方向にシフトする可能性がある. この場合, 表面近傍の価電子帯にある正孔はより正の電位をもつため, より大きな過電圧を実効的にはかけられた状態になる. 界面での電荷移動反応速度は過電圧に指数関数的に増加するため, 少しのシフトでも反応速度の増加は顕著となる. したがって, 前述したように励起光強度の増加にともない正孔密度には飽和現象が出現するが, バンド端シフトによる反応速度の加速が正孔密度の飽和による反応速度減少を補完するため, 正味の反応速度, すなわち光電流密度の飽和現象はより高い強度にならないと顕著にならない, と考えられる. このように表面での正孔蓄積によるバンド端シフトにより両者の飽和現象の違い, ひいては光電流密度と正孔密度との間の非線形関係を説明することができる. Peter らはこの考えのもとで実際にパルス励起における正孔密度と光電流の関係を単純なモデルを使って計算し, 観測されたような非線形な関係がえられることを示した²³⁾.

しかし, この仮説を正当化するためには正孔注入によるバンド端シフトを実証しなければならない. そこで, Mott-Schottky 測定を行なうことによりこの点についての検証を行った. この手法は一定の周波数で電位を変調させながら電流を電位の関数として測定するものである. この場合に注意すべき点としては電極界面での電荷移動などのファラデー電流が顕著となるような周波数に比べて十分高い周波数に設定する必要がある. この測定でえられた静電容量 (C) と電位 (U) との間には

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s q N_D} \right) \left(U - U_{fb} - \frac{kT}{q} \right)$$

の関係がある. ここで, ϵ_0 , ϵ_s はそれぞれ真空の誘電率, 半導体の比誘電率, N_D は半導体のドナー密度, U_{fb} はフラットバンド電位, q は素電荷である. そこで, $1/C^2$ を U に対してプロット (Mott-Schottky plot) し, これらが比例関係にある部分を一次関数でフィットし, この直線が電位軸を切る切片からフラットバンド電位を求めることができる. 図 4 に Mott-Schottky プロットを励起光強度を変化させながら測定した結果を示す. これから, 励起光強度を 0 から約 160 mW/cm^2 の範囲で変えてもフラットバンド電位はほとんど変動せず, $0.364 \pm 0.03 \text{ V}_{RHE}$ となることがわかる. したがって, 光誘起正孔の表面での蓄積によるバンドエッジシフトは小さく, これによる酸化反応速度の加速効果は小さいと結論できる.

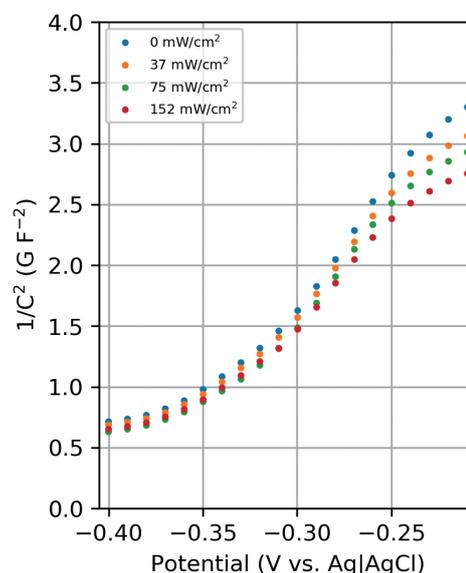


図4 Mott-Schottkyプロットの励起光強度依存性. 励起光強度は凡例に示したように0から 152 mW/cm^2 まで変化させた. 電位の変調周波数は 100 Hz .

4.3. 表面光起電力

次に励起光強度を増加させたときに生じる表面の正孔密度増加が引き起す表面の電子状態変化を違う観点から考えてみる. バンド端シフトの場合には酸化反応の担い

手は価電子帯にある正孔であるとしたが、金属酸化物の光触媒では表面における酸素欠陥などに由来する表面状態がバンドギャップ内に存在し、これに捕捉された正孔が酸化反応を誘起することがある。BiVO₄は*n*型の半導体であるため電解質とのインターフェイスを持つ電極においてバンドは上方に曲がっており、バルクのフェルミ準位は伝導帯に近くに位置すると考えられる。このような半導体において光照射により電荷を生成させると生じた正孔は表面方向へ、また電子はバルク方向に移動し、非平衡な状態となる。このような場合の電子状態を記述するには正孔の擬フェルミ準位を導入するのが便利である。すなわち、図5に示すように表面近傍では正孔の擬フェルミ準位はバルクのフェルミ準位からより正の方向へと分離し、これと同時にバンド湾曲の程度は小さくなる。

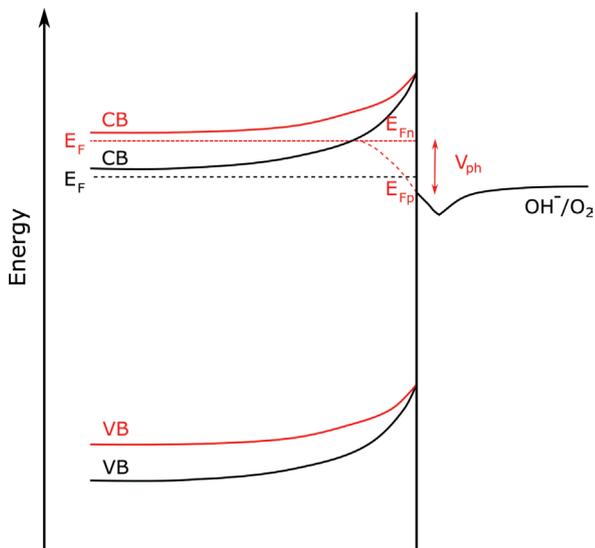


図5 光照射なしの場合(黒)と光照射時(赤)における表面近傍の電子状態。光吸収による生成された正孔が表面状態に捕捉され、その密度が増加するにつれてバルクのフェルミ準位から表面近傍では正孔の擬フェルミ準位が分離し、より正の電位へとシフトし、その結果、表面光起電力 (V_{ph}) が発生する。

この結果、光を照射することにより、表面光起電力が発生する。ここで表面光起電力は光照射無しのバルクのフェルミ準位から光照射時の正孔の擬フェルミ準位を差し引いたものとして定義される。実際、BiVO₄電極の表面光起電力を開放端配置にして測定した。図6に表面光起電力の励起光強度依存性を示す。この結果から表面光起電力は励起光強度の小さい領域では強度に比例して増加するがすぐにその増加量は小さくなるのがわかる。このように、励起光強度が増加するにつれて正孔の擬フェルミ準位はより正の電位へと変化するためバンド端のシフトがなくてもバンドギャップ内に注入された正孔はより正の電位を有することになる。したがって、この

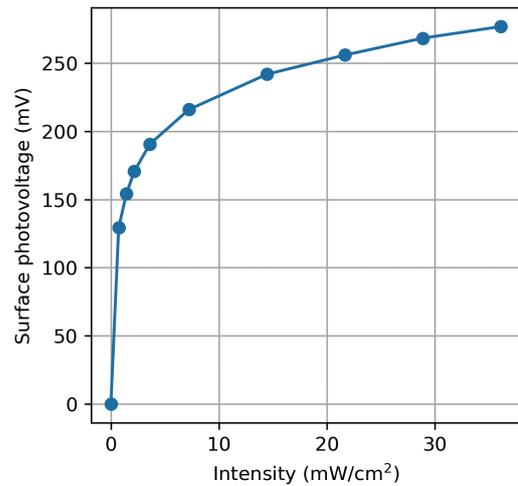


図6 表面光起電力の励起光強度依存性。試料は未担持BiVO₄試料を活性化したもの。

正孔の擬フェルミ準位のシフトにより界面での電荷移動反応速度は促進されるため、電子との再結合による正孔密度の飽和現象を補完するためより高い励起光強度まで飽和現象が抑制されると考えられる。

ただし、表面光起電力は触媒電極表面に均一に発生するわけではない。図7にケルビンプローブ原子間力顕微鏡により観察した表面電位の分布を示す。この測定においても局所的には上記の巨視的な測定と同程度の光起電力が観測されているが、この試料の場合には凸になった部分に局所的に大きな光起電力が発生しており、その大きさは表面の幾何学的形状に複雑に依存しており、きわめて不均一な分布をしている。

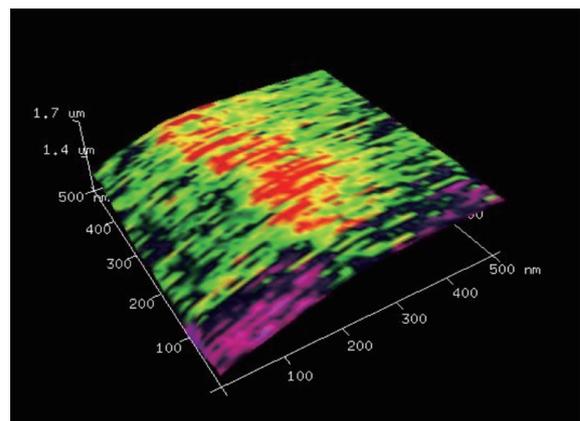


図7 表面光起電力の局所分布。BiVO₄試料の3次元トポグラフィ画像にケルビンプローブによる表面接触電位分布を重ねて表示している。中央の赤い部分は120 mVの表面光起電力を示している。

4.3. 新たな反応活性サイトの出現

正孔密度と反応速度との間の非線形に関するもう一つの可能性としては、励起光強度が増加するにつれて有効な反応サイトが変化することが考えられる。通常、酸素

発生反応機構は一つの金属イオンのサイトで反応が進行すると考えられる場合が多い。しかし、酸素原子を介した二つの隣接する金属イオンが組となって反応が促進されることがありえる。Freiらは Co_3O_4 における時間分解赤外吸収分光によるオペランド観測により、励起光強度に応じて2種類の異なる反応中間体を検出した。これは二つの反応経路があり、一つの金属イオンのサイトで反応が進行する遅い経路と二つの隣接する金属イオンが関与する速い反応経路があることを明らかにした²⁴⁾。同様なメカニズムをDurrantらのグループがDFT計算を含めてヘマタイトでもあることを提言している²¹⁾。このように二つの金属イオンからなるサイトが活性になるためには正孔密度が高くなる必要があり、励起光強度が小さい間は一つの金属イオンサイトでの反応しか有効に起きないが、高くなるほど二つの金属イオンを活性サイトとした速い反応サイクルがまわり始めるため、観測されたような正孔密度と光電流との間の非線形な関係が出現する。これは酸素発生反応における反応サイトを考える上で重要な知見ではあるが、 BiVO_4 の場合にもそのような二つの酸素を介した隣接したサイトが適切に存在するかどうかは不明である。この点を明らかにするためには実験的には面方位がしっかりとれた単結晶表面での反応研究や理論による遷移状態についての研究などが必要であろう。

5. まとめと今後の展望

今年度は、長時間の光照射による光触媒の活性化現象を確認し、これを利用して過渡吸収と光電流波形の同時測定実験をはじめとした物理化学的測定における再現性の向上を図った。その上で昨年度にえた反応速度が薄膜に蓄積される正孔密度に非線形に増加するという現象の原因を探るべく、表面光起電力、Mott-Schottky測定などの光電気化学的測定を行なった。その結果、光誘起正孔が表面に蓄積することによる正孔の擬フェルミ準位の正方向へのシフトにともなう正孔の酸化力の増加と電子との再結合反応の促進による正孔密度の飽和現象がこの非線形性の原因である可能性を指摘した。

これら一連の実験の後、 CoOx 担持試料についての詳しい光電気化学研究を進行させている。昨年度までにこの助触媒担持による光触媒反応が著しく促進されることを示した。しかし、これは CoOx が再結合反応を抑止し正孔密度を蓄積しやすくするためか、あるいは電荷移動反応自体を加速するためか、あるいはその両方が効いているのかは定かでない。これらの助触媒が果たす役割を明らかにすべく光電気インピーダンス測定を中心に測定を進めている。近い将来にこれらの点についての知見をまとめて発表したい。

謝 辞

本研究で用いた BiVO_4 の薄膜試料は東京理科大学の工藤昭彦教授の研究室で製作され、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。また、豊田中央研究所の高橋直子氏に CoOx 担持触媒を含めた試料についてのXPS、およびX線吸収分光による評価をしていただいた。

文 献

- 1) A. J. Bard and M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, **28** (1995) 141.
- 2) N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **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.
- 5) K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe and K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 5858.
- 6) 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.
- 8) T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi and K. Domen, *Nature*, **581** (2020) 411.
- 9) F. M. Toma, J. K. Cooper, V. Kunzelmann, M. T. McDowell, J. Yu, D. M. Larson, N. J. Borys, C. Abelyan, J. W. Beeman, K. M. Yu, J. Yang, L. Chen, M. R. Shaner, J. Spurgeon, F. A. Houle, K. A. Persson and I. D. Sharp, *Nat. Commun.*, **7** (2016) 12012.
- 10) K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, M. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe and H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 11352.
- 11) S. P. Berglund, D. W. Flaherty, N. T. Hahn, A. J. Bard and C. B. Mullins, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 3794.
- 12) D. K. Lee and K.-S. Choi, *Nature Energy*, **3** (2018) 53.
- 13) S. Zhang, I. Ahmet, S.-H. Kim, O. Kasian, A. M. Mingers, P. Schnell, M. Kölbach, J. Lim, A. Fischer, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, B. Gault, R. van de Krol and C. Scheu, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (2020) 9523.
- 14) A. Venugopal, R. Kas, K. Hau and W. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 18581.
- 15) Y. Ma, S. R. Pendlebury, A. Reynal, F. Le Formal and J. R. Durrant, *Chem. Sci.*, **5** (2014) 2964.
- 16) B. J. Trzeźniewski and W. A. Smith, *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016) 2919.
- 17) B. J. Trzeźniewski, I. A. Digdaya, T. Nagaki, S. Ravishankar, I. Herraiz-Cardona, D. A. Vermaas, A. Longo, S. Gimenez and W. A. Smith, *Energy Environ. Sci.*, **10** (2017) 1517.

-
- 18) R.-T. Gao and L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 23094.
- 19) D. Lee, W. Wang, C. Zhou, X. Tong, M. Liu, G. Galli and K.-S. Choi, *Nature Energy*, **6** (2021) 287.
- 20) 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.
- 21) 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.
- 22) C. A. Mesa, L. Steier, B. Moss, L. Francàs, J. E. Thorne, M. Grätzel and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (2020) 7285.
- 23) L. M. Peter, A. B. Walker, T. Bein, A. G. Hufnagel and I. Kondofersky, *J. Electroanal. Chem.*, **872** (2020) 114234.
- 24) M. Zhang, M. de Respinis and H. Frei, *Nature Chemistry*, **6** (2014) 362.

量子スピン液体の研究

今田正俊*

Studies on Quantum Spin Liquids

Masatoshi IMADA*



*今田正俊 フェロー

We review the work, where two types of “quantum spin liquids” were established by implementing a high-accuracy quantum many-body solver that applies machine learning algorithm. In the quantum spin liquids, spin orientations are not ordered even at zero temperature. The first example is the case of J_1 - J_2 Heisenberg model on the square lattice, where the geometrical frustration effect is crucial. The other case is found in the Mott insulating phase of a molecular solid, in which the existence of the quantum spin liquid has been proposed for decades without clear understanding of its nature. For the latter case, experimental results are reproduced with one-to-one correspondence by employing the first principles methods based on real materials without adjustable parameters. In both cases, “spinon” emerging from the fractionalization of the ordinary spin excitation is suggested to be an elementary excitation, with gapless Dirac-type dispersion in the excitation structure. They also share long-ranged quantum entanglement of spins and algebraic decay of spin correlation as common properties. However, there exists difference as well in that the isotropic 2D excitation in the J_1 - J_2 Heisenberg model is contrasted with the strong 1D anisotropy in the molecular solid. These two typical examples offer clue toward the understanding of the universality and diversity of the physics of quantum entanglement, which holds the key to realize the quantum computation and telecommunication in the future.

機械学習を用いた高精度手法を量子多体ソルバーの中に組み込むことにより、スピンの向きが絶対零度でも整列せずに、量子力学的に揺らいでいる「量子スピン液体相」が生じることを、2つの系で計算科学的に示した研究を紹介する。その一つ目は正方格子上の J_1 - J_2 ハイゼンベルク模型と呼ばれる幾何学的フラストレーションのある2次元量子スピン系という理論モデルであり、もう一つは量子スピン液体の存在が指摘されながらその本性が謎であった分子結晶でのモット絶縁体相である。後者については任意パラメタを導入せずに物質群に即した第一原理計算が行なわれ、実験結果を一対一対応で再現した。いずれの場合にも通常のスピン励起が2つに分数化して生じる「スピノン」が基本励起を担うことが示唆され、ギャップのないディラック的な励起分散が見出される。スピンの遠方に至るまで量子力学的に纏れて、スピン相関が長距離秩序を持たずに代数的に減衰するという共通性も見出される。しかしスピン相関と励起が2次元等方的になっている J_1 - J_2 模型に対して、分子結晶の場合は強い1次元の異方性が見出される。この2つの典型例は、将来量子計算や量子通信を実現していく上で鍵を握る、量子纏れの物理の普遍性と多様性を理解するうえで、重要な手がかりを与える。

1. はじめに

実空間での長距離にわたる量子力学的な纏れ合いの機構の解明や制御、纏れ状態を安定的に実現することは、近年の量子計算、量子通信などの研究やトポロジカル相の研究の活発化に伴って、大きく注目を集めている。ミクロな量子力学的な纏れ合いに関しては、HeitlerとLondonの考察にその原点を見出せる¹⁾。上向きと下向きの2つの電子が水素分子の2つの電子が結合軌道を占有

して生じているシングレット状態（結合軌道での纏れない状態）から、水素原子を仮想的に引きはなし、2つの独立な水素原子に解離すると、それぞれの原子に上向きあるいは下向きの電子を配する、対称性の破れた状態に至る。この過程で、離れた水素原子同士に生じる対称性を回復しているシングレット状態（纏れた状態）をHeitlerとLondonは考察した。また、Paulingが共鳴原子価理論によって、ベンゼン環の基底状態を互い違いの二重結合と一重結合の2つの状態の重ね合わせによって表現することに成功した1933年の先駆的な研究²⁾などにもミクロな量子纏れの典型がある。

2022年2月23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

これに対してマイクロな分子の状態ではなく、マクロなバルク系全体で纏れ合いが生じることがないかという問題提起を、それから40年後の1973年に、Andersonが三角格子上的2次元反磁性体を取り上げて追究した³⁾。Andersonが考察した状態は、その後量子スピン液体と呼ばれ、現実の物質に存在するかどうか、長い間決着の付かない困難な問題として議論を呼んできた。また1986年には銅酸化物に発見された高温超伝導が絶縁体である量子スピン液体へのキャリア注入によって生じているのではないかというAndersonの提案⁴⁾に刺激された多くの研究も行なわれた。しかし、その後三角格子上のハイゼンベルク模型という最も簡単な三角格子磁性体は、理論的には反強磁性秩序を持ち、量子スピン液体とはならないということで多くの研究者が合意し、また銅酸化物の母物質である絶縁体も反強磁性秩序を持つことが明らかになって、量子スピン液体の存在とその本性は謎のまま残された。

現実の物質での量子スピン液体の実現の困難さは、「自然は対称性を破りたがる」という事実が原因となっている。実際純粋な孤立した1次元系では、等方的で反強磁性的に相互作用する量子スピン系の場合に、低次元性に由来する量子ゆらぎのために、反強磁性長距離秩序のような自発的対称性の破れは基底状態でも生じない。しかしながら現実の物質で純粋な1次元系を見出すことは難しく、弱い鎖間相互作用があれば、反強磁性が安定化されることが知られている。このような事情から空間2次元以上の現実的なマクロな系で量子的に纏れた量子スピン液体を見出す研究は多くの研究者の挑戦の対象となってきた。Andersonが三角格子上的反強磁性を取り上げた理由は、反強磁性相互作用が互いのスピンを反対に向けようとするが、単位となる三角形上では3つのスピンを全て互いに反対向きにすることはできないという、幾何学的なフラストレーション効果が強く反強磁性的な秩序を抑制するからである。しかし理論的に2次元以上の系で、この問題の解明は困難を究めた。平均場近似や摂動論のような理論手法の常套手段がうまく機能しないことや、量子モンテカルロ法のような数値シミュレーション手法が、負符号問題という困難のためにうまくいかないためである。

それにもかかわらず、コンピュータの能力の急激な進歩に伴って、この困難な課題を扱える数値シミュレーション法を開発する機運が1990年ころから活発化し、さまざまな数値手法が開発されてきた。それらを応用する中で、いくつかの可能性が提案されるようになった。私が関わった研究から例を挙げると、反強磁性が生じると信じられる三角格子であっても、現実の物質に必ず存在する電子の遍歴性を考慮したり⁵⁾、三角格子よりやや複雑な格子構造を考える研究が現れた⁶⁾。ここ10数年の

間に活発に応用が試みられてきた数値手法には経路積分繰り込み群法⁷⁾、変分モンテカルロ法⁸⁾、密度行列繰り込み群法⁹⁾、テンソルネットワーク法¹⁰⁾などがある。この問題は基本的な概念や、普遍的な物理を解明することが重要であるため、現実の物質の状況を単純化した理論模型の研究が活発である。一方で現実の物質に即した第一原理的な研究も進んできた。研究は急速に発展しているが、本稿では最近の私たちの研究から前者¹¹⁾と後者¹²⁾それぞれ1つずつについて進展を紹介する。

2. 正方格子上的フラストレートしたハイゼンベルク模型

この章では議論の多かった正方格子上のフラストレートしたハイゼンベルク模型に、量子スピン液体相があることを確認した最近の研究¹¹⁾について紹介する。

2.1. 相 図

三角格子と並んで、多くの研究が行われてきた単純化した理論模型に、幾何学的フラストレーションの効果を表現する、図1(a)に格子構造が図示されているような2次元正方格子上の J_1 - J_2 ハイゼンベルク模型がある。この理論模型ではハミルトニアンが

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (1)$$

によって与えられる。 \mathbf{S}_i はスピン $S=1/2$ のサイト i での演算子であり、その α ($\alpha = x, y, z$) 成分はもとの電子の演算子 $\mathbf{c}_i^\dagger = (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger)$ とパウリ行列 σ_α を用いて、 $\mathbf{S}_i^\alpha = \frac{1}{2} \mathbf{c}_i^\dagger \sigma_\alpha \mathbf{c}_i$ と書ける。以下では $J_1 = 1$ をエネルギーの単位に採用し、 $0 \leq J_2 \leq 1$ の範囲を考える。また $\langle i,j \rangle$ と $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ はそれぞれ、正方格子上で最近接(図1(a)の実線)と次近接(図1(a)の点線)のサイト間のボンドを表す。 J_2 がゼロであれば、 J_1 によってフラストレーションのない正方格子となり、単純なネールの隣同士スピンの反対に向けた反強磁性状態(図1(b))が実現する。一方、 J_2/J_1 が1より大きくなると、図1(c)のようなストライプ型の秩序が生じることが明らかである。しかし J_2/J_1 が0.5付近でこの2つの秩序は古典的にはエネルギーが拮抗し、量子ゆらぎによってこのどちらの秩序も融解する可能性が指摘されてきたが、確定的なことはわかっていなかった。

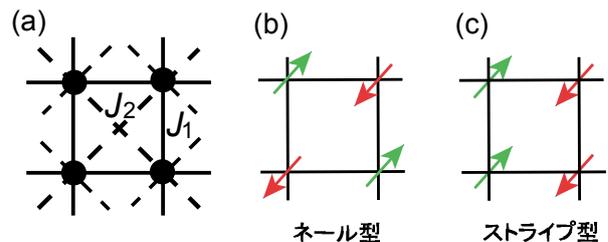


図1 (a) 正方格子 J_1 - J_2 ハイゼンベルク模型の格子構造。
(b) ネール型の反強磁性秩序構造。
(c) ストライプ型の反強磁性秩序構造。

この問題を取り扱うために、従来我々が用いていた変分モンテカルロ法に加えて、ニューラルネットワークを用いた機械学習によって波動関数を改良することで、基底状態の精度を向上させ他の手法を上回る精度を実現し(図2参照)、さらに有限サイズの計算から熱力学極限を高精度に外挿する手法も組み合わせることで、今までの手法を上回る精度を我々は実現した。この手法を活用して、さまざまな異なる結論による論争が続いていた過去の研究を超えて、比類ない確度で周辺の反強磁性状態と区別される量子スピン液体相の存在を図3のように決定できた¹¹⁾。この相図から量子スピン液体相がネール型の反強磁性やVBSと呼ばれるシングレットが規則正しく並ぶ相やストライプ型反強磁性相に挟まれて $J_2/J_1 \sim 0.5$ 付近に実現することがわかる。この量子スピン液体領域の決定には、図4に示した相関比法と図5と6に示したレベルスペクトロスコピー法と呼ばれる、サイズ依存性が極めて少ない方法を初めて同時採用した。両者がほぼ同じ結果を与えることから、熱力学極限での信頼度が高いものであることがわかる。

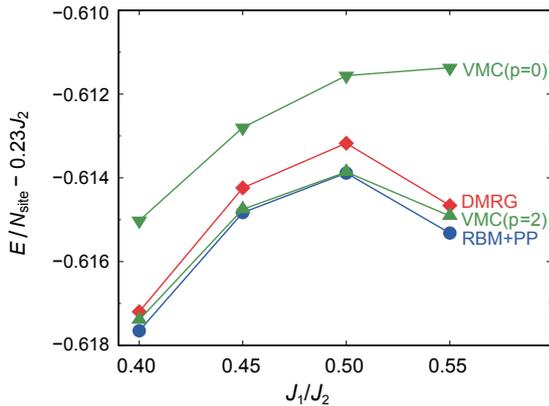


図2 J_1 - J_2 モデルでのさまざまな既存の方法との基底状態エネルギーの評価の精度比較。RBM+PPが今回開発した手法によるエネルギー¹¹⁾。

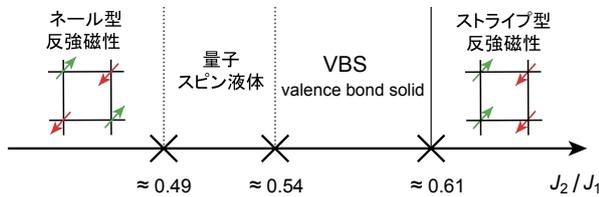


図3 正方格子 J_1 - J_2 ハイゼンベルクモデルの相図¹¹⁾。

2.2. 量子スピン液体の性格

この量子スピン液体の性格は、スピン相関関数や波動関数の構造から、以下のような興味深い性質が見えてくる。

まずこの系の実空間でのスピン相関関数およびそのフーリエ変換をそれぞれ図7と8に示す。これらの図か

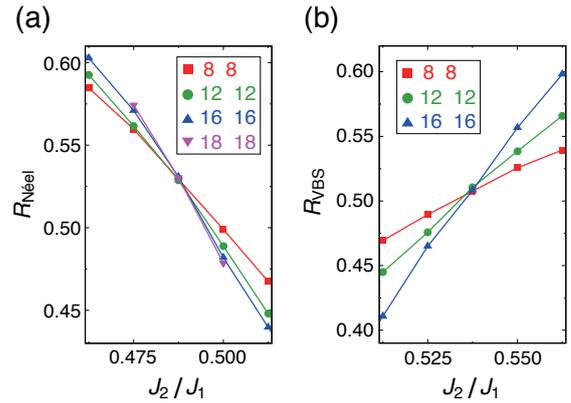


図4 相関比法によるネール型反強磁性相と量子スピン液体相の間の相転移点¹¹⁾(a) およびVBS相と量子スピン液体相の間の相転移点の決定。異なるサイズでの相関比 R (縦軸の量) の曲線は J_2/J_1 の関数としてほぼサイズ依存性なしに交わり、その交点が相転移点を表す。

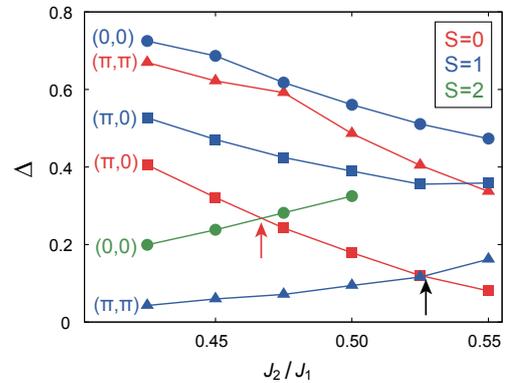


図5 レベルスペクトロスコピー法による相転移点の決定¹¹⁾。異なる対称性の励起状態の交点 (矢印) が相転移点を決める。系のサイズは 16×16 。縦軸 Δ は基底状態からの励起エネルギーを表す。

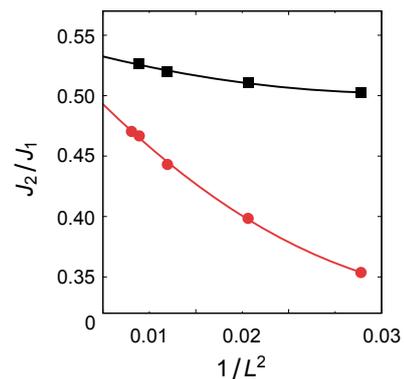


図6 図5の交点のシステムサイズ依存性と熱力学極限 $1/L \rightarrow 0$ への外挿¹¹⁾。

ら長距離秩序のない代数的なスピン相関の減衰 $|C(\mathbf{r})| \propto r^{-(z+\eta)}$ を示す様相がわかる。実際スピン構造因子には量子スピン液体相である図8の右図にネール型の“反強磁性的なピーク”が見えているが、このピークは左図とは異なり、サイズの増大とともに発散せず、図9(a), (b)

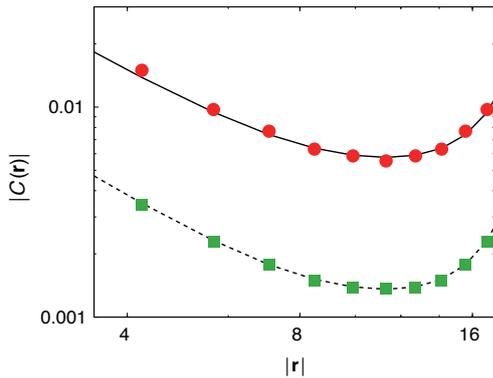


図7 量子スピン液体相での実空間でのスピン相関 $C(\mathbf{r})$ ¹¹⁾. 量子スピン液体に特徴的な $C(\mathbf{r}) \propto r^{-(z+\eta)}$. $z+\eta \sim 1.52$ での反強磁性相関の代数減衰 (臨界的相関) を示している. フィッティングは周期的境界条件による折り返しの効果を考慮している.

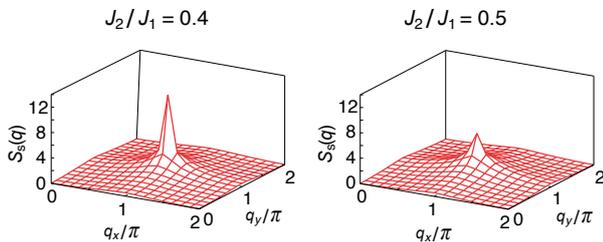


図8 量子スピン液体相近傍でのスピン構造因子¹¹⁾. $J_2/J_1 = 0.4$ のときには反強磁性ブラッグピークが見え, $J_2/J_1 = 0.5$ のとき δ 関数的なピークが消失する. システムサイズは 16×16 .

に見られるようにスピン構造因子 (実空間スピン相関のフーリエ変換) の平方根である秩序パラメタをサイズ外挿するとゼロに向かう. 代数的減衰の指数 $z+\eta$ は量子スピン液体相の中で図9(c)のように変化する. なお図9にはネール型反強磁性秩序パラメタの相関 (秩序パラメタ) のふるまいだけでなく, もう一つの隣接相で長距離秩序を持つVBS秩序の相関と秩序パラメタのふるまいも示した. つまり, 量子スピン液体相では, 反強磁性相関もシングレット相関もいずれも臨界的にふるまい, 相関が代数的に減衰することになる.

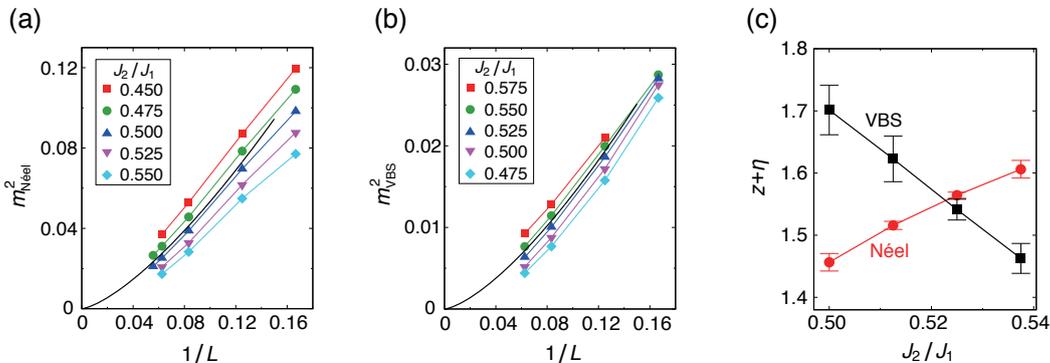


図9 量子スピン液体相近傍での反強磁性とVBS秩序パラメタのサイズ依存性と代数減衰の指数¹¹⁾.

- (a) ネール型反強磁性秩序パラメタが量子スピン液体相でゼロへとサイズ外挿される様子.
 (b) VBS型反強磁性秩序パラメタが量子スピン液体相でゼロへとサイズ外挿される様子.
 (c) 相関の代数減衰の指数の量子スピン液体相の中での変化.

量子スピン液体の本性を特徴づけるこの量子スピン液体での励起構造は図10に $S=0$ (シングレット) と $S=1$ (トリプレット) の場合の励起分散が示されている. ここで注意すべきは全スピン $S=0$ である基底状態からスピン $S=1/2$ のスピンをひっくり返してできる励起状態の全スピンは必ず整数になるという点である. ネール型の反強磁性秩序が実現する場合は運動量空間で (π, π) と $(0, 0)$ にギャップのないスピン波励起があり, VBS秩序状態では $(\pi, 0)$ と $(0, \pi)$ に $S=0$ のギャップのない励起があるが, この量子スピン液体ではその両者すなわち $(\pi, 0)$, $(0, \pi)$, (π, π) のすべてに $S=0$ と $S=1$ のギャップレスな励起があることになり, これは異常なことである. このような対称性の全く異なる多数のギャップレスな励起構造を実現できると唯一考えうるのは, S が整数のスピン励起が分裂して (分数化して), 図11(a)のようにスピノンと呼ばれる $S=1/2$ の励起が基本励起となり, 観測しうる整数スピンの励起は図11(b)のように, このスピノン2つからなる複合励起であるという場合である.

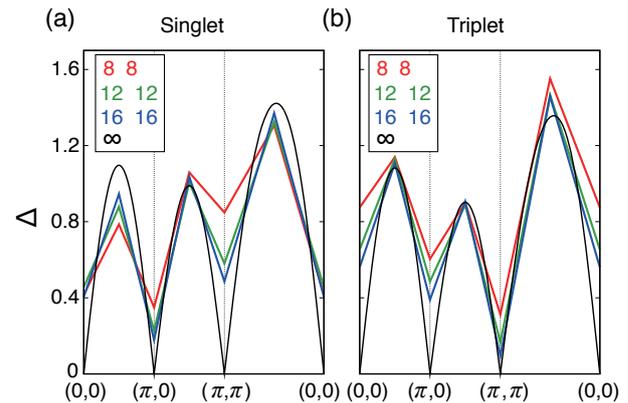


図10 量子スピン液体での励起エネルギーの分散関係¹¹⁾.

(a) シングレット励起 (b) トリプレット励起.

いずれも熱力学極限で $(\pi, 0)$, $(0, \pi)$, (π, π) がギャップレスになるディラック分散を持つと推定できる.

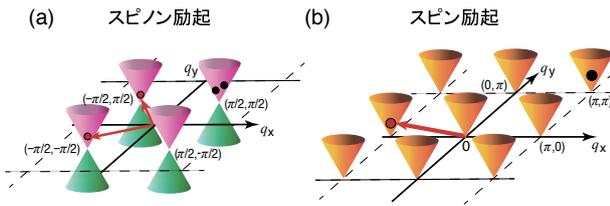


図11 スピン励起の分数化を示す模式図¹¹⁾.

- (a) スピノンによる $S = 1/2$ のディラック分散を持つギャップレスな基本励起。
 (b) (a) の2つのスピノン励起の複合励起として観測される整数スピン励起分散。あたかも対称性の異なる励起が共存しているように見える。

3. 分子結晶に対する第一原理計算

この章ではdmit塩に対する第一原理計算による最近の包括的研究¹²⁾について紹介する。

3.1. 分子結晶の磁性

前章では簡単化されたスピン模型に量子スピン液体相が存在しうることについて述べた。現実の物質で量子スピン液体を本当に実現できるか？ 実現するとしたら簡単な理論模型で明らかになった性質と一致するか？ 量子纏れの本性や機能性はどのようなものか？ ということが次に問題となる。本章では量子スピン液体の候補となっている物質に関する第一原理的な研究について紹介する。21世紀に入ってから、量子スピン液体の候補となりうる物質がいくつか本格的に提案されるようになった。その中でも分子結晶は活発な研究が展開されている分野である^{13, 14)}。しかしながら、分子結晶は複雑な結晶構造をしており、また強相関電子系特有の特徴として、異なる多くの秩序状態がわずかなエネルギー差で競合しており、分子結晶は凝縮系物理の中での挑戦的課題として知られている。ただ、分子固体では単位胞に多くの原子を含んでいるにもかかわらず、一般にバンド構造はフェルミレベル付近で単純であり、最低非占有分子軌道(LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)) と最高占有軌道(HOMO (highest occupied molecular orbital)) から構成される2本ないし4本のバンドだけからなる。一方、結晶を構成する分子間の距離が大きいために分子軌道同士の重なりが小さく、クーロン相互作用に比べて、運動エネルギーが小さい強相関電子系となる例が多い。強相関となる原因はフェルミレベル付近のバンドが疎であるために互いのクーロン遮蔽が弱いことも寄与している。この結果互いの強いクーロン斥力のために実空間で電子が棲み分けて生じるモット絶縁体が多く物質群で見られる。そのモット絶縁体のうち、2種類の化合物で量子スピン液体の存在が指摘された。一つ目は κ -(ET)₂X (ET = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) (ただしアニオンは $X = \text{Cu}_2(\text{CN})_3$)¹⁵⁾ であり、2つ目は β' -X[Pd(dmit)₂]₂ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) ($X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ はカチオン)¹⁶⁾ である。これらの物質群で

は隣り合う分子間に温度に換算して100 K程度の反強磁性相互作用が働いていると見積もられるにもかかわらず、それより何桁も低い温度になっても反強磁性秩序の兆候がなく、どんな対称性の破れも観測されていない。後者については、ダイマー化したPd(dmit)₂分子上のHOMO軌道を主成分とするバンドがフェルミレベルを横切り、このHOMO軌道が三角格子的な結晶構造を構成し、かつHOMO軌道に電子スピン1/2が配置しているため、スピン間の相互作用にフラストレーションが生じていることが、反強磁性が生じないことにとって重要と推定できる。しかし、実験で得られている現象を定量的な評価によって裏付け、量子スピン液体とみなしたときのその本性がどのようなものかはよく解っていない。さらに、Xを他のカチオンに置換えたときには反強磁性や電荷秩序などの相も実現する^{13, 14)}。これらの相が激しく競合しているために、任意パラメタを導入しない第一原理計算によって、現実物質に即した量子スピン液体の理解を得ることが望まれる。

本稿では、典型的な量子スピン液体物質である、X[Pd(dmit)₂]₂ ($X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$) に注目する。実際この化合物のほうが、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ に比べて、外的な空間的な乱れによる妨げが少ないと見積もられ^{13, 16-18)}、物理的本質を見極めやすいと考えられる。EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は低温では比熱¹⁹⁾や熱伝導率 κ ²⁰⁾が温度 T に比例すると報告されている。但し後者については、これと異なる結果も報告され、論争が続いている点は注意を要する²¹⁻²³⁾。帯磁率は低温で有限の定数になる²⁴⁾。これらの性質は通常の金属を表わす、よく知られているフェルミ液体の性質に大雑把には似通っているが、もちろんこの物質はモット絶縁体であり、電荷の自由度は凍結しているので、これらの性質の原因はスピン自由度に起源を求めねばならない。さらに、核磁気共鳴(NMR)の緩和率 $1/T_1$ は温度範囲 $0.05 \text{ K} \leq T < 1 \text{ K}$ で T^2 に比例すると報告されているが¹⁷⁾、これは通常のフェルミ液体が従う T に比例するふるまいとは異なる。第一原理計算にはこれらの謎に対しての知見を得ることも求められる。

3.2. 結晶構造と計算の枠組み

ここで紹介する β' -X[Pd(dmit)₂]₂ に対する低エネルギー有効ハミルトニアン²⁵⁻²⁷⁾ は、電子が半分埋まったHOMO軌道から構成されており、これを量子多体ソルバーによって解くことになる。この物質はPd(dmit)₂分子のダイマーから構成される2次元面が互いに非常に弱く結合した、擬二次元構造で表され、面内ではダイマーに広がるHOMO軌道が図12左のように異方的な三角格子構造をとっている。また、実際の計算は図12右図のように正方格子に変形したものをを用い、以下ではこの水平方向を x 軸、垂直方向を y 軸とする座標で物理量を表現する。

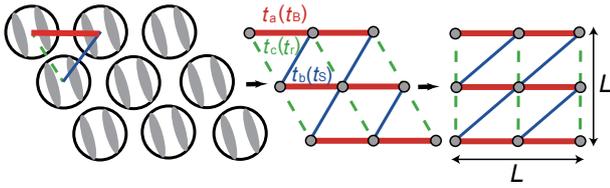


図12 β' - $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の格子構造.

図左： β' - $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子(図中の楕円)のダイマーから構成される異なる三角格子構造.

図中：三角格子のモデル化とハミルトニアンに現れるトランスファーの種類.

図右：計算に使われる正方形格子に変形した $L \times L$ のサイズの格子構造.

層間の結合は非常に弱いので、計算は二次元面を抽出して行っているが、異なる相の電子による遮蔽の効果を取り入れるために、既に確立している次元縮約と呼ばれる方法²⁵⁾を用いる.

この手法で第一原理有効ハミルトニアンは文献^{26,27)}で導出され、

$$\mathcal{H} = -\sum_{\sigma} \sum_{i,j} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i<j} V_{ij} (n_i - 1)(n_j - 1), \quad (2)$$

という形で与えられる。ここで i, j はダイマーの位置を表し、 $c_{i\sigma}^{\dagger}(c_{i\sigma})$ はスピン σ (= \uparrow または \downarrow)を持った i 番目のサイトの電子の生成(消滅)演算子を表す。 t_{ij} が電子のホッピングを表し、 U と V_{ij} はそれぞれ、オンサイトとサイト間のクーロン相互作用である。全てのパラメタは第一原理的に現実の結晶構造から導かれ、任意パラメタを含まない。このハミルトニアンをもとに、変分モンテカルロ法^{8,30-31)}を用いて基底状態を求めて、その性質を議論する。

3.3. 相 図

5つの dmit 化合物 β' - $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ に対して、低温での実験的な結晶構造を用いた、包括的な第一原理計算の結果¹²⁾を以下に紹介する。この第一原理計算では実験的な反強磁性と量子スピン液体が競合し、 $X = \text{Me}_4\text{P}$, Me_4As , Me_4Sb , Et_2Me_2 では反強磁性が、 $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ では量子スピン液体が実現している相図を定量的に再現することに初めて成功し、実現される量子スピン液体の本性を第一原理的かつ定量的に理解することが可能になった。

図12に計算に用いる結晶構造と現実の結晶構造の関係が示されている。図13は変分モンテカルロ法³⁰⁾も利用した第一原理ハミルトニアン²⁷⁾にたいする計算の結果を示しており、実験的な相図(底面)と第一原理計算による基底状態のエネルギー(壁面)が物質依存性が一対一対応で一致していることを示している。この計算ではどの化合物でも反強磁性相と量子スピン液体相が最もエ

ネルギーの低い2つの候補であるので、そのエネルギー差を壁面にプロットしている。 $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ の場合に量子スピン液体が基底状態となることがわかる。

図13では $(t_c - t_b)/t_a$ だけのパラメタでの依存性が示されているが、第一原理ハミルトニアンにはもっとずっと多くのパラメタがある。このパラメタだけで5つの物質の依存性(壁面の Δe や底面のネール温度 T_N)が単調かつ系統的に表されるということは、このパラメタが実際に相図と2相の競合を決める最も重要なパラメタであり、鎖間のホッピングが引き起こすフラストレーションが重要であることを示している。

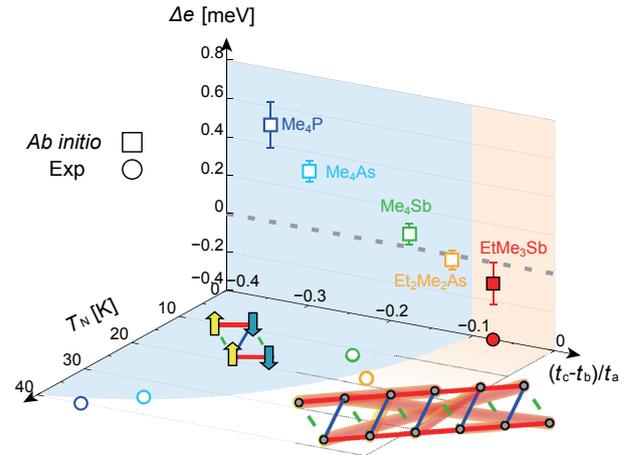


図13 第一原理計算で明らかとなった dmit 塩 β' - $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の基底状態の相図(壁面)と実験相図(底面)の比較¹²⁾.

壁面では $X = \text{Me}_4\text{P}$, Me_4As , Me_4Sb , $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}$ および EtMe_3Sb に対する反強磁性状態と量子スピン液体のエネルギー差を、底面では反強磁性転移のネール温度の $(t_c - t_b)/t_a$ に対する依存性^{28,29)}をプロットしている。壁面ではエネルギー差 $\Delta e = e_{\text{QSL}} - e_{\text{AF}}$ が負になる $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ で量子スピン液体が実現することが予測され、実験結果と一致している。壁面、底面ともに白抜きシンボルが反強磁性、色で埋められたシンボルが量子スピン液体となる結果であることを示している。青とオレンジ色の影付きの領域がそれぞれ、反強磁性とスピン液体領域を表す。反強磁性と量子スピン液体の区別、ネール温度の順番がすべて計算で再現されている。

3.4. 量子スピン液体と反強磁性相の性格

図14にはスピン相関のフーリエ変換であるスピン構造因子 $S(\mathbf{q})$ を、(a)では $X = \text{Me}_4\text{P}$ を反強磁性相の代表的な場合として取り上げ、(b)の $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ の量子スピン液体の場合と比較して示している。反強磁性 $X = \text{Me}_4\text{P}$ の場合は鋭いピークが $\mathbf{q} = (\pi, 0)$ に生じ、通常反強磁性秩序を示している。この秩序パターンは図12に示されている。量子スピン液体 EtMe_3Sb の場合は $S(\mathbf{q})$ はやはり $\mathbf{q} = (\pi, 0)$ にピークを持つが、その高さは顕著に低く、また $q_x = 0$ の方向に尾根の構造が見られる。これは x 方向と y 方向に異方性があることを示し、等方的なスピン相関による反強磁性秩序を示す系とは顕著な違いがある。また以前異方的三角格子上のハイゼンベルク模型

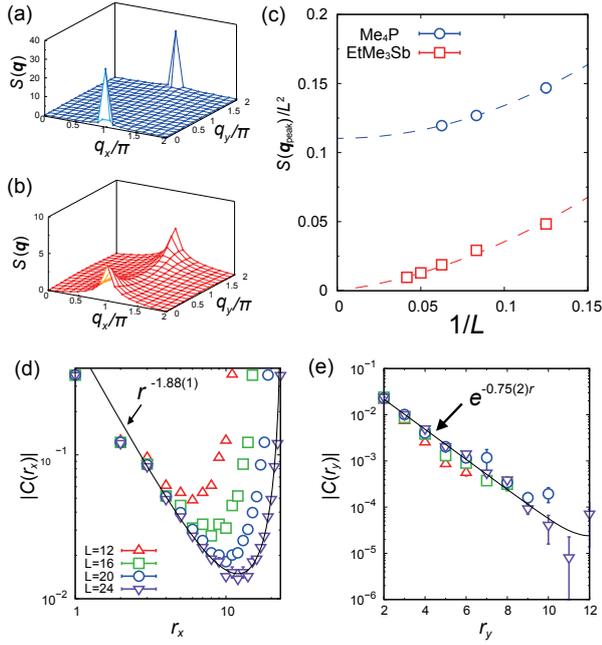


図14 変分モンテカルロ法計算によるスピン相関 $C(r)$ とスピン構造因子 $S(q)$ ($C(r)$ のフーリエ変換)¹²⁾.

- (a) $X = \text{Me}_4\text{P}$ の $S(q)$.
 (b) $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ の場合の $S(q)$.
 (c) 反強磁性体 $X = \text{Me}_4\text{P}$ と量子スピン液体 $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ における $S(q)$ のピーク値 ($S(q_{\text{peak}})$) のサイズ依存性.
 (d) $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ に対する x 方向のスピン相関 $C(r) = (r, 0)$ の距離依存性の対数プロット. 黒線は $C_{\text{fit}}(r) \propto \sum_n |nL+r|^p$ (n は整数) によるフィッティング. このフィッティングからスピン相関が x 方向に r^p , $p = 1.88$ というべきで減衰することがわかる.
 (e) $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ に対する $C(r) = (0, r)$ の y 方向への距離依存性の片対数プロット. 黒線は $C_{\text{fit}}(r) \propto \sum_n [\exp(-|nL+r|/\xi_{\perp})]$ によるフィッティングで y 方向に $\exp(-r/\xi_{\perp})$ のように相関距離 $\xi_{\perp} = 1.33$ で指数関数的に減衰することがわかる. (d) と (e) で長さの単位は格子定数である.

で得られた結果³²⁾とも大きな違いがある. 図14(c) は $S(q)$ のピーク値をシステムサイズ $N_s = L^2$ で割った値のサイズ依存性を示している. 反強磁性秩序は $S(q)/N_s$ が熱力学極限 $1/L \rightarrow 0$ でゼロでないことで判定されるから, $X = \text{Me}_4\text{P}$ では反強磁性秩序が存在し, $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ では秩序がないことがはっきりわかる.

実空間でのスピン相関 $C(r)$ は量子スピン液体 $X = \text{EtMe}_3\text{Sb}$ の場合, 図14(d) に示されてるように x (すなわち, t_a) 方向 (これを鎖方向とよぶ) には $C(r) \propto |r|^p$ ($p = 1.88 \pm 0.01$) のように代数的に減衰し, ギャップレスな励起を持った代数的スピン液体であることを示している. しかし14(e)を見ると, y (すなわち t_c や t_b) 方向 (これを鎖間方向と呼ぶ) には, $C(r) \propto \exp[-|r|/\xi_{\perp}]$ のように相関距離 $\xi_{\perp} \sim 1.33 \pm 0.04$ で指数関数的に減衰しており, 励起はギャップ構造を持つことが示唆される. このような異方的なスピン相関が $S(q)$ の q_y 依存性を生み出している.

3.5. 実験との比較

得られたスピン液体の1次元的な性格を考慮すると

$$H = J \sum_i [S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + S_i^z S_{i+1}^z] \quad (3)$$

で与えられる1次元反強磁性ハイゼンベルク模型 ($J > 0$) の性質と類似する部分があると予想され, この予想と実験結果を比較することは有益である. ここで $S_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ はサイト i でのスピン $1/2$ のスピン演算子である. 1次元反強磁性ハイゼンベルク模型の比熱は温度 T に比例し, その係数は $\gamma = 2k_B^2 N_A / 3J$ で与えられる³³⁾ (ここで k_B はボルツマン定数で N_A はアボガドロ数). もしも第一原理ハミルトニアン の t/U 展開によって, スピン模型との関係をつけるなら, ハイゼンベルク模型での a 方向の交換相互作用は, β' - $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の場合に J_a は $J_a = 4t_a^2 / (U - V_1) \sim 0.031 \text{ eV}$ と見積もられる¹²⁾. そのとき γ は $\gamma \sim 15 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ となり, β' - $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ での実験観測値 $\gamma^{\text{exp}} \sim 15\text{--}20 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ ^{19, 23)} とコンシステントである.

1次元ハイゼンベルク模型の1様帯磁率は g 因子とボアア磁子 μ_B を用いて $\chi_{1D} = g^2 \mu_B^2 / J_a \pi^2$ で与えられ^{34, 35)}, $J_a \sim 0.031 \text{ eV}$ と $g \sim 2$ を用いると $\chi / \mu_B^2 \sim 13 \text{ eV}^{-1}$ が得られるが, これもダイマー当たりでの実験値 $\chi / \mu_B^2 \sim 12\text{--}24 \text{ eV}^{-1}$ ^{16, 24)} 実験的な不確定性の範囲でコンシステントである.

また, 実験結果について議論の余地はあるものの, 熱伝導率 κ についても1次元ハイゼンベルク模型の値 $\kappa^{1D}(\omega) = \kappa_s \delta(\omega)$ (但し $\kappa_s / T = \pi^3 J / 6a\hbar^2$ で a は格子定数)³⁶⁾ と δ 関数の代わりに現実的な寿命 $\tau = 2\pi / \omega_w$ を考慮した結果 $\kappa_s^{1D}(\omega = 0) / T = \pi^2 J_a / 6a\hbar^2 \omega_w$ は $a \sim 10^{-9} \text{ m}$ と $J_a \sim 0.031 \text{ eV}$ を代入すると, $\kappa_s^{1D}(\omega = 0) / T = 7.7 \times 10^{22} / \hbar \omega_w [\text{Jms}]^{-1}$ と見積もられ, 実験値として報告されている値²⁰⁾ $\kappa_{\text{exp}}^{\text{dmit}} / T \sim 0.2 / \kappa_B^2 [\text{Jms}]^{-1}$ と比べると, キャリア緩和時間が $\tau = 2\pi / \omega_w \sim 9.0 \times 10^{-12} \text{ sec}$ に対応することになる. これは単純にスピン速度 $v_s = J_a a / \hbar$ を仮定すると平均自由行程 $\ell_s = v_s \tau = 0.42 \mu\text{m}$ に対応し, 実験的な見積もり $\sim 1 \mu\text{m}$ と同程度である²⁰⁾. このように得られた量子スピン液体の1次元的な性格は, 実験での熱力学量や輸送係数を概ね説明することがわかる.

4. J_1 - J_2 ハイゼンベルク模型と dmit 塩の量子スピン液体の比較

β' - $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の量子スピン液体は前章で見たようにギャップレスなスピン励起と, 最も大きなトランスファーをもつ t_a 方向へのスピン相関の代数的な減衰で特徴づけられている. $C(r) \propto \exp[i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}] r^{-p}$ における代数減衰の指数 $p \sim 1.9$ は正方格子 J_1 - J_2 模型の場合の $p \sim 1.4\text{--}1.7$ ¹¹⁾ と似ている. しかしながら, 2次元 J_1 - J_2 模型とは対照的に, 鎖間方向にはスピン相関は指数関数的に減衰する. この異方性が正方格子 J_1 - J_2 模型と異なり, $S(q)$

のピーク値が熱力学極限で発散しないという特徴を与える。

では、この量子スピン液体は純粋な1次元系の量子スピン液体^{32, 37-38}と基本的に同じで断熱的につながっているかという話はそう単純ではない。まずゼロでない鎖間方向への有限な相関距離のために $S(\mathbf{q})$ には $(\pi, 0)$ に顕著な2次元的ピークが生じる。これは J_1 - J_2 模型と共通する性質である。鎖間の結合の切れた1次元系の寄せ集めならば $(\pi, 0)$ - (π, π) 方向のピークの高さが同じ尾根ができるはずだし、1次元ハイゼンベルク模型で知られている $p=1$ という指数はピーク値の対数的発散をもたらす。しかしdmit塩の場合、 $(\pi, 0)$ にピークはあるがピーク値は $p>1$ なので発散しない。 $S(\mathbf{q})$ の値が (π, π) に向かって $(\pi, 0)$ のピークから顕著に減少するのは、スピン液体の2次元的な性格の表れである。このような1次元性と2次元性の2重性格はエネルギー階層構造を考えると矛盾なく説明できる。

2次元 J_1 - J_2 模型ではギャップレスな励起の様相はスピン励起が分数化して、スピノン励起が基本励起となり、2つのスピノンの複合励起で通常のスピン励起が表されると考えることによって矛盾なく説明できた。そこではスピン-1/2のスピノンが $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ の周りで、ディラック的なギャップレス線形励起を持つと推定された^{11, 39}。ではdmit塩 β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂の量子スピン液体ではどうだろうか？この問題に関する知見は、基底状態として得られている波動関数の性格によってもたらされる。波動関数の性格を詳しく調べると、 β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂の場合も、スピノンが分数化したディラック型のギャップのないスピノンによって基底状態や励起が表されるが、ただ励起がギャップレスになる運動量が模式図15のように $(\pm\pi/2, 0)$ と $(\pm\pi/2, \pi)$ に現れるという違いがある。この場合、観測できるスピン励起は2つのスピノンを励起して生じると考えると、運動量の和であ

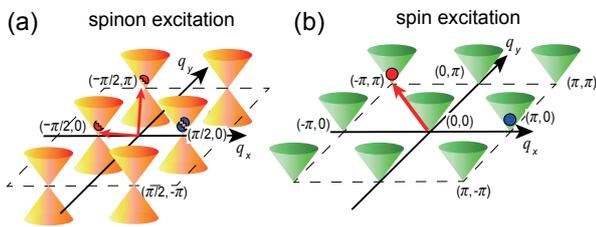


図15 ギャップレス励起の模式図¹²。

(a) 変分波動関数の性格から推定されるブリルアンゾーンでのスピノンのギャップレスな励起の構造。

(b) 観測できるスピン励起。

2つの例が示してある。1つ目の例は(a)での $(-\pi/2, \pi)$ と $(-\pi/2, 0)$ に生じるスピノンの複合励起(赤いシンボル)が、観測できる(b)でのスピン励起では両運動量の和である $(-\pi, \pi)$ の周りのギャップレス構造を作る。また $(\pi/2, 0)$ での2つのスピノン励起(a)が(b)では $(\pi, 0)$ の周りにスピン励起を生じる。

る $(0, 0)$, $(\pm\pi, 0)$, $(0, \pm\pi)$, および $(\pm\pi, \pm\pi)$ の周りにシングレットもトリプレットもギャップレスな励起を生じることになる。定性的にはこの励起構造は2次元 J_1 - J_2 模型¹¹と類似しており、dmit塩の場合も究極的には量子スピン液体に2次元的な性格があることを示している。ただしディラック的なギャップレス励起というのは等方的な円錐状の励起ではなく、 x 方向と y 方向が著しく非等方的な円錐となる。

究極的には2次元的であっても、鎖間方向の励起分散が強いダンピングを伴ったり、分散が鎖方向に比べて極端に小さい場合は、エネルギー階層構造を伴って実質上1次元的な液体と区別がつかなくなるということが、スピン液体の1次元と2次元の2重性格につながる。 β' -EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂はこのように1次元的なスピン液体との境界に近い2次元液体であると理解される。

5. ま と め

dmit塩と2次元 J_1 - J_2 模型という2つの異なる系で計算科学的に解明された量子スピン液体について紹介した。この2つの量子スピン液体には分数化という共通の特徴がある一方で、液体の次元性には1次元性と2次元性の違いがみられる。この2つの例から、分数化という量子スピン液体の統一的描像が見えてきたが、今後ほかのスピン液体でも分数化が普遍的な性格を持っているかどうか、また次元性による個性は他のスピン液体ではどのように現れてくるか？量子流体の本性を解明する上で、ここで紹介した2つの量子スピン液体の例は貴重な出発点を与える。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、野村悠祐、井戸康太、三澤貴宏、吉見一慶各氏との共同研究によって得られたことを記してここに感謝する。

参 考 文 献

- 1) W. Heitler and F. London, *Z. Phys.*, **44** (1927) 455.
- 2) L. Pauling and G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933) 362.
- 3) P. Anderson, *Materials Research Bulletin*, **8** (1973) 153.
- 4) P. W. Anderson, *Science*, **235** (1987) 1196.
- 5) H. Morita, S. Watanabe and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2109.
- 6) R. Kaneko, S. Morita and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83** (2014) 093707.
- 7) T. Kashima and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70** (2001) 2287.
- 8) D. Tahara and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 114701.
- 9) S. R. White, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 2863.

- 10) R. Orús, *Annals of Physics*, **349** (2014) 117.
- 11) Y. Nomura and M. Imada, *Phys. Rev. X*, **11** (2021) 031034.
- 12) K. Ido, K. Yoshimi, T. Misawa and M. Imada, <https://arxiv.org/abs/2202.07182> (2022).
- 13) Y. Zhou, K. Kanoda and T.-K. Ng, *Rev. Mod. Phys.*, **89** (2017) 025003.
- 14) R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87** (2014) 355.
- 15) Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 107001.
- 16) T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura and R. Kato, *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 104413.
- 17) T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa and R. Kato, *Nat. Phys.*, **6** (2010) 673.
- 18) Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato and G. Saito, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 140407.
- 19) S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura and R. Kato, *Nat. Commun.*, **2** (2011) 275.
- 20) M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, M. Nagata, H. M. Yamamoto, R. Kato, T. Shibauchi and Y. Matsuda, *Science*, **328**, 1246 (2010).
- 21) M. Yamashita, Y. Sato, T. Tominaga, Y. Kasahara, S. Kasahara, H. Cui, R. Kato, T. Shibauchi and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 140407(R).
- 22) P. Bourgeois-Hope, F. Laliberté, E. Lefrançois, G. Grissonnanche, S. R. de Cotret, R. Gordon, S. Kitou, H. Sawa, H. Cui, R. Kato, L. Taillefer and N. Doiron-Leyraud, *Phys. Rev. X*, **9** (2019) 041051.
- 23) J. M. Ni, B. L. Pan, B. Q. Song, Y. Y. Huang, J. Y. Zeng, Y. J. Yu, E. J. Cheng, L. S. Wang, D. Z. Dai, R. Kato and S. Y. Li, *Phys. Rev. Lett.*, **123** (2019) 247204.
- 24) D. Watanabe, M. Yamashita, S. Tonegawa, Y. Oshima, H. M. Yamamoto, R. Kato, I. Sheikin, K. Behnia, S. Terashima, T. Uji, T. Shibauchi and Y. Matsuda, *Nat. Commun.*, **3** (2012) 1090.
- 25) K. Nakamura, Y. Yoshimoto and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 205117.
- 26) T. Misawa, K. Yoshimi and T. Tsumuraya, *Phys. Rev. Research*, **2** (2020) 032072(R).
- 27) K. Yoshimi, T. Tsumuraya and T. Misawa, <https://arxiv.org/abs/2109.10542> (2021).
- 28) T. Nakamura, T. Takahashi, S. Aonuma and R. Kato, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 2159.
- 29) S. Fujiyama and R. Kato, *Phys. Rev. Lett.*, **122** (2019) 147204.
- 30) T. Misawa, S. Morita, K. Yoshimi, M. Kawamura, Y. Motoyama, K. Ido, T. Ohgoe, M. Imada and T. Kato, *Comput. Phys. Commun.*, **235** (2019) 447.
- 31) Y. Nomura, A. S. Darmawan, Y. Yamaji and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 205152.
- 32) L. F. Tocchio, C. Gros, R. Valentí and F. Becca, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 235107.
- 33) M. Takahashi, *Prog. Theor. Phys.*, **50** (1973) 1518.
- 34) R. B. Griffiths, *Phys. Rev. A*, **133** (1964) 768.
- 35) C. N. Yang and C. P. Yang, *Phys. Rev.*, **150** (1966) 327.
- 36) K. Klümper and A. Sakai, *J. Phys. A*, **35** (2002) 2173.
- 37) M. Q. Weng, D. N. Sheng, Z. Y. Weng and R. J. Bursill, *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 012407.
- 38) S. Yunoki and S. Sorella, *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 014408.
- 39) F. Ferrari and F. Becca, *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 100405(R).

CoDELMA を用いた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の開発

大 門 寛*

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



*大門 寛 フェロー

Hiroshi DAIMON*

“Atomic-resolution holography” is a technique that for the first time enables the analysis of local stereoscopic atomic arrangements around specific atoms, such as dopants, which was previously impossible, and was promoted by the JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas “3D Active-Site Science” (FY2014–2019). This atomic-resolution holography is a powerful new analytical technique, but its widespread use has been hindered by the need to conduct experiments at synchrotron radiation facilities. In this study, we are developing an “atomic-resolution holography microscope” that allows atomic-resolution holography measurements to be easily performed anywhere. The configuration is a combination of a newly developed high-energy-resolution two-dimensional energy analyzer, CoDELMA, and a compact scanning electron microscope (SEM), which is capable of measuring electrons with a high-resolution energy width of less than $\Delta E = 0.4$ eV at a kinetic energy of 600 eV, which is optimal for holography. It is the world’s only high-energy-resolution two-dimensional electron spectrometer that can analyze the emission angle distribution in two dimensions at once over a wide solid angle of $\pm 50^\circ$. The emission angle distribution is a hologram, and the three-dimensional atomic arrangement around the target atom can be reconstructed. It becomes possible for the first time in the world to measure the composition and the three-dimensional atomic arrangement of individual nano-regions irradiated by the SEM nano-beam. The development of this device will make it possible to easily analyze the composition and atomic structure of nano-regions anywhere, enabling on-site evaluation in material development lines. In FY2021, (1) all parts of CoDELMA were assembled and completed as a device, and the device was installed considering the direction of the magnetic field in the room; (2) scattered electrons and Auger electrons excited by SEM electrons were successfully observed on a fluorescent screen through a deceleration lens, energy analyzer and projection lens, and energy spectrum was successfully measured; (3) angle distribution was successfully measured using an angle jig. Future development will be directed toward the measurement of diffraction patterns (holograms) from samples.

「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手法であり、JSPS 科研費新学術領域研究「3D 活性サイト科学」(2014–2019 年度)で推進してきた。この原子分解能ホログラフィーは強力な新規分析手法であるが、放射光施設で実験を行う必要があることが普及の障害になっていた。本研究では、どこでも簡便に原子分解能ホログラフィーの測定ができる「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」を開発する。その構成は、新しく開発している高分解能二次元エネルギー分析器 CoDELMA と、小型走査電子顕微鏡 (SEM) との組み合わせである。CoDELMA は、ホログラフィーに最適な運動エネルギー 600 eV において、 $\Delta E = 0.4$ eV 以下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、 $\pm 50^\circ$ 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高エネルギー分解能二次元電子分光装置である。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を測定し、その中の着目原子から放出された電子だけの二次元放出角度分布がホログラムであり、着目原子周りの3次元原子配列を再構成することができる。SEM のナノビームで照射している個々のナノ領域の組成分析と元素ごとの立体原子配列構造解析が世界で初めて測定できるようになる。本装置の開発により、どこでも簡単に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、材料開発ラインでの現場評価が可能になる。2021 年度には、(1) CoDELMA の部品を全て組み上げて装置として完成し、部屋の磁場の向きを考慮して装置を設置した、(2) SEM 電子で励起された散乱電子やオージェ電子を、減速レンズ、エネルギー分析器、投影レンズを通して蛍光スクリーンで観測することに成功し、エネルギースペクトルの測定に成功した、(3) 角度ジグを用いた角度分布の測定に成功した。今後は試料からの回折パターン (ホログラム) の測定に向けて開発を進める。

2022年3月20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

1. 研究目的

マテリアル分野における日本の優位性を持続させるためには、新規で高度な情報が得られる分析手法を開発し、データ科学と融合することにより、他国ではできない材料開発を可能にすることが必要である。本研究開発では、高機能材料の開発に必須のナノ微小領域の組成分析と立体的な原子配列構造を、非破壊で材料開発現場で短時間にマッピングできる「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」を開発する。

従来の分析電子顕微鏡では、組成分析マッピングはできるが、ナノ微小領域の立体的な原子配列構造は全く得られなかった。例として、鉄鋼中にTiB₂を析出させて超高剛性を実現した試料¹⁾のSEM（走査電子顕微鏡）像を図1左上に示す。数 μm 程度から1 μm 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TiB₂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）を特定することは不可能であった。着目する粒子が一つだけならば、SEMの電子線を用いたEDX（エネルギー分散型X線分析）（図1右上）で組成を知り、EBSD（電子後方散乱回折）（図1左下）で結晶系を知り、その粒子からFIBで薄片を切り出してTEM（透過電子顕微鏡）（図1右下）で原子配列の透過像から原子配列構造を推定してその物質の「相」（組成と原子配列構造）を特定することができる。しかし、一つの粒子だけでも解析に一日以上かかるため、種々の粒子が混在しているときには、それぞれのナノ粒子ごとに「相」を特定して分布をみる（マッピングする）ことは不可能であり、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、これらの微粒子には、種々の元素が微量に溶け込んでいることが多く、それらの微量元素が微粒子結晶の格子のどこに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知る方法が無かった。微量元素は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、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」²⁾があり、科研費新学術領域研究「3D活性サイト科学」³⁾を立ち上げて組織的に推進した⁴⁾。「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⁵⁾と英語の教科書⁶⁾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」⁷⁾を昨年度に出版した。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および微量に含まれ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だけでなく、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。このように、「光電子ホログラフィー」は強力な解析手法であるが、放射光施設で実験を行う必要があるために利用が限られてしまい、広く一般に普及することができなかった。また、最近では放射光も微細なビームを作って微小領域の解析に用いられるようになってきたが、通常測定は数ミクロンまでが限界で、ナノビームを作ると強度が弱くなってしまい、ホログラムの測定はできないという問題がある。今回開発する「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」では、「3次元原子配列のマッピング」という他国では実現できない高度な情報のマッピングを開発現場で初めて可能にするため、この新規・高

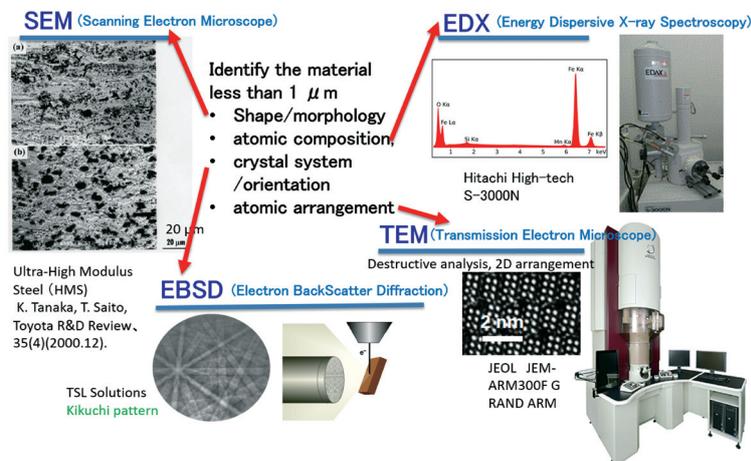


図1 材料開発におけるナノ物質の解析の問題点.

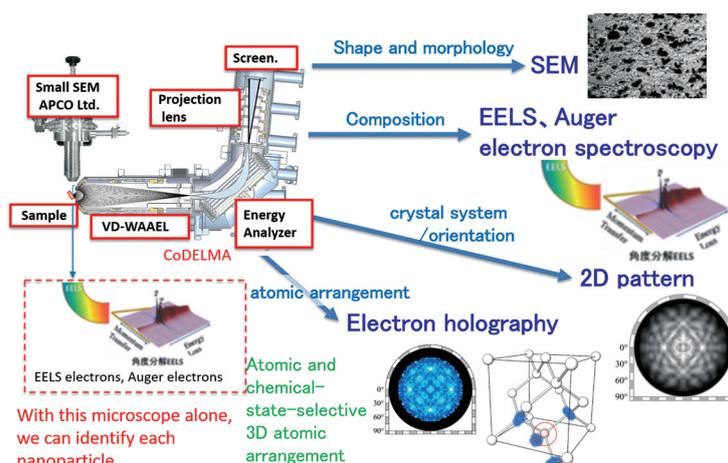


図2 原子分解能ホログラフィー顕微鏡によるナノ物質の形状、組成、結晶系、各元素の周りの3次元原子配列の解析。

度な情報をデータ科学と融合することにより、我が国の新機能物質の開発が優位に促進されることが期待できる。

「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」は、図2左上に示すように、アプロ社の新規小型SEMと、新しい高性能の分析器CoDELMA (Compact display-type ellipsoidal mesh analyzer) を組み合わせることによって実現するものである。この電子銃はSEMであるため、図2右上のようなSEM像が簡単に得られ、微小ナノ物質の形状がわかる。SEMの電子ビームの太さは、SEMの対物レンズと試料との距離 (Working distance : WD) が小さいほど、また、加速電圧が高いほど細くなるが、CoDELMAの大きな広角入射レンズVD-WAAELが試料の前にあるため、WDがあまり小さくできないし、オージェ電子収量を高めるためには加速電圧を2 keVくらいまで下げる方が良いという問題がある。現在のところ、SEMの加速電圧5 keVの時に100 nm、2 keVの時に500 nm程度の電子ビームが得られている。この電子ビームをナノ領域の試料に照射すると、オージェ (Auger) 電子やエネルギー損失 (EELS) 電子が放出され、図の左下のようなスペクトルが得られるはずで、そのピーク位置から元素分析が行える。スペクトル中のこれらの元素固有のピークの電子の放出角度分布が、図下中のようなホログラムになるので、このホログラムをCoDELMA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。また、弾性散乱電子のパターンには、図右下のような菊池パターンが現れるので、この菊池パターンからナノ微結晶の結晶系がわかる。

ここで開発している新しい分析器CoDELMA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。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_z 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 $^\circ$ 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る、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、CoDELMA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が高いため、同じ元素でも環境が異なるときの化学シフトごとのホログラムを取得することができ、価数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⁸⁾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をドーピング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_nV 型と呼ぶクラスター構造を有していることが分かった。特筆すべきは、不活性Asサイトの構造が解明され、これを活性化させ

るための具体的な方策（Bとの共ドープ）が第一原理計算を駆使して提案された⁹⁾ことである。このような高度な解析を行うためには、約1 eVくらいの化学シフトを選別できる0.4 eV程度の高いエネルギー分解能が必要である。

2. Display型分析器の変遷

広い立体角に渡って一度に測定できる2次元電子分光装置は、Display型分析器と呼ばれている。我々は、これまでいくつかのDisplay型の分析器を開発してきている。

● DIANA (Display-type Spherical Mirror Analyzer)¹⁰⁾ は、最初に開発した二次元表示型球面鏡分析器である。得られるパターンに歪が無く、 $\pm 60^\circ$ に渡る広い立体角の放出角度分布が一度に取れるため、大変効率が良く、これまで多数のホログラムの測定に活躍してきた¹¹⁾。しかしながら、エネルギー分解能が1%程度であるため、ホログラフィーに最適な運動エネルギー600 eV 辺りでは6 eV程度となり、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った。

● DELMA (display-type ellipsoidal mesh analyzer; 二次元表示型回転楕円メッシュ分析器)¹²⁾ は、エネルギー分解能を高めた二次元表示型分析器である。通常の電子レンズは 2° 程度の開き角のビームしか収束できないが、DELMAで用いている対物レンズは $\pm 60^\circ$ に渡る広角まで集束できる広角対物レンズ (WAAEL (Wide Acceptance Angle Electrostatic Lens))¹³⁾ である。回転楕円体の形状のメッシュ電極を用いると球面収差をゼロにできる技術を開発したことによって実現した。試料周りの空間を確保するため、製作は $\pm 50^\circ$ の設計で行った。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スクリーンを上を上げて、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1次元の部分だけを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とはいえ、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。

● VD-WAAEL Analyzer: DELMAで用いて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。WAAELの中で減速させることによってエ

ネルギー分解能を高めることができるため、減速比可変広角対物レンズVD-WAAEL (Variable-deceleration-ratio wide-acceptance-angle electrostatic lens) を発明した¹⁴⁾。取り込み角度は、従来のWAAELと同じ $\pm 50^\circ$ である。電子の運動エネルギーを、入射時の1/5から1/20に減速することにより、エネルギー分解能を0.3%程度まで向上することができ、取り込み角度分布やエネルギー分解能のテスト、および試料の拡大像のテストに成功した¹⁵⁾。

令和元年度に、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、ベッキングシステムの構築、などの改良を行い、角度分布の測定の再現に成功した。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、放出角度が 0° から 20° あたりまではエネルギー分析機能がなくなるという問題がある。

● CoDELMA (Compact DELMA) は、図3に示すように、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 (Projection Lens) を切り離し、その間にエネルギー分析器 (Energy Analyzer) を入れたものである。エネルギー分析器は、入り口の小さな穴のアパチャー1から入ってきた電子の中で、あるエネルギーの電子だけを出口の小さな穴のアパチャーに集束する作用がある。VD-WAAELは、試料から $\pm 50^\circ$ の範囲に放出された電子の開き角を、1/7の 7° に小さくする。このエネルギー分析器は、入り口のアパチャーから入ってきた電子の広がり角が 7° であれば、全てを出口のアパチャーに集束することができるので、試料から $\pm 50^\circ$ の範囲に放出された電子を全て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。狭いエネルギー

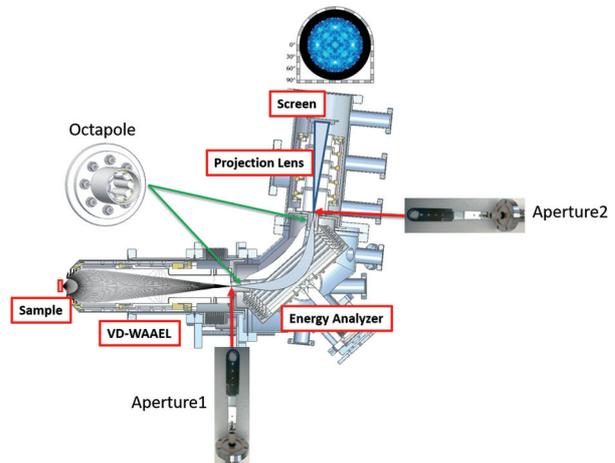


図3 CoDELMAの構成。

幅の電子だけのホログラムを、 $\pm 50^\circ$ という広い円錐立体角に渡って一度に表示できる大変効率の良いホログラフィー分析器になっている。エネルギー分解能は、エネルギー分析器の入り口と出口に挿入されるアパチャーのサイズで決まり、アパチャーが小さいほどエネルギー分解能が高いが、電子線の集束サイズよりも小さいと透過電子線の量が少なくなるので、最適なサイズを選ぶ必要がある。エネルギー分析器の入り口と出口付近にオクタポール電極があり、エネルギー分析器内の電子の軌道の補正を行えるようになっている。エネルギー分析器の入り口では、電子の運動エネルギーが試料から出たときの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解能を得ることができる。

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。令和元年度に部品と格納真空槽の設計図を作成し、令和2年度に製作を行い、令和3年度に組み立てた。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、CoDELMAを格納している μ メタル真空槽とを組み合わせ、原子分解能ホログラフィー顕微鏡の装置として組み立てた。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、システムとして動くようにした。

3. 原子分解能ホログラフィー顕微鏡の進捗状況と成果

図1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するために、ナノサイズの電子ビームが必要である。必要な性能をまとめると次のようになる。

- (1) 入射電子ビームの直径がナノサイズであり、ナノサイズ分解能のSEM像が取得できること
- (2) 元素が特定できる電子スペクトルが得られ、内殻シフトが分離測定可能なエネルギー分解能でエネルギー分析できること
- (3) $\pm 50^\circ$ の二次元放出角度分布が一度に測定できること
- (4) ホログラフィー解析が可能であること

(1) 入射電子ビームの直径とナノサイズ分解能のSEM像

入射電子ビームのサイズは電子銃の性能に依存する。令和元年度には市販の電子銃を用いていたため、最初は $\phi 1$ mm程度であったが、電子銃を長くして新たに集束レンズを設け、 $\phi 0.2$ mm程度まで小さくすることに成功した。令和2年度には、図2にある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。SEM像を取得するための電極と回路は装備されていたが、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ため、SEM機能制御電源と制御プログラムをLabVIEWで作成し、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の分解能でSEM像を取得することに成功した。

SEMの電子ビームのサイズは、SEMの対物レンズと試料との距離（Working distance：WD）が小さいほど、加速電圧が高いほど細くなる。CoDELMAにおいては、大きな広角入射レンズVD-WAAELが試料の前にあるため、WDがあまり小さくできないこと、オージェ電子の測定のためには加速電圧を2 kVくらいに低くする必要があることから、あまり細くできないという状況がある。令和3年度にはできるだけWDを小さくする改造を行い、図4に示すようにSEMの加速電圧2 kVの時に500 nm程度の分解能のSEM像が得られている。

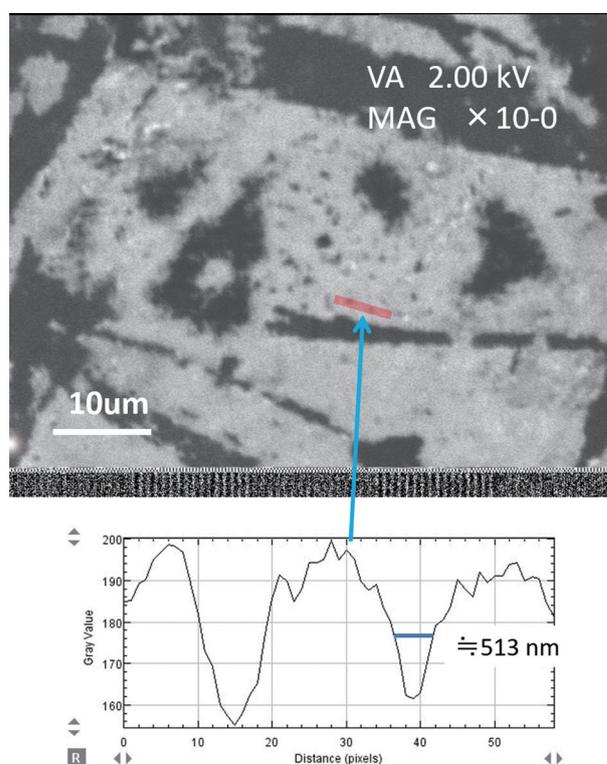


図4 SEM像と空間分解能。

(2) 電子スペクトルとエネルギー分解能

CoDELMA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低いパス

エネルギーで分析するため、磁場の影響を受けやすい。そのため、CoDELMAの電子の通り道における磁場の強さは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付随しているため、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、エネルギー分析器付近では特に徹底した磁場抑制が必要になっている。

令和2年度までには、 μ メタルで作製した真空槽と、その内外に設置した μ メタルシールドの二重のシールドで抑制をし、さらに図5のヘルムホルツコイルを併用することで、入り口と出口以外の分析器領域全体に渡って磁場を1 mG程度に小さくすることに成功した。令和3年度には、真空槽の中にCoDELMAを入れ、装置にもイオンポンプなどを取り付けた状態で、装置の実験室内での位置と向き、およびヘルムホルツコイルに流す電流を、装置内の磁場が最小になるように最適化して設置した。

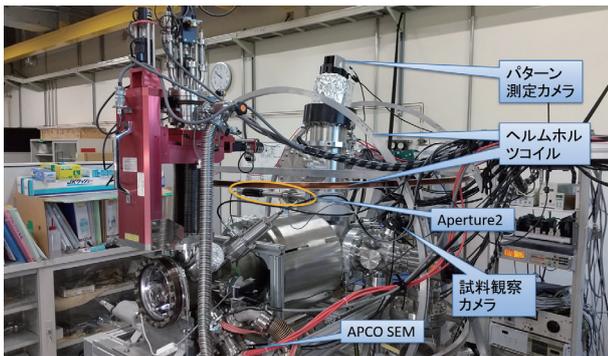


図5 μ メタルシールドとヘルムホルツコイルによる磁場遮蔽。

そのようにして測定した電子スペクトルの例を図6、図7に示す。

図6は、入射電子のエネルギーが2 keVのときの散乱電子のエネルギースペクトルである。横軸は運動エネルギーであり、縦軸が散乱電子の強度になっている。運動エネルギー2000 eVの所に見える強いピークが弾性散乱電子であり、それより20 eV程度低いエネルギーに見える幅の広いピークがプラズモンロスのピークである。弾性散乱ピークのエネルギー幅は、半値全幅（FWHM）で5 eVであった。このときに用いていたアパチャーのサイズは $\phi 3$ mmであり、VD-WAAELの減速比は1/5であったので、期待されるFWHMは $2000/5 \times 3/300 = 4$ eVとなり、ほぼ実験結果と一致している。4 eVという値は、入射エネルギーの0.2%となっており、これまでの二次元分析器よりも高くなっている。今後は、さらに小さいアパチャーでも測定できるようにして、元素の内殻シフトが選別できるくらいの0.4 eV程度のFWHMが得られるように調整を進める。

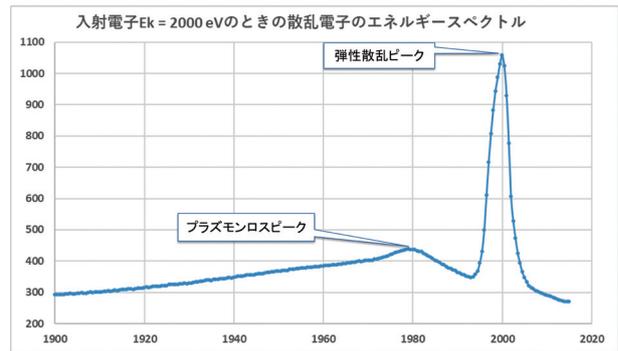


図6 散乱電子のエネルギースペクトル。

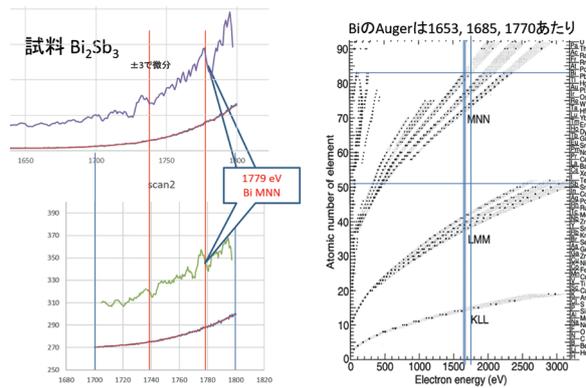


図7 角度測定ジグによる放出角度分布の測定。

図7は、エネルギーが2 keVの電子ビームを Bi_2Se_3 単結晶試料に照射したときの散乱電子のエネルギースペクトルに現れたBiのMNNオージェシグナルである。図の左に有る二つのスペクトルは、時間を変えて測定したもので、再現性が確かめられている。右側はオージェエネルギーの文献値であり、実測とよく一致している。このように、オージェシグナルの測定に成功した。まだ信号が小さいので、信号を大きくするような条件を探していく。

(3) 二次元放出角度分布

図8に示す角度測定ジグを用いて、スクリーン上に二次元放出角度分布が一度に映ることを確認した。この角度ジグは、図8(a)のように 10° おきに穴を開けた円筒

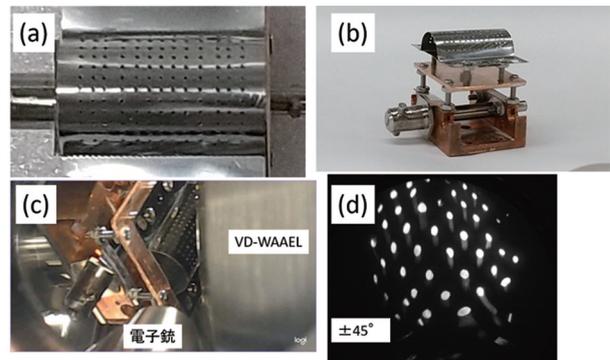


図8 オージェスペクトルの測定例。

板である。これを図8(b)のように試料ホルダーにセットして、図8(c)のようにVD-WAAELの焦点位置において、電子銃からの電子ビームを中心に当てて、これらの穴を通ってきた電子がアパチャー1に集束して、エネルギー分析器を通してアパチャー2に集束して、投影レンズでスクリーン上に角度分布が表示される。図8(d)がスクリーン上に映ったパターンであり、大体 $\pm 45^\circ$ の範囲が綺麗に見えていることがわかる。ただし、このときに使用したアパチャーのサイズは $\phi 10$ mmであり、それよりも小さくすると消えるスポットがあった。これは、放出角度によって集束位置が違うことを意味している。VD-WAAELの入り口に有る回転楕円面の形のグリッドの形状誤差によるものと考えられる。このグリッド電極の形状誤差を小さくする改良も行っている。

(4) ホログラフィー解析

1995年に測定してあった価数選択ホログラムについて、昨年度にホログラフィー解析を行った結果を論文に発表した¹⁶⁾。内容については、昨年報告と文献16を参照していただきたい。0.1 Åの精度で立体的な原子配列が精度よく再構成できることが確認されている。

4. ま と め

上記のように、豊田理研での目的としている「原子分解能ホログラフィー顕微鏡」は、装置としてはできており、必要な性能である(1) ナノサイズ分解能のSEM像、(2) 電子スペクトルとエネルギー分解能、(3) 二次元放出角度分布、(4) ホログラフィー解析が、それぞれ可能であることが確認できた。しかしながら、これらの性能は、それぞれの性能に特化したときの成果であり、全ての性能を同時に満たすことはできていない。今後は、これらの良い性能が同時に出来るように改良を進めていく。試料周りの真空槽は、VD-WAAEL分析器の時のものを流用しているため、CoDELMAに最適化されていない。また、試料からの回折パターンが得られていないが、真空度がまだ 10^{-5} Paとあまりよくないことも原因と思われる。部品の改良と共に、この真空槽の更新が必要になっている。

謝 辞

この装置の立ち上げと改良に当たっては、奈良先端大の時から一緒に開発に携わってきた松田博之氏(現在、分子科学研究所)と桃野浩樹氏(現在、米子高専)に大変お世話になっています。また、APCO社の小粥啓子社長、益田有氏、森口幸一氏には走査電子顕微鏡の提供・改良に多大な協力をいただいています。また、豊田理研では、所長をはじめとして多くの方の手厚いサポートで理想的な研究環境を与えていただいて、日々楽しく研究を進めさせていただいております。特にテクニカルス

タッフの松島悟氏、鈴木教友氏、太田充彦氏、伊東一彦氏には、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。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.
- 3) 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).
- 6) [3D Local Structure and Functionality Design of Material], H. Daimon and 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).
- 8) K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, et al., *Nano Lett.*, **17** (2017) 7533-7538.
- 9) K. Tsutsui and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59** (2020) 010503. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab603e>.
- 10) H. Daimon, *Rev. Sci., Instrum.*, **59** (1988) 545.
- 11) F. Matsui, T. Matsushita and H. Daimon, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 061004. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.061004>.
- 12) H. Matsuda, K. Goto, L. Toth, M. Morita, S. Kitagawa, F. Matsui, M. Hashimoto, C. Sakai, T. Matsushita and H. Daimon, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **195** (2014) 382.
- 13) H. Matsuda, H. Daimon, M. Kato and M. Kudo, *Phys. Rev. E*, **71** (2005) 066503.
- 14) H. Matsuda, L. Tóth and H. Daimon, *Review of Scientific Instruments*, **89** (2018) 123105 (Published Online: 06 December 2018). <https://doi.org/10.1063/1.5043317>.
- 15) H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth and H. Daimon, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **18** (2020) 1-5.
- 16) S. Takeuchi, Y. Hashimoto, H. Daimon and T. Matsushita, "High-precision atomic image reconstruction from photoelectron hologram of O on W(110) by SPEA-L1", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (2022) *in print*.

ゆらぎで探る溶液の混合状態

西川 恵子*



Mixing Scheme of Solutions Probed via Fluctuations

Keiko NISHIKAWA*

*西川 恵子 フェロー

Radial distribution functions are commonly used to study the structures of many non-crystalline materials. The present author proposed a completely different method to describe the solution structure by expressing the inhomogeneity in distribution of molecules and in concentration as “density fluctuation” and “concentration fluctuation”, respectively; namely the structure of a solution is described in terms of the “mixing state” or “mixing scheme.” This paper introduces the fluctuations, as well as Kirkwood-Buff Integrals. Fluctuations of solutions become more pronounced in the mesoscale region. The relationship with solution thermodynamics, which represents the macroscopic limit, is also discussed. The features and cautions of experiments to measure the fluctuations are described. Finally, as analytical examples, temperature and concentration dependences of mixing schemes for two solution systems with upper critical and lower critical solution temperatures are presented.

通常、動径分布関数法は規則構造を持たない物質の構造表現に用いられる。筆者は、これとは全く異なる方法を提案した。すなわち、局所場の分子分布の不均一度を「密度ゆらぎ」、濃度の不均一さを「濃度ゆらぎ」として表すものである。言い換えれば、溶液の場合は「混合状態」で構造を表現する方法である。本稿では、「ゆらぎ」の概念と他の物理量との関係を詳細に述べ、導出方法や実験方法に触れる。また、液-液相分離を呈し、興味深い混合状態が予想される上部臨界温度 (UCST) や下部臨界温度 (LCST) を持つ系への適用例を示す。

1. はじめに

「ゆらぎ」は、平均値からのズレを表す概念である。空間分布のズレ（静的ゆらぎ）や時間変動（動的ゆらぎ）は、対象システムの構造や性質を決定し、その後の時間展開の駆動力となる。ゆらぎの概念を用いた研究は、生命科学、宇宙物理学、複雑系の物質科学など、さまざまな研究分野で行われているが、前者2つの分野に比べて物質科学の分野では、ゆらぎはあまり注目されてこなかった。

物質科学分野においてゆらぎに関連する顕著な現象が観察されるのは、溶液の混合状態、臨界点近傍の分子分布、相変化の時間発展などを挙げることができる。本稿では、溶液の混合状態に焦点を当てる¹⁾。その基礎となるのが、Bhatia-Thorntonの散乱理論である。この理論では、構造因子は局所実空間における数密度の不均一さ、濃度の不均一さ、およびそれらの交差項のフーリエ変換として定義される²⁾。この理論は、二元系アモルファス固体や合金の構造的不均一性を、二体分布関数を用いた

馴染みのある構造記述^{3,4)}とは異なる新しい方法で記述する試みである。

散乱現象に基づく非晶質の構造科学は、実験・理論を問わず、球対称の散乱体である原子を前提に構築されている。分子系の場合、分子は複数の散乱体で構成されており方向性があるため、球対称性を持つように近似する必要がある。しかし、場合によっては、分子を原子として読むことも可能である。BhatiaとThorntonが導き出したように²⁾、 $q \rightarrow 0$ での彼らの構造因子は、熱力学や統計力学で定義される密度ゆらぎや濃度ゆらぎに関連している (q : 散乱パラメータ)。 $q \rightarrow 0$ の散乱実験は、X線や中性子の小角散乱実験に相当する。 $q \rightarrow 0$ のときは、散乱体の大きさに依存する散乱波の位相差がないため、原子でも分子でも粒子は点とみなすことができる。このことは、Bhatia-Thornton理論が分子系に適用できることを意味している。筆者は、この理論が混合中の分子溶液の不均一性を調べるために使用できることを示した⁵⁻⁹⁾。その考えに基づいて、本理論は溶液の不均一性の研究^{6,10-19)}、液-液臨界点付近の混合状態の研究²⁰⁻²⁴⁾、および超臨界状態での溶液の不均一性の研究などに適用されている²⁵⁻²⁷⁾。

2022年2月12日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

千葉大学名誉教授、理学博士

専門分野：複雑凝集系の構造化学・物性化学

本総説では、混合の不均一性を顕に表現する「ゆらぎ」の概念に基づいて溶液の構造を表現するユニークな視点を紹介する。第2節では、溶液の構造を表現する方法として、動径分布関数と比較しながら、ゆらぎの概念とその定式化について概説する。第3節と第4節では、密度ゆらぎと濃度のゆらぎと散乱強度との関係、およびゆらぎとKirkwood-Buff積分(KBI)との関係について、それぞれに説明する。最後に2つの例を紹介する。1つは上部臨界溶液温度(UCST)を持つアセトニトリル(AN)の水溶液²¹⁾、もう1つは下部臨界溶液温度(LCST)を持つテトラブチルホスホニウムトリフルオロアセテート([P₄₄₄₄]CF₃COO)の水溶液である^{23,24)}。この2種類の試料は、そのユニークな混合状態から興味深いものである。ゆらぎの解析によって系の特徴を的確に捉えることができ、標準的な動径分布関数による解析では得られない情報が得られる。

2. 溶液構造の表現

2.1. 二体分布関数と動径分布関数

非晶質固体、液体、溶液などの構造を記述する最も一般的な方法は、二体分布関数 $g_{ij}(r)$ または動径分布関数 $4\pi r^2 g_{ij}(r)$ を用いることである。 $g_{ij}(r)$ の測定には、広い逆空間(q 空間)にわたる散乱強度測定や広域X線吸収微細構造(EXAFS)分光法が用いられる。これらの手法は、多くの非晶質に適用され、その構造に関する有用な情報を提供してきた。特に、原子系^{3,4)}や、中心原子の概念が明確になっている水中のイオンなどが挙げられる²⁸⁾。しかし、これらの情報は微視的なものであり、中心原子 j から1層目または2層目の最近接原子に限られている。また、 $g_{ij}(r)$ は、原子 j と原子 i との間の距離を顕に含んだ構造記述という特徴がある。

本総説では、ゆらぎに基づく非結晶物質の構造の記述について、二体分布関数とは異なる2つの概念をまとめる。なお、2成分系を例としている。詳細は後述するが、粒子は一般的には原子であるが、小角散乱実験データでは原子を分子として読み替えることも可能である。

2.2. Kirkwood-Buff積分(KBI)

Kirkwood-Buff積分(KBI) G_{ij} は、二体分布関数($g_{ij}(r)$)を用いて以下のように定義される²⁹⁾。

$$G_{ij} = \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr. \quad (2.1)$$

KirkwoodとBuffの論文²⁹⁾では、熱力学的変数がKBIに関係付けられることが示されている。また、Ben-Naim³⁰⁾の研究は、KB理論を溶液化学に適用した最初のマイルストーンと言える。この研究では、溶液化学におけるKBIの重要性が詳述され、 $\partial^2 G / \partial c^2$ または $\partial \mu_i / \partial n_i$ 、 v_i および κ_T の3種類の熱力学的値から2成分溶液のKBIを求める方法が示されている^{30,31)}。ここに、 G はGibbsエネ

ギー、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャル、 c_i は成分 i のモル分率で表される濃度、 n_i は成分 i の数、 v_i は成分 i の部分モル体積、 κ_T は等温圧縮率である。

式(2.1)で表されるように、 G_{ij} は、 $g_{ij}(r)$ の収束値(=1.0)からの差を全空間にわたって積分したものである。この意味で、KBIは「ゆらぎ」の一つの表現と言える。 G_{ij} は、微視的な構造 $g_{ij}(r)$ と巨視的な熱力学量をつなぐ量である。Ben-NaimはKBIを用いて、エタノール水溶液の混合状態を議論した³⁰⁾。

その後、比較的分子量の小さい分子を成分とする溶液に関する研究がいくつか報告されている³²⁾。KB理論利用の第2のマイルストーンは、MatteoliとLeporiによる系統的な研究で、14種類の有機化合物の水溶液に対するKBIの濃度依存性が報告されたことである³³⁾。Donkerslootは、「KB理論がそれほど注目されておらず、その値が完全には認識されていない」と述べているが³²⁾、Marcus³⁴⁻³⁷⁾とSmith³⁸⁻⁴⁷⁾によるその後の総合的な研究を経て、KB理論は溶液化学の基本的な表現の一つとなっている^{36,38)}。

これまでの研究のほとんどで、KBIは熱力学的な量、すなわち、Gibbsエネルギーの二次導関数($\partial^2 G / \partial c^2$)、等温圧縮率(κ_T)、部分モル体積(v_i および v_j)のみから求められている。その中で、実験的に十分な精度で得ることが難しい量が、 $(\partial^2 G / \partial c^2)$ である。

2.3. 密度ゆらぎと濃度ゆらぎ^{2,5-7)}

本項では、粒子(原子や分子)分布の不均一性を顕に表現した方法について記述する。

図1は、乱れた粒子分布の模式図である。図1(a)は1成分系の模式図で、粒子の分布が不均一である。具体的には臨界点付近の粒子分布を想定している。このように不均一性の大きい系では、系に規則性や平均化された構造を求めることは無意味であり、不均一性をそのまま表現することが重要であると筆者は考えた。図1(a)に示すように、平均的に N 個の粒子が入っている体積 V の空間を想像してみよう。この空間では、粒子の数は、空間の位置だけでなく時間の経過にも依存するため、常に変動している。粒子数の偏差は $\Delta N (= N - \bar{N})$ であり、ゆらぎは $\langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N}$ で与えられる。ここで $\langle N \rangle$ または \bar{N} は N の平均値を表す。 $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ は示量変数であり、その値は V の大きさ、すなわち \bar{N} に依存する。その値を示量変数と

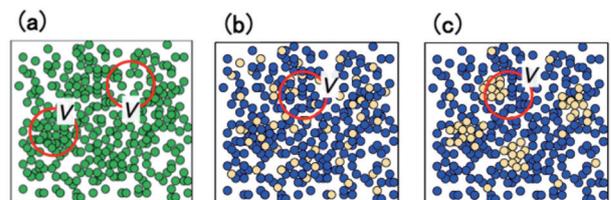


図1 粒子の不規則分布の模式図。

- (a) 1成分系、(b) 2成分系、2種の粒子はランダムに混合。
(c) 2成分系、同種の粒子はクラスターを形成。

して表現するためには、 \bar{N} で割る必要がある。 $\langle(\Delta N)^2\rangle/\bar{N}$ が密度ゆらぎとして定義される。密度ゆらぎを用いて構造を記述することで、超臨界流体の不均一構造の解析が可能になった⁴⁸⁻⁵¹⁾。

図1(b)と(c)は、2種類の粒子*i*と*j*が分布する2成分系の密度ゆらぎを説明する模式図である。図1(b)は2種類の粒子がランダムに分布している状態、図1(c)は一方の粒子がクラスターを形成している状態の模式図である。一成分系の密度ゆらぎの定義と同様に、体積*V*の空間における平均値からの濃度の偏差を $\Delta c = (c - \bar{c})$ とすると、濃度ゆらぎは $\bar{N}\langle(\Delta c)^2\rangle$ と定義される。ここで*c*は一方の成分のモル分率である。ここで、 \bar{N} を乗ずるのは、示強変数に変換するためである。図1(b)と(c)はそれぞれ、濃度ゆらぎが小さい系と大きい系を模式的に表している。

図1(b)と(c)で示される2成分系において、*i*種と*j*種を区別しない場合、*i*種のみあるいは*j*種のみ密度ゆらぎを個別に定義することができる⁵⁾。濃度ゆらぎを含めてこれらすべてのゆらぎは、2種類の熱力学的量と散乱角ゼロにおけるX線または中性子散乱強度から得られる。このようなゆらぎの定型化については、第3節で取り上げる。

ここで問題となるのが、実際の実験での体積*V*の大きさである。その大きさは、実験で使われる放射線のコヒーレント長に対応すると考えられる。通常のX線実験の場合、その大きさは 10^4 \AA よりも長く、SORで使われるX線の場合はさらに長いと思われる。

2.4. 熱力学的変数の階層性から見たゆらぎ

古賀は、溶液熱力学に微分的解析法を取り入れ⁵²⁾、熱力学変数の表(古賀の表)を提示した。この表では、熱力学変数の階層性は、Gibbsエネルギー(*G*)を独立変数{*p*, *T*, *n_i*}で微分した回数に基づいて記述されている(*p*は圧力、*T*は絶対温度、*n_i*は*i*成分のモル量)^{52,53)}。溶液の*G*の一次導関数は、エントロピー(*S*)、体積(*V*)、エンタルピー(*H*)、*i*成分の化学ポテンシャル(μ_i)である。

*G*の2次微分のグループに属する熱力学量は7つある。すなわち、まず*S*, *V*, *H*, μ_i の4種類の熱力学量に対する部分モル量である。これらの部分モル量は、系全体の*S*, *V*, *H*, μ_i において、*n_j*(*j*≠*i*)の無限小の増加による摂動の効果を示している。さらに、3種類の応答変数、比熱(*C_p*)、等温圧縮率(κ_T)、等圧膨張係数(α_p)がある。

*G*の2次導関数に属する変数は、溶液化学において重要な役割を果たしている。後に一成分系の式(3.16)、二成分系の式(3.9)、(3.10)、(3.11)に示すように、密度ゆらぎや濃度ゆらぎは*G*の2次微分変数のグループに入ると言える。

3. 密度ゆらぎ・濃度のゆらぎと散乱強度の関係

ここからは、X線散乱の場合を中心に、ゆらぎと散乱角ゼロにおける散乱強度(*I*(0))の関係を定式化していく。*I*(0)は、X線小角散乱(SAXS)のデータを*q*=0に外挿することで得られる。中性子散乱の場合、X線散乱の振幅を中性子の振幅に置き換えることで対応する式が得られる。統計力学で定義されている、密度ゆらぎや濃度ゆらぎにつながるゆらぎの散乱式を最初に求めたのはBahatiaとThorntonである²⁾。

一般に、試料からの散乱強度は、*r_k*(*k*:原子に割り当てられた番号)に位置する試料中のすべての原子から生ずる散乱波の重ね合わせの二乗で表される。その結果、散乱強度の式には、ベクトル差 $\mathbf{r}_{kk'}$ ($=\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}$)、またはその絶対値 $r_{kk'}$ が顕に含まれる。一方、BahatiaとThorntonは、微小体積*dV*における密度と濃度の両方のゆらぎに関係する構造因子を新たに定義し、 $\mathbf{r}_{kk'}$ の代わりにこの因子を用いた散乱強度の式を提案した。

*i*と*j*という2種類の原子からなる系を考える。BahatiaとThorntonは、*r*における*dV*中の $\Delta n(\mathbf{r})$ と $\Delta c(\mathbf{r})$ を導入した。 $\Delta n(\mathbf{r})$ は、*dV*における原子数の平均値からのズレであり(この場合、*i*と*j*を区別せず)、 $\Delta c(\mathbf{r})$ は平均濃度からの濃度のズレである²⁾。そして、 $\Delta n(\mathbf{r})$ と $\Delta c(\mathbf{r})$ のフーリエ変換、すなわちズレの逆空間表現を $\mathcal{N}(\mathbf{q})$ と $\mathcal{C}(\mathbf{q})$ として、次のように定義した。

$$\mathcal{N}(\mathbf{q}) = \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

$$\mathcal{C}(\mathbf{q}) = \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \Delta c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

ここで、 \mathbf{q} は散乱ベクトルであり、その絶対値*q*(散乱パラメータ)は次のように与えられる。

$$q = 4\pi \sin\theta/\lambda \quad (3.3)$$

ここで、 2θ は散乱角、 λ はX線の波長である。*f_i*と*f_j*はそれぞれ*i*原子、*j*原子の散乱振幅とすると、試料からの散乱強度*I*(*q*)は次式となる。

$$I(q)/\bar{N} = \bar{f}^2 S_{NN}(q) + (f_i - f_j)^2 S_{CC}(q) + 2\bar{f}(f_i - f_j) S_{NC}(q) \quad (3.4)$$

平均化された振幅 \bar{f} は次のように与えられる。

$$\bar{f} = c_i f_i + c_j f_j \quad (3.5)$$

ここで、*c_i*または*c_j*は、*i*型または*j*型原子のモル分率である。 $S_{NN}(q)$ 、 $S_{CC}(q)$ 、 $S_{NC}(q)$ は、 $\mathcal{N}(\mathbf{q})$ と $\mathcal{C}(\mathbf{q})$ を用いて以下のように表される。

$$S_{NN}(q) = \langle \mathcal{N}(\mathbf{q})^* \mathcal{N}(\mathbf{q}) \rangle / \bar{N} \quad (3.6)$$

$$S_{CC}(q) = \bar{N} \langle \mathcal{C}(\mathbf{q})^* \mathcal{C}(\mathbf{q}) \rangle \quad (3.7)$$

$$S_{NC}(q) = \text{Real} \langle \mathcal{N}(\mathbf{q})^* \mathcal{C}(\mathbf{q}) \rangle. \quad (3.8)$$

2成分系の場合、 N は成分の種類を区別せず数えた体積 V の系に含まれる分子の総数であり、 $\langle N \rangle$ または \bar{N} は N の平均値を表し、アスタリスクは複素共役を示す。式(3.4)は、Van Hoveによって提案された動的構造因子⁵⁴⁾に基づいて導出され、その詳細は文献に記載されている²⁾。

式(3.4)は2成分系のまったく新しい散乱式であり、特に金属合金では、 $S_{NN}(q)$ 、 $S_{CC}(q)$ 、 $S_{NC}(q)$ を用いて逆空間での構造を表現した例もある。しかし、この式はあまり実用的ではなく、アモルファス試料の構造を効果的に把握することはできない。一方、 $q=0$ の場合、式(3.4)は重要な意味を持つ。 $q \rightarrow 0$ の極限をとると、式(3.6)–(3.8)で与えられた $S_{NN}(0)$ 、 $S_{CC}(0)$ 、 $S_{NC}(0)$ の値は、以下の式でゆらぎと関連づけることができる。

$$S_{NN}(0) = \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} \quad (3.6')$$

$$S_{CC}(0) = \bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle \quad (3.7')$$

$$S_{NC}(0) = \langle (\Delta N) (\Delta c) \rangle. \quad (3.8')$$

式(3.6')と(3.7')の $\langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N}$ と $\bar{N} \langle (\Delta c)^2 \rangle$ は、それぞれ統計力学で議論される密度ゆらぎと濃度ゆらぎであり、式(3.8')の $\langle (\Delta N) (\Delta c) \rangle$ は、密度と濃度のズレの相関項である。密度ゆらぎと濃度ゆらぎの物理的な意味については2.3節で述べ、図1に示した。

ここからは表記を簡単にするために、密度ゆらぎ、濃度ゆらぎ、およびそれらの相関項を $S_{NN}(0)$ 、 $S_{CC}(0)$ 、 $S_{NC}(0)$ と表記する。 $q=0$ のとき、式(3.4)は

$$I(0)/\bar{N} = \bar{Z}^2 S_{NN}(0) + (Z_i - Z_j)^2 S_{CC}(0) + 2\bar{Z}(Z_i - Z_j) S_{NC}(0). \quad (3.4')$$

ここで、 Z_i 、 Z_j は i または j 原子の電子の総数であり、 $q=0$ におけるX線の散乱振幅に対応する。 \bar{Z} は平均化された電子の数、すなわち

$$\bar{Z} = c_i Z_i + c_j Z_j. \quad (3.5')$$

$q \rightarrow 0$ の極限をとることで、式(3.4')の適用範囲を広げることができる。 $q=0$ の場合、離れた2点で散乱された波の位相はずれない。すなわち、式(3.4')–(3.8')は、分子の2成分系にも適用可能であり、化学の観点からは、分子性溶液の混合状態を記述することが可能となる^{5,8,9)}。なお、式(3.4)の導出²⁾は複雑であるが、式(3.4')は簡単な考察で導出可能⁷⁾である。

式(3.4')には、密度ゆらぎ($S_{NN}(0)$)、濃度ゆらぎ($S_{CC}(0)$)とその相関項($S_{NC}(0)$)の3種類のゆらぎが含まれている。次の問題は、この3つの項を別々に求めるにはどうすればよいかということである。一つは、散乱実験だけで閉じている方法で、試料中の構成原子の散乱振幅が異なる3種類の散乱実験を行う方法である。具体的には、異なる放射線源を用いる、あるいは中性子散乱

の同位体比を変えて行うことが考えられる。式(3.4')に関連する3つの式が得られ、連立方程式を解く容量で $S_{NN}(0)$ 、 $S_{CC}(0)$ 、 $S_{NC}(0)$ が得られる。この分離の考え方は、広角散乱実験において、 i と j からなる2成分のアモルファス合金や熔融塩の二体分布関数 $g_{ii}(r)$ 、 $g_{jj}(r)$ 、 $g_{ij}(r)$ を求める際によく用いられる⁴⁾。この方法では、十分な精度で強度測定を行うことが不可欠である。

散乱強度と熱力学量の組み合わせも候補の一つである。2.4節で示したように、ゆらぎは、熱力学量の階層の観点から、Gibbsエネルギー G の2次導関数に分類され、次のような関係がある²⁾。

$$S_{CC}(0) = \bar{N} k_B T / \left[\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right]_{T,P,N} \quad (3.9)$$

$$S_{NN}(0) = (\bar{N}/V) k_B T \kappa_T + \delta^2 S_{CC}(0) \quad (3.10)$$

$$S_{NC}(0) = -\delta S_{CC}(0). \quad (3.11)$$

dilatation 係数 δ は次のように定義される。

$$\delta = (v_i - v_j) \bar{N} / V. \quad (3.12)$$

また、 i 成分の1分子あたりの部分モル体積 v_i は、次のように与えられる。

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{j \neq i}}, \quad (3.13)$$

式(3.4')に式(3.10)と式(3.11)を代入すると、次の式が得られる。

$$I(0)/N = \bar{Z}^2 (N/V) k_B T \kappa_T + \{ \bar{Z} \delta - (Z_i - Z_j) \}^2 S_{CC}(0). \quad (3.14)$$

すなわち、小角X線散乱(SAXS)強度の $q=0$ への外挿値である散乱角ゼロのX線散乱強度 $I(0)$ 、部分モル体積 v_i と v_j 、等温圧縮率 κ_T の組み合わせにより、濃度ゆらぎ $S_{CC}(0)$ を求めることができる。

$$S_{CC}(0) = \{ I(0)/N - \bar{Z}^2 (N/V) k_B T \kappa_T \} / \{ \bar{Z} \delta - (Z_i - Z_j) \}^2. \quad (3.15)$$

そして、密度ゆらぎ $S_{NN}(0)$ と相関項 $S_{NC}(0)$ は、式(3.10)と式(3.11)で求められる。

一成分系の場合、 $S_{CC}(0)$ は0となり、式(3.14)は次のようになる。

$$I(0)/N = Z^2 (N/V) k_B T \kappa_T = Z^2 S_{NN}(0). \quad (3.16)$$

式(3.16)は、一成分系の密度ゆらぎが $I(0)$ と等温圧縮率 κ_T に比例することを示している。

式(3.9)–(3.11)に戻る。3つの熱力学方程式の組み合わせから、熱力学の実験だけで、ゆらぎを個別に得るこ

とができることになる。そうであれば、 $I(0)$ の測定は不要なのだろうか？ 溶液の G を求めるためには、溶液と平衡状態にある蒸気の圧力測定が行われてきた。式(3.9)に示すように、濃度ゆらぎは G の濃度による二次微分で与えられる。したがって、 G の濃度依存性を正確に把握する必要がある。これまでに、 G の測定値から濃度ゆらぎを求めた報告がいくつかある^{13,18)}。筆者の経験では、濃度ゆらぎが大きい溶液では、 $I(0)$ を用いた方が正確な結果が得られるが、濃度ゆらぎが小さい溶液では、 G を直接測定した方が正確な結果が得られるようである¹³⁾。 G 測定あるいは $I(0)$ 測定という2つの方法を比較してみる。 G または μ 測定では、液体試料と平衡状態にある気体の圧力を測定して値を決めるのが一般的なもので、適用できる試料や状態に限られてしまう。また、この方法の欠点は、 G を2回微分しなければならないことである。しかし、 $I(0)$ 測定では、散乱強度は G の2次導関数と同格であるため、微分を行うことによる精度の低下を避けることができる。このような観点から、溶液のゆらぎを求めるには、 $I(0)$ の測定が優れている。しかし、 $I(0)$ を絶対値で測定しなければならず、 $q=0$ の近傍で正確な強度測定が要求される。

4. ゆらぎとKBIの関係

KBIは、非結晶性物質の散乱強度の基本式に基づいて、ゆらぎと関連付けることができる。二成分の原子系からの散乱強度は次のように表される⁵⁵⁾。

$$I(q) = N_i f_i(q)^2 + N_j f_j(q)^2 + (N_i^2 f_i(q)^2 / V) \int (g_{ii}(r) - 1) j_0(qr) dV + (N_j^2 f_j(q)^2 / V) \int (g_{jj}(r) - 1) j_0(qr) dV + (2N_i N_j f_i(q) f_j(q) / V) \int (g_{ij}(r) - 1) j_0(qr) dV \quad (4.1)$$

ここに、 $j_0(qr) = \sin(qr)/qr$ であり、 $\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})$ の球面平均である。式(4.1)について、 $q \rightarrow 0$ の極限をとり、 N で割ると、次の式が得られる。

$$I(0)/N = c_i Z_i^2 + c_j Z_j^2 + (Z_i^2 n c_i^2) G_{ii} + (Z_j^2 n c_j^2) G_{jj} + (2Z_i Z_j n c_i c_j) G_{ij} \quad (4.2)$$

第3節と同様の議論で、式(4.2)は $q \rightarrow 0$ により、非球形分子の配向情報を持つ分子の構造因子が⁵⁾、スカラー値 Z (分子内の電子数) となるため、原子系から分子系へと拡張することができる。

式(4.2)と式(3.4)を比較すると、次の式が得られる⁵⁾。

$$G_{ii} = \{S_{NN}(0) + 2S_{NC}(0)/c_i + S_{CC}(0)/c_i^2 - 1/c_i\}/n \\ G_{jj} = \{S_{NN}(0) - 2S_{NC}(0)/c_j + S_{CC}(0)/c_j^2 - 1/c_j\}/n \\ G_{ij} = \{S_{NN}(0) + (c_j - c_i)S_{NC}(0)/c_i c_j - S_{CC}(0)/c_i c_j\}/n \quad (4.3)$$

逆に、ゆらぎをKBIで表すこともできる。

これらの関係から、KBIは散乱角ゼロでの強度 $I(0)$ 、部分モル体積 v_i および v_j 、等温圧縮率 κ_T の組み合わせで得られることがわかる。

KBIから得られる密度ゆらぎとの関係を取り上げる。 n_i を G_{ij} に乗じることで、以下の式が得られる。

$$n_i G_{ii} = \langle (\Delta N_i)^2 \rangle / N_i - 1 \quad (4.4)$$

$$n_i G_{ij} = \langle \Delta N_i \Delta N_j \rangle / N_j \quad (i \neq j) \quad (4.5)$$

式(4.4)の $\langle (\Delta N_i)^2 \rangle / N_i$ は、 i 成分の密度ゆらぎである。すなわち、各成分の密度ゆらぎを個別に求めることができる⁵⁾。

5. 実験

3節で述べたように、ゆらぎを求めるには、部分モル体積(v_i と v_j)、等温圧縮率(κ_T)、SAXS強度データの外挿から得られる散乱角ゼロ度のX線散乱強度($I(0)$)の3種類の量が必要である。 v_i と v_j 、 κ_T は、それぞれ濃度及び圧力を変えての密度値の微分で求めることができる^{23,56)}。

$I(0)$ 決定のための小角散乱の実験とデータ解析について、ゆらぎを求める観点から重要なポイントを簡単にまとめる。他の目的の小角散乱実験と比較して、ゆらぎを求める実験で最も重要なことは、できるだけ小さい q 値までの散乱強度データを絶対スケールで求めることである。そのためには次のような点に注意しなければならない。

- (A) 強い直接光の裾の強度から分離した試料本来の散乱強度を測定する。
- (B) 試料の散乱強度を任意単位から絶対単位に変換する。
- (C) 試料の正確な吸収係数を導き出す。

試料の散乱強度は弱いため、放射光(SR)の利用が望ましい。詳細は、元の総説¹⁾を御覧いただきたい。

6. 例

ここでは、興味深い混合状態を示す2つの例を紹介する。1つは上部臨界温度(UCST)を示すアセトニトリル(AN)水溶液²¹⁾、もう1つは下部臨界温度(LCST)を示すイオン液体であるテトラブチルホスホニウムトリフルオロアセテート($[P_{4444}]CF_3COO$)の水溶液である^{23,24)}。

6.1. AN水溶液の混合の不均一性と相分離²¹⁾

AN水溶液は、 $c = 0.38$ でUCSTが272 Kとなる(c : ANのモル分率)。濃度や温度によって、特に臨界点付近では、溶液のマイクロ・メゾスコピックな混合状態が大きく変化することが予想される。さらに、ANの分子は小さな疎水性のメチル基と強い極性のシアノ基で形成されているにもかかわらず、溶液が相分離を示すのは興味深

い。一方、CN基をOH基に変えたメタノールは水とほぼ完全に混ざり合い、すべての濃度において非常に小さな濃度ゆらぎを示す¹³⁾。

溶液の混合状態を明らかにするために、濃度を変えて273, 279, 298 Kでゆらぎの研究を行った。小角散乱実験は、KEKのPFで行った。これらの結果のうち、 $I(0)$ 、密度ゆらぎ $\langle(\Delta N)^2\rangle/\bar{N}$ 、ANおよび水の個別の密度ゆらぎについては、6.2節に $([P_{4444}]CF_3COO)$ 水溶液と比較して示す。

図2で、濃度ゆらぎ $(\bar{N}\langle(\Delta c)^2\rangle)$ が、臨界点に向かってどのように変化するかを相図で示す(詳細は図の説明参照)。図は大まかなプロットであるが、濃度と温度の相図において、溶液に対する分子分布の不均一性を直接示す有用なスケッチと言える。

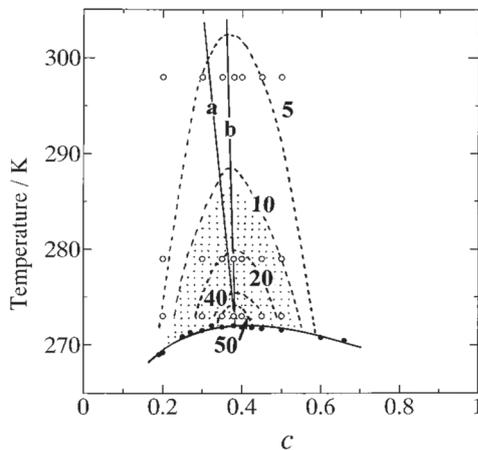


図2 相図上に描いた濃度ゆらぎ。破線は濃度ゆらぎの等高線。数値は濃度ゆらぎ。実線は相分離曲線。白丸は測定点。

密度や濃度のゆらぎは、メゾスコピック領域における分子の分布の不均一性を端的に示している。また、古賀らは、過剰化学ポテンシャルやGibbsエネルギーの2次導関数である部分モルエンタルピー、エントロピー、体積などを測定することで、溶液の包括的な熱力学的研究を報告している⁵⁷⁾。彼らは、溶液を3つの組成領域に分け、それぞれの領域で混合スキームが他の領域と定量的に異なっているとしている。今回のSAXS研究の組成領域は、古賀の研究における混合スキーム2に相当する^{52, 53, 57)}。この領域では、水分子が系内で完全につながった水素結合ネットワーク(結合パーコレーション)は存在せず、溶液はANまたは水に富んだ2種類のクラスターから構成されている。相関長の知見によれば、臨界点から遠い領域を除いて、特徴的な大きさを持つ凝集体は存在しない。クラスターは温度の低下とともに急速に成長し、クラスターが巨視的なサイズになる272 K、 $c=0.38$ で相分離が起こる。AN水溶液の混合挙動をアルコール水溶液と比較すると、エタノールやメタノールではなく、1-

プロパノール水溶液に近い⁵¹⁾。これは、ANに含まれるCN基と、メタノールやエタノールに含まれるOH基の効果の違いによるものである。

我々のグループではこれまでに、アルコール水溶液の混合状態をSAXS測定によって総合的に研究してきた^{6, 10-13)}。その結果、tert-ブチルアルコール水溶液の場合、混合状態を決定する特徴的な要因は、tert-ブチルアルコールの周りに水分子のかご構造が形成されることであると考えられた^{6, 10)}。1-プロパノール水溶液では、疎水性相互作用によるミセルの形成が顕著な要因であろう¹¹⁾。エタノール水溶液では、エタノール-エタノール間の水素結合エネルギーと水-エタノール間の水素結合エネルギーのバランスが要因となる¹²⁾。メタノールは水とほぼ完全に混ざり合い、理想的な混合物に近い状態になる。

AN水溶液の不均一性は、エタノール水溶液の数十倍である。ANのメチル基は小さすぎて、疎水性相互作用による凝集体を形成できない。そこで、AN分子は、CN基の双極子-双極子相互作用によって会合すると予想される。もちろん、水溶液中ではCN基とOH基の間に水素結合が生じる。我々の密度汎関数計算結果は、AN分子の双極子モーメントはメタノール分子の双極子モーメントと比べて弱くはないが、前者の双極子モーメントは分子軸に沿って直線的に形成されるのに対し、後者の双極子モーメントの方向は、メチル軸や炭素軸から曲がっていることを示している。メタノール-水系では、この曲がり具合により、メタノール分子は水の水素結合ネットワークに組み込まれる。しかし、AN分子は、水分子と滑らかな水素結合ネットワークを形成することができない。その結果、水分子もAN分子と同様に自己凝集してしまう。これが、溶液中の混合の大きな不均一性のメカニズムであり、最終的に相分離を可能にすると考えられる。AN-水系の混合状態を決定する重要な要因は、水分子間の強い水素結合、水とAN分子の弱い水素結合、AN分子間の双極子-双極子相互作用である。

6.2. LCSTを持つイオン液体の水溶液における密度変動^{23, 24, 56)}

イオン液体(IL)は、多くのユニークな特性を有し新規溶媒として多くの注目を集めている。単体はもちろんであるが、混合状態としても興味深い。特に、水との混合物は、新しい反応媒体や機能性材料として研究されている。IL水溶液の機能を設計・利用した例として、溶解した物質を別々の相に分離する技術である相分離を利用した例がある⁵⁸⁾。

ここでは、 $[P_{4444}]CF_3COO$ 水溶液の混合状態について、溶液中の密度ゆらぎに着目した結果を紹介する^{23, 24, 56)}。この水溶液は、 $T=302$ Kにおいて、 $c=0.025$ (c : $[P_{4444}]CF_3COO$ のモル分率) 付近に臨界点を持つLCST型の相転移を示す⁵⁸⁾。

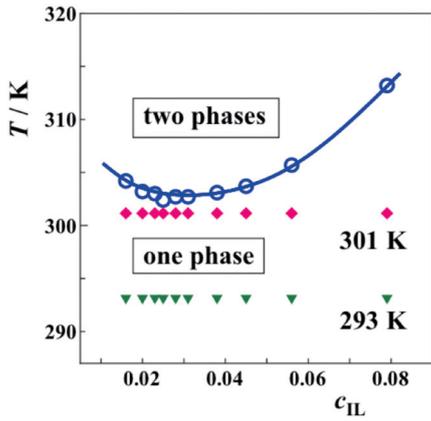


図3 [P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液の相図。赤および緑の点は測定点。

図3は、[P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液の相図を示している。図中の緑と赤の記号は、それぞれ293 Kと301 Kの測定点を示している。この濃度範囲では、電気伝導度から判断して、水の中では陽イオンと陰イオンがペアを形成している。つまり、この溶液は[P₄₄₄₄]CF₃COOと水の二元混合物として扱うことができる。

濃度ゆらぎに比べて、密度ゆらぎは温度や濃度に対してより敏感に変化するので、ここでは密度ゆらぎに注目してみる。図4(a)は、293 Kおよび301 Kにおける[P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液の $I(0)$ （絶対値スケール）と密度のゆらぎを c の関数として示したものである²³⁾。比較のため、273, 279, 298 Kで記録したAN水溶液の同じデータを図4(b)に示した²¹⁾。この2つの系を比較するために、測定温度を $T_r = |T - T_c| / T_c$ で表される規格化された温度に置き換えた (T_c : 臨界温度)。また、規格化濃度 c_r は、 c/c_c (c : 溶質のモル分率, c_c : 臨界濃度) で定義される。[P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液の $I(0)$ の値が、293 K ($T_r = 0.0298$) から301 K ($T_r = 0.0033$) へと温度を変化させることで急激に増加し、臨界濃度付近で最大値に達する。この臨界点に近づく増加は、系が巨視的な相

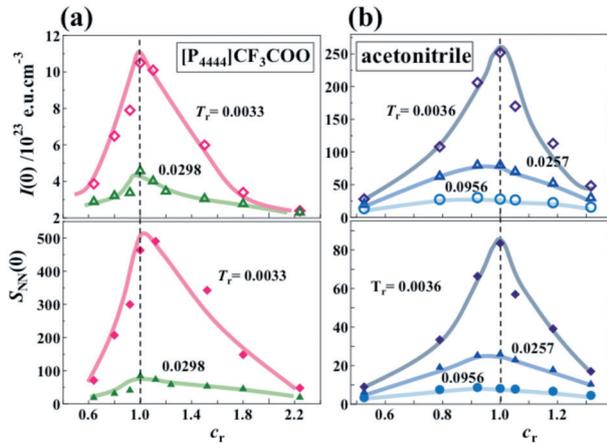


図4 (a) [P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液および (b) AN水溶液の $q=0$ におけるX線散乱強度（絶対スケール）（上段）と粒子を区別しない場合の密度ゆらぎ（下段）。

分離に向けて極めて不均一となることを示している。さらに、[P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液の $T_r = 0.0033$ における密度ゆらぎの最大値は、AN水溶液の $T_r = 0.0036$ の場合の約6倍である。この違いは、[P₄₄₄₄]CF₃COOと水の体積差が、ANと水の体積差に比べて大きいことによると思われる。このように、大粒子と小粒子の不均一な分布は、二元混合物の密度ゆらぎに顕著な影響を与える。

[P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液とAN水溶液の各成分の密度ゆらぎを図5に示した。

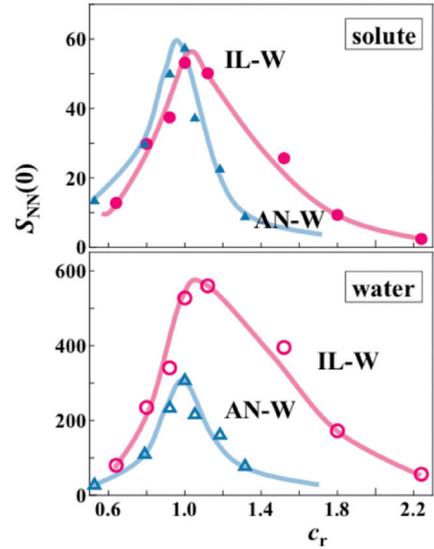


図5 溶質および溶媒（水）に分けた場合のそれぞれの密度ゆらぎ。赤の曲線：[P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液、青の曲線：AN水溶液

臨界点に近づくとき、各成分は凝集体を形成し、系は巨視的な相分離に向けて不均一になる。図6は、ゆらぎが小さい状態（上の図）と大きい状態（下の図）の混合状態のモデルである。図6(a)は、[P₄₄₄₄]CF₃COO水溶液のように体積差の大きい系の模式図であり、図6(b)は、AN水溶液のように体積差の小さい2成分からなる模式

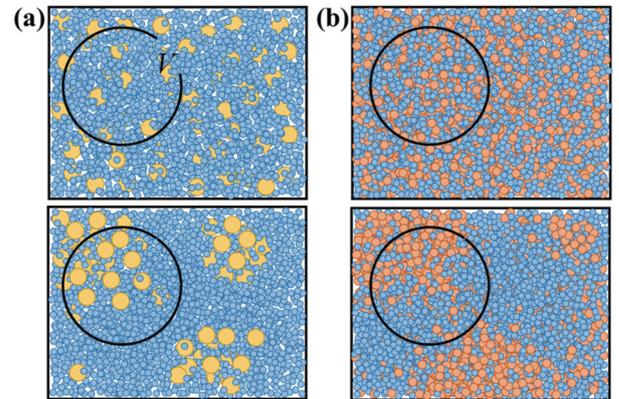


図6 2種の粒子の混合状態のモデル。(a) 粒子の大きさが大きい場合、(b) 粒子の大きさが小さい場合。上段：濃度ゆらぎが小さい場合。下段：濃度ゆらぎが大きい場合。

図である。図6(a)に示すように、 $[P_{4444}]CF_3COO$ の密度が高い領域では、低い領域に比べて、単位体積当たりの全分子数が少なくなっている。このように、 $[P_{4444}]CF_3COO$ と水の混合物の密度ゆらぎ、あるいは2つの成分を区別しない場合の粒子分布は、体積の大きい $[P_{4444}]CF_3COO$ の凝集に特に敏感である。図5に示した個々の密度ゆらぎは、水分子が臨界点付近に大きく局在していることを示している。LCST以上の分離したILリッチ相でも、 $[P_{4444}]CF_3COO$ のイオンペア1個あたり7~14個の水分子が存在し、ILリッチ相の水分子の数は温度の上昇とともに減少することがわかっている⁵⁹⁾。すなわち、 $[P_{4444}]CF_3COO$ の凝集体は水分子と水和し、 $[P_{4444}]CF_3COO$ と水は完全には分離しないと考えられる。

GaoとLiのグループは、動的光散乱を主な手法として、 $[P_{4444}]CF_3COO$ 水溶液ではミセル状のクラスターの形成を提案している⁶⁰⁾。一方、我々は、図6に示すように、ファジーなクラスターの形成を提案している。彼らの動的光散乱実験の解析では、移動単位の相関長を想定したミセル状クラスターの大きさと解釈し、隣接する凝集体間の構造的相互作用を無視している。しかし、臨界濃度の $[P_{4444}]CF_3COO$ -水系では、 $[P_{4444}]CF_3COO$ が占める体積が溶液の約40%であることから、クラスターはかなり高密度な状態で分散しており、これらの相互作用を無視することはできないと思われる。しかし、密度ゆらぎに基づく今回の解析では、そのような仮定は必要なく、電子密度が不均一な系であれば、ミセルのような明瞭な構造の凝集体であっても、ファジーな構造の凝集体であっても、このアプローチを適用することができる。相分離後も $[P_{4444}]CF_3COO$ リッチ相には、イオンペア1つにつき数個の水分子が含まれていることから⁵⁹⁾、図6(a)のファジー構造モデルは、臨界濃度付近の $[P_{4444}]CF_3COO$ -水系の混合状態を正確に表していると考えられる。ミセルの特徴的な直径を評価するため、今回のSAXS強度データにGuinierおよびZimmのプロットを適用したが、いずれのプロットでも直線は得られなかった。これらの結果から、本研究で評価した混合物には、独立したミセルは存在しないことが確認された。

UCST型の系ではエントロピー優位性があるが、LCST型の相分離はエンタルピー優位性がエントロピー優位性を上回ったときのみ起こる⁵²⁾。以前から議論されているように⁵⁹⁾、LCST型のILを得るためには、イオンの疎水性と親水性を注意深く考慮する必要がある。 $[P_{4444}]CF_3COO$ のイオンペアは、その親水性のために周囲の水分子を引き寄せ⁶¹⁾、 $[P_{4444}]CF_3COO$ の濃度が高くなると水の部分モル体積(v_w)が減少すると考えられている^{23,56)}。 $c=0.0$ の外挿値に相当する最大体積は、液体状態の純水と同じであり、水素結合によって形成される特徴的な3次元ネットワーク構造のために非常に嵩高

い。 v_w の減少は、水分子のネットワーク構造が失われ、溶質分子の疎水性部分の周りの水和した殻や、溶質分子によって形成された空隙内の凝集体などの代替構造に置き換わったことを示す証拠となる。その結果、 $[P_{4444}]CF_3COO$ 水溶液は、図6(a)のように、臨界点に近づくにつれて凝集体が急激に成長するものの、臨界点でも $[P_{4444}]CF_3COO$ と水が完全に分離することはなくファジーな混合状態で存在していると考えられる。

7. 結 論

ゆらぎとKBIは、原子間距離を頭に記述することなく、 $10\sim 10^3\text{\AA}$ の範囲で、メゾスコピックな視点から乱れた系の構造を記述することができる。通常、回折実験から得られる微視的な構造情報や熱力学からの巨視的情報は化学分野では一般的であるが、メゾスコピックな情報という概念はユニークである。これは、メゾスケールの構造情報を得るための方法が限られているためと考えられる。

溶液の構造をゆらぎで記述するためには、統計力学でよく使われる「粗視化」という手法が導入されている。一方、物質の構造を記述するには、主に回折実験から情報を得ている。回折実験では、原子間距離、コンフォメーション、分子の配列など、ミクロな構造情報を得ることができる。そのため、回折を用いた構造決定は、気体と結晶などの試料に対して有効である。熱力学量は、マクロな領域で平均化された値であり、物質の特性を巨視的に表現している。ゆらぎを用いた記述では、詳細で微細な構造情報は失われるものの、粗視化された情報が得られる。つまり、メゾスコピックな観察スケールによって、試料の、粗いが本質的な情報を得ることができるのである。

X線や中性子線を用いた小角散乱は、系のメゾスコピック構造を調べるために利用できる強力なツールである。散乱や回折の強度は、式(3.3)で定義されるように、逆数空間のパラメータ q の関数として記述される。 q は実空間の大きさ r に反比例するので、 q の値が小さい情報は大きい実空間の構造情報を含むことになる。小角散乱強度は、メゾスコピックサイズの構造情報を与えてくれ、 $q=0$ への散乱強度の外挿値 $I(0)$ は、熱力学的極限に相当する。つまり、小角散乱測定は、ミクロとマクロをつなぐ実験手法であると言える。

本総説では、ゆらぎの概念を用いた溶液構造化学のユニークさを紹介した。実験手順は複雑であるが、そこから混合状態やメゾスケールの構造に関する前例のない情報を得ることができる。今後、この手法が溶液化学の一分野として発展していくことが期待される。

注) 本報告は総説¹⁾を和訳し簡略化したものである。

References

- 1) K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94** (2021) 2170.
- 2) A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2** (1970) 3004.
- 3) N. H. March, *Liquid Metals: Concepts and Theory*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).
- 4) Y. Waseda, *The Structure of non-crystalline materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill Inc, New York (1980).
- 5) K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **132** (1986) 50.
- 6) K. Nishikawa, Y. Kodera and T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3694.
- 7) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Appl. Cryst.*, **23** (1990) 134.
- 8) K. Nishikawa, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **36** (1994) 31.
- 9) K. Nishikawa and T. Morita, *Molecular Science*, **6** (2012) A0054. https://www.jstage.jst.go.jp/article/molsci/6/1/6_A0054/_article/-char/ja/
- 10) K. Nishikawa, H. Hayashi and T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 6559.
- 11) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8334.
- 12) K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 10824.
- 13) J. Hu, K. Nishikawa and Y. Koga, *et al.*, *Can. J. Chem.*, **81** (2003) 141.
- 14) M. Misawa and K. Yoshida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69** (2000) 3308.
- 15) L. Almásy, L. Cser and G. Jancso, *J. Mol. Liq.*, **101** (2002) 89.
- 16) L. Almásy and G. Jancso, *J. Mol. Liq.*, **113** (2004) 61.
- 17) L. Almásy, A. Len, N. K. Szekely and J. Plestil, *Fluid Phase Equilibria*, **257** (2007) 114.
- 18) L. Almásy, M. Turmine and A. Perera, *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 2382.
- 19) H. Ohgi, H. Imamura, T. Sumi, K. Nishikawa and T. Morita, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (2021) 5760.
- 20) H. Hayashi and Y. Udagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992) 600.
- 21) K. Nishikawa, Y. Kasahara and T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 693.
- 22) T. Takamuku, Y. Noguchi, M. Matsugami, H. Iwase, T. Otomo and M. Nagao, *J. Mol. Liq.*, **136** (2007) 147.
- 23) A. Nitta, T. Morita, S. Saita, Y. Kohno, H. Ohno and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **628** (2015) 108.
- 24) A. Nitta, T. Morita, H. Ohno and K. Nishikawa, *Aus. J. Chem.*, **72** (2019) 93.
- 25) T. Morita and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **389** (2004) 29.
- 26) T. Morita, H. Murai, S. Kase and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **543** (2012) 68.
- 27) S. Shibuta, H. Imamura, K. Nishikawa and T. Morita, *Chem. Phys.*, **487** (2017) 30.
- 28) H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 1157.
- 29) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 774.
- 30) A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.*, **67** (1977) 4884.
- 31) A. Ben-Naim, *A Molecular theory of Solutions*, Oxford University Press, New York, (2006).
- 32) M. C. A. Donkersloot, *J. Solution Chem.*, **8** (1979) 293.
- 33) E. Matteoli and L. Lepori, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 2856.
- 34) Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 2975.
- 35) Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 4891.
- 36) Y. Marcus, *Monatshefte für Chemie*, **132** (2001) 1387.
- 37) Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 4462.
- 38) P. E. Smith, E. Matteoli and J. P. O'Connell, *Fluctuation Theory of Solutions: Applications in Chemistry, Chemical Engineering, and Biophysics*, CRC Press, Boca Raton (2013).
- 39) S. Weerasinghe and O. E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 3891.
- 40) P. E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 18716.
- 41) S. Weerasinghe and O. E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 15080.
- 42) P. E. Smith, *Biophys. J.*, **91** (2006) 849.
- 43) P. E. Smith and R. M. Mazo, *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 7875.
- 44) P. E. Smith, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 124509.
- 45) N. Benteitis, N. R. Cox and P. E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 12306.
- 46) E. A. Ploetz, N. Benteitis and P. E. Smith, *J. Chem. Phys.*, **132** (2010) 164501.
- 47) P. E. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 15706.
- 48) K. Nishikawa, I. Tanaka and Y. Amemiya, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 418.
- 49) K. Nishikawa and T. Morita, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 1413.
- 50) T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 4203.
- 51) A. A. Arai, T. Morita and K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 1502.
- 52) Y. Koga, *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*, Elsevier, Amsterdam (2007).
- 53) Y. Koga, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 5172.
- 54) L. Van Hove, *Phys. Rev.*, **95** (1954) 249.
- 55) A. Guinier, *X-ray Diffraction; In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, French Edition Dunod, Paris, 1956. Translated by P. Lorrain and D. S-M. Lorrain, Dover Publishing, New York (1994).
- 56) A. Nitta, *Doctor Thesis*, Chiba University (2017).
- 57) P. V. Nikolova, K. Nishikawa and Y. Koga, *et al.*, *Can. J. Chem.*, **78** (2000) 1553.

-
- 58) Y. Kohno, H. Arai, S. Saita and H. Ohno, *Aust. J. Chem.*, **64** (2011) 1560.
- 59) Y. Kohno and H. Ohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 5063.
- 60) R. Wang, W. Leng, Y. Gao and Li. Yu, *RSC Adv.*, **4** (2014) 14055.
- 61) A. Nitta, T. Morita, K. Nishikawa and Y. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 16888.

高い調湿機能を持つ 第4級アンモニウム塩イオン液体のデザイン

伊藤 敏 幸*



*伊藤 敏幸 フェロー

Design of Quaternary Ammonium Ionic Liquids with High Dehumidification Capability

Toshiyuki ITOH*

Liquid desiccant air-conditioners can be driven with continuous ventilation, and thus can prevent airborne transmission of infectious diseases like COVID-19. Furthermore, they contribute to reduce the electricity consumption compared to compressor type air-conditioners. For the aim to develop efficient desiccant materials for liquid desiccant air-conditioners, the dehumidification capability of 21 types of ammonium salts have been investigated. The dehumidification capability (DC) of dicationic quaternary ammonium bis(dimethylphosphate) was found to increase with the carbon chain length of the spacer group $-(\text{CH}_2)_n-$ that bridges the two terminal cationic moieties of the dication, i.e., $(\text{CH}_2)_2 < (\text{CH}_2)_3 < (\text{CH}_2)_6$. Their DC per gram reached almost twice that of popular solid desiccants like CaCl_2 . A favorable equilibrium water vapor pressure for the liquid desiccant air-conditioning system was attained for an 80% (w/w) aqueous solution. In addition, the 80% aqueous solution of $N^1, N^1, N^1, N^6, N^6, N^6$ -hexamethylhexane-1,6-diaminium bis(dimethylphosphate) ($[\text{HMC6}][\text{DMPO}_4]_2$) showed no corrosive effect on steel, aluminum and stainless steel, and a very weak effect on copper.

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り、COVID-19のような感染症対策に有効な空調機になると期待される。液式調湿空調機の調湿材を探索するために21種の第4級アンモニウムリン酸塩を合成したところ、ジカチオン性第4級アンモニウムリン酸ジメチルは極めて潮解性で強い吸湿能力を示すことがわかった。ジカチオン性第4級アンモニウム塩ではカチオン間のアルキル基のメチレン鎖長が長くなるにつれて吸湿性能が向上し、 $\text{HMC2}((\text{CH}_2)_2) < \text{HMC3}((\text{CH}_2)_3) < \text{HMC6}((\text{CH}_2)_6)$ の順番に吸湿能 (DC) が増加する現象を見いだした。これら第4級アンモニウムリン酸塩の吸湿能や水蒸気吸収速度は塩化カルシウムのような既知の乾燥剤を大きく凌駕し、これらの塩の80%水溶液は液式調湿空調機の調湿材として好ましい平衡水蒸気圧特性を示した。高い吸湿性を示したジカチオン性塩である $[\text{HMC6}][\text{DMPO}_4]_2$ の80%水溶液は、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なかった。

1. はじめに

空調機は今日の私たちの快適な生活に欠かせない存在である。現在では世界で1億台を超えるエアコンが稼働している¹⁾。このため空調機の消費電力抑制技術の開発は社会的な意義が大きい。しかも、新型コロナウイルス (COVID-19) のパンデミックが発生し、多人数が過す空間において頻繁な換気が求められるようになった。ところが、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空調機の消費電力増大に繋が

る。このような背景のもと、液式調湿空調機が脚光を浴びている²⁻⁸⁾。液式調湿空調機は換気を行いつつ除湿冷房あるいは加湿暖房が可能であり、しかもコンプレッサー式空調機に較べて大幅な省電力運転が実現している²⁻⁸⁾。ただし現行の液式調湿空調機では塩化リチウム30%水溶液が調湿材に使用されている。塩化リチウムは金属腐食性が大きく、このため配管やセンサーに特殊な材料が不可欠であり、加えてリチウムは産出国が偏在する元素である⁹⁾。このため、塩化リチウムに替わる新たな調湿材が求められている。

イオン液体は常圧で100℃以下の融点を持つ熔融塩であり、分子液体、液体金属に続く第3の液体と呼ばれ、

2022年2月2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)

活用範囲がこの20年間に飛躍的に拡大した¹⁰⁾。イオン液体には水蒸気¹¹⁻¹³⁾や二酸化炭素¹⁴⁾などの気体を吸収する機能が知られている。FickeとBrenneckeはイミダゾリウム塩イオン液体の吸湿能力を調べ、イオン液体の水蒸気吸湿能は主にアニオンに依存し、カチオンにおいては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報告している¹¹⁾。従って、吸湿性で金属腐食性が低いイオン液体ができれば、資源供給に不安のない調湿材になると期待される。そこで、イオン液体[C₁mim][Cl]や[C₁mim][BF₄]を液式調湿空調機の調湿材に使用する試みがLuoらにより2011年に報告された¹⁵⁾。これを契機に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り¹⁵⁻²⁶⁾、酢酸アニオンのような親水性アニオンとイミダゾリウムカチオンの組み合わせのイオン液体が優れた調湿性を示すことがわかった。ただし、調湿材として検討されたイオン液体はほとんどがイミダゾリウム塩イオン液体であったが、イミダゾリウム塩イオン液体は金属カルベン錯体を形成するために金属溶解性を示すという問題があった²⁷⁾。イミダゾリウム塩以外のイオン液体については、Feyeconが生体内に普遍的に存在しているコリニウムカチオンと乳酸アニオンからなるイオン液体([Ch][Lac])が良好な吸湿性を示すことを報告しており¹⁷⁾、Muらはテトラブチルホスホニウムカチオン([P_{4,4,4,4}])とアミノ酸アニオンからなるイオン液体が優れた吸湿性を示すことを報告している²⁶⁾。ただし、これらのイオン液体は分解しやすいという難点があった。筆者らは液式調湿空調機用の調湿材となるイオン液体の開発研究を行い、親水性で且つ安定なアニオンとしてリン酸アニオンに着目し、トリブチル(メチル)ホスホニウムカチオン([P_{1,4,4,4}])とリン酸ジメチル、リン酸ジエチルアニオンと組み合わせたイオン液体が安定でしかも高い吸湿性を有することを見いだした²⁸⁾。次にアニオンをリン酸ジメチルおよびリン酸ジエチルに固定して第4級アンモニウム塩イオン液体について吸湿性を調べ、コリニウムカチオンとジメチルリン酸アニオンのイオン液体([Ch][DMPO₄])が、金属腐食性が低く、安定で優れた調湿作用を持つことを明らかにした²⁹⁾。本研究では、これらの成果を発展させ、ジカチオン性ならびに環状の第4級アンモニウムリン酸塩の調湿機能について研究した結果を報告する³⁰⁾。

2. 吸湿性を示す第4級アンモニウムリン酸ジメチル塩のデザイン

冷却したイオン液体水溶液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たため、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。湿気を吸収したイオ

ン液体水溶液を加温して導入外気(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ェット温風として排気する。水分含量が減少したイオン液体水溶液は熱交換器で冷却し、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^{28,31)}。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ことになる²⁸⁾。

[Ch][DMPO₄]水溶液は銅に弱い腐食性を示すが、スチール、アルミニウム、ステンレスには腐食性がないこともわかった²⁹⁾。このような結果を踏まえ、三種のタイプの第4級アンモニウム塩(図1)の吸湿性を調べた。

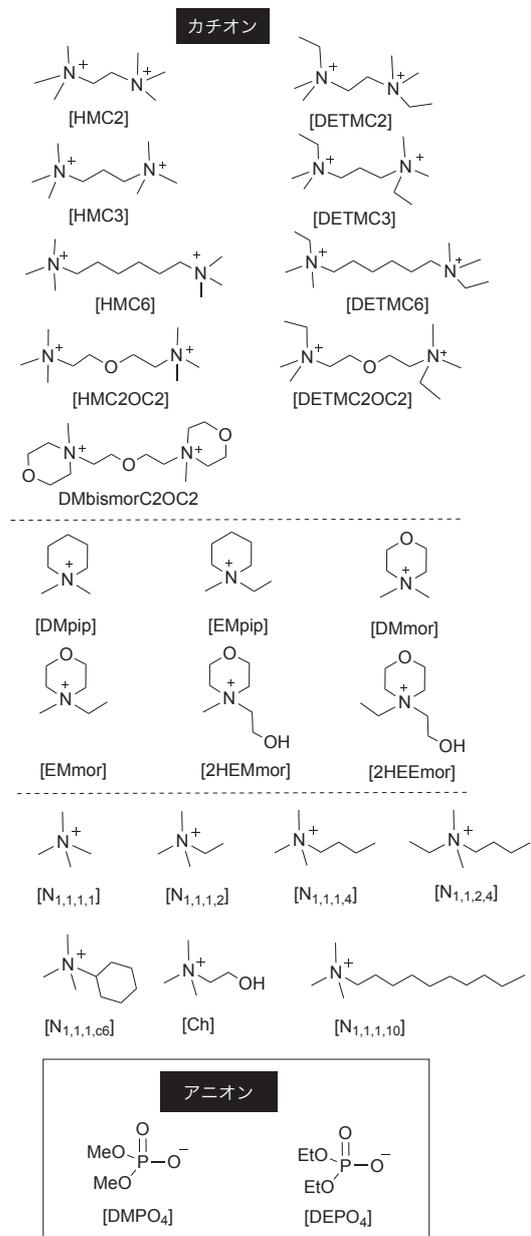


図1 調湿性を調べたジカチオン性および環状の第4級アンモニウム塩リスト。

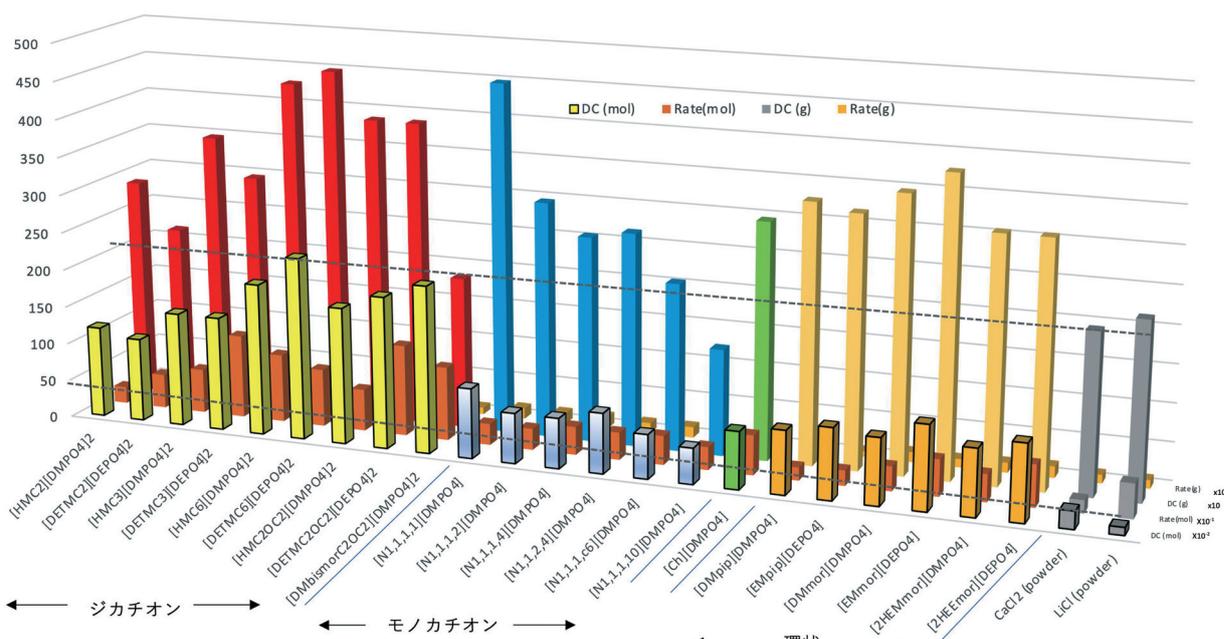


図2 ジカチオン性, モノカチオン性, および環状第4級アンモニウムカチオンとリン酸ジメチル, リン酸ジエチルアニオン塩の吸湿性能³⁰⁾. DC (mol) = %RH/mol ; Rate (mol) = %RH/min, mol ; DC (g) = %RH/g ; Rate (g) = %RH/min, g. 4種のデータをまとめて視覚化するため, このグラフではDC (mol) は実測値に 10^{-2} 倍, Rate (mol) は実測値に 10^{-1} 倍, DC (g) ならびにRate (g) は実測値に10倍を掛けた値で示した.

合成した第4級アンモニウムのリン酸ジメチル, リン酸ジエチル塩はいずれも優れた吸湿性を示し, 典型的な乾燥剤である塩化カルシウムを遙かに凌駕する吸湿性能を示した. 最も優れた吸湿性を示した [DETMC6][DEPO₄]₂ は塩化カルシウムと比較してモル当たり吸湿能 (DC (mol)) で10倍, グラム当たり吸湿能 (DC (g)) で2倍の吸湿性を示した (図2). これらの第4級アンモニウム塩は吸湿速度も塩化カルシウムを凌駕し, 最も吸湿速度が大きい [DETMC2OC2][DEPO₄]₂ は塩化カルシウムに対してモル当たり吸湿速度7倍, グラム当たり吸湿速度2倍の速度を示した.

ジエチルリン酸塩とジメチルリン酸塩では吸湿能力に明確な差は認められなかったが, 吸湿能はカチオン構造に大きく依存することがわかった. リン酸アニオンをジメチルリン酸アニオンに固定した場合, モノカチオン性の第4級アンモニウム塩 ([N_{1,1,1,1}], [N_{1,1,1,2}], [N_{1,1,1,4}], [N_{1,1,1,c6}], および[N_{1,1,1,10}]) においては吸湿能はカチオン部のサイズに依存し, 吸湿能は図2で示したように, [N_{1,1,1,1}] > [N_{1,1,1,2}] > [N_{1,1,1,4}] > [N_{1,1,1,c6}] > [N_{1,1,1,10}] の順番に増加した.

この結果は先述の Brennecke ルール¹¹⁾ と合致する. ところがジカチオン性第4級アンモニウム塩ではこの傾向が逆転し, カチオン間のアルキル基のメチレン鎖長が長くなるにつれて吸湿性能が向上し, HMC2((CH₂)₂) < HMC3((CH₂)₃) < HMC6((CH₂)₆) の順番に吸湿能と水蒸気吸収速度が増加することがわかった (図2)³⁰⁾. 環状

第4級アンモニウム塩においてはピペリジニウム塩とモルホリニウム塩ではモルホリニウム塩の吸湿性が若干高いことがわかった (図2). これら環状アンモニウム塩のモル当たり吸水能 (DC (mol)) はジカチオン性塩より劣るが, グラムあたり吸水能 (DC (g)) はジカチオン性アンモニウム塩と同等であり, 塩化カルシウムと比較すると1.5倍大きな値を示した.

金久保らは, 臭化リチウムでは昇温に伴う飽和水蒸気圧の上昇度は小さいが, イオン液体では水蒸気圧の温度依存性が高いことを報告している¹³⁾. 今回合成した第4級アンモニウムリン酸ジメチルおよびリン酸ジエチル塩の80%水溶液について各温度における平衡水蒸気圧を測定し, 25℃と50℃における平衡水蒸気圧差で温度依存性 (ΔVP_{50-25}) を調べた (図3). 低温 (25℃) における平衡水蒸気圧が低いほど水蒸気吸収力が大きく, 高温 (50℃) における平衡水蒸気圧が大きいほど外気との接触で容易に水蒸気を放出することができる. 従って ΔVP_{50-25} で水蒸気交換能力を評価できると考えられる. 塩化リチウム30%水溶液は ΔVP_{50-25} 値126 hPa (図3における破線) を示した. [DMTMC2][DEPO₄]₂, [HMC3][DMPO₄]₂, [DETMC3][DEPO₄]₂, [DMbismorC2OC2][DMPO₄]₂, [N_{1,1,1,10}][DMPO₄], [DMmor][DMPO₄], [EMmor][DEPO₄] の6種の塩水溶液が30%塩化リチウム水溶液の ΔVP_{50-25} を凌駕する値を示し, 優れた水蒸気交換能力を示すことがわかった. 先述したように, [DETMC6][DEPO₄]₂ が最大の吸湿能を示したが (図

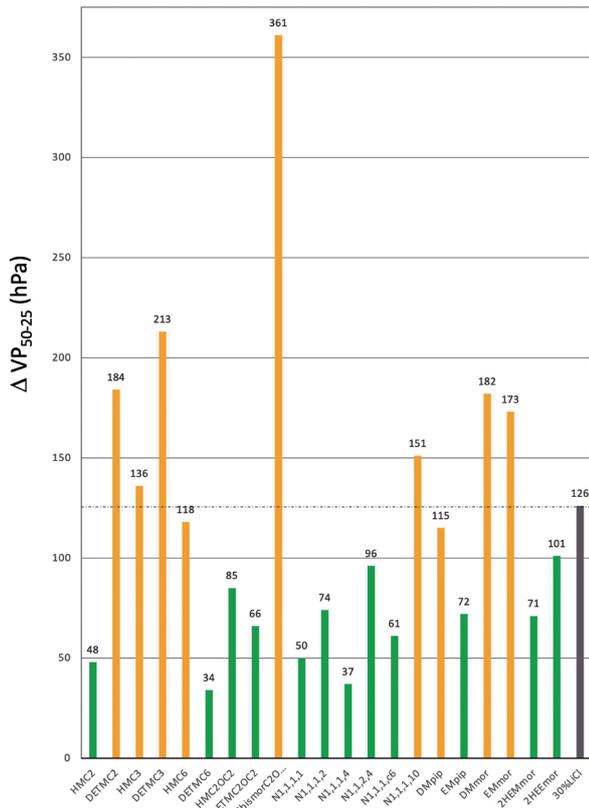


図3 各種第4級アンモニウムリン酸ジメチル及びジエチル塩の80%水溶液の平衡水蒸気圧の温度依存性³⁰⁾。

2), ΔVP_{50-25} 値は34 hPaと小さいことがわかった。一方, [HMC6][DMPO₄]₂の ΔVP_{50-25} 値は118 hPaであり, [DETMC6][DEPO₄]₂に較べて大きな ΔVP_{50-25} 値を示した。これは, [DETMC6][DEPO₄]₂は水蒸気を強力に捕捉し, 一度吸収すると外気との接触では容易に水蒸気を放出しないが, [HMC6][DMPO₄]₂は高温で容易に水蒸気を放出することを示している。また, モノカチオン性塩 [N_{1,1,1,10}][DMPO₄] 水溶液においては, 塩自体の吸湿能はさほど大きくないが(図2), ΔVP_{50-25} 値は151 hPaと非常に大きな値を示した(図3)。一方, モノカチオン塩中で吸湿能が最大であった [N_{1,1,1,1}][DMPO₄]は ΔVP_{50-25} 値が50 hPaと非常に小さく, 水蒸気を捕捉すると容易に水蒸気交換を起こさないと予想される。

最も大きな ΔVP_{50-25} 値を示したのは [DMbismorC2OC2][DMPO₄]₂であり, 30%塩化リチウムの2.9倍の値を示した。30%塩化リチウムの25℃における平衡水蒸気圧は24 hPaであり, [DMbismorC2OC2][DMPO₄]₂は29 hPaとわずかに高く, この塩の水蒸気吸湿能自体はさほど大きくないが(図2), 水蒸気交換効率に優れていると考えられる。

このような結果を総合的に考察すると, 今回調べた21種のアンモニウムリン酸ジメチルおよびジエチルにおいては, ジカチオン性塩のなかでは [HMC6][DMPO₄]₂

が, 吸湿性能が良く30%LiClと同等の ΔVP_{50-25} 値を示し調湿機能が優れていることがわかった。また, 環状アンモニウム塩の中ではモルホルニウム塩 [DMmor][DMPO₄] および [EMmor][DEPO₄] が調湿材として良い性能を示すと思われる。一方, [DETMC6][DEPO₄]₂は, ΔVP_{50-25} 値が小さいが吸湿性は極めて大きい。従って, この塩は調湿材には向かないが, 既存の乾燥剤を凌駕する新しい固体乾燥剤になることが期待される。

2.1. 第4級アンモニウムリン酸塩水溶液の金属腐食性評価

先述したように現行の液式調湿空調機で調湿材として使用されている塩化リチウム30%水溶液は金属腐食性が大きく, このため配管やセンサーに特殊な材料が不可欠であり, このために液式調湿空調機の価格を上げてしまい, このタイプの空調機の普及が進まない要因になっていた。そこで, 金属腐食効果を調べた。金属溶解性試験に用いる金属片としてはSPHC鋼板(溶融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき鋼板: 以下, 「Fe-Zn」と略記する), タフピッチ銅板(C1100PC: 以下「Cu」と略記する), 耐食アルミニウム板(A5052: 以下, 「Al」と略記する), ステンレス板(SUS304: 以下, 「SUS」と略記する), を用い, 各金属版(10 mm×15 mm×2 mm)の重量をそれぞれ電子天秤で測定したのち, 80%イオン液体水溶液7.0 mLを入れたサンプル管4本のそれぞれに各金属片を入れて80℃で48時間保持した。その後, 脱イオン水で各金属片を洗浄し, 減圧乾燥後に重量を測定し, 金属板の重量減少で腐食性を評価した。なお, 金属板は予め脱イオン水で3回, アセトンで3回超音波洗浄後に減圧乾燥した上で腐食試験に使用した。

表1で示したように, 30%塩化リチウムの場合, すべての金属板の腐食が認められたが, 2種の第4級アンモニウム塩水溶液については金属腐食作用が少ないことがわかった。[HMC6][DMPO₄]₂水溶液の場合Cuのみ重量減少が認められたものの, Fe-Zn, Al, SUSについては全く重量減少が認められなかった。一方, [EMmor][DEPO₄]水溶液についてはFe-ZnならびにCuにおいて重量減少が認められた。このような結果から, 腐食性に関しては [HMC6][DMPO₄]₂が [EMmor][DEPO₄]よりも優れていることがわかった³⁰⁾。

表1 金属腐食性試験結果

調湿材	重量減少率 (%)			
	Fe-Zn	Cu	Al	SUS
30%LiCl水溶液	-0.127	-0.16	+0.078	-0.032
[HMC6][DMPO ₄] ₂ ^(a)	±0.000	-0.035	±0.000	±0.000
[EMmor][DEPO ₄] ^(a)	-0.005	-0.184	±0.000	±0.000

^(a)80質量%水溶液

2.2. 第4級アンモニウムリン酸塩水溶液の粘度測定

液式調湿空調機においては、調湿材となる水溶液を循環させ、外気と接触させることで調湿と調温を行う。このため、調湿材の粘度がなるべく低いことが望まれる。そこで、良好な吸湿能を示した2種のジカチオン性塩 [HMC6][DMPO₄]₂ ならびに [DETM6][DEPO₄]₂、環状第4級アンモニウム塩 [EMmor][DEPO₄] について80%水溶液の温度可変条件で粘性を調べた。また、昨年の研究で良い結果が得られたコリニウム塩 [Ch][DMPO₄] を比較として同条件で粘性を調べた (図4)。最も低粘性を示したのは [EMmor][DEPO₄] であり、わずかではあるが [Ch][DMPO₄] よりも各温度で低粘性を示すことがわかった。一方、ジカチオン塩はいずれも粘性が高く、[HMC6][DMPO₄]₂ は25℃においては [EMmor][DEPO₄] の倍以上の高粘度であり、この塩の水溶液を調湿材に使用する場合は、エチレングリコールやDMSOなどの補助溶媒の添加が必要になるとと思われる。

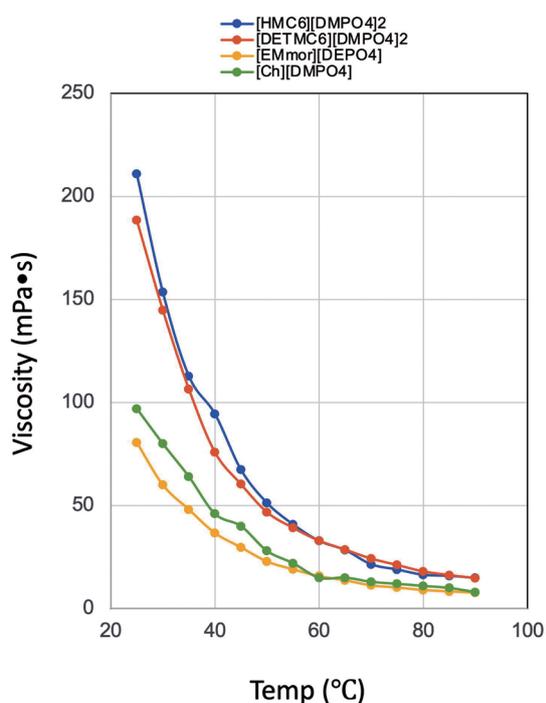


図4 4種の第4級アンモニウム塩80%水溶液の粘性の温度変化。

3. ま と め

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機能を持つことを明らかにした³⁰⁾。今回合成した環状第4級アンモニウム塩はその多くが室温で液体であり、イオン液体の定義を満たす塩になった。一方、ジカチオン性の場合には室温で固体になりイオン液体の定義からはずれる塩が多かったが、いずれも大きな吸湿性を示すことがわかった。リン酸アニオン

をジメチルリン酸アニオンに固定した場合、モノカチオン性の第4級アンモニウム塩ではカチオン部のサイズが小さいと吸湿能が増加したが、ジカチオン性第4級アンモニウム塩ではこの傾向が逆転し、カチオン間のアルキル基のメチレン鎖長が長くなるにつれて吸湿性能が向上し、HMC2((CH₂)₂) < HMC3((CH₂)₃) < HMC6((CH₂)₆)の順番に吸湿能 (DC)、水蒸気吸収速度 (Rate) が増加した。また、ピペリジニウム、モルホルニウムカチオンとリン酸ジメチルの塩も優れた調湿性を示すことがわかり、これらの環状第4級アンモニウムリン酸ジメチル塩水溶液では低温 (25℃) と高温 (50℃) における平衡水蒸気圧差である ΔVP_{50-25} が大きいことがわかった。調湿性にカチオン構造の違いが反映される機構解明が今後の課題になる。

今回は第4級アンモニウム塩のジメチルリン酸塩に絞って調湿性を調べたが、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。頻繁に換気が求められる病院や学校、老人保養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と期待される。

4. 実験の部

核磁気共鳴スペクトルは Magritek 製 Spinsolve 80 carbon (80 MHz for ¹H, 20 MHz for ¹³C)、あるいは日本電子製 JNM-ECA500 (500 MHz for ¹H, 125 MHz for ¹³C) を使用し、重クロロホルム (CDCl₃) を用いて室温で測定した。¹H 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. *N',N',N',N',N',N'*-hexamethylhexane-1,6-diaminium bis(dimethylphosphate) ([HMC6][DMPO₄]₂)³⁰⁾ の合成: 500 mL 二口フラスコにジムロートコンデンサを装着しアルゴン置換後に *N',N',N',N'*-tetramethylhexane-1,6-diamine (17.2 g, 100 mol) とリン酸トリメチル (30.8 g, 220 mmol) を室温に加え、混合液を60℃で2時間混合した。室温まで放置した後、エーテルで3回デカント洗浄しエバポレータで減圧してエーテルを除去、ついで8.5 hPaで4 h室温で乾燥し [HMC6][DMPO₄]₂ を潮解性の白色粉末として収率95%で得た (42.9 g, 94.8 mmol)。この塩は極めて潮解性で吸湿性が高く、平衡水蒸気圧測定のために水溶液にしたところ、エバポレータや減圧濃縮だけでは固体に戻らず、凍結乾燥に加えて6.8 hPaで65℃、4時間真空乾燥を行い漸く白色粉末に戻すことが出来た。The 10% decomposition temperature 270.3℃ (TG-DTA analysis); ¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ1.28–1.35 (4H, m), 1.68–1.73 (4H, m), 3.07 (18H, s), 3.24 (6H, s), 3.26 (6H, s), 3.25–3.40 (4H, m); ¹³C NMR (125 MHz, ppm, CDCl₃) δ21.55, 24.96, 51.08, 51.12,

51.87, 64.74 ; ESI-MS m/z (M^+) calcd for $C_{12}H_{30}N_{22}^+$ 202.24104, found 202.2416, m/z (X^-) calcd for $C_2H_6O_4P^-$ 125.0003, found 124.9993.

4.1.2. 4,4'-(oxybis(ethane-2,1-diyl))bis-(4-methylmorpholin-4-ium)bis(dimethylphosphate) ([DMbismorC2OC2][DMPO₄]₂)³⁰⁾の合成：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bis(2-morpholineethyl)ether (24.4 g, 100 mmol) をとり、これにリン酸トリメチル (30.88 g, 220 mmol) を室温で加えた。その後、アルゴンガス雰囲気下で80℃、24時間攪拌するとオレンジ色の固体が析出した。放冷後、ヘキサンを加えて固体をスパチュラーで突き崩し破碎してよく混合し、上澄みのヘキサンをデカントで除いた。この操作を3回繰り返して未反応のリン酸トリメチルを除去した。残渣にメタノール50 mLを加えて溶解し、活性体1 gを加えて50℃で1時間攪拌した。セライトを敷き詰めたガラスフィルターを通して活性炭を除去し、濾液をエバポレータで濃縮し、ついで真空ポンプ (6.5 hp) で50℃ 2時間乾燥すると淡黄色粉末として [DMbismorC2OC2][DMPO₄]₂が51.6 g, 98.4 mmol (収率98%) で得られた。この塩は非常に潮解性と吸湿性が高いため合成直後は淡褐色粉末であったが、一度メタノールや水に溶解すると水飴状になり、凍結乾燥と減圧乾燥を繰り返しても粉末に戻すことができなかった。¹H NMR (500 MHz, ppm, D₂O) δ3.48 (6H, s), 3.53 (6H, s), 3.55 (6H, s), 3.60–3.70 (4H, m), 3.80–3.90 (4H, m), 3.90–4.10 (16H, m) ; ¹³C NMR (125 MHz, ppm, D₂O) δ47.1, 52.0, 52.1, 60.2, 60.5, 63.9, 64.2 ; ESI-MS m/z (M^+) calcd for $C_{14}H_{30}N_2O_3^+$ 274.2258, found 274.2238, m/z (X^-) calcd for $C_2H_6O_4P^-$ 125.0004, found 125.9993.

4.1.3. 4,4-dimethylmorpholin-4-ium dimethylphosphate ([DMmor][DMPO₄])³⁰⁾の合成：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4-methylmorpholine (15.2 g, 150 mmol) をとり、これにリン酸トリメチル (23.1 g, 165 mmol) を室温で加えた。その後、アルゴンガス雰囲気下で100℃、24時間攪拌した。放冷後、ヘキサンを加えて、ヘキサン層をデカントで除き、この操作を3回行った。残渣にメタノール50 mLを加えて溶解し、活性体1 gを加えた後、50℃で1時間攪拌した。セライトを敷き詰めたガラスフィルターを通して活性炭を除去し、濾液をエバポレータで濃縮、ついで真空ポンプ (6.5 hp) で50℃、3時間乾燥すると淡黄色で粘調な油状物として [DMmor][DMPO₄] (36.2 g, 150 mmol) が収率100%で得られた。¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ3.54 (3H, s), 3.54 (6H, s), 3.56 (3H, s), 3.70 (4H, t, $J=5.0$ Hz), 4.00 (4H, t, $J=5.0$ Hz) ¹³C NMR (125 MHz, ppm, CDCl₃) δ51.5, 52.3, 52.4, 61.0 ; ESI-MS m/z (M^+) calcd for $C_4H_{14}NO^+$

116.1076, found 116.1076, m/z (X^-) calcd for $C_2H_6O_4P^-$ 125.0004, found 124.9993.

同様に図2で示した22種の塩を合成した³⁰⁾。

4.2. 第4級アンモニウム塩の吸湿性能試験

4.2.1. [HMC6][DMPO₄]₂の吸湿能測定：サンプル入りのシャーレ、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 (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。測定は次の様に実施した。予めポリ袋内に含水紙を入れてポリ袋内の湿度 (%RH) が70%以上になったことを確認後に含水紙を取り除き、[HMC6][DMPO₄]₂ (1.2349 g, 2.73×10^{-3} mol) を入れたシャーレを入れて直ちにポリ袋を封止し、ポリ袋内の湿度変化をデータロガーで記録した。典型例として [HMC6][DMPO₄]₂の測定結果を図5に示した。

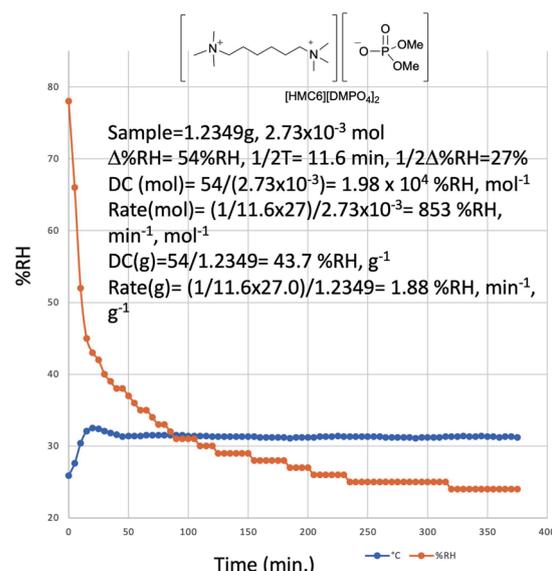


図5 第4級アンモニウム塩の吸湿性能試験例：
[HMC6][DMPO₄]₂。

時間経過とともにジップロック内の湿度が低下しており、[HMC6][DMPO₄]₂は大きな吸湿性を有していることが分かる。吸湿性能は湿度の減少値 ($\Delta\%RH$) を塩のモル質量当たりおよびの値を算出し、吸収能 (DC (mol)) として表記した。また、吸湿速度は、飽和蒸気圧時から吸湿して飽和に達した湿度の中間値 ($1/2\Delta\%RH$) を求め、その値に達するまでの時間 ($1/2T$) で割りモル当たりで算出しRate (mol) として示した。他の塩についても同様に吸湿能を評価し、比較としてCaCl₂ (ナカライテスク脱水用, Lot No. MOA0090, 開封直後) ならば

に無水塩化リチウム（富士フィルム和光純薬，特級，Lot No. HPQ6249，開封直後）について吸湿能と吸湿速度を算出した。なお，ジカチオン性塩のためモル当たりのみならず，質量 (g) 当たりの吸収能と吸収速度も算出し，それぞれDC (g) ならびにRate (g) として示した (図2および図5参照)³⁰⁾。

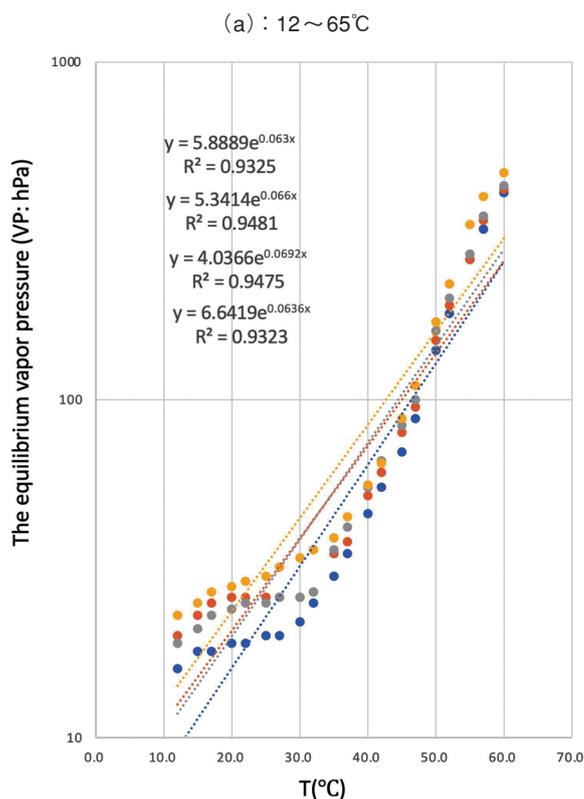
4.2.2. 第4級アンモニウム塩水溶液の平衡水蒸気圧測定試験：本研究では多種の第4級アンモニウム塩水溶液について各温度における平衡水蒸気圧を評価する必要がある。このためLiらの方法³²⁾を参考にして図6に示す簡易な平衡水蒸気圧測定系を考案した³⁰⁾。



図6 平衡水蒸気測定装置³⁰⁾。

200 mL二口ナスフラスコにサンプル溶液 10 g を入れ，側管から熱電対型の温度計を差し込み，センサーをサンプル液中に入れた。一方の 100 mL 一口フラスコには純水 (Milli-Q水) 10 mL を加え，両者を水浴に浸け，両者は蒸留用の二又アダプターを介して連結し，三方コックを経由してデジタルピラニー圧力計 (PG-D5A) と真空ラインにつなぎ，サンプル水溶液が6℃以下になるまで水浴を冷却したのち真空ラインと接続し，減圧して一定圧になったところで真空ラインと切り離れた。ついで，水浴を65℃まで約15分程度掛けて昇温し，サンプル水溶液について2℃間隔で水蒸気圧を測定した。サンプル水溶液と純水の入ったフラスコは連結してあるため，この時に得られた水蒸気圧は平衡水蒸気圧に相当する。

本測定系の信頼性を検証するためにモデル実験として30%LiCl水溶液の平衡水蒸気圧を異なる日時に4回測定した。平衡水蒸気圧は温度上昇と共に上昇し，平衡水蒸気圧 (VP値) を対数表示して指数近似した結果を図7に示した。塩の水溶液の平衡水蒸気圧は温度が上昇する



(a) : 12~65℃

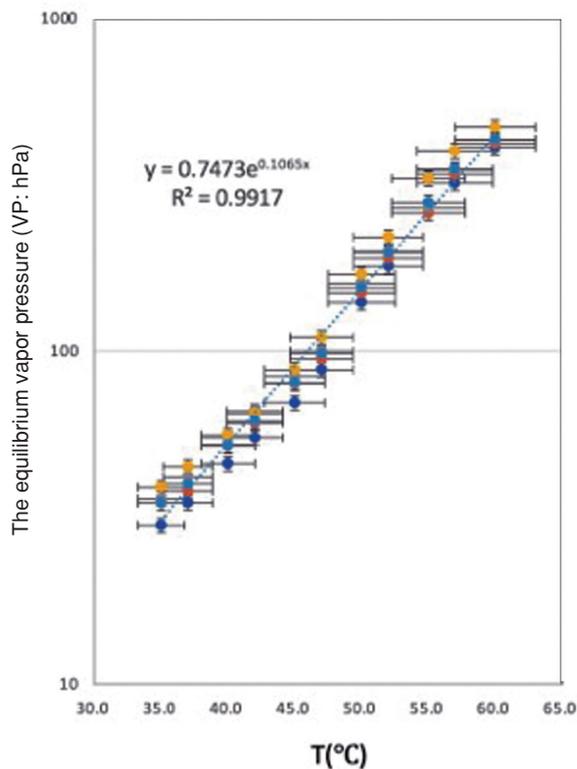


図7 30%LiCl水溶液の平衡水蒸気圧測定結果 (4回の結果)。グラフ中の指数近似直線のyはVP (hPa)，xは温度T (°C) を示す。グラフ (b) 内の破線は4回の平均値の指数近似直線を示す。

と指数関数的に増大することが知られている。図7(a)に示すように平衡水蒸気圧が温度とともに指数関数的に増加した(図7(a))。12℃から30℃までの測定値についてはばらつきが認められたが、35℃から60℃においては4回の測定値は良く一致し、図7(b)で示したように平衡水蒸気圧の平均値の指数近似直線の R^2 値は0.99以上になった。本手法は簡易法ながら信頼できる方法であることがわかる。そこで、この方法を使用して今回合成した21種の第4級アンモニウムリン酸ジメチルおよびジエチル塩、ならびに[Ch][DMPO₄]の80質量%、60質量%、40質量%水溶液について平衡水蒸気圧を測定した。

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(SUS-304,SUSとして示す)、銅(C1100P,Cuとして示す)について調べた。Zn-Fe,Cu,Al,SUSの金属片(10mm×15mm×厚さ2mm)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4回洗浄、ついでアセトンで洗浄したのち減圧乾燥して電子天秤で重量測定を行い重量減について調べた。塩化リチウム30質量%水溶液(a)と[HMC6]

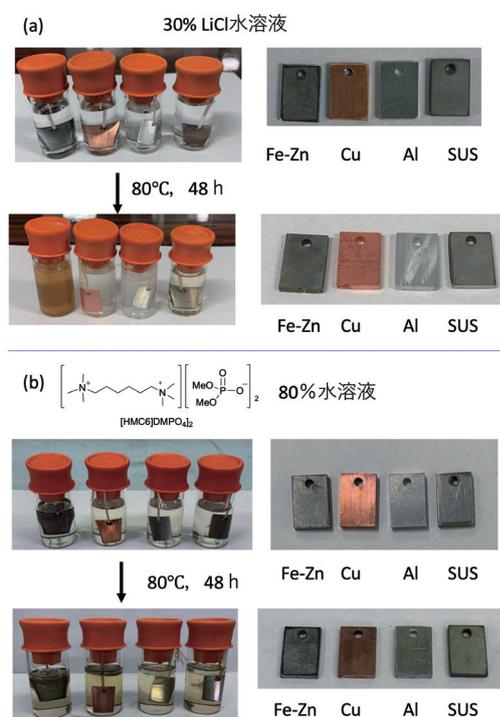


図8 腐食実験結果。

(a)は比較した30%LiCl水溶液であり、Fe-Znの場合は激しい濁りが生じており、CuとAlでは沈殿物が認められた。(b)は[HMC6][DMPO₄]₂の80%水溶液の結果であり、Cuのみやや濁りが生じ、溶液はいずれも多少着色が認められたがCu以外の金属については重量減少が認められなかった。

[DMPO₄]₂の80質量%水溶液(b)の金属腐食実験の様子を図8に示した。

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25℃から90℃を5℃間隔で測定した測定した。

謝 辞

本研究は科研費基盤研究(C)No.21K05159の支援を受けて行った。合成した第4級アンモニウムリン酸塩の¹H NMR,¹³C NMR測定は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 野上敏材教授、野上研究室の博士前期課程学生である平松茉莉子氏と鎌田健太郎氏に御世話になった。ここに記して謝意を表したい。

文 献

- 「世界のエアコン需要推定」2018年4月, JRAIA日本冷凍空調工業会, <https://www.jraia.or.jp/download/pdf/we2018.pdf>.
- L. Mei and Y. J. Dai, *Renewable Sus. Energy Reviews*, **12** (2008) 662-689.
- L. Yang, J. Yan and J. C. Lam, *Applied Energy*, **115** (2014) 164-173.
- G. Fekadu and S. Subudhi, *Renewable Sus Energy Reviews*, **93** (2018) 364-379.
- H-X. Fu and X-H. Liu, *Building and Environment*, **116** (2017) 158-172.
- A. Giampieri, Z. Ma, A. Smallbone and A. P. Roskilly, *Applied Energy*, **220** (2018) 455-479.
- R. P. Singh, V. K. Mishra and R. K. Das, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **404** (2018) 012005.
- M. Salikandi, B. Ranjbar, E. Shir Khan, S. S. Priya, I. Thirunavukkarasu and K. Sudhakar, *J. Building Engineering*, **33** (2021) 101579.
- C. Rongguo, G. Juan, Y. Liwen, D. Huy and M. Liedtke, *Supply and Demand of Lithium and Gallium*, BGR 2016, ISBN: 978-3-943566-33-8.
- 西川恵子, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 化学の要点シリーズ37. イオン液体, 日本化学会編集, 共立出版, 東京(2021). ISBN: 978-4-320-04478-4.
- L. E. Ficke and J. F. Brennecke, *J. Phy. Chem. B*, **114** (2010) 10496-10501.
- Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang and T. Mu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 12252-12262.
- 河野雄樹, 牧野貴至, 金久保光央, *The Chemical Times*, **No. 4** (2017) 20-23.
- S. Zeng, X. Zhang, L. Bai, X. Zhang, H. Wang, J. Wang, D. Bao, M. Li, X. Liu and S. Zhang, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 9625-9673.

- 15) Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, **31** (2011) 2722-2777.
- 16) Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, **31** (2011) 2722-2777.
- 17) B. V. Feyecon, *Patent PCT/NL*, **2011/050909**.
- 18) Y. Luo, S. Shao, F. Qin, C. Tian and H. Yang, *Solar Energy*, **86** (2012) 2718-2724.
- 19) G. García, M. Atilhan and S. Aparicio, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 5546-5557.
- 20) M. T. Zegenhagen, C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn and F. Ziegler, *Energy Procedia*, **70** (2015) 544-551.
- 21) R. J. Verela, N. Gianetti, S. Yamaguchi, K. Saito, X. M. Wang and H. Nakayama, *Int. J. Refrig.*, **88** (2018) 472-482.
- 22) 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.
- 23) N. Giannetti, S. Yamaguchi, A. Rocchetti and K. Saito, *Entropy*, **20** (2018) 595.
- 24) M. Qu, O. Abdelaziz, X.-G. Sun and H. Yin, *Applied Thermal Eng.*, **124** (2017) 271-278.
- 25) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas and K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 4366-4374.
- 26) Y. Cao, X. Sun, Y. Chen and T. Mu, *ACS Sus Chem. Eng.*, **2** (2014) 138-148.
- 27) Y.-J. Kim and A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 5757-5761.
- 28) H. Watanabe, T. Komura, R. Matsumoto, K. Ito, H. Nakayama, T. Nokami and T. Itoh, *Green Energy & Environment*, **4** (2019) 139-145.
- 29) S. Maekawa, R. Matsumoto, K. Ito, T. Nokami, J.-X. Li, H. Nakayama and T. Itoh, *Green Chemical Engineering*, **1** (2020) 109-116.
- 30) T. Itoh, M. Hiramatsu, K. Kamada, T. Nokami, H. Nakayama, K. Yagi, F. Yan and H.-J. Kim, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9** (2021) 14502-14514.
- 31) A. Yokozeki and M. B. Shiflett, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49** (2010) 9496-9503.
- 32) J. Li, D. Zheng, L. Fan, X. Wu and L. Dong, *J. Chem. Eng. Data*, **56** (2011) 97-101.

多元ブロック共重合体による 二次元新規周期・準周期構造の構築

松 下 裕 秀*

Creation of New Periodic and Quasiperiodic Tiling Patterns
from Multiblock Polymers

Yushu MATSUSHITA*



*松下 裕秀 フェロー

Among various self-assembled structures formed by block polymers, periodic/apperiodic assembly of cylinders or rods in matrix phases give two-dimensional tiling patterns as their cross-sectional views. New complex tiling patterns including Archimedean tiling(AT) were explored and found in three-component tetrablock polymers of the S_1I_2P type (S: polystyrene, I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)) having three $\beta (= \phi_p/\phi_i)$ with keeping $\alpha (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ constant and also in four-component pentablock polymers of the AS_1I_2P type (A: poly(4-vinylbenzyl dimethylamine)) having three $\gamma (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ with keeping ϕ_A, ϕ_I, ϕ_P constant. Two block polymer series were prepared by anionic polymerizations and the bulk structures of their neat solvent-cast films and those of block polymer blends were investigated with TEM observation coupled with small angle X-ray scattering. Several periodic patterns such as 6.6.6 AT ($\beta = 0.90$), 3.6.3.6 AT (Kagome Lattice, $\beta = 1.44$) which have six I satellites against hexagonally-packed P domains, and the structure with eight I satellites ($\beta = 2.01$) have been confirmed to appear from S_1I_2P series. As for pentablock polymers, periodic patterns, 3.3.3.3.3 AT ($\gamma = 0.56$) and 4.4.4.4 AT ($\gamma = 1.94$) were observed, while the quasicrystalline structure with dodecagonal symmetry (DDQC) has been found at $\gamma = 0.93$ in addition to 3.3.4.3.4 AT.

非相溶成分から構成されるブロック共重合体では、凝集状態において自発的に周期構造を形成するが、そのうち柱状/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3成分4元および4成分5元ブロック共重合体を設計・調製することにより、マトリックス中に2種あるいは3種の孤立棒状ドメインを周期的・階層的に配置させる手法でその断面パターンとしての新タイリングの構築に挑んだ。アニオン重合法により3種の3成分4元共重合体 S_1I_2P (S: polystyrene, I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)) および3種の4成分5元共重合体 AS_1I_2P (A: poly(4-vinylbenzyl dimethylamine)) を合成し、それら単体および混合物の溶媒キャストフィルムから、いくつかの周期構造に加えて準結晶構造も発見した。

S_1I_2P では、 $\alpha (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ は一定とし、 $\beta (= \phi_P/\phi_I)$ が異なる3種類の試料の構造を比べた。 $\beta = 0.90$ では6.6.6(6^3)アルキメデスタイリング(AT)構造、 $\beta = 1.44$ では3.6.3.6 AT (カゴメ格子)構造が見られた。両者ともPドメインは六方充填しPドメインに対するIドメインの配位数は6である。これに対して $\beta = 2.01$ では、Pの配置は六方充填で変わらないものの、Iドメインの配位数は8に上昇した。

5元重合体ではA, I, Pの体積分率 ϕ_A, ϕ_I, ϕ_P を一定に保って、 $\gamma (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ の異なる試料の構造を比較した。 $\gamma = 0.56$ では3.3.3.3.3 (3^6) AT構造、 $\gamma = 1.94$ では4.4.4.4 (4^4) AT構造であったが、中間の $\gamma = 0.93$ の試料からは3.3.4.3.4 AT構造(配位数5 劣勢)に加え、Pに対するIドメインの配位数が5および6の12回対称準結晶構造が優先的に構築されることを発見した。

1. はじめに

異種高分子成分がある長さ以上のシークエンスとして繋がったブロック共重合体・グラフト共重合体では、分

子内に存在する異種成分間の反発のため分子内相分離が起き、分子の長さが反映された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が知られる。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、ホモポリマー同士が非平衡状態で示す μm オーダーのマクロ相分離構造と対比される。

2022年2月18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

メソスケールの周期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、特に近年は国内外で極めて活発に研究されている。

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が生み出される。このうち組成に依存した構造変化を見ると、例えばもっとも単純なAB 2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・棒状構造（二次元周期）、二相三次元連続構造（三次元周期）、交互ラメラ積層構造（一次元周期）と変わる事が知られる¹⁻⁴⁾。当該研究ではこのうち、二次元周期を持つ柱状・棒状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程度の組成の時に現れる六方充填柱状ドメイン構造である¹⁾。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⁾、線状共重合体の場合には、成分数にかかわらずマイナー成分が作る棒状・柱状ドメインは、メジャー成分であるマトリックス成分により隔てられ孤立している。一方、3成分共重合体の三種の高分子成分を1点で結んだ星状共重合体では、結合点が線上にしか配置できないためにドメインは棒状になりやすく、ドメイン界面は平面になるためその断面は組成比の違いにより3回対称、4回対称、6回対称などのタイリングパターンが系統的に表れる⁸⁻¹²⁾。これまでに挙げた研究成果を、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¹³⁾。この二次元タイリング構造群の定義は「正多角形のみから二次元平面を埋めつくす様式のうち、辺の長さが等しくかつ多角形

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(4⁴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(6³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している。2020年度にはAS₁IS₂P 5元共重合体から鏡像関係にある二つの3.3.3.3.6(3⁴.6)に近い2種の鏡像体を発見した。本年度は、4元共重合体を用いて六方充填した主ドメインに配置されるサテライトの増加による新パターン形成を試みた。またAS₁IS₂P 5元共重合体では、Pドメインに対するIドメインの配位数を指標にして、共重合体単品から長い辺長をもつ準周期構造の構築に挑戦した。

2. 試料の調製および構造観察

3成分共重合体の構成成分として、電子顕微鏡観察(TEM)、X線回折実験(SAXS)の双方でコントラストがつけやすくするため、重合条件も加味してpolystyrene(S)、polyisoprene(I)、poly(2-vinylpyridine)(P)を選んだ。S, I, S, Pの順に逐次アニオン重合で合成したことから、試料のコードはS₁IS₂Pとする。4成分5元共重合体で加える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になる、ことを考慮し、poly(4-vinylbenzyl-dimethylamine)(A)を選んで最初に重合させたため、共重合体はAS₁IS₂Pと表記する¹⁴⁾。一番鎖長が短い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、特に5元共重合体では全体分子量が15万を超える分子量の大きな高分子を設計・調製した。二種類の試料の化学的な分子構造を図2に示す。試料は4元共重合体、5元共重合体ともクミルカリウムを開始剤として、テトラヒドロフラン(THF)溶媒中、-78℃にてアニオン重合法で合成した。ここには分子量分布の様子を示さないが、各々3種類の分子量分布が狭い共重合体が得られた。NMRやGPC/MALS法で決定した各々3種の多元共重合体の分子特性を表1及び表2に示す。

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約2週間かけて薄膜を作成したのち、160℃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。もう一つはジヨウドブタンによる蒸気染色であり、この染

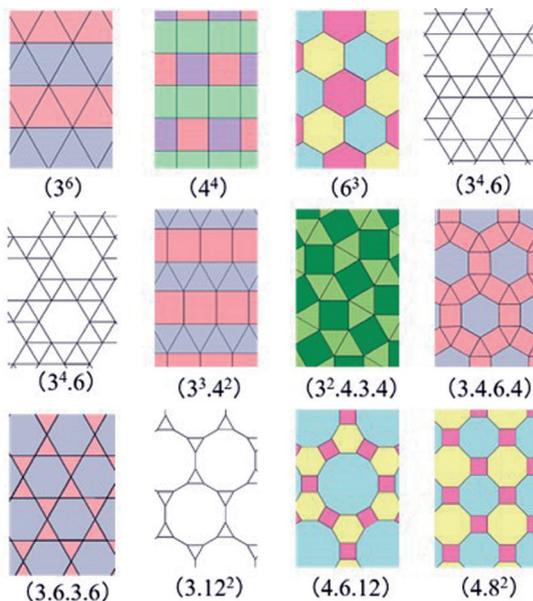


図1 12種のアルキメデスタイリング。

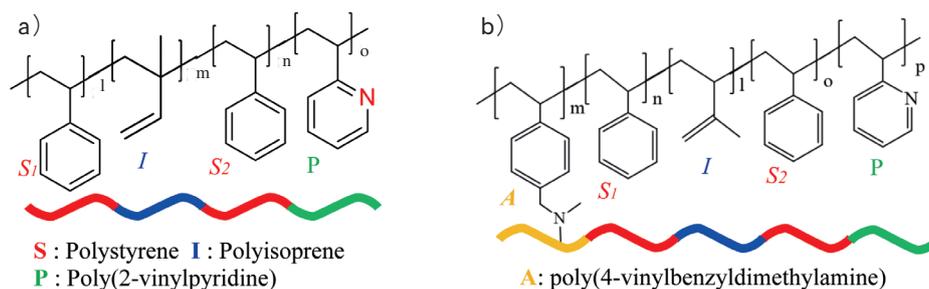


図2 a) S_1IS_2P 型3成分4元ブロック共重合体とb) AS_1IS_2P 型4成分5元ブロック共重合体の分子構造。

表1 3種の3成分4元ブロック共重合体の分子特性

Sample code	M_n^a (kg/mol)	Volume fraction ^b				β^d
		S_1	I	S_2	P	
S_1IS_2P-1	97	0.35	0.16	0.34	0.15	0.90
S_1IS_2P-6	111	0.37	0.13	0.32	0.18	1.44
S_1IS_2P-7	170	0.32	0.10	0.38	0.20	2.01

表2 3種の4成分5元ブロック共重合体の分子特性

Sample code	M_n^a (kg/mol)	Volume fraction ^b					γ^d
		A	S_1	I	S_2	P	
AS_1IS_2P-4	146	0.121	0.269	0.196	0.287	0.127	0.93
AS_1IS_2P-5	175	0.126	0.200	0.186	0.358	0.130	0.56
AS_1IS_2P-6	172	0.127	0.371	0.185	0.193	0.124	1.91

^aDetermined by GPC-MALS and ¹H NMR. ^bEstimated from ¹H NMR. ^cMeasured from GPC chromatograms calibrated with PS. ^d $\beta = \phi_{S1}/\phi_{S2}$, $\gamma = \phi_{S1}/\phi_{S2}$.

色法ではP相を強くA相を弱く選択的に浮かびあがらせることができる。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、試料をフィルム断面と平行に厚さ約20 μm に切り出し、その薄膜の切り出し面方向からカメラ距離約3 m、ビームサイズ直径約10 μm 、露光時間1~2秒の条件で波長0.154 nmのX線を照射した。

構造そのものが異方性を持っている。左側の3つのTEMには山吹色の単位格子を書いている。いずれも平行四辺形であるが、これらは伸縮した結晶格子と考えられるた

3. 結果と考察

3.1. 4元共重合体の周期構造

3.1.1. 親ポリマーの構造。

図3に S_1IS_2P 3成分4元共重合体3種の構造をTEM写真で比べる。左欄は上から S_1IS_2P-1 ($\beta = 0.90$) (a), S_1IS_2P-6 ($\beta = 1.44$) (b), S_1IS_2P-7 ($\beta = 2.01$) (c)の周期構造が見られ、いずれもSマトリックスの中でPドメイン(灰色)は六方充填する共通点を持っているが、Pの周りのI(黒)の配置は異なっている。違いを明確にするために、Iドメインを繋ぐと図3の右欄(a)-2, b)-2, c)-2)のようなタイリングが現れる。 S_1IS_2P-1 では六角形のみからなる所謂ハニカムパターンが得られ、 6^3 ATであることが分かる。ところが $\beta = 1.44$ の S_1IS_2P-6 では配位数は6で同じだが3角形と6角形で構成される3.6.3.6 AT(カゴメ格子)になっており、P/Iドメインの配置関係は大きく異なる。P/I比がさらに大きくなった $\beta = 2.01$ の S_1IS_2P-7 では、IドメインのPへの配位数は8に増えており、Pの配置は6方充填を保っているにもかかわらず

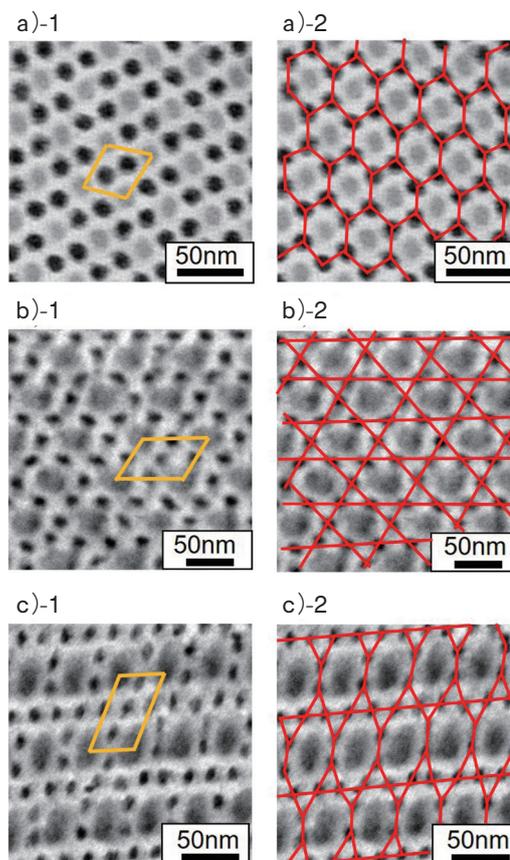


図3 S_1IS_2P 4元共重合体の構造。

a) S_1IS_2P-1 , b) S_1IS_2P-6 , c) S_1IS_2P-7 .

左欄山吹色の平行四辺形はユニットセル、右欄はIドメインを繋いだタイリングを示す。

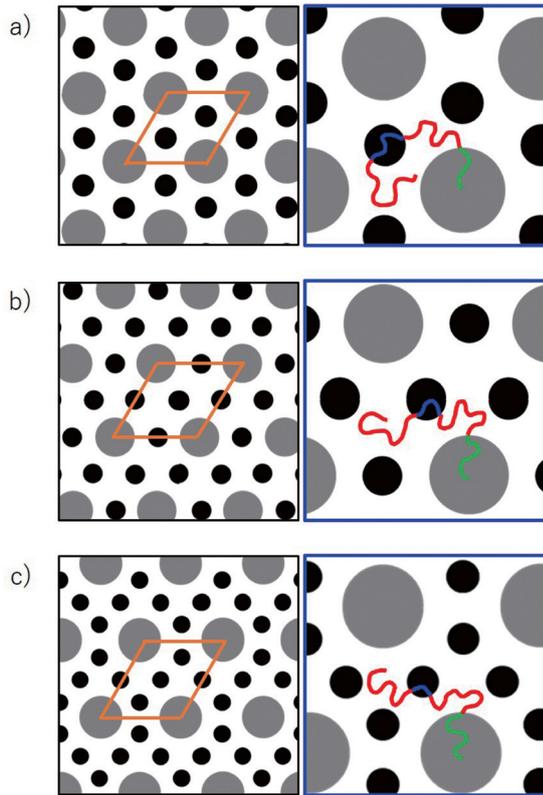


図4 3種の S_1IS_2P 4元共重合体が作る構造模式図。
 a) S_1IS_2P-1 ($\beta = 0.90$), b) S_1IS_2P-6 ($\beta = 1.44$), c) S_1IS_2P-7 ($\beta = 2.01$).
 P(灰)/I(黒)比: a) 1:2, b) 1:3, c) 1:4. 右欄は分子鎖配置の模式図.

め、ドメイン充填パターンを修正し図4に模式化して示した。いずれもP(灰色)の六方充填様式であり、オレンジで示したユニットセルは、 S_1IS_2P-1 , S_1IS_2P-6 では菱形になっている。 S_1IS_2P-7 でも菱形に近いが、黒のIドメインの配置には異方性があるため厳密には隣り合う2辺の距離は異なると解釈すべきである。構造の違いを示す最も重要な指標はP:Iのドメイン数比であり、上から下に向かい β が大きくなるにつれ1:2, 1:3, 1:4と増えている。すなわち、 S_2 鎖を介しながらもPとIの優劣関係が系統的に表れ、Pの体積分率が高いほどIドメインを分裂させる力が働いていることが明瞭である。

3.1.2. ブロック共重合体ブレンドの構造

図5には S_1IS_2P-1/S_1IS_2P-6 4元共重合体二様ブレンドが混合比により構造転移する様子が比べてあり、TEMの上に色付きで書いてある線は 6^3 構造(赤)と3.6.3.6(青)の基本ユニットを示している。TEM像から明らかのように S_1IS_2P-6 が30%以上入ると 6^3 構造と3.6.3.6タイリングが混在する。図6は S_1IS_2P-1/S_1IS_2P-6 ブレンドのSAXSパターンが比較してある。赤と青で示す指数は、図5のTEM中に書いた色と同じで、 6^3 構造(赤)と3.6.3.6(青)に対応する。 $S_1IS_2P-1/S_1IS_2P-6 = 90/10$ では 6^3 が支配的であるが、 $S_1IS_2P-1/S_1IS_2P-6 = 70/30$ になると3.6.3.6も混在しはじめ、これ以降 S_1IS_2P-6 が増すにつれ3.6.3.6格子が優勢になっていることが分かる。そして S_1IS_2P-6 単体では3.6.3.6が支配的であるが、わずかに 6^3 格子も残っている。

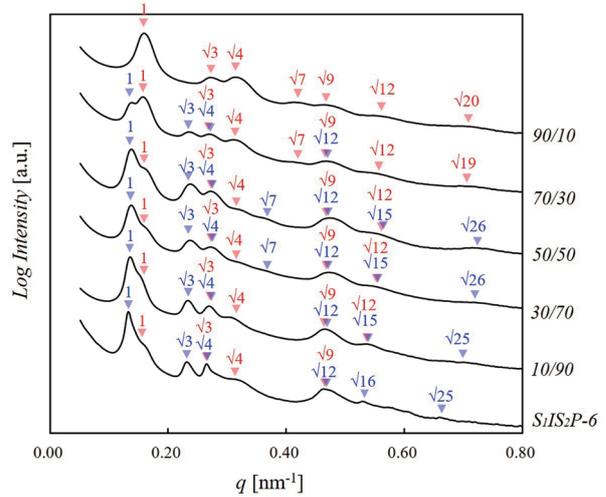


図6 S_1IS_2P-1/S_1IS_2P-6 二様ブレンドのSAXS回折パターン比較。

また、このブレンドからは非常に特徴ある回折図が得られた。図7には $S_1IS_2P-1/S_1IS_2P-6 = 90/10$ から得られたSAXS二次元マップが示してある。{10}群のピークから得られるP-Pドメイン間距離約40 nmはb)に示した実空間観察の距離とよく一致しているが、検出器上には{10}群と同じ方位方向の距離がほぼ半分の位置に鋭い6個のピークが見られる。これは、c)に示した模式図中に表したように、構造の単位格子(黒の実線)に対し

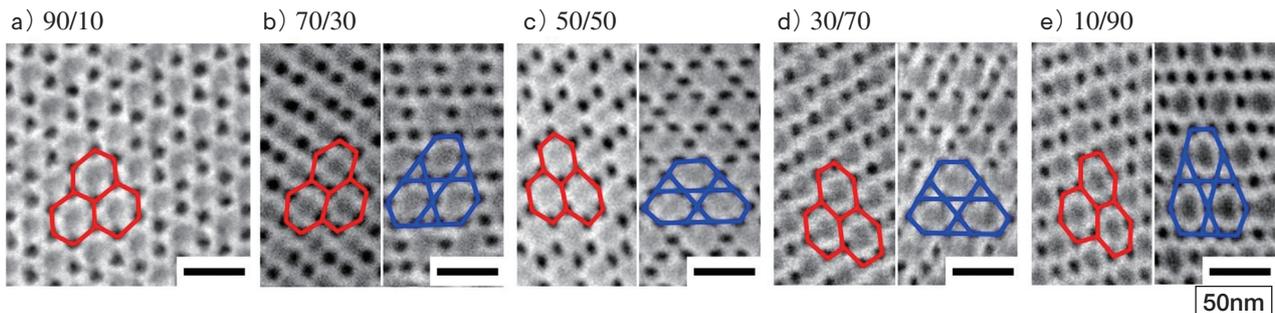


図5 S_1IS_2P-1/S_1IS_2P-6 二様ブレンドの混合比に伴う構造変化。赤は6.6.6, 青は3.6.3.6タイリングの基本ユニット。

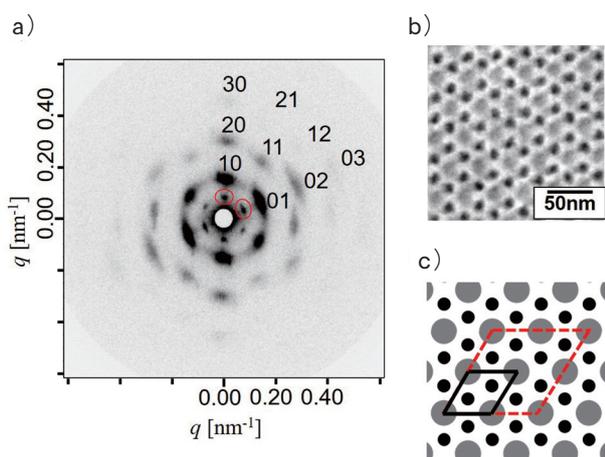


図7 a) 二様ブレンド1/6_90/10から得られた二次元 μ -SAXSマップ。
 b) 6.6.6構造を示すTEM像。
 c) 構造模式図：黒実線の平行四辺形は単位格子、赤破線の大きな平行四辺形は疑似単位格子。

て、辺の長さが約2倍の疑似的な単位格子（赤の破線）の存在を意味している。すなわち、PとIに挟まれて歪が集中する S_2 鎖の存在のために格子内で歪が生じ、小さなIドメインとPドメイン間距離は一定にならず揺らぎが生じていると考えられる。

図8にはもう一つのブレンド S_1IS_2P-6/S_1IS_2P-7 の実空間像を比べてある。下段にタイリングが補助的に書いてあるが、ブレンド比に応じてPに対するIドメインの配位数が等方性の6配位（ S_1IS_2P-6 （青））から7配位（山吹色）の生成を経て、異方性の8配位（緑）に転移してゆく様子がよく表れている。

3.2. 5元共重合体の周期・準周期構造

図9に5元共重合体 AS_1IS_2P 3種の構造を比べる。図9a)は AS_1IS_2P-5 ($\gamma = \phi_{S1}/\phi_{S2} = 0.56$)の構造である。P(灰)

の大きなドメインとそれを6個で囲むI（黒）のドメインが明瞭に観察され、中間のAドメインは3個のIドメインに囲まれていて、Pに対しては配位数6である。図3b)のパターンと同様、Pを結べば 3^6 ATタイリングになり、Iドメインを結べば3.6.3.6 ATになる。図9b)とc)はどちらも AS_1IS_2P-4 ($\gamma = 0.93$)が示す構造である。Pに対するIの配位数は、b)では5配位が優勢であるが、赤丸で囲ったように6配位も少数みられるため単位格子は書けない。一方、c)では配位数が5であり、TEM上に黄色で示した大きな単位格子を選ぶことができる。この試料ではb)のような周期構造ではない部位が優勢である。これらに対して、図9d)は AS_1IS_2P-6 ($\gamma = 1.94$)が示した配位数4で4回対称を表す像であり正方単位格子が書ける。a)-d)に対応する構造模式図を、格子の対称性を高めてe)-h)に示し、格子中に入る分子も書き入れた。緑で表したPドメインに対する青のIドメインの配位数は左から、6, 6/5, 5, 4と系統的に減っている。ユニットセルは黒の太棒で書いてあるが、a), d)が比較的容易に書けることに対してc)では大きな単位になり、結晶格子ではないb)では書くことができない。

図10には、図9のb), c)に相当する広域TEM像を示し、Pドメインを結ぶ3角/4角タイルを重ねた。図10a)では、8/3集合体と呼ばれる3角形が6つ集まってその比率が高い部位（赤）と4角が連続する部分（紫）は色を変えて強調してある。図10b)では縦方向に大きく歪んでいるものの周期的3角/4角タイルが書ける。これらの3角/4角比を調べるとa)では $319/140 \div 2.28$ であり12回対称準結晶の極限值 $4/\sqrt{3} \div 2.31$ に近い。また図10b)では比が $401/200 \div 2.01$ となり、3.3.4.3.4構造の特徴を持っている事がわかった。図10c), d)はTEMのFT像であり、c)では少し歪んでいるが、12個の回折点を等距

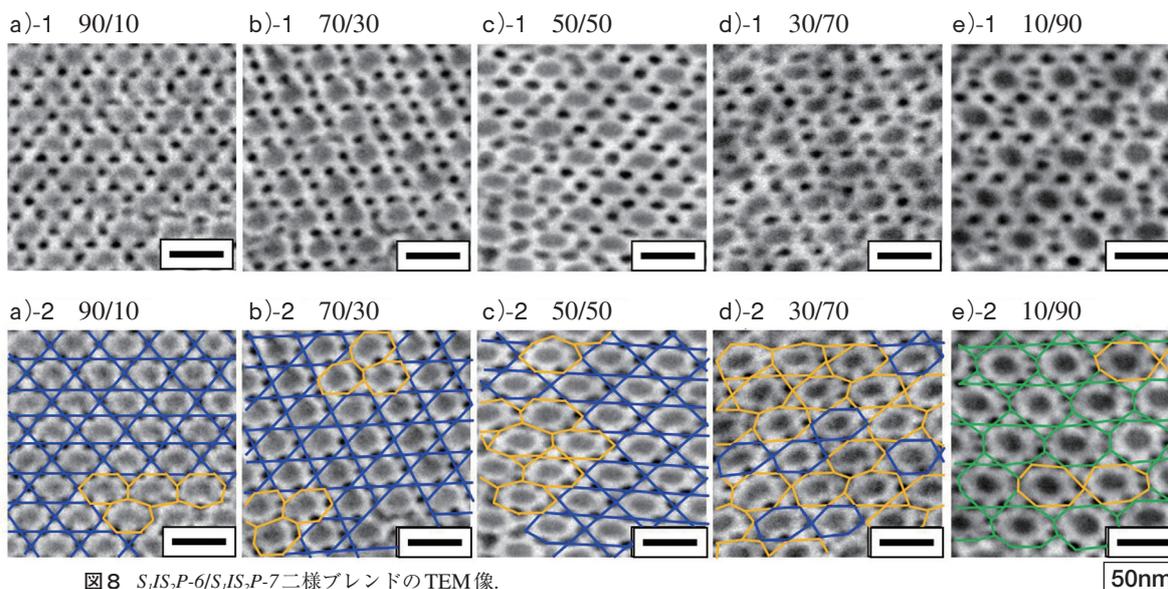


図8 S_1IS_2P-6/S_1IS_2P-7 二様ブレンドのTEM像。
 下段はIドメインを繋いだタイリングの比較。6配位（青）、7配位（山吹）、8配位（緑）が混在。

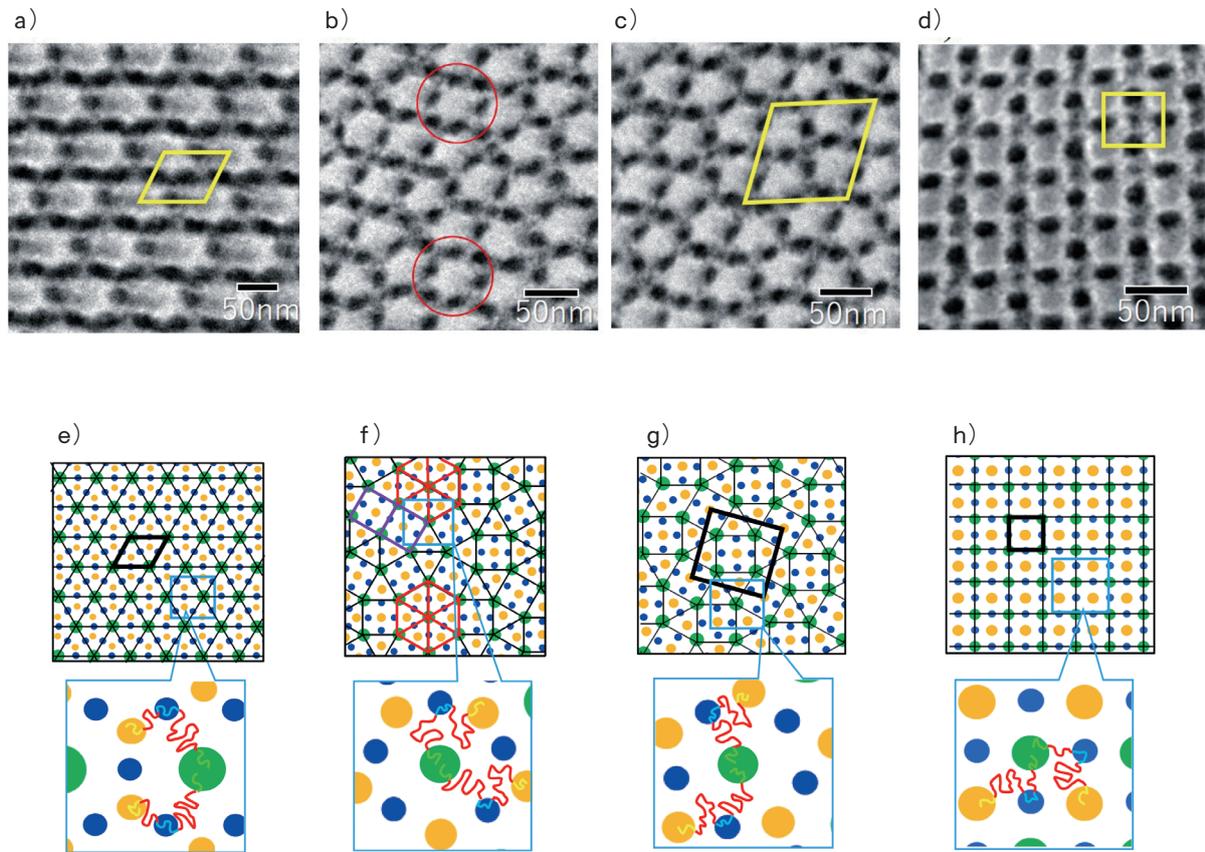


図9 5元共重合体のTEM像。

a) AS_7IS_2P-5 , b), c) AS_7IS_2P-4 , d) AS_7IS_2P-6 .

a), c), d) の平行四辺形, 長方形は単位格子. b) 中の赤丸は8/3型の3角/4角クラスターの中心. e), f), g), h) は, a), b), c), d) に対応する構造模式図.

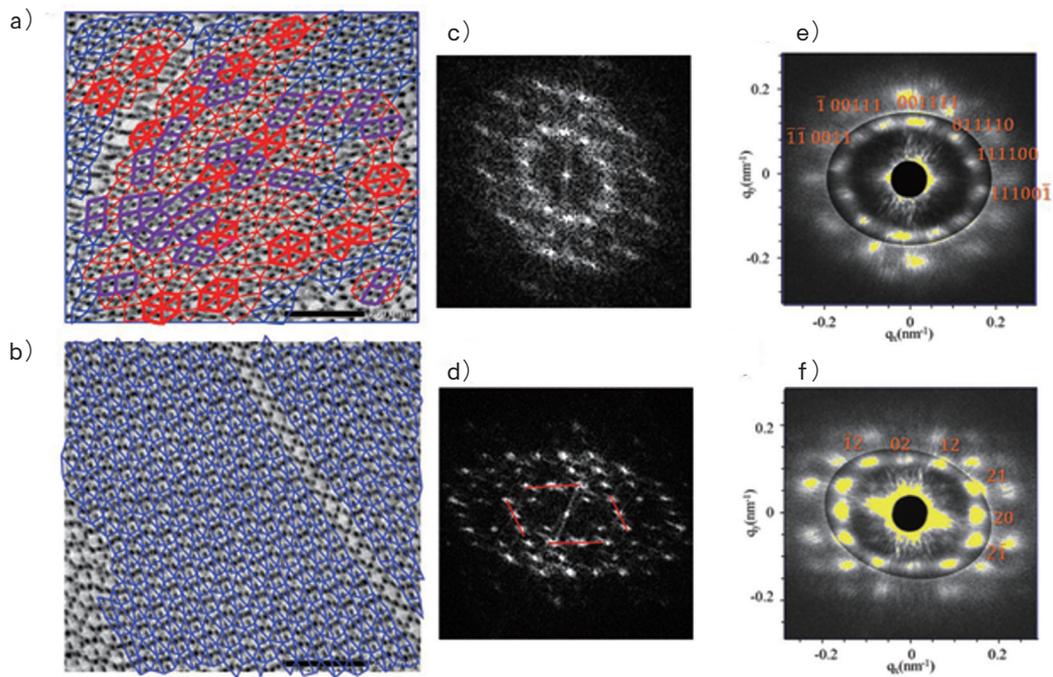


図10 広域TEM像 (a, b) とそのフーリエ変換像 (c, d), 対応するSAXS回折像 (e, f)

試料: AS_7IS_2P-4 回折強度マップの中心部は, e) 5倍, f) 2倍感度.

離にもっている。一方、図10d)では12個が8角型に並ぶ3.3.4.3.4に特徴的なパターンが見られている。図10 e), f)はこの試料の μ -SAXSパターンで、少し乱れているがFT像と本質的に一致する12個の回折点を持つ二つのパターンが得られている。タイルの大きさは、実空間から60 nmと得られ、検出器上のスポット位置からタイルの辺の長さとして求める $l = 52 \text{ nm} (= 2\pi \sqrt{2 + \sqrt{3}} / \sqrt{3} q^*)$ とも概ね一致する。これまでに知られるすべての材料から作られる準結晶の中では一番大きなもので、しかも AS_1IS_2P 5元共重合体単体から初めて準周期構造が得られた意義は極めて大きい。

4. 多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3成分・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2種あるいは3種の高分子種のマイクロドメインを親-子-孫の関係に配置させることで、Pに従属する多数のA, I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。孤立ドメインの中で最も大きなPドメイン（六方充填）にサテライトのように配置されるIドメイン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 AT, 3.3.3.3.6 ATにつながると考えてよく、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。

また、5元共重合体単体からタイルの大きさがこれまでに知られる物質の中で最大級のDDQC構造が得られたことは、物質科学研究上非常に大きな意義を持つと考えている。

5. その他の研究活動

前職時からの継続研究として S_1IS_2P 共重合体および共重合体・ホモポリマーブレンドから、大きな3重らせん構造を発見した。この構造の証明は3D-TEMを用いたトモグラフィ像により行った。その像によると、比較的小さな領域かつ螺旋の長さは短いものの、グレイン内では螺旋の向きが一方巻になっているHomochiralの構造を採っていることが判明している。また、 AB_1CB_2D 型の5元共重合体ブレンドから、複合的なタイリング構造が得られることをモンテカルロシミュレーションにより突き止めた。

そのほかにも、屈曲性-半屈曲性成分からなる非対称構造を持つブロック共重合体の特異的な柱状相分離構造に関する研究、ブロック共重合体の相分離構造を利用した強酸中の高電気電導材料の構築などについて共同研究活動を行った（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、高野敦志氏、鈴木真琴氏、織戸烈氏（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-40B2およびBL-40XUを用いて行われたものである（2020A0536, 2020A1178, 2021A1103）。マシントイムの割り付けなどにご尽力いただいた当研究施設の関口博史氏、青山光輝氏、太田昇氏にこの機会を借りて感謝したい。本研究は、科学研究費補助金基盤研究C（#21K05176）のサポートを得て実施したものであり、その財政支援に感謝したい。

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) M. W. Matsen and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 2660.
- 5) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita and I. Noda, *Macromolecules*, **25** (1992) 5408.
- 6) Y. Asai, K. Yamada, M. Yamada, A. Takano and Y. Matsushita, *ACS Macro Lett.*, **3** (2014) 166.
- 7) A. Guliyeva, M. Vayer, F. Warmont, A.-M. Faugère, P. Andrezza, A. Takano, Y. Matsushita and C. Sinturel, *ACS Macro Lett.*, **7** (2018) 78.
- 8) C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecules*, **26** (1993) 2171.
- 9) S. Sioula, N. Hadjichristidis and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **31** (1998) 8429.
- 10) A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera and Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **43** (2005) 2427.
- 11) 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.
- 14) Y. Matsushita, H. Choshi, T. Fujimoto and M. Nagasawa, *Macromolecules*, **13** (1980) 1053.

第一原理計算に基づく理論状態図の構築と 準安定物質創成に関する研究

大谷 博 司*

**Construction of Theoretical Phase Diagram Based
on First-principles Calculation
and Study on Metastable Substance Formation**



*大谷 博司 フェロー

Hiroshi OHTANI*

In order to respond quickly to strong demands for materials science, such as the reduction and substitution of rare elements, it is indispensable to establish theoretical phase diagram for the material of interest and a technique on its synthesis method. Therefore, in this study, the construction of the first-principles calculation based theoretical phase diagram using convex-hull was carried out, and it was intended to attempt the establishment of a technique to calculate the relative stability which the objective phase has for other phases and a methodology to overcome the metastability. By the research in this fiscal year, this study established the technique of the search of stable phases and metastable phases in the ground state by the genetic algorithm, and the evaluation of free energies of stoichiometric compounds, solid solutions and liquid phases, and carried out the application to actual alloy systems. As a result, it was found that there is still a slight energy deviation of several kJ between theoretically calculated phase diagrams and experimental phase diagrams. For this problem, it is necessary to examine from the viewpoint of consideration of the third or higher order terms in the expansion by the distance of the potential energy, consideration of ferromagnetism, anti-ferromagnetism, etc. in the magnetic elements, selection of the optimum cluster types and sizes in the cluster expansion and variational method.

希少元素の削減や代替など、材料科学への強い要請に迅速に応えるためには、目的の材料に対する理論状態図とその合成法に関する手法の確立が不可欠である。そこで本研究ではconvex-hullを用いた第一原理計算ベースの理論状態図の構築を行い、目的の相が他の相に対して有する相対的安定性を計算する手法と準安定性を克服する方法論の確立に取り組むことを目的とした。本年度の研究により遺伝的アルゴリズムによる基底状態での安定相および準安定相の探索、化学量論化合物、固溶体、液相の自由エネルギーの評価の手法を確立し、実際の合金系への適用を行った。その結果、理論的に計算した状態図と実験状態図の間にはまだ数kJ程度のわずかなエネルギーの乖離が見られる場合があることがわかった。この問題に対しては、ポテンシャルエネルギーの距離による展開における3次以上の項の考慮、磁性元素における強磁性、反強磁性などの考慮、クラスター展開・変分法における最適なクラスターの種類と大きさの選択の観点から検討を加える必要があると考察した。

1. はじめに

1970年代に始まった現象論的な状態図計算法の著しい発展によって、平衡状態図に関する研究と熱力学データベース構築は大きな躍進を遂げた。このような手法では実測値をもとに熱力学的解析を行うので、実用材料の相平衡がきわめて良く再現され、多元系への拡張性も高

いパラメータが得られる。しかし実験で明らかにできない準安定領域や非平衡相についての情報は、この手法ではほとんど得られない。そこで本研究では、第一原理計算を基盤とした理論状態図の構築手法の確立とその課題の抽出、目的の相が他の相に対して有する相対的安定性を評価する手法、さらに準安定性を克服する方法論の検討に取り組んでいる。本報告ではこのような新しい状態図計算法の現状と課題、今後の展望について本年度の研究成果¹⁾を中心にまとめる。

2022年2月16日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

東北大学名誉教授、工学博士

専門分野：金属組織学、計算材料熱力学

2. CALPHAD法による状態図計算²⁾

2.1. CALPHAD法の背景

様々な材料の機能を最大限に引き出すための組織制御において、状態図が果たしてきた役割はたいへん大きい。金属の組織を最初に系統的に調べたのは英国のソービーであるといわれる。その後、ギブスによる相律の概念、ル・シャトリエによる熱電対の発明があり、20世紀初頭には鋼の状態図がほぼ確立された。これらを含めた二元系実験状態図集は1936年にハンゼンにより出版されている。この頃までが状態図が実験によって作成されていた時代である。第2次大戦後の産業の復興とともに身近な金属材料も多成分化したために、このような時間のかかる実験状態図の作成は、労力的にも迅速性の面でも現実の材料設計に対応できなくなった。そこで提唱された新しい状態図の作成方法が、熱力学に基づいて相平衡を計算するCALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) と呼ばれる方法である。この頃から合金状態図は実験と計算の両面から構成されるようになっていく。このCALPHAD法の提唱に合わせて、1986年に合金状態図国際協力機構APDIC (Alloy Phase Diagram International Commission) が設立され、同じ年に日本においても合金状態図共同研究会が発足した。

2.2. CALPHAD法で用いられる計算手法

CALPHAD法で最もよく用いられる正則溶体近似モデルによれば、A-B二元系における ϕ 相1モルあたりのギブスの自由エネルギーは(1)式で表わされる。

$$G^\phi = x_A \circ G_A^\phi + x_B \circ G_B^\phi + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \Omega_{AB}^\phi \quad (1)$$

この式で、 $\circ G_i^\phi$ は元素*i*が ϕ 相の結晶構造をもつときの1モルあたりのギブスエネルギーで、Lattice Stabilityパラメータと呼ばれるものである。Lattice Stabilityパラメータは、通常はSGTE (Scientific Group Thermodata Europe) によって評価された推奨値³⁾が利用されており、温度*T*の関数として次式のように表わされている。

$$\circ G_i^\phi - \circ H_i^{\text{SER}} = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + FT^7 + IT^{-1} + JT^{-9} \quad (2)$$

$\circ H_i^{\text{SER}}$ は標準状態 (通常は1気圧, 298.15 Kにおける元素*i*の安定状態) におけるエンタルピーの値である。Rは気体定数、 x_i は元素*i*のモル分率である。 Ω_{AB}^ϕ は ϕ 相における元素AとBとの相互作用パラメータである。厳密な意味での正則溶体近似では Ω_{AB}^ϕ の値は温度および組成に依存しない定数であるが、実用合金においては Ω_{AB}^ϕ を以下で示すような温度および組成の関数として適用する。これを準正則溶体近似と称することがある。

$$\Omega_{AB}^\phi = \sum_{i=0}^n \Omega_{AB}^{\phi,i} (x_A - x_B)^i \quad (3a)$$

$${}^i\Omega_{AB}^\phi = a_i + b_i T + c_i T \ln T + \dots \quad (3b)$$

ここで、(3a)式は二元系における過剰ギブスエネルギーを表わす近似式として広く採用されている表現である。(3b)式中の定数 a_i, b_i, c_i などは熱力学的解析によって評価されたパラメータとして熱力学データベースに格納される定数である。

熱力学パラメータ ((3b) 式中の a_i, b_i, c_i など) は、合金の混合熱、活量、比熱や相境界などの実験データに基づいて決定される。いま、相互作用パラメータ Ω_{AB}^ϕ が組成に依存せず、さらに温度の一次関数であるとする ($\Omega_{AB}^\phi = a_0 + b_0 T$)、混合熱 ΔH_{mix} および成分Aの活量 a_A は、それぞれ以下のように表わされる。

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_A x_B a_0 \quad (4)$$

$$a_A = x_A \exp\left[\left(\circ G_A^\phi - G_A^{\text{REF}} + x_B^2 (a_0 + b_0 T)/RT\right)\right] \quad (5)$$

ここで、 G_A^{REF} は活量測定の基準状態における成分Aのギブスエネルギーである。通常は、Lattice Stabilityパラメータの差を示す $\circ G_A^\phi - G_A^{\text{REF}}$ の値は既知であるので、混合熱や活量の実測値から Ω_{AB}^ϕ の値を評価することができる。相互作用パラメータに組成依存性を考慮する場合は、パラメータの決定はもう少し複雑になるが、様々なタイプの実測データを同時に用いてパラメータ評価が可能なプログラムも開発されている。

これまでは、正則溶体近似により二元系溶体のギブスエネルギーの記述をみてきたが、多元系の場合についても次式のように簡潔に表すことができる。

$$G^\phi = \sum_i x_i \circ G_i^\phi + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j(>i)} x_i x_j \Omega_{ij}^\phi + \sum_i \sum_{j(>i)} \sum_{k(>j>i)} x_i x_j x_k \Omega_{ijk}^\phi + \dots \quad (6)$$

Ω_{ijk}^ϕ は元素*i, j, k*の間の相互作用パラメータであり、次式が提案されている⁶⁾。

$$\Omega_{ijk}^\phi = v_i \cdot {}^i\Omega_{ijk}^\phi + v_j \cdot {}^j\Omega_{ijk}^\phi + v_k \cdot {}^k\Omega_{ijk}^\phi \quad (7a)$$

$$v_n = x_n + (1 - x_i - x_j - x_k)/3, \quad (n = i, j, k) \quad (7b)$$

(6)式を見ればわかるように、高次の相互作用パラメータには多くの濃度 x ($x \leq 1$)が掛かるので、これらの項のギブスエネルギーへの寄与はそれほど大きくない。したがって多くの場合、三元系相互作用パラメータまでを考慮すれば十分である。つまり、二元系や三元系といった低次のパラメータが分かれば、それらで構成される多元系のギブスエネルギーが計算できることを(6)式は示しており、この点はCALPHAD法の利点の一つであるといえる。

正則溶体近似モデルを用いれば、原子の位置を互いに置換するような溶体のギブスエネルギーを記述すること

ができるが、侵入型固溶体や化合物のように原子があるサイトを優先的に占有する場合には正則溶体近似を適用できない。その場合には、原子が占有する結晶格子を複数の副格子に分けて、各副格子に対して正則溶体近似を適用し、それを各副格子の大きさに応じて合成することによってギブスエネルギーを記述する副格子モデル⁴⁾を用いることもある。

2.3. CALPHAD法の課題と本研究の目的

このような新しい状態図の計算法であるCALPHAD法の確立によって、それまで実験的手法に頼らざるをえなかった状態図研究の分野に大きな変革がもたらされた。実際、計算された平衡状態図は物質探索や材料設計において「物質の地図」の役割を十分に果たしてきた。この手法の発展に伴って熱力学データベースも徐々に整備され、鉄鋼材料を中心に材料組織をよく説明する多元系状態図が計算できる環境が整備されている。

さて、実際の材料では多かれ少なかれ何らかの準安定相が特性に影響を与えている場合がある。たとえば、鉄鋼材料のマルテンサイトやベイナイト変態をはじめとする変態強化、Al-Cu系やCu-Be系などにおけるGPゾーンや準安定析出物を利用した時効硬化はその典型的な事例であり、近年では金属ガラスや薄膜、周期的積層構造材料など多くの材料で準安定状態を利用した材料設計が行われている。しかし、そのような工業的重要性にもかかわらず、準安定相の生成要因や動的形成過程についてはいまだに不明な点が多い。これは、準安定状態の熱力学的物性値を実験によって決定することが困難であることが原因であり、そのために新材料開発は今でも試行錯誤を繰り返しながら遂行されているのが現状である。このような状況に対して、現在のCALPHAD法は原理的な理由から十分に対応することができない。すなわちCALPHAD法では実験値に基づいて経験的パラメータが決定されるため、実験的情報のない準安定状態についてはパラメータの評価がきわめて難しいのである。この点がCALPHAD法における最大の課題といえよう。一方、準安定状態における熱力学的物性については、第一原理計算法が広く用いられ始めている。このような背景から、第一原理計算をはじめとする電子論計算によって合金の熱力学的性質を計算し、理論的に状態図を計算する方法の構築を本研究の目的としている。

3. 第一原理計算に基づく理論状態図の構築

ここでは一切のフィッティングパラメータを用いずに、原子番号だけを指定して有限温度の理論状態図を計算する手法について述べる。まず目的の合金系に出現する安定、準安定相の予測が必要なので、遺伝的アルゴリズムによって基底状態で生成する相を特定し、その生成エネルギーを計算する。これにより基底状態での相平衡

を計算できる。次にこれらの規則構造（化合物）、金属系状態図に關与する固溶体や液体の有限温度での自由エネルギーを計算する。化合物の自由エネルギーへの温度効果は、熱容量に対する熱振動と格子膨張を計算し、固溶体の自由エネルギーはクラスター展開によって評価する。さらに液体は第一原理分子動力学法によってその熱力学量を計算する。このようにして有限温度での自由エネルギーが計算されれば、エネルギーが最低となる凸包（Convex-hull）を求めることで相平衡を計算することができる。次にそれぞれの手法の概要をまとめる。

3.1. 第一原理計算法の概要

第一原理計算法は、原子核の形成するポテンシャルエネルギー、電子の運動エネルギー、電子間静電相互作用エネルギーなどから構成される多電子系の波動方程式を解くことにより、周期性のある結晶の電子構造やエネルギー計算を行う手法である^{5,6)}。原子番号と結晶構造だけから物質の凝集エネルギーや平衡体積、弾性定数、バンド構造、X線吸収微細構造や光学的性質など、多彩な情報が得られることがこの手法の特徴である。具体的には、原子核の運動は電子のそれに比べて十分に小さいと仮定する断熱近似のもとで、密度汎関数理論により電子系の全エネルギーを電荷密度 ρ の汎関数として次式のように表現する。

$$E_{tot}(\rho) = \int V(r)\rho(r) d^3r + T[\rho] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (8)$$

この式で第一項は原子核の形成するポテンシャル $V(r)$ に起因するエネルギー、第二項は電荷密度 ρ を与える電子系の運動エネルギー、第三項は電子間静電相互作用エネルギー、第四項が交換相関相互作用エネルギーである。本研究では、第一原理計算法として擬ポテンシャル法を用いて規則構造のエネルギーを評価した。

3.2. 遺伝的アルゴリズムを用いた基底構造探索

ある系の状態図を作成するにあたって、その状態図を構成する相を特定することは最も基本的で重要な情報といえる。しかしながら、計算材料科学では物質の組成が決まっただけでは、それがたとえ単純な組成であっても、その安定構造を予測できないことが古くから問題点として認識されてきた。これは主に二つの要因に起因する。一つは構造を記述する次元の数が $3N+3$ （ N ：単位胞に含まれる原子数）であるため大きな自由度を取り扱う必要があり、すべての構造のエネルギーを網羅的に計算することが不可能であるためである。もう一つは、原子イオンにかかる力を計算しながら構造緩和を行う場合でも、局所的安定状態が無数に存在しエネルギー障壁に阻まれて最安定状態に到達できないことである。

近年、この問題に対して遺伝的アルゴリズムを用いることで、第一原理計算からの最安定構造の予測を行う取り組みが行われている⁷⁻⁹⁾。遺伝的アルゴリズムはダーウィンの進化論を模倣し、自然淘汰と遺伝と突然変異を採用した計算手法である。計算の流れを簡単に記述すると次のようになる。すなわち (1) ランダムに作成した複数の構造のエネルギー計算を行い、その中でエネルギーの低いものを優先的に選択する、(2) それらの構造の構成要素 (原子間距離や構造ブロック) を遺伝子として、遺伝・突然変異させた次世代の構造群を作成してエネルギー計算を行い、エネルギーの低いものを再選択する。それらの構造をもとに次世代の構造を作成し、低エネルギー構造の再選択を逐次繰り返して行くことで最安定構造を探索する。このように、遺伝や突然変異を取り入れることでエネルギー障壁の問題を越えて、安定構造の探索を効率的に行うことができる。

図1は遺伝的アルゴリズムを用いて計算したTi-C-S三元系での樹形図で、横軸に世代を示した。親世代と子世代の関係は各世代を結ぶ枝で表され、二つの親を持つ構造は交配によって作られた構造を意味する。また、一つの親のみを持つ構造のうち傾きのある枝で親と結ばれた構造は変異が起こったもの、傾きを持たない枝は、エネルギー的安定構造として、そのまま親世代から子世代に引き継がれた構造であることを意味している。計算では組成と単位胞中の元素数を指定しただけであるが、この組成での実験による安定構造 $P6_3/mmc$ が自動的に導出されていることは注目に値する。更にこの手法では、最安定構造だけでなくそれよりもわずかにエネルギーが高い準安定構造や不安定構造さえも同時に多数抽出できる。

3.3. 有限温度における熱力学物性値の計算

第一原理計算によって評価した熱力学的性質は絶対零度における値であるため、有限温度における状態図を構

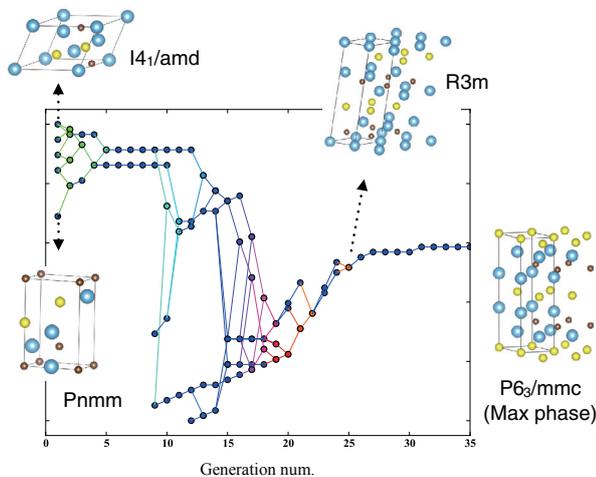


図1 遺伝的アルゴリズムを用いて計算した $Ti_4C_2S_2$ の樹形図。最終安定構造は実験で確認されている $P6_3/mmc$ に一致する。

成するためには自由エネルギー計算が必要である。有限温度でエネルギーに大きな寄与を持つ成分は、フォノンにより生じるもの、もう一つは固溶による原子サイトのランダムネスによるものの二種類に大別される。前者については、第一原理計算を用いてフォノンの状態密度を計算し、さらに体積膨張の影響を取り入れることで温度による生成エネルギーの変化を考慮することができる。後者については、多数の規則構造について計算された凝集エネルギーをクラスターで展開し、クラスター変分法で有限温度の固溶体の自由エネルギーを決定する方法を適用した。次にこれらの手法について述べる。

3.3.1. 準調和近似による自由エネルギー計算¹⁰⁾

有限温度の自由エネルギーに大きな寄与を持つ成分の一つに、格子振動に起因するものがある。近年この寄与を算出する試みが酸化物を中心に行われている。この方法を使えば、相転移温度の定量的な議論が可能になる。格子振動に起因する有限温度の自由エネルギーを計算するには、第一原理計算を使って絶対零度におけるフォノンの状態密度を計算し、次に有限温度の状態量をボーズ-アインシュタインの分布関数を用いて導出する。絶対零度のエネルギー $E(V)$ 、ボルツマン定数 k_B 、温度 T とし、波数ベクトル \mathbf{q} 、分枝 j で指定されるフォノンのエネルギーを $\omega_j(\mathbf{q})$ と表すと、その自由エネルギーは (9) 式として表現される。

$$F^{ph}(T) = E(V) + k_B T \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \ln \left\{ 2 \sinh \left[\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2k_B T} \right] \right\} \quad (9)$$

ところが、より精度よく自由エネルギーを計算するにはこれだけではまだ不十分であり、格子振動の非調和性が原因で起こる熱膨張の影響を適切に取り入れる必要がある。これを取り入れない場合、1000 K を超える温度域では無視できない差異が生ずる。この非調和性を完全なかたちで計算に取り入れることは困難なため、通常は“準調和近似”と呼ばれる近似を用いることが多い。この近似では、格子振動を調和振動として取り扱い、フォノンのエネルギーに体積依存性を導入する。つまり (9) 式の $\omega_j(\mathbf{q})$ を $\omega_j(\mathbf{q}, V)$ で置き換えることに相当する。

図2に示すのは、B1構造の炭化物について得られた自由エネルギーの体積依存性の例である。計算値の黒丸をみると、エネルギーの極小値は最低温度で約 24 \AA^3 付近にあるが、最高温度の3000 Kでは約 27 \AA^3 付近まで増加しており、顕著な熱膨張が観測される。この各温度点についての極小値が平衡状態における自由エネルギー値である。より詳細には、得られた自由エネルギー-体積曲線を (10) 式で表されるパーチ・マーナハンの状態方程式¹¹⁾を用いてフィッティングする。

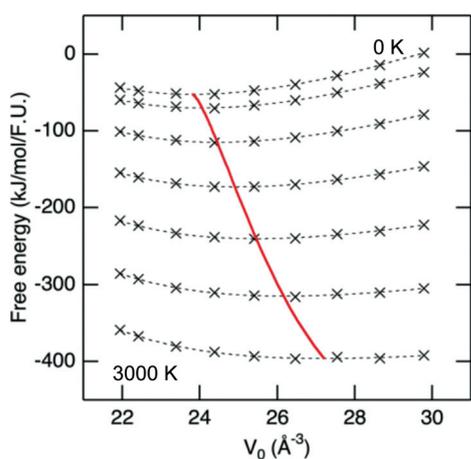


図2 自由エネルギーの体積依存性.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (10)$$

ここで E_0 は平衡体積 V_0 におけるエネルギー値、 B_0 は体積弾性率、 B_0' は体積弾性率の圧力に対する一階微分である。これを用いて各温度での平衡体積を求めれば、その極小値から体積に依存した自由エネルギーが得られる。

3.3.2. クラスタ展開法による自由エネルギー計算

フォノンによる自由エネルギーの計算は特定の規則構造を対象に行うが、固溶体のような連続的な組成範囲をもつ相に対しては、構造モデルの記述の困難さ、計算量の増大などの理由からクラスタ展開・変分法という近似法を用いた。ここではこの手法の概要をA-B二元系の表記を例に説明する。bccやfccなどの基本構造が決まっている物質の構造のエネルギーは各々のサイトに配置する元素種によって一意に決定され、

$$E(Z_1, Z_2, Z_3, \dots); Z_i = A, B \quad (11)$$

のように系のエネルギーを元素種の配列の関数として記述することができる。この表記は $Z_i = A$ の場合を $\sigma = 1$ 、 $Z_i = B$ の場合を $\sigma = -1$ としたスピン演算子 $\sigma = \pm 1$ を導入することで、以下のように簡便に表記することができる。

$$E(\sigma); \sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \dots) \quad (12)$$

クラスタ展開法ではこのエネルギーのスピン演算子表記を用いて、点、対、三角、四面体などのクラスタの濃度の指標となる相関関数を導入することで(13)式のようにエネルギーを記述する。

$$E(\sigma) = \sum_{j=0}^m v_j \cdot \xi_j^\sigma \quad (13)$$

ここで j はクラスタの種類で、定義された m 種のクラスタについて和を取る。また v_j はクラスタ j に割当てられている多体の有効相互作用エネルギーである。 ξ_j^σ が相関関数であり σ によって一意に決定される。配列(σ)の異なる n 個の構造のエネルギー計算をすることで、(13)式から $n \times m$ 行列計算式を作成することができる。 $n > m$ の構造のエネルギー値が求まっていれば、逆行列計算を行うことによって v を評価できる。しかし実際は、クラスタの個数やサイズを有限に打ち切るため(13)式のエネルギー表現には誤差が含まれる。そこで両辺の差が最小となるように有効相互作用エネルギーを決定する。いったんこのクラスタの有効相互作用エネルギーが評価できれば、自由エネルギーを構成する内部エネルギーの部分はこの相互作用からすべての組成において計算できる。一方、結晶構造を構成するクラスタの配置エントロピーから温度効果が評価できるので、有限温度における自由エネルギーが組成の関数として得られる。

クラスタ展開・変分法を用いて計算したAl-Cu二元系fcc相の自由エネルギー・組成図を図3に示した¹²⁾。この図にはMeijering¹³⁾が活量の実験値を用いて計算により求めた293 Kにおけるfcc相の自由エネルギー曲線も点線で示した。本研究の結果と比較すると、自由エネルギーの絶対値やピークの位置、さらに二相分離の生成範囲などの点で良く一致している。よく知られているようにこの二元系ではfcc-Al中でGPゾーンが形成されるが、AlへのCuの固溶度がきわめて小さいため、GPゾーンの生成と固溶体の熱力学的性質との関連は長い間不明であった。そこで本研究では、この手法で評価されたクラスタのエネルギーを直接使用したモンテカルロ・シミュレーションによりこの合金系での微細構造の時間変化について調べた。この結果については4章においても一度触れる。

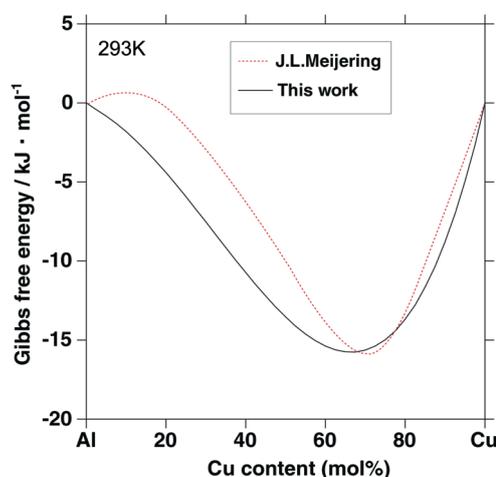


図3 クラスタ展開・変分法を用いて計算したAl-Cu二元系fcc相の自由エネルギー。

3.3.3. 液体の自由エネルギーの計算

物質の三態におけるさまざまな熱力学量のうちで、理論計算によるアプローチが最も困難な対象は液体であろう。周期的な結晶構造をもつ固体とは異なり、液体金属の構造は基本的に剛体球による稠密ランダム充填配列で記述できることが知られている^{14,15}。X線構造解析により調べられた合金液体では、特定の元素を中心に形成された多面体構造が観察され、これらが辺や面を共有しながら局所的な連結構造を構成することが報告されている¹⁶。この多面体構造は常に離合・集散を繰り返しているが、最近接距離付近の領域でみると、時間平均・空間平均すれば平均10~12個程度の集合体であるといわれる。したがって3.1節で述べた第一原理に基づく理論計算法は適用しにくく、活量などの実験結果から原子間ポテンシャルを評価する古典分子動力学法やCALPHADなどの熱力学的計算法が適用されてきた。一方で合金液体の熱力学物性を第一原理分子動力学法によって理論的に明らかにする研究も行われているが、この方法で原子振動を調和振動により記述しようとする、そのエントロピーの積分が発散する問題があった。最近この問題に対して、液体状態が気体成分と固体成分から構成されると近似して発散を抑えるtwo-phase model¹⁷が提案された。そこでこの手法を用いてFe-Al二元系合金液体の自由エネルギーを、原子数200の系でNosé-Hoover法で温度制御を行いながら、第一原理分子動力学法により計算した。図4は30%Fe液体における原子振動の状態密度分布を気体成分と固体成分に分離した様子を示している。この結果から振動エントロピーを計算し、磁性、電子系のエントロピーも考慮しながら合金のエントロピー項を評価する。一方エンタルピーは全エネルギーのステップ依存性を解析して得られたエネルギー分布から計算する。本研究でFe-B-C系液相に対して計算した結果は、熱量分析などの実験的手段で決定された熱力学量と

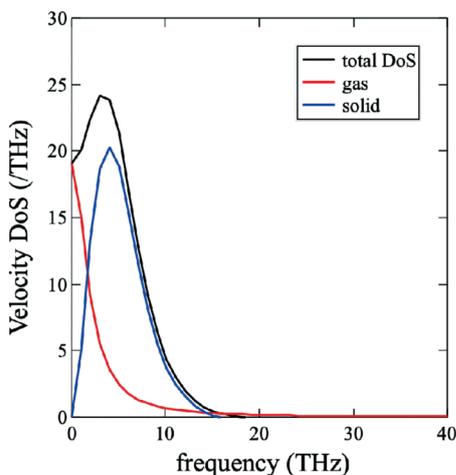


図4 液体における原子振動の状態密度分布。

もよく対応しており、計算による状態図作成の可能性を大きく広げる手法として注目している。

4. 理論状態図の計算結果

本年度はこの計算手法を用いて有限温度におけるFe-Mo-B三元系の相平衡を計算し、実験結果と比較することで計算精度や今後の検討課題を考察した。有限温度の相平衡計算は、Qhullコード¹⁸によるconvex-hullを計算する方法を採用した。準調和近似計算およびクラスター展開・変分法により得られた有限温度のエネルギーと組成の三次元座標をQhullに入力することによって、convex-hullを計算した。BCC Fe-Mo系におけるクラスター展開・変分法の計算結果についてはMo濃度を0.01間隔で変えた組成-エネルギー点をconvex-hullの計算に導入した。準安定構造については、安定構造から5 kJ/mol不安定な構造までを計算対象とした。計算時間はCPUが2200個の並列計算機で約3週間かかっている。この大きな計算負荷の軽減は、今後の課題として検討していく必要がある。計算結果の一例として図5(a)および図5(b)において、実験により相平衡が調べられている $T=1323$ Kにおける理論状態図と著者らがCALPHAD法を用いて解析した計算状態図¹⁹を比較した。理論状態図は熱力学的解析による計算状態図と実験的知見をよく再現することから、本研究で提案する電子論ベースの新しい状態図計算手法の有効性が確認できる。

しかし詳細に構造を観察すると両者にはわずかな相違が観察された。例えば MoB_4 は実験状態図では観察されるものの理論状態図では準安定であり、 FeB_2 はその逆のパターンである。これは主として安定構造と準安定構造のエネルギーのわずかな差に起因する。計算で得られている構造のエネルギーを微量変化させれば実験状態図に近づくが、そのエネルギー差は数kJ/mol前後の小さな値である。従ってこの差の原因を追求し、差を極力縮めることが今後の検討課題となる。例えばこの研究では原子の熱振動をポテンシャルエネルギーの距離による展開において3次以上の項を無視した準調和近似によって表しているが、これを考慮することでこのわずかなエネルギーの違いを説明できるかもしれない。実際、純Agの定圧熱容量と自由エネルギーの温度依存性を準調和近似と非調和近似の間で比較すると、高温では非調和近似により計算した定圧熱容量は準調和近似によるそれに比べて低下する。これに伴って両者の自由エネルギーに差が現れるが、その差は例えば1000 Kでは5 kJ/mol程度であり、ここで議論しているエネルギー差に相当する違いが観察される。これ以外にも、磁性状態、異種原子の固溶などもこの僅かのエネルギーの違いに関係する可能性がある。

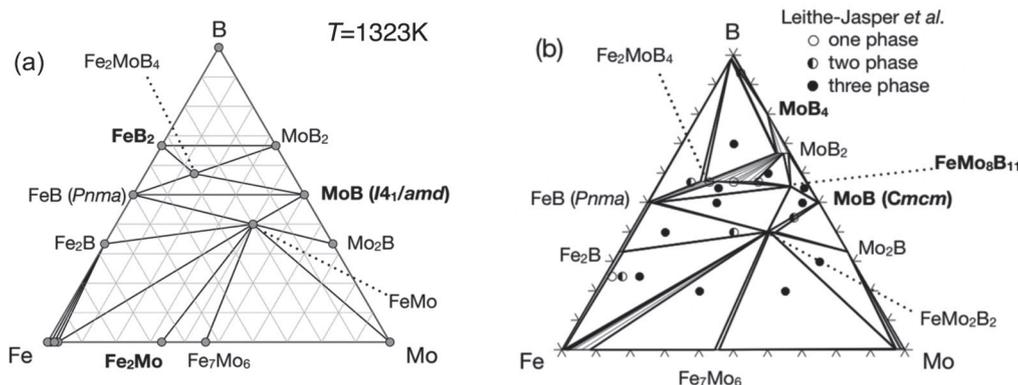


図5 1323 KにおけるFe-Mo-B三元系の (a) 理論状態図と (b) CALPHAD法による計算状態図¹⁹⁾。

5. 理論状態図計算の展望

この研究の今後の展望と課題について述べておく。本研究の遂行により、電子論計算を用いた理論状態図は実験結果を概ね良く再現することがわかった。このような計算では、可視領域ばかりでなく、平衡に隠された不可視領域についても潤沢な情報が提供されるため、研究の対象となる物質空間が飛躍的に広がることが重要な特徴と言えよう。すなわち不可視領域の可視化がキーワードである。このような利点を活用すると、例えば最新の分析技術により明らかにされるマイクロ現象の解析や有用な性質を持つ準安定構造の探索とその作製、また最近のデータ科学的手法との融合として深層学習による大規模計算用ポテンシャルの構築などへの応用が可能となる。

5.1. モンテカルロ法を用いた微細組織の解析

第一原理計算により評価された物質の生成エネルギーからクラスター展開法や格子振動計算によって自由エネルギーが評価されるが、これをモンテカルロ法や古典分子動力学計算でも用いることができれば、これまで不明であった個々の物質が示すさまざまな現象の理解が加速度的に進むことが期待できる。

図3でクラスター展開・変分法を用いて計算したAl-Cu二元系fcc相の自由エネルギーの計算結果を示したが、これはクラスター展開法により計算された多体クラスターの有効相互作用エネルギー v_j から評価されたものである。そこで元になっている v_j を直接モンテカルロ・シミュレーションに導入して、組織の時間発展を検討した例を図6に示した。この計算ではfcc型の単位格子を各軸に対し10個ずつ並べたスーパーセル中にAl-10% Cuの組成比になるように4000個の原子をランダムに配置した初期構造を用意した。そして無作為に選んだAlとCuの原子位置が入れ替わった時のエネルギー変化量を多体原子間相互作用 v_j から評価し、マイクロカノニカル分布が達成されるように原子位置の交換確率を求めた。この交換確率に基づいてAl, Cu原子位置の交換を繰り返していくことで、ランダム状態からマイクロカノニカル集団状態へと進行していく時間変化を追跡した。図6では

溶質元素であるCu原子だけを抽出して示してあるが、この図からわかるように、エネルギーの高い初期の状態では原子は互いに無秩序に固溶しているが、エネルギーが低下すると次第に原子間相互作用の影響が現れ、母相の(100)面上にある間隔を置きながらディスク状のCu原子の集合体(クラスター)が出現している。これはこの合金系に特有のGPゾーンの形成に対応した組織変化であり、静的な熱力学量と動的な組織変化が密接に結びついていることの証である。

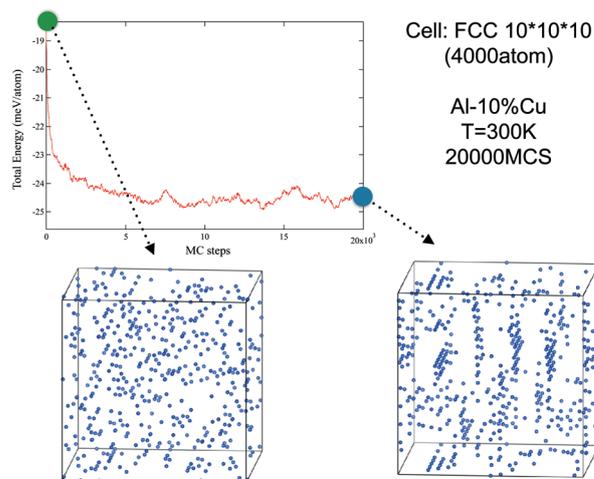


図6 Al-Cu二元系合金の時効に伴うCu原子の配置の時間変化。ディスク状のCu原子のクラスターの生成が確認できる。

5.2. 深層学習による大規模分子動力学ポテンシャルの構築

データ科学と状態図計算の融合による不可視領域の可視化にも期待がもたれる。例えば、先に示した液相の自由エネルギー計算に用いられる第一原理分子動力学法では、計算資源と時間の関係で対象となる原子数はせいぜい数100個程度の規模である。このようなスケールでの計算では、周期的境界条件によって計算される統計量の精度が制限される場合がある。そこで深層学習を用いて、第一原理分子動力学法の原子位置の座標データ(原子間距離や三体の角度)を記述子、第一原理計算のエン

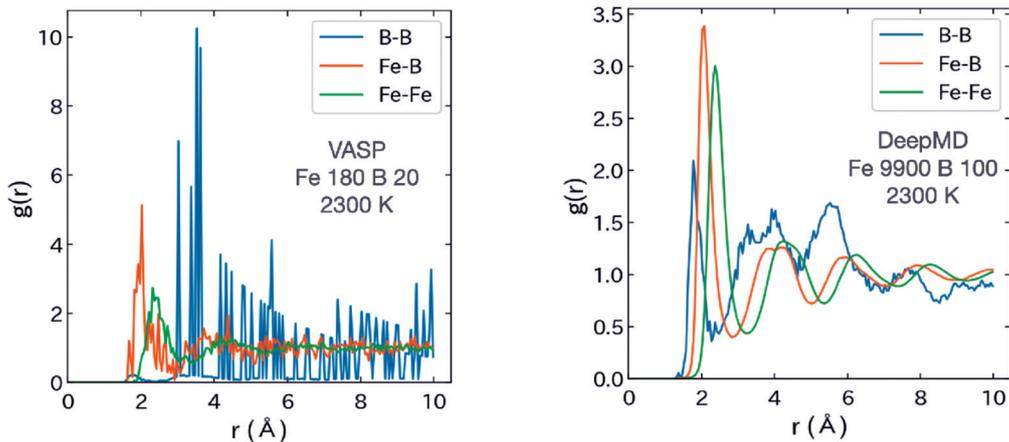


図7 Fe-B二元系における二対分布関数.

(a) 原子数200個での第一原理分子動力学計算, (b) 深層学習により評価したポテンシャルを用いた原子数10000個での古典分子動力学計算.

ルギーを学習データとして, それらを再現する古典分子動力学計算用のポテンシャルを構築する研究も開始した. これによって, 第一原理分子動力学計算では不十分な統計精度の向上や第一原理計算では不可能な構造の網羅的計算への応用が期待できる.

図7(a)はFe-B二元系液相において, 原子数を200個にした場合の第一原理分子動力学法による二体分布関数を計算した結果を示したものである. 得られた二体分布関数は散逸しており, 統計的に有意な情報とは言えない結果となっている. そこで深層学習によって第一原理分子動力学の結果を古典分子動力学のポテンシャルとして評価し直し, 原子数を10000個に増加させた結果が図7(b)である. 二体分布関数の散逸はほぼ解消し, スムーズな曲線が得られていることから, この手法がより正確な熱力学関数の評価が可能になり, 本研究の最大の問題点である計算負荷の軽減に寄与しうる見通しがあるため現在検討を加えている.

6. ま と め

本報告では状態図作成手法としての熱力学的計算法(CALPHAD法)に関する現状と課題, その克服のために本研究で遂行している理論状態図の計算手法とその応用について述べた. CALPHAD法は現実の相平衡を良く再現するが, 相平衡の実験的決定や熱力学的解析に多大な労力と時間が必要であり, 確立された熱力学データベースが決定的に少ない. また, 安定相に隠された準安定領域のパラメータの評価は原理的に難しい. 一方, 第一原理計算を基礎においた理論状態図は実験結果を概ね良く再現するが, 1 kJ/molオーダーのエネルギーのわずかな変動が相平衡を左右する可能性があることが明らかになった. このような状況を非調和格子振動, 磁性(特に磁性元素の強磁性, 常磁性など), 高温における元素固溶の効果, 液相での短範囲規則構造の影響を注意深く考

慮したエントロピーの精密な計算が必要であることがわかった. このような理論状態図は, 不可視領域を可視化する上で今後重要な役割を果たすことが期待されるが, 現状では計算コストがきわめて高いので, データ科学の援用による計算負荷の軽減を来年度以降の課題とした.

謝 辞

この研究は東北大学多元物質科学研究所榎木勝徳博士と共同で行なっているものです. 榎木博士の研究への多大の貢献と有益な議論に心から感謝いたします. またこの研究成果の一部は, JSPS科研費16H02387および21H01602の助成を受けて得られました. ここに謝意を表します.

7. 参 考 文 献

- 1) 榎木勝徳, 高橋宏太, 三富崇永, 大谷博司, 鉄と鋼, **107** (2021) 923.
- 2) N. Saunders and A. P. Miodownik, "CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide", Pergamon, Oxford, 1998.
- 3) A. T. Dinsdale, *CALPHAD*, **15** (1991) 317.
- 4) M. Hillert and L.-I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 3618.
- 5) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136** (1964) 864.
- 6) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133.
- 7) A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 244704.
- 8) A. R. Oganov, A. O. Lyahov and M. Valle, *Acc. Chem. Res.*, **44** (2011) 227.
- 9) A. O. Lyahov, A. R. Oganov, H. T. Stokes and Q. Zhu, *Comp. Phys. Comm.*, **184** (2013) 1172.
- 10) S. Iikubo, H. Ohtani and M. Hasebe, *Mater. Trans.*, **51** (2010) 574.

- 11) J. P. Poirier, "Introduction to the Physics of the Earth's Interior", 2nd ed., Cambridge University Press, New York, 2000.
- 12) 矢部岳大, 榎木勝徳, 大谷博司, *日本金属学会誌*, **80** (2016) 370.
- 13) J. L. Meijering, *Rev. Metall.*, **49** (1952) 906.
- 14) J. D. Bernal, *Nature*, **183** (1959) 141.
- 15) J. L. Finney, *Proc. Roy. Soc. London A*, **319** (1970) 479.
- 16) 早稲田嘉夫, 柴田浩幸, *東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報*, **63** (2007) 96.
- 17) S.-T. Lin, M. Blanco and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 11792.
- 18) C. B. Barber, D. P. Dobkin and H. Huhdanpaa, *ACM Trans. Math. Softw.*, **22** (1996) 469.
- 19) 高橋宏太, 石川恭平, 藤岡政昭, 榎木勝徳, 大谷博司, *鉄と鋼*, **106** (2020) 310.

柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構： 低密度氷の負の熱膨張率の起源

田 中 秀 樹*

**Polymorphism of Ice Arising from Flexible Hydrogen Bonds:
Characteristics of Vibrational Modes Attributing
to Negative Thermal Expansivity**

Hideki TANAKA*



*田中 秀樹 フェロー

The negative thermal expansion of low-pressure ice has been discussed in terms of phonon frequency modulation due to volume change, and has been attributed to the negative Grüneisen parameter, which is unique to tetrahedrally coordinated materials. However, the mechanism from which the negative Grüneisen parameter arises has not been known. In this study, we investigate the characters of the intermolecular vibration modes having negative Grüneisen parameters. It is found that the hydrogen bond length at the peak amplitude is always longer than that at the equilibrium position. The elongation significantly diminishes the repulsive force, leading to a set of negative Grüneisen parameters. It is shown that a four-interaction site model of water molecule giving rise to a moderate tendency of tetrahedral orientation is appropriate for describing intermolecular vibrations and thermal expansion.

六方晶や立方晶などの低圧氷は、60 K以下で温度上昇により膨張する。この負の熱膨張率は、体積変化によるフォノン振動数変調に基づいて考察され、低温での負のGrüneisenパラメータに起因することが分かっている。しかし、負のGrüneisenパラメータがどのようなメカニズムで生じるのかについては、これまで知られていなかった。本研究では、個々の振動モードの特性を調べることにより、Grüneisenパラメータが負になる分子間振動モードの特徴を明らかにした。100 cm⁻¹以下の低振動モードは、水素結合をしている3分子の変角振動であることが示され、振動運動を行う際にピーク振幅での水素結合長が平衡位置でのそれよりも必ず伸びることが判明した。伸長により反発力は大幅に緩和され、負のGrüneisenパラメータを持つ原因となる。さらに、数多くの水分子相互作用モデルの中で、適度な四面体配向の傾向を有する4相互作用点モデルが分子間振動と熱膨張率を記述するのに適切であることが示された。

1. はじめに

液体の水は、その大きな熱容量や凝固と気化の潜熱、溶媒としての効果や過冷却時の熱力学応答関数の発散的挙動など数多く知られ、その異常性は固相である氷にも引き継がれる。それは、(i) 密度の異なる結晶形が多数に及ぶ、(ii) 水素位置に関して秩序—無秩序転移があり、さらに氷多形の数が増す、(iii) アモルファス固体間に一次相転移的な挙動がある、(iv) 固溶体としての包接水和物(クラスレート/ハイドレート)には、液体の水よりも1,000倍も多い無極性分子が取り込まれる、ことなどとして現れる¹⁾。

気象から生体機能の発現まで、地球を取り巻く環境の中のいずれの規模や段階でも、水と氷が多彩な役割を

担っていることは周知の事実である。二酸化炭素やメタンの海水への溶解と海水からの放出は、地球規模の気候変動に大きな影響を与えている。また、タンパク質や核酸、生体膜など、複合的に水に対する溶質と呼ぶべき物質が注目を集めているが、溶媒を介した相互作用として溶質間相互作用を捉えるという視点から、溶液中の水の役割を正しく評価することが生体関連物質の研究においても必須である。また、水が一種類の分子で、分子性結晶としての多くの特異性を有することは、多数の特性の起源を包括的に理解するために極めて稀有で貴重な研究対象である。

水の特徴の一つは、イオン性水なども含めれば20種を超える結晶多形や、過冷却の延長としての何種類かのアモルファス氷の存在によって示される、凝縮相の多様性である²⁻⁶⁾。水素結合ネットワークが存在できるため、温度と圧力に応じて水素結合トポロジーの組み換えをと

2022年3月7日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

岡山大学名誉教授、工学博士

専門分野：物理化学、理論化学

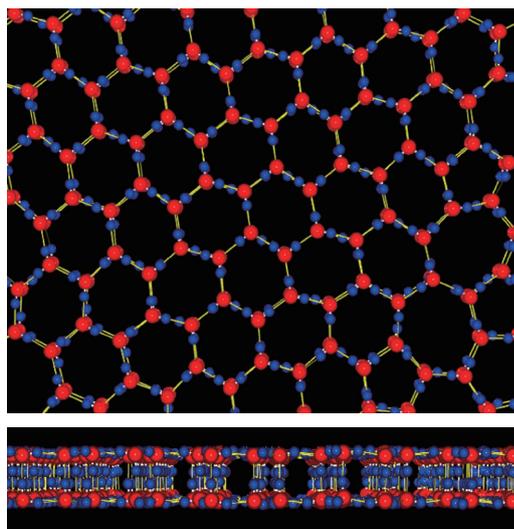


Fig. 1 Structure of bilayer ice.
Top view (upper) and side view (lower).

もなう相転移による結晶形の変化が可能となり、水素位置の無秩序も含めた多数の異なる結晶形が出現する。水と水は水分子が4面体配置をしようとする特性によっている。その幾何学的配置の下での上記の水の多様性と特異性の発現は、外的条件に柔軟に対応できる水素結合に因るものであることは、Fig. 1のような例により理解できる。ここでは、水がスリット状空間に閉じ込められて固化した準二次元水を考える。この水は二層の平面からなり、各水分子は、二次元平面内では3本、平面間では1本の水素結合をしている。この場合の固体は水素結合をした主として4員環と6員環から成り、その結合角は $90^\circ \sim 130^\circ$ である。これらの水分子配置は正四面体の場合の 109° から大きくずれて歪は大きい、与えられた条件に適合して4配位をとっている。このような構造が自発的にできることが、当初計算機シミュレーションにより見出され^{7,8)}、後に実験により確認された⁹⁾。このことは、通常の水にも当てはまり、結晶は水素結合した環からできている。代表的な水について、構成要素である環の種類をTable Iに記載した²⁾。

Table I. Intermediate pressure value (p) in each stable region and the ring types for ice polymorph.

Ice form	p /MPa	Ring types	Ice form	p /MPa	Ring types
Ih	100	6	Ic	100	6
II	400	6, 8	III	300	5, 7, 8
IV	800	6, 8	V	500	4, 5, 6, 8, 9
VI	1500	4, 8	VII	7000	6
XII	700	7, 8	XVI	100	5, 6

水の異常性の一つに、液体状態の水は 4°C で最大密度を持ち、したがってそれよりも低い温度では熱膨張率は負である。Fig. 2に重水を含む水のもル体積をプロット

してある¹⁾。いずれの同位体からなる水も最大密度温度を有している。この水の負の熱膨張率の原因は、融点直上での水に構造的に近い(体積の大きい)状態が、温度の上昇に伴って失われて通常の液体の性質を回復するためと一般には説明されている。

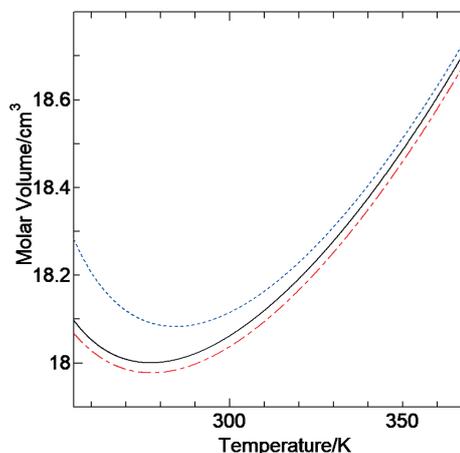


Fig. 2 Molar volume of water (black: H_2O , blue: D_2O , red: H_2^{18}O) against temperature at 0.1 MPa.

液体の水に加えて、低圧氷においてはX線回折や中性子散乱から、極低温下では負の熱膨張率が実験的に観測されている¹⁰⁻¹³⁾。さらに、安定型氷Ihだけでなく、準安定氷XVI(空のクラスレートハイドレートII)でも、負の熱膨張率を示すことが分かっている¹⁴⁾。低温での負の熱膨張率の起源は、モードGrüneisenパラメータとモード熱容量の温度依存性から議論されてきた。体積 V の結晶に対して、振動数 ν_j のモードGrüneisenパラメータは $\gamma_j = -(\partial \ln \nu_j / \partial \ln V)$ で定義され¹⁵⁻²³⁾、通常の固体では正である。しかし、低圧の水の中には負のGrüneisenパラメータを持つモードが多数存在する。一般にそれらのモードの振動数は低いが、なぜモードGrüneisenパラメータが負になるのかは分かっていない。本研究では、励起された通常モードの個々の分子の幾何学的配置とモードエネルギーの関係を調べることにより、いくつかのモードGrüneisenパラメータが負になる理由を説明する。このことは、他の物質で扱われている振動特性に関する模式的な解析にも根拠を与える²⁴⁻²⁶⁾。

氷Icは、水分子と同じ数の空洞を持つ。氷VIIは自己クラスレートであり、氷Icの空洞はすべて水分子によって占有されている。つまり、氷Icの間に水素結合が形成されていない2つの副格子で構成されているのである。一方の格子上的水分子が疎水性のゲスト分子で置換されている場合、クラスレートハイドレートあるいはfilled ice²⁷⁾と呼ばれ、負の熱膨張率を示さないことが予想される²⁰⁾。負の熱膨張率は、氷IX²⁸⁾の a 軸と c 軸における異方的熱膨張率を除けば低圧氷形態に限られるので、空洞が重要な役割を果たすはずである。したがって、空洞

を持たない氷を調べることで、別の角度から負のモード Grüneisen パラメータの起源を明らかにすることができるが、ここではその詳細は省略する。

2. 理論と計算方法

2.1. 分子間相互作用と結晶性氷構造の生成

分子間相互作用は、主に TIP4P ファミリーの一方で、液体の水と氷の両方の相のシミュレーションに最も適していることが知られている TIP4P/ice を主として用いた²⁹⁾。また、負の Grüneisen パラメータの原因を探るために、3, 4, 5 相互作用サイトモデルとして SPC/E, TIP4P/ice, TIP5P を選び、いくつかのタイプの分子間相互作用を検証した²⁹⁻³¹⁾。4 サイトと 5 サイトモデルを Fig. 3 に示す。

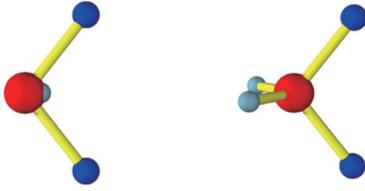


Fig. 3 Rigid water potential model.

Red, blue, and light blue spheres indicate oxygen atom, hydrogen atom, and negative-charge site, respectively. Left: 4-site model, right: 5-site model.

相互作用の反発部分は、近接酸素-酸素 (O-O) 距離よりも少し大きなサイズパラメータを持つ Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルであらわされる。しかし、その部分は指数関数でより正確に表現することができる。このため、第一原理計算に基づいて決定された CC ポテンシャルは、常圧ではかなり大きなモル体積を与えるにもかかわらず、反発相互作用の役割を調べるためには有用である³²⁾。部分電荷の幾何学的配置は TIP4P モデルと似ているが、現在最よく使われているポテンシャルの斥力を記述するための LJ 相互作用は、O-O 距離の指数関数となっている。

GenIce を用いて、1,000 の水分子から成る水素無秩序配位の氷 Ic 構造を 100 生成した^{33, 34)}。各結晶配置は全体として分極を持っておらず、また個々の水分子が 4 水素結合を持つ ice rule を満たしている³⁵⁾。

2.2. 基準振動

通常モードの振動数は、次のように定義される \mathbf{K} から得られる。

$$\mathbf{K} = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{D} \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{D} と \mathbf{m} はそれぞれ分子間相互作用の Hessian と質量テンソルである。対称行列 \mathbf{K} に対して、対角行列 Λ を与えるユニタリー行列 \mathbf{U} と \mathbf{U}^\dagger ($\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{I}$) が存在する。

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{K} \mathbf{U} = \Lambda = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \dots \end{pmatrix}, \quad (2)$$

その j 番目の対角要素は角振動数 ω_j の二乗である³⁶⁾。

氷の質量加重 Hessian 行列は次の 4 ブロック行列に分けることができる。

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{tt} & \mathbf{K}_{tr} \\ \mathbf{K}_{rt} & \mathbf{K}_{rr} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

添え字の (t) と (r) は並進座標と回転座標に対して微分していることを示す。並進回転混合の意味を調べるため、ブロック行列 \mathbf{K}_{tr} , \mathbf{K}_{rt} を除いた以下の行列も

$$\mathbf{K}' = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{tt} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{K}_{rr} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

対角化する。

2.3. 氷の平衡体積と化学ポテンシャル

N_w 個の水分子からなる氷の温度 T , 体積 V における Helmholtz 自由エネルギーは、生成された配位を平均した最小相互作用エネルギー $U_q(V, N_w)$, 振動自由エネルギー $F_v(T, V, N_w)$, 水素無秩序化から生じる残余エントロピー $S_r(N_w)$ の 3 項より成る。自由エネルギー $A(T, V, N_w)$ はこれらの寄与の和として与えられる。

$$A(T, V, N_w) = U_q + F_v - TS_r. \quad (5)$$

Pauling によれば、残余エントロピーは k_B を Boltzmann 定数として、

$$S_r(N_w) = N_w k_B \ln \frac{3}{2}, \quad (6)$$

により近似される³⁷⁾。

微小振幅振動の場合、振動自由エネルギーは調和振動子の集合に置き換えてもよい。この自由エネルギーは、分配関数から次のように計算される。

$$F_v(T, V, N_w) \sim k_B T \left\langle \sum_j \ln \left[2 \sinh \left(\frac{h\nu_j}{2k_B T} \right) \right] \right\rangle, \quad (7)$$

ここで、 h は Planck 定数、 ν_j は j 番目のモード振動数を表し、 $\langle \dots \rangle$ で示される平均は生成された配置に対して取られたものである。与えられた圧力 p に対する平衡体積 $\langle V \rangle$ は次の条件を満たす、

$$\frac{\partial A(T, V, N_w)}{\partial V} + p = 0. \quad (8)$$

Gibbs 自由エネルギーは $\langle V \rangle$ から次のように求められる³⁸⁻³⁹⁾。

$$G(T, p, N_w) = A(T, \langle V \rangle, N_w) + p \langle V \rangle. \quad (9)$$

熱膨張率などは平衡体積 $\langle V \rangle$ の温度・圧力依存性から計算できる。

熱膨張率 α は Grüneisen パラメータ $\gamma = \sum_j C_j \gamma_j / \sum_j C_j$ に対して、次のように関係づけられる。

$$\alpha = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\kappa_T \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{C_V \kappa_T}{V} \gamma \quad (10)$$

ここで、 κ_T と $C_V = \sum_j C_j$ はそれぞれ等温圧縮率と定容熱容量である。各モードはモード振動数 ν_j に対する熱容量 C_j を次のように持つ。

$$C_j = k_B \left(\frac{h\nu_j}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_j}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{h\nu_j}{k_B T}\right) - 1\right]^{-2}, \quad (11)$$

2.4. ポテンシャルエネルギー面

各基準座標に沿ったポテンシャルエネルギーは、以下の方法で算出される。基準座標 \mathbf{q} と平衡位置からの分子座標 \mathbf{r} の関係は次式で与えられる。

$$\mathbf{q} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{m}^{\frac{1}{2}} \mathbf{r}. \quad (12)$$

これを反転すると

$$\mathbf{r} = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U} \mathbf{q}. \quad (13)$$

各基準座標 q_j に沿ってポテンシャル面を調べると、その j 番目の要素は $q_j = \sqrt{6N_w k_B T_0} Q_j / 2\pi\nu_j$ で与えられる。結晶性水を調和振動子の集まりで近似すると、励起によるエネルギーは $3N_w k_B T_0$ だけ上昇する。個々の基準座標 q_j を対応する分子（実空間）座標 \mathbf{R}_j に変換し、基準座標に沿った励起に伴うエネルギー上昇を次のように計算する。

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U} \mathbf{q}_j + \mathbf{R}_0, \quad (14)$$

ここで、 \mathbf{R}_0 はポテンシャルエネルギー E_0 が最小となる平衡位置の分子座標である。この分子座標を用いて、各水分子モデルで表現されるポテンシャル面を得る。すなわち、エネルギー増加量 E_0 は、以下のように計算される。

$$\Delta E_j = \Phi(\mathbf{R}_j) - \Phi(\mathbf{R}_0), \quad (15)$$

ここで $\Phi(\mathbf{R})$ は N_w 個の水分子系に対する座標 \mathbf{R} の関数としての分子間相互作用を表している。

3. 体積の温度依存性と分子間振動

以上に説明した方法により、圧力100 MPaでの0 Kにおける体積 $\langle V(0) \rangle$ からの変化 $\langle \Delta V(T) \rangle$ をいくつかの水分子間相互作用モデルに対して計算した。Fig. 4に描くところ、低温領域では、TIP4P/ice、CC、SPC/Eモデルでは、負の熱膨張率が低温で得られるが、TIP5Pでは常に正である。

負の熱膨張率をもたらす分子間振動の特性について以下に詳述する。Fig. 5(a)に、TIP4P/iceで相互作用する氷Icの分子間振動の状態密度(DOS)を2つのモル体積についてプロットした。普通の固体内の振動と同様に

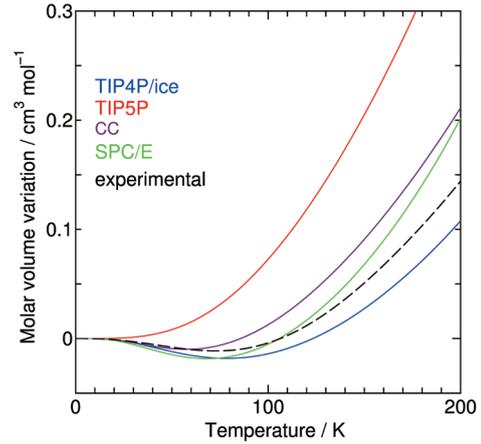


Fig. 4 Molar volume variations of ice Ic from those at 0 K for various model potentials.

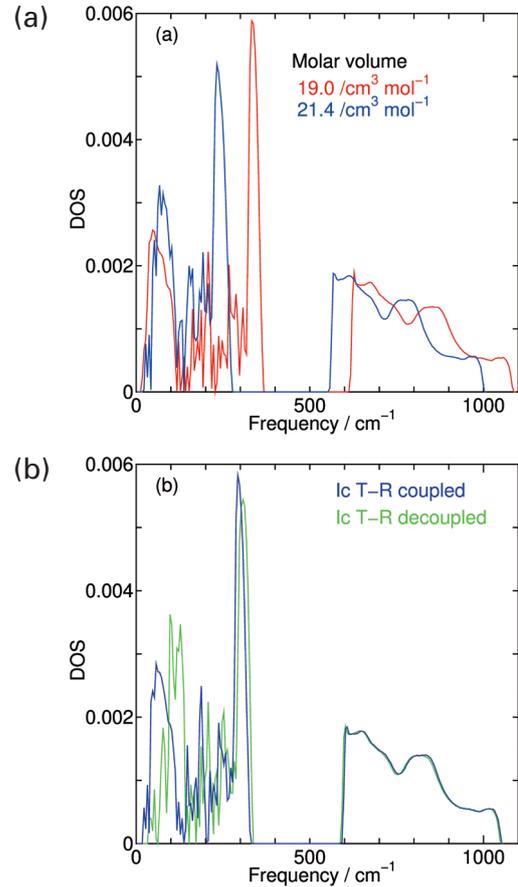


Fig. 5 Density of state for intermolecular vibrational mode of ice Ic interacting with TIP4P/ice.

(a) DOSs at two molar volume.

(b) DOSs for ice Ic with (blue) and without (green) the translation-rotation cross terms.

100 cm^{-1} より高い振動数を持つほとんどのモードが圧縮によって青方偏移を起こす。一方、100 cm^{-1} 以下のモードは低振動数側にシフトしており、これが低温での負の熱膨張率の原因である。さらに、この赤方偏移は圧力誘起不安定化にも関与する⁴⁰⁻⁴⁴。事実、Fig. 6に示すよう

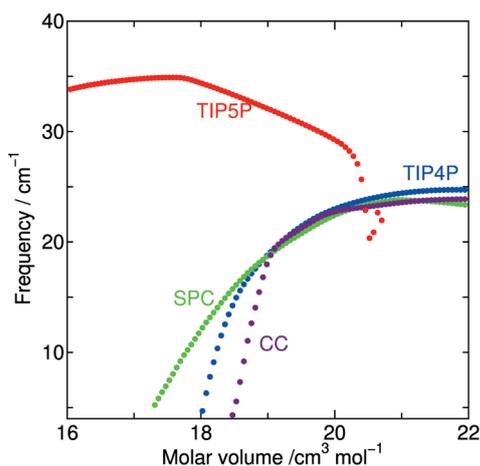


Fig. 6 Minimum frequency of the intermolecular vibrational mode other than the acoustic mode at Gamma point. The intermolecular interactions are TIP4P/ice (blue), SPC/E (green), CC (purple), and TIP5P (red).

にGamma点付近の音響モードを除いた最小振動数をモル体積に対してプロットすると、TIP5Pモデルを除けば、体積の減少に伴い振動数は0に向かっている。

回転運動がどの程度低振動モードに取り込まれているかを評価するために、並進-回転交差項を除いたHessian \mathbf{K}_t と \mathbf{K}_r から得られる振動数を、完全行列からのものと比較した (式 (1), (3) および (4) を参照). 65 cm^{-1} 付近の低振動モードのほとんどは、並進・回転の全自由度にまたがる基準座標系でのみ出現する. **Fig. 5 (b)** に示すように、2種類の運動はそれぞれの基準座標において不可分であり、回転運動と並進運動のわずかな混在が重要である。

4. モード Grüneisen パラメータ

Grüneisen パラメータパラメータを得るために、式 (2) に従って、結晶の直交3軸のうち1軸のセルサイズを ± 0.01 倍変えて、 \mathbf{U} を一定に保ちながら \mathbf{K} を計算し、振動数の変化を評価した。

このようにして、各セルサイズを個別に変化させて得られたモード Grüneisen パラメータを **Fig. 7** にプロットした。氷 Ic のモード Grüneisen パラメータは、0 から 100 cm^{-1} の振動数領域で負であり、 100 cm^{-1} より高い振動数のモードと対照的である。

高圧縮では、**Fig. 7 (a)** に示すように、低振動領域で各モードの Grüneisen パラメータが大きく減少する。このように、Grüneisen パラメータは圧力に大きく依存し、「定数」とはいえない。**Fig. 7 (b)** に示すように、Hessian を並進部と回転部に分けて対角化するすれば、このような負の Grüneisen パラメータを持つモードは失われる。このように、並進と回転の混合が負の Grüneisen パラメータの本質的な役割を担っていることが再び確認された。

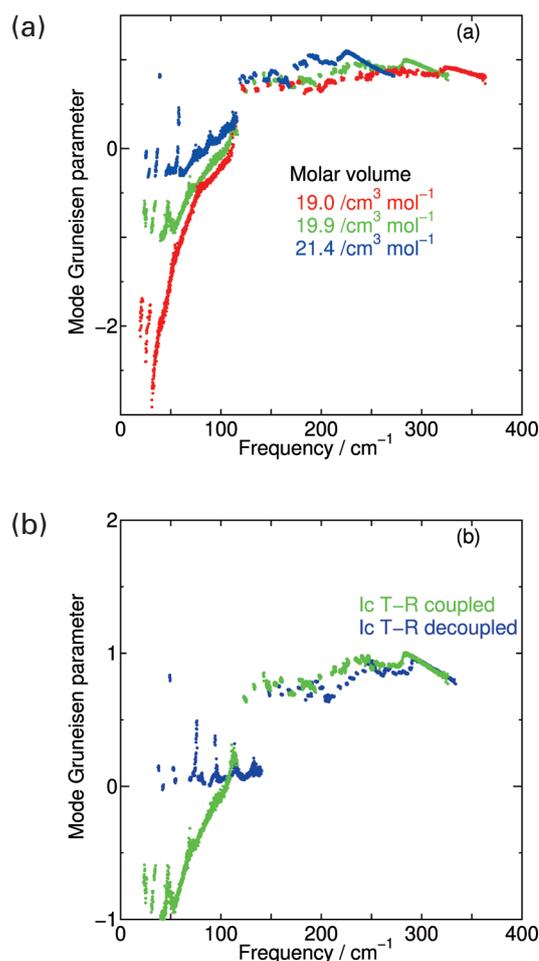


Fig. 7 Mode Grüneisen parameter against frequency (a) for ice Ic at three molar volumes, (b) for ice Ic with or without translation-rotation coupling removing the translation-rotation crossing part of the Hessian.

5. ポテンシャル面と振動による水素結合の変位

いくつかの振動モードに対する Grüneisen パラメータの計算と同じ方法で、モル体積を僅かに変化させてそのポテンシャル曲線を計算した。得られた伸縮によるエネルギー変化は、ポテンシャル曲面の曲率を通して、Grüneisen パラメータと相関がある。代表的な3つの振動モードに対するエネルギー曲線を **Fig. 8** に示す。

Fig. 8 (a) に示すように、体積変化は 500 から 1100 cm^{-1} の振動数範囲にあるすべてのモードのピーク振幅では、わずかなエネルギー差を引き起こすだけである。**Fig. 8 (b)** に示すように、 $100 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ の範囲では、収縮につれてモードエネルギーが増加する。**Fig. 8 (c)** は、 100 cm^{-1} より低い振動数のモードにおいて、体積の膨張に伴ってモードエネルギーが増加することを示している。**Fig. 8 (d)** に収縮状態と膨張状態のピーク振幅 ($|Q_j| = 1$) におけるモードエネルギー差の各成分を、振動数の関数としてプロットしている。各成分の符号と大きさにより、 400 cm^{-1} のモードもさらに2グループに分かれる。

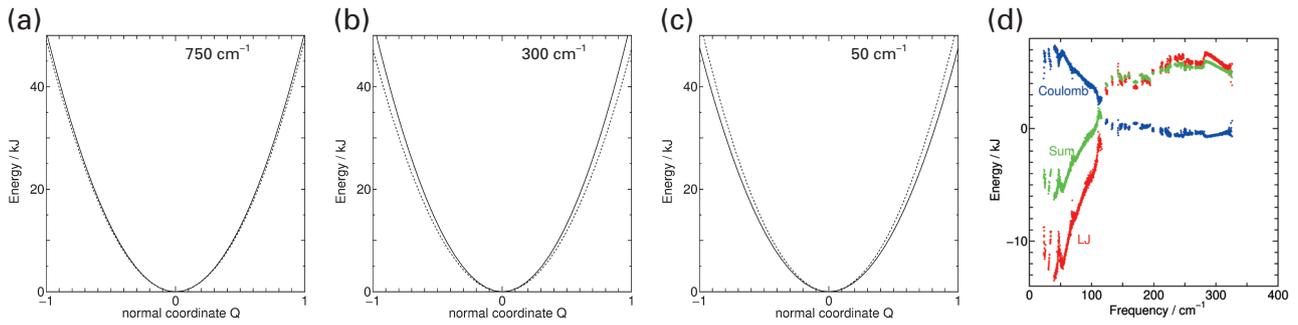


Fig. 8 Fig.4 (a)–(c) Potential energies along three representative normal coordinates of ice Ic.

The solid and dotted curves correspond to the contracted and expanded volume, respectively. (d) Potential energy difference at the peak amplitude between the expanded and contracted ice Ic (green) for each vibrational mode. The individual energy (green) is decomposed into the Coulombic (blue) and LJ (red) contributions.

ここでは、3つの水素結合を持つ水分子が変角振動をするわかりやすい例を2つ取り上げる。Fig. 9に示すように、平衡配置 ($Q=0$) にある3つの酸素原子を平面上に配置し、それらを黒線で結んだ。また、振動数 50 cm^{-1} のモードのピーク振幅 ($Q=\pm 1$) のものを赤と青の線で描いた。この変角振動によって、3分子の三角形の配置がねじれて周辺の2分子が平面から外れる可能性がある。 $Q=0$ のときと同じ長さから離れた位置は、振幅のピーク ($Q=\pm 1$) で酸素原子2個を結ぶ赤と青の線の上に水色の×印で示した。明らかに、どちらの変角運動でも、振幅のピークでO-O距離が伸びている。

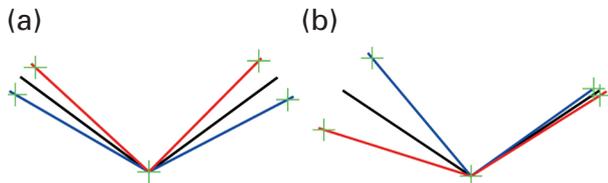


Fig. 9 Two typical arrangements of oxygen atoms in three hydrogen-bonded water molecules.

Black; at equilibrium geometry ($Q=0$), Blue and red; at peak amplitudes ($Q=\pm 1$; $T_0=200 \text{ K}$). The position distant from the same length as that at $Q=0$ is marked by green.

低振動モードが本当にO-O距離の伸びた3水素結合分子が関与する曲げモードであることを確認するために、各モード励起における3水素結合分子の配置をすべての分子について検討した。平衡位置でのO-O距離は 0.278 nm 程度であり、Fig. 10(a)に示すようにTIP4P/iceとCCポテンシャルモデルにおいて最大振幅で長くなることがわかった。この大きな外側へのシフトは、振動数が 100 cm^{-1} より低いモードでのみ観測される。

このO-O距離の伸長は、TIP5Pポテンシャルモデルではあまり顕著ではない。また、Fig. 10(b)は、並進運動と回転運動のデカップリング (T-R decoupling) が伸びを著しく減少させることを示している。

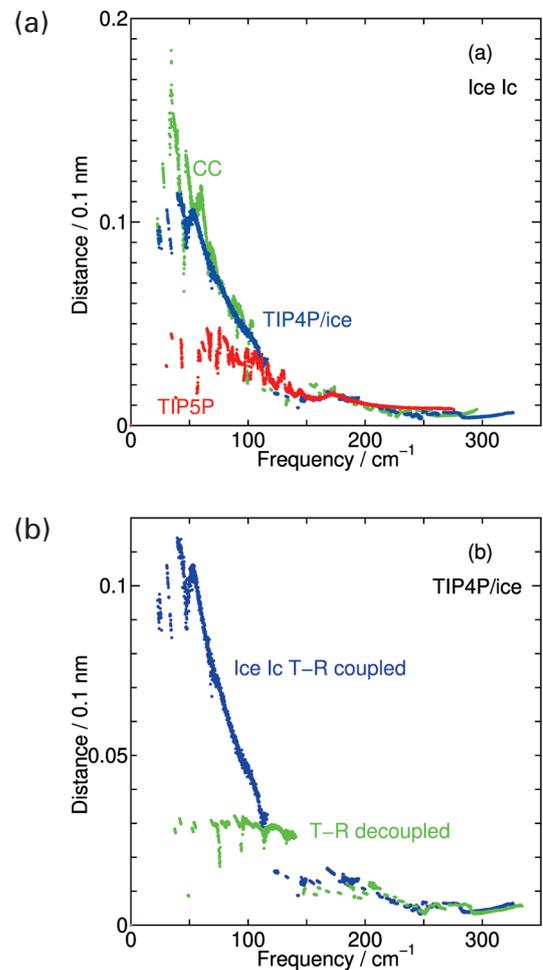


Fig. 10 Elongation of the hydrogen bond length (O-O distance) at the peak amplitude from the equilibrium position, (a) for various water interactions, TIP4P/ice (blue), CC (green), TIP5P (red) potentials, (b) for the three water interaction models.

6. まとめと展望

氷Icの分子間振動モードの特徴を調べた。氷のGrüneisenパラメータは負であり、そのため負の熱膨張率と圧力による非晶質化の原因となっている。 100 cm^{-1} 以下の低振動モードは、ほとんどが水素結合した3分子

の変角運動であることを直接示すことができた。モード特性の解析から、これらのモードでは、ピーク振幅が平衡位置のそれと比べて、必ず水素結合長の伸長している。その原因は、LJサイズパラメータより小さい分子間距離では、伸長により反発相互作用エネルギーは減少し、クーロン相互作用エネルギーは増加するためである。体積膨張の過程では、LJ相互作用の急勾配やCCモデルの指数関数的な反発相互作用の減少が、引力相互作用の緩慢な増加に勝り、負のGrüneisenパラメータが得られる。

上記の熱膨張に関するシナリオを、様々な水相互作用モデルに対して確かめた。各水2体相互作用モデルはクーロン相互作用と反発相互作用の和で表されている。これらのほとんどは、液体の水をシミュレートするために提案されたものである。これらのモデルを用いた分子動力学およびモンテカルロ法による過冷却状態も含めたシミュレーションの成功は、水相互作用モデルの引力と斥力の単純な組み合わせが正当であることを意味している。したがってこの引力と斥力の分子間振動における役割による、氷の負の熱膨張率の上記の議論は十分に根拠を有することになる。

ここで用いた4点相互作用モデルが、氷Icの負の熱膨張率の再現とその機構の解明に有効であったことから、100–600 MPa程度で安定な氷III, V, VIの物性研究にも役立つものと考えられる。異方性を有するこれらの氷の熱また弾性的性質は氷Icよりも複雑であるが、その分子論的な理解に、今回の方法の拡張は有用であると期待される。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、松本正和准教授（岡山大学）と矢ヶ崎琢磨特任准教授（現大阪大学）には、有用で批判的な議論を頂いた。また、日本学術振興会科研費21H01047、計算科学研究センターによる計算機資源の提供の支援を受けている。

参 考 文 献

- 1) D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, London, 1969).
- 2) V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- 3) C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer and J. L. Finney, *Science*, **311** (2006) 1758.
- 4) C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, E. Mayer and J. L. Finney, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 105701.
- 5) C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, B. Slater and J. L. Finney, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 18468.
- 6) L. Del Rosso, M. Celli and L. Ulivi, *Nat. Commun.*, **7** (2016) 13394.
- 7) K. Koga, X. C. Zeng and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 5262.
- 8) K. Koga, H. Tanaka and X. C. Zeng, *Nature*, **408** (2000) 564.
- 9) R. Ma, C. Zhu, Y. Tian, J. Peng, J. Guo, J. Chen, X.-Z. Li, J. S. Francisco, X. C. Zeng, L.-M. Xu, E.-G. Wang and Y. Jiang, *Nature*, **577** (2020) 60.
- 10) G. Dantl, *Z. Phys.*, **166** (1962) 115.
- 11) K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle and W. F. Kuhs, *Acta Crystallogr. B*, **68** (2012) 91.
- 12) A. D. Fortes, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **74** (2018) 196.
- 13) D. T. W. Buckingham, J. J. Neumeier, S. H. Masunaga and Y.-K. Yu, *Phys. Rev. Lett.*, **121** (2018) 185505.
- 14) A. Falenty, T. C. Hansen and W. F. Kuhs, *Nature*, **516** (2014) 231.
- 15) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 4887.
- 16) R. Ramírez, N. Neuerburg, M. V. Fernandez-Serra and C. P. Herrero, *J. Chem. Phys.*, **137** (2012) 044502.
- 17) C. P. Herrero and R. Ramírez, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 094510.
- 18) B. Pamuk, J. M. Soler, R. Ramírez, C. P. Herrero, P. W. Stephens, P. B. Allen and M. V. Fernández-Serra, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012) 193003.
- 19) K. Umamoto, E. Sugimura, S. de Gironcoli, Y. Nakajima, K. Hirose, Y. Ohishi and R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **115** (2015) 173005.
- 20) T. Yagasaki, M. Matsumoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 054118.
- 21) M. A. Salim, S. Y. Willow and S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **144** (2016) 204503.
- 22) M. K. Gupta, R. Mittal, B. Singh, S. K. Mishra, D. T. Adroja, A. D. Fortes and S. L. Chaplot, *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 104301.
- 23) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **151** (2019) 114501.
- 24) G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron and N. L. Allan, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** (2005) R217.
- 25) W. Miller, C. W. Smith, D. S. Mackenzie and K. E. Evans, *J. Mater. Sci.*, **44** (2009) 5441.
- 26) C. S. Coates and A. L. Goodwin, *Mater. Horiz.*, **6** (2019) 211.
- 27) W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley and H. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 3150.
- 28) Z. Sharif, J. J. Shephard, B. Slater, C. L. Bull, M. Hart and C. G. Salzmann, *J. Chem. Phys.*, **154** (2012) 114502.
- 29) J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 234511.
- 30) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 6269.
- 31) M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 8910.

-
- 32) V. Carravetta and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 2646.
- 33) M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, *J. Comput. Chem.*, **39** (2018) 61.
- 34) M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, *J. Chem. Inf. Model.*, **61** (2021) 2542.
- 35) J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933) 515.
- 36) A. Pohorille, L. R. Pratt, R. A. LaViolette, M. A. Wilson and R. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 6070.
- 37) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 2680.
- 38) H. Tanaka and K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 4098.
- 39) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *Planetary Sci. J.*, **1** (2020) 80.
- 40) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, *Nature*, **310** (1984) 393.
- 41) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, *Nature*, **314** (1985) 76.
- 42) J. S. Tse and M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1672.
- 43) O. Mishima, *Nature*, **310** (1996) 546.
- 44) J. S. Tse, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 5482.

顕微レーザー光化学の研究展開

喜多村 昇*

A Study on Laser Microchemistry

Noboru KITAMURA*

This paper reports our recent studies on the chemistry in minute dimensions induced by focused laser beam irradiation: laser microchemistry. First, single water (freezing point (f_p) = 0°C) or dimethyl sulfoxide (DMSO, f_p = +18.5°C) aerosol droplets levitated optically by a focused 1064 nm laser beam in air are shown to take supercooled liquid states even below the relevant f_p . The viscosities in aerosol water and ethanol microdroplets in air are also shown to depend on the droplet size, which is discussed in terms of Laplace pressure experienced by the surface layer of the droplet as well as of the specific surface structures of the droplets. Second, we show laser-induced single microparticle formation in aqueous poly(*N*-isopropylacrylamide)/1-butanol solutions and simultaneous extraction/detection of single dye molecules in the solution. Third, we demonstrate a novel pulsed-laser induced shockwave method is very promising to induce and study the mechanochromic luminescence of organogold (I) crystals.

集光レーザー光照射に誘起される化学現象としての『顕微レーザー光化学』に関する最近の成果と、その特徴について報告する。レーザー捕捉法により空中浮遊させた水滴（凍結温度 (f_p) = 0°C）およびジメチルスルホキシド（DMSO, f_p = +18.5°C）は、それぞれの f_p 以下でも凍結せずに過冷却液体となる事を実験的に示した。また、エアロゾル水滴およびエタノール液滴の粘度は液滴サイズに依存することを明らかにし、その要因として液滴表面層に働くラプラス圧（表面圧）および特異的な液滴表面分子構造の効果を考察した。さらに、ポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）/1-ブタノール水溶液系への集光1064 nm赤外レーザー光照射による単一微粒子生成と、これに伴う蛍光色素の単一分子レベルにおける抽出・検出について報告する。固体基板表面への集光パルスレーザー光照射により発生する衝撃波を利用することにより有機金（I）錯体結晶の機械力学発光を誘起可能であることを示すとともに、この現象を定量化することに成功した結果についても報告する。

1. はじめに

1960年にMaimannによりルビーレーザーが発明されて以来、レーザー及びその関連技術の発展は化学の研究に大きな影響を与えてきた。端的な例が高速分光であり、パルスレーザーの技術革新とともに1970年頃から1990年にかけてナノ秒（ 10^{-9} s）からピコ秒（ 10^{-12} s）・フェムト秒（ 10^{-15} s）の時間分解分光へと急速に発展した。また、レーザーアブレーションに代表されるパルスレーザー光の特徴を利用した固体材料の加工も1980年代から発展し、様々な分野において基礎・応用研究が行われてきた^{1,2)}。このような中、顕微鏡下における集光レーザー光を利用した新しい化学としての『マイクロ化学』研究が1988年から行われるようになり^{3,4)}、以降、マイクロ～ナノメートル空間の化学が注目されるようになった。我々の研究グループもマイクロメートル空間を

対象とした化学の特徴を明らかにする研究を行ってきた。本稿では、集光レーザー光に誘起される特徴的な現象を駆使した化学である『顕微レーザー光化学』の例として、この数年間に我々がやってきた 1) 集光赤外レーザー光の微粒子による散乱により発生する放射圧と顕微分光を利用した単一エアロゾル液滴の化学⁵⁻⁷⁾、2) 集光赤外レーザー光による溶液系の局所加熱現象を利用した単一微粒子形成・レーザー捕捉と、それに伴う単一分子抽出・検出⁸⁾、ならびに 3) 集光パルスレーザー光による衝撃波発生を利用した有機金属錯体結晶の機械力学現象の定量化⁹⁾の研究について報告する。

2. 単一エアロゾル液滴のレーザー捕捉・顕微分光

2.1. 単一微粒子のレーザー捕捉・顕微分光

集光レーザー光に起因する特徴的な科学現象の一つとして、2018年のノーベル物理学賞（元米国ベル研究所・A. Ashkin博士）の対象となった微粒子のレーザー捕捉（laser (optical) trappingあるいはlaser (optical) tweezers）

2022年2月13日 受理

* 豊田理化学研究所客員フェロー

北海道大学名誉教授、理学博士

専門分野：光化学、分析化学、物理化学

があげられる。マイクロメートルサイズの微粒子の場合、レーザー捕捉はMie散乱の理論により説明される^{3,4)}。Fig. 1に示すように、媒体（屈折率： n_m ）中の微粒子（屈折率： n_p ）に光を照射すると、媒体/微粒子界面における光の屈折により光の進行方向が変化するため、光の運動量は $P_2 - P_1 = \Delta P$ 分だけ変化する。この時、保存則により $-\Delta P$ 分の運動量が微粒子に受け渡される。同様な現象は光が照射されている微粒子の全ての媒体/微粒子界面において起こる。 $n_p > n_m$ の場合、 $-\Delta P$ の総和としての放射圧（ F ：radiation forceあるいはradiation pressure）は光の焦点方向へ向くため、微粒子は光の焦点近傍において捕捉される。実際に、Fig. 1中の写真に示したように、微粒子は重力に逆らって捕捉される。これまで溶液中の微粒子であるコロイド微粒子のレーザー捕捉が盛んに研究・応用されてきたが、気相中の微粒子であるエアロゾルの場合にも $n_p > n_m$ の条件が満たされればレーザー捕捉が可能である^{10,11)}。

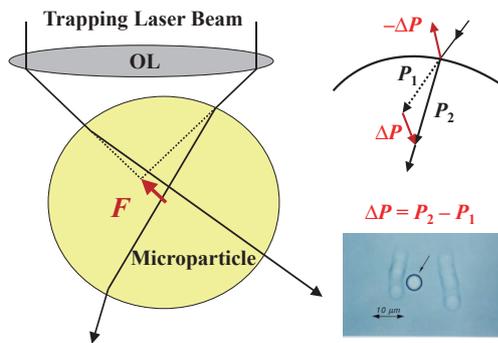


Fig. 1 Laser trapping of a single microparticle.

実際の実験においては、Fig. 2に概略を示したように、対物レンズにより波長サイズに集光した1064 nmあるいは532 nmの連続発振（CW）レーザー光を顕微鏡ステージ上に設置した微粒子試料（溶液あるいは気相）に照射することにより単一微粒子を捕捉する。先に述べたように微粒子はレーザー光の焦点近傍に捕捉されるため、レーザー光の焦点を任意の位置に設定することにより、微粒子を非破壊的・非接触的に3次元操作（manipulation）することが可能である。また、レーザー捕捉により微粒子のブラウン運動をほぼ完全に抑止することができるため、捕捉レーザー光と同軸で導入した励起光を捕捉微粒子に照射することにより、微粒子の時間分解分光を含めた顕微分光や顕微ラマン分光を行うことができる^{3,4)}。

2.2. 単一エアロゾル液滴の過冷却相生成^{5,12)}

コロイド微粒子のレーザー捕捉においては、広範囲に試料溶液温度を変えると微粒子周囲の溶液物性が大きく変化するため、微粒子自身の反応や物性の温度依存性を調べることは難しい。これに対し、空気中や N_2 , Arガス

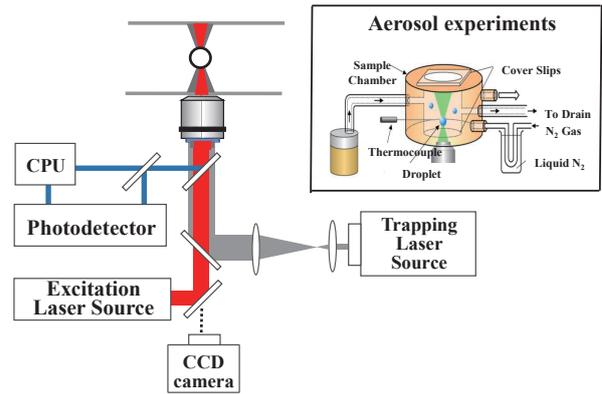


Fig. 2 Experimental setup for laser trapping – microspectroscopy of single microparticles. Inset shows a temperature-controlled sample chamber for aerosols.

等の不活性ガス中のエアロゾル微粒子は温度依存性実験に適している。我々はエアロゾル測定用の銅製温度制御試料チャンバーを自作し、室温から -60°C の間における単一エアロゾル液滴のレーザー捕捉・顕微分光を行っている。Fig. 2の挿入図に概略を示したように、銅製チャンバー本体の流路中にあらかじめ液体窒素中を通過させた N_2 ガスを流し、 N_2 ガスの流量によりチャンバー全体の温度を制御する事が可能である^{5,12)}。エアロゾル試料の温度はチャンバー中に挿入した熱電対により計測している。

空気中に浮遊するエアロゾル液滴は空気以外と接触しないため、液体自身の凍結温度（ f_p ）以下になっても凍結核を生成しにくく過冷却液体になり易い。そのような例として、室温近辺に f_p を有するジメチルスルホキシド（ $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, DMSO, $f_p = +18.5^\circ\text{C}$ ）をとりあげた。実験においては、空気中の液滴の蒸発を抑えるために0.1 M (= mol/dm³) ヨウ化カリウム存在下のDMSO (f_p (DMSO/0.1 M KI) = $+18.4^\circ\text{C}$) を用いている。室温下において市販の超音波ネブライザーによりDMSOをエアロゾル化し、これを試料チャンバーに導入して単一DMSO液滴（直径（ d ） $\sim 10 \mu\text{m}$ ）をCW 1064 nmレーザー光（強度（ P_{1064} ） $\sim 18 \text{ mW}$ ）により捕捉する。その後、試料チャンバーの温度を低下させながら捕捉DMSO液滴の顕微鏡画像を測定した結果がFig. 3である。温度低下に伴って液滴サイズが変化しているが、これはチャンバー内のDMSO蒸気圧を一定に保っていないためである。そのため、 0°C から -40°C 近辺においてはチャンバー内のDMSO蒸気が捕捉液滴に凝縮するためにサイズが増加し、 -40°C 以下においてはDMSO液滴が蒸発することによりサイズが減少する。Fig. 3から明らかなように、温度により液滴サイズが変化するものの、液滴は温度によらず球形を保つとともに、 -57°C まで安定的にレーザー捕捉される。Fig. 1のレーザー捕捉原理から分かるように、液滴が凍結すると捕捉レーザー光が液滴により複雑

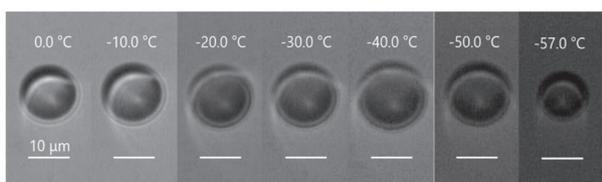


Fig. 3 Laser trapping of a DMSO ([KI] = 0.1 M) microdroplet in air below 0°C. $P_{1064} = \sim 18$ mW. The temperatures indicated in the images are those estimated by the thermocouple inserted in the sample chamber.

に散乱するためにレーザー捕捉されにくくなり、液滴が振動・回転する¹²⁾。従って、安定してレーザー捕捉されている**Fig. 3**の結果は、 -57°C までDMSO液滴が凍結せずに液相状態を保っていることを強く示唆する。

このことを更に実験的に明らかにするため、レーザー捕捉した単一DMSO液滴の顕微ラマン分光を行った。**Fig. 4**にバルクDMSO液体 (20°C)、バルクDMSO凍結固体 (0°C)、およびエアロゾルDMSO液滴 (0.2°C , $d = \sim 10\ \mu\text{m}$)のSO伸縮振動(a)およびHCHねじれ振動(b)に帰属されるラマンスペクトルを示す。バルク液体のラマンスペクトルは $1042\ \text{cm}^{-1}$ のSO伸縮および $1426\ \text{cm}^{-1}$ のHCHねじれ振動に特徴づけられる。一方、バルク凍結固体のSO伸縮振動はバルク液体に比べて低波数側シフトするとともに、HCHねじれ振動は $1455\ \text{cm}^{-1}$ に新しいピークを示す。これに対し、 0.2°C におけるエアロゾルDMSO液滴はバルク凍結固体に特有なピークを示さず、バルク液滴 (20°C)と同様なスペクトルとして特徴づけられる。このことから、空気中に浮遊するDMSO液滴は 0.2°C においても凍結しておらず、過冷却液体として存在することが明らかになった。さらに、詳細は文献⁵⁾に譲るが、顕微偏光ラマンスペクトル測定により -14.9°C におけるエアロゾル液滴中のDMSO分子の回転緩和時間 (τ_{rot})を測定したところ、 $\tau_{rot} = 3.90\ \text{ps}$ と高速に回転運動することが明らかになっており、エアロゾルDMSO液滴は $f_p = +18.4^\circ\text{C}$ 以下において過冷却状態となっていることが実験的に証明されている⁵⁾。現在の処、 -14.9°C 以下におけるエアロゾルDMSO液滴の τ_{rot}

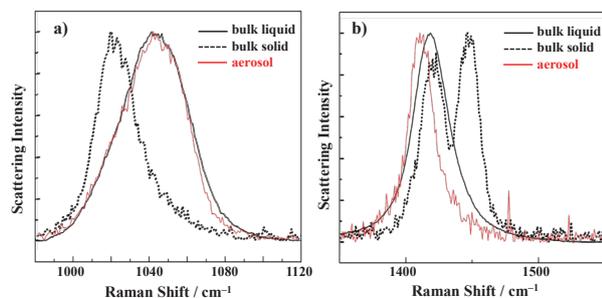


Fig. 4 Raman spectra of DMSO ([KI] = 0.1 M) in bulk liquid (20°C , solid curve), bulk frozen solid (0°C , dotted curve), and aerosol droplet systems (0.2°C , $d = \sim 10\ \mu\text{m}$, solid red curve). a) SO stretching and b) HCH bending modes.

の測定は低信号/雑音比のために難しいが、**Fig. 3**から示唆されるように、 -57°C まで過冷却状態となっているものと考えられる。なお、 -57°C 以下においてDMSO液滴を安定にレーザー捕捉することは困難であり、エアロゾルDMSO液滴の f_p 値の決定には至っていない。DMSO液滴と同様な過冷却状態生成はエアロゾル水滴についても観測されており、空気中の水滴は -60°C まで凍結しないことが確認されている¹²⁾。このように、気相としか接触せず凍結核を生成しにくいエアロゾル液滴は過冷却状態を生成しやすい事が結論される。高層大気中の水滴が過冷却となっていることはよく知られているが、地上下における過冷却エアロゾル液滴生成は、我々が開発した温度制御エアロゾル液滴レーザー捕捉・顕微分光法^{5, 12)}により初めて明らかになった結果である。

2.3. エアロゾル液滴粘度の液滴サイズ依存性^{6, 7)}

エアロゾル液滴のラマンスペクトルは、対応するバルク液体のスペクトルに比べて狭線化することが水、DMSO、エタノール (EtOH)、*tert*-ブタノールにおいて確認されている⁶⁾。**Fig. 4**のDMSOのスペクトルからは明瞭ではないため、**Fig. 5**に典型的な例として 22.0°C のEtOHの実験結果を示す。 2876 , 2927 , および $2974\ \text{cm}^{-1}$ にピークを示すラマンバンドは、それぞれEtOHの CH_2 対称伸縮、 CH_3 対称伸縮、 CH_3 非対称伸縮振動に帰属される。バルク (a) およびエアロゾル系 (b) の各ラマンピーク値に変化はないものの、図中に値を示したように、各バンドの半値全幅 (full-width at half maximum: *fwhm*) はバルク液体に比べてエアロゾル化により狭くなることが分かる。スペクトルバンドの狭線化の理由としてEtOH分子自身の運動自由度の抑制が考えられる。そこで、エアロゾルDMSO液滴の実験と同様に、EtOHのバルクおよびエアロゾル系における顕微偏光ラマンスペ

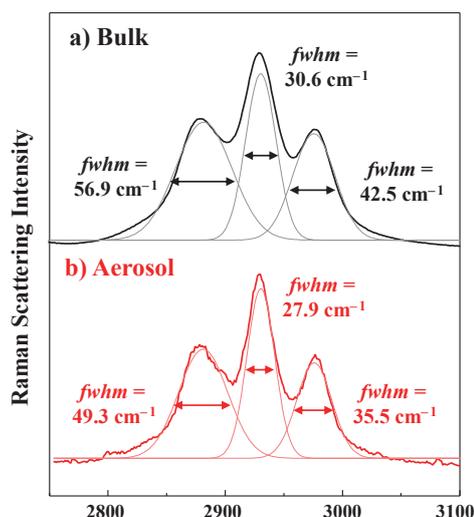


Fig. 5 Raman spectra of EtOH in bulk a) and aerosol droplet systems b) at 22.0°C . An EtOH droplet in air was laser trapped by a CW 532 nm laser beam (laser power (P_{532}) = 7.3 mW).

クトル測定を行い, EtOH分子の τ_{rot} 値を見積もった. その結果, 22.0°CにおけるエアロゾルEtOH液滴 ($d = 16.5 \mu\text{m}$) およびバルクEtOH液体の τ_{rot} 値は, それぞれ 2.33, 1.65 ps となり, バルク液体に比べてエアロゾル系においてEtOH分子自身の回転運動が遅くなっていることが明らかになった. τ_{rot} 値およびStokes-Einstein式 (式 (1)) に基づいて液体粘度 (η) を見積もる事ができる.

$$\tau_{rot} = \frac{8\pi a^3 \eta}{k_B T} \quad (1)$$

ここで, a はEtOH分子の半径 (0.662 Å), k_B および T はボルツマン定数, 絶対温度である. その結果, エアロゾルEtOH液滴およびバルクEtOHの粘度は, それぞれ1.33 および1.20 cP (22.0°C) となり, EtOH液体はエアロゾル化により粘度が上昇することが明らかになった⁶⁾.

EtOHのエアロゾル化による粘度上昇の原因の一つとして, 空気/EtOH界面における表面張力に起因するラプラス圧 (ΔP) の影響が考えられる. 本系の場合, P_{air} , P_{liq} をそれぞれ空気相, 液相の圧力, γ を空気/液体界面の表面張力, r を液滴の半径として, ΔP は (2) 式で与えられる.

$$\Delta P = P_{air} - P_{liq} = \frac{4\gamma}{r} \quad (2)$$

(2) 式に従うと, ΔP は液滴サイズ (r) が小さくなるほど大きくなるはずである. そこで, 様々なサイズのエアロゾルEtOH液滴について, 上記と同様に τ_{rot} および η 値を見積もった. 実験結果をFig. 6に示すように, 液滴サイズが小さくなるほどEtOH分子の回転緩和時間は遅くなり, 結果的に液滴粘度も上昇することが分かる. さらに, Fig. 7に結果を示すように, EtOH液滴半径の逆数と η 値は直線関係を示し, (2) 式のラプラス圧の関係に従って液滴粘度が上昇することが明らかになった. Fig. 7中には, ローダミンB (RhB) 色素の蛍光寿命の粘度依存性から見積もったエアロゾル水滴粘度の水滴サイズ依存性の結果も示しているが, この場合にも, η と r^{-1} の間に直線関係が得られる⁷⁾. さらに, (2) 式から, Fig. 7のエアロゾルEtOH液滴および水滴に観測される η と r^{-1} の直線関係の傾きの比, $\gamma(\text{air}/\text{H}_2\text{O})$ (72.75 mN)/ $\gamma[(\text{air}/\text{EtOH})$ (22.55 mN), は ~ 3.2 になると予想される. 実際のFig. 7の傾きの比は ~ 3.7 となり, (2) 式からの予想と大きく変わらない. このことから, 液体のエアロゾル化による粘度上昇にはラプラス圧が大きく関与している事が明らかである^{6,7)}.

しかしながら, 液滴サイズ変化に伴う ΔP 値の変化はエアロゾル水滴において30~50 kPa, エアロゾルEtOH液滴において6~15 kPaであり, バルク液体物性に対す

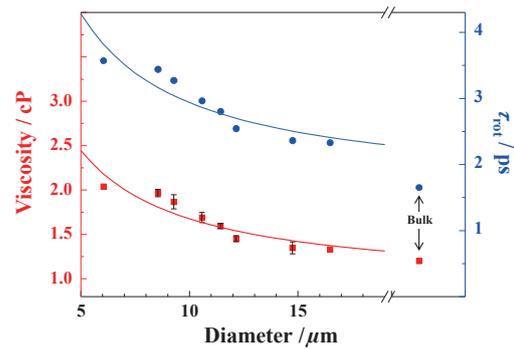


Fig. 6 Droplet size dependences of τ_{rot} (shown by blue) and the viscosity (η , shown by red) in an aerosol EtOH system at 22.0°C.

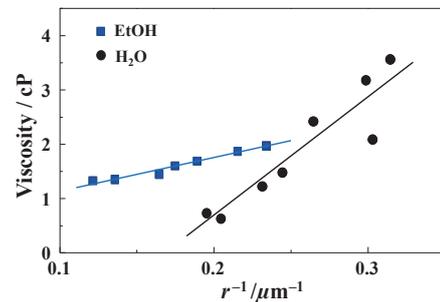


Fig. 7 Droplet size dependences of the viscosities in aerosol EtOH (22°C)⁶⁾ and H₂O droplet systems (20°C) levitated in air⁷⁾. The solid line represents the linear regression of the data in each system.

る圧力効果として報告されている値の数百kPa (水)~数十MPa (EtOH) と比べると小さい. 一方, 液滴粘度が r^{-1} に従い増加することから, Fig. 6およびFig. 7の結果は, ΔP 効果と同じく, 液滴の比表面積 (表面積/体積 $\propto r^{-1}$) の変化を反映していることが明らかである. 表面・界面に選択的な和波発生分光によると, 空気/水界面においては氷構造 (OH ダングリングボンド) を形成していること¹³⁻¹⁵⁾, また, 空気/EtOH界面においてはEtOHのエチル基が空気相に突き出た構造を取ることが報告されている^{16,17)}. 従って, エアロゾル水滴およびEtOH液滴ともに, 液滴の表面層は液滴内部に比べて構造的に込み合った構造をとっているために分子の回転運動が抑制され, τ_{rot} から見積もられる液滴粘度は高くなると考えられる. さらに, これにラプラス圧の増加も大きく影響を与えるため, 結果的にエアロゾル水滴およびEtOH液滴の表面層の粘度が上昇しているものと結論される. 実際に, エアロゾル水滴に関するRhB蛍光の空間分解動的蛍光異方性測定の結果から, 水滴内部に比べて表面層の粘度が高くなることが分かっている⁷⁾: 内部・表面層2相モデル. 従って, エアロゾル水滴およびEtOH液滴ともに, 液滴表面層の粘度上昇を反映してFig. 6およびFig. 7の結果が得られているものと考えられる. 今後, 単一エアロゾル液滴を対象とした, より精緻な空

間分解分光による液滴2相モデルの詳細説明が望まれる。

3. レーザー誘起単一微粒子形成・捕捉による単一分子抽出・検出⁸⁾

レーザー光を用いた光熱変換現象は古くから知られおり、非発光性試料等の高感度計測にも広く用いられてきた¹⁸⁾。これとは異なる観点として、我々はポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) 水溶液に代表される温度応答性高分子系の熱相転移現象と集光赤外レーザー光照射を利用した新たな極限分析に関する研究をこれまで行ってきた。PNIPAMは相転移温度 (T_c) $\sim 32^\circ\text{C}$ 以下の水溶液中においてコイル状態をとり溶液は透明であるが、 $\sim 32^\circ\text{C}$ 以上においてPNIPAM自身の脱水和により高分子鎖がグロビュール状態となり、PNIPAM同士の凝集に伴う微粒子形成により溶液は白濁する^{19, 20)}。一方、水 (H_2O) は1064 nmにOH伸縮振動の倍音モードに起因する吸収を持つため、1064 nm光照射による水の光熱変換を通して温度上昇を誘起することができる。実際に、顕微鏡下において集光CW 1064 nmレーザー光を1 μm 直径の水滴に照射した場合、1064 nmにおける H_2O の光吸収(吸光度 $= 5.6 \times 10^{-6}$, 光路長 $= 1 \mu\text{m}$)により発生する熱 (Q) は式 (3) で与えられる^{21, 22)}。

$$\Delta T = \frac{Q}{4\pi\kappa r} \quad (3)$$

ここで、 ΔT は水滴の温度ジャンプ、 κ は水の熱伝導度 ($0.6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)、 r は水滴半径である。 $P_{1064} = 100 \text{ mW}$ の場合、光熱変換による水滴の温度上昇は約 2.2°C である²¹⁻²³⁾。従って、PNIPAM水溶液の温度を適切に設定し、集光CW 1064 nmレーザー光を照射することにより局所的な水溶液の熱相転移を誘起し、マイクロメートルサイズの単一PNIPAM微粒子を生成させることができる^{3, 4, 21)}。水溶液中にPNIPAM以外の溶質が共存する場合、レーザー照射により生成したPNIPAM微粒子に溶質を抽出可能であることも報告されているが²⁴⁾、その抽出効率は必ずしも高くはない。そこで、1-ブタノール (BuOH) を共抽出媒体として用いたPNIPAM/BuOH (0.5~1.0 wt%) 水溶液系におけるレーザー誘起単一微粒子形成と溶質の高感度抽出を試みた⁸⁾。なお、0.5~1.0 wt% BuOH存在下におけるPNIPAM (5.0 wt%) 水溶液の T_c は $\sim 32^\circ\text{C}$ より低下して $\sim 28\sim 26^\circ\text{C}$ となる⁸⁾。従って、実験温度を 24°C 近傍に設定することにより、集光CW 1064 nmレーザー光によりPNIPAM/BuOH水溶液の相転移・単一微粒子形成を誘起することが可能となる。

一例として、Fig. 8に 24°C のPNIPAM (5 wt%)/BuOH (1.0 wt%) 水溶液 ($T_c = \sim 26^\circ\text{C}$) に集光CW 1064 nmレー

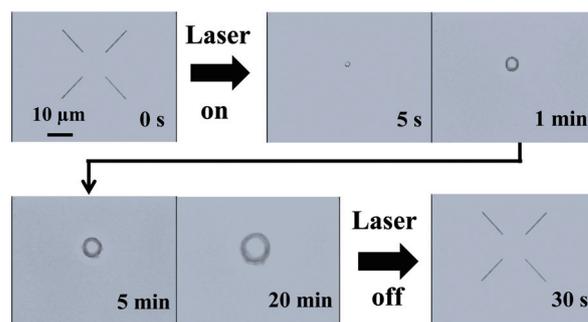


Fig. 8 Laser-induced single PNIPAM/BuOH microparticle formation in an aqueous PNIPAM (5 wt%)/BuOH (1.0 wt%) solution ($T_c = \sim 26^\circ\text{C}$) at 24°C ⁸⁾. $P_{1064} = 100 \text{ mW}$.

ザー光を照射 ($P_{1064} = 100 \text{ mW}$) した際の顕微画像を示す。水溶液にレーザー照射することにより単一微粒子が生成し (照射時間 (t) = 5 s), 加熱 (レーザー照射)/冷却 (周囲の水溶液による) 平衡 ($t = 20 \text{ min}$) に達するまで微粒子は成長する。また、レーザー照射を止めると、微粒子は速やかに水溶液中に溶解して消失する。この現象はレーザー照射のオン・オフにより繰り返し起こすことが可能である。さらに、Fig. 8から分かるように生成微粒子は常に画像の中心に位置しているが、これは生成微粒子が1064 nm光によりレーザー捕捉されているためである。即ち、Fig. 1のレーザー捕捉の原理において説明したように、生成微粒子の屈折率 (n_p) は周囲の水 ($n = 1.33$) より大きい事を意味する。生成微粒子のレーザー捕捉・顕微ラマン分光によると、微粒子の組成はPNIPAM ($n = 1.51$) $\sim 70 \text{ wt\%}$, BuOH ($n = 1.40$) $\sim 2 \text{ wt\%}$, $\text{H}_2\text{O} = \sim 28 \text{ wt\%}$ であり⁸⁾, $n_p > n_w$ のレーザー捕捉条件を満たしている事がわかる。

PNIPAM (5 wt%)/BuOH (0.6 wt%) 水溶液 ($T_c = \sim 28^\circ\text{C}$) に蛍光物質であるRhB (10^{-7} M) を共存させた場合には、Fig. 9aに示すように、1064 nmレーザー照射による微粒子生成とともに水溶液から微粒子にRhBが抽出される様子が、生成微粒子からのRhB蛍光強度の増加として確認される。また、RhB蛍光強度と微粒子直径 (d) のレーザー照射時間依存性 (Fig. 9b) はほぼ一

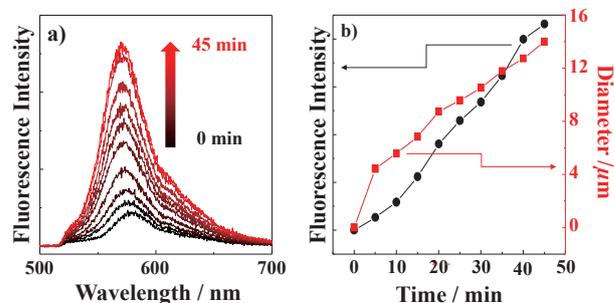


Fig. 9 Laser-induced extraction of RhB (10^{-7} M) in an aqueous PNIPAM (5 wt%)/BuOH (0.6 wt%) solution ($T_c = \sim 28^\circ\text{C}$) at 24°C ⁸⁾. Temporal profiles of a) the fluorescence spectrum of RhB and b) the RhB fluorescence intensity or particle diameter (d). $P_{1064} = 480 \text{ mW}$.

致し、RhBが速やかに水溶液中から微粒子に抽出されることも分かる。

上記のレーザー誘起単一微粒子生成によるRhBの抽出限界を調べるため、 10^{-14} MのRhBを含むPNIPAM (5 wt%)/BuOH (1.0 wt%) 水溶液 ($T_c = \sim 26^\circ\text{C}$) において検討を行った結果をFig. 10に示す。Fig. 10a, bはそれぞれ溶液の明視野、蛍光画像のレーザー照射時間 (t) 依存性、またFig. 10cは微粒子から観測されるRhB蛍光強度の t 依存性である。Fig. 10a, bから分かるように、微粒子サイズの増加とともに微粒子がより明るく光る様子が観測される。さらに、RhB蛍光強度は t とともに一定の蛍光強度増加値 (ΔI_{RhB}) で約3分毎に階段状に上昇する (Fig. 10c)。レーザー照射時間に伴う階段状の一定蛍光強度増加 (あるいは減少) は単一分子検出における特徴的な現象である²⁵⁻²⁷⁾。すなわち、Fig. 10の結果は、集光レーザー光によるマイクロメートルサイズの単一PNIPAM/BuOH微粒子生成とともに、単一RhB分子を約3分毎に逐次的に抽出・検出することが可能であることを示すものである。これまで単一分子検出に関する多くの研究報告があるが、単一分子抽出を実験的に示したのは世界初めてである⁸⁾。なお、 $[\text{RhB}] = 10^{-14}$ Mにおいては、1つのRhB分子が $(40 \times 40 \times 40) \mu\text{m}^3$ の溶液体積を占有する (Fig. 11)。RhB分子の溶液中の一次元拡散を仮定すると、 $\theta = (2D_{\text{RhB}}t')^{1/2}$ ($\theta = \text{RhB}$ の拡散距離、 $D_{\text{RhB}} = \text{RhB}$ の拡散係数 ($= 4.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 水中, 20°C)²⁸⁾,

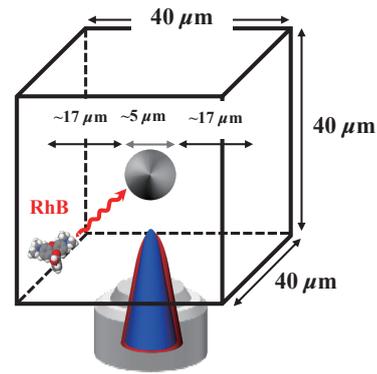


Fig. 11 Schematic drawing of laser-induced single-molecule extraction of RhB in $(40 \times 40 \times 40) \mu\text{m}^3$ volume.

$t' = \text{RhB}$ の拡散時間) の関係から、 $t = t' = \sim 3 \text{ min}$ においてRhBは約 $40 \mu\text{m}$ 拡散することになり、周囲の溶液中からRhBがPNIPAM/BuOH微粒子に拡散・到達する距離と一致する (Fig. 11)。このことから、Fig. 10cの約3分毎の ΔI_{RhB} 増加は単一分子抽出・検出を強く支持するものである。BuOHの代わりに1-ペンタノールを用いる事により、PNIPAM/BuOH系に比べてより高効率にRhBをレーザー誘起抽出可能であることが明らかになっている。PNIPAM/アルキルアルコールあるいはPNIPAM/共抽出剤水溶液のレーザー誘起単一微粒子生成法に基づき、様々な分子の単一分子レベルにおけるレーザー誘起抽出が可能になるものと期待される。

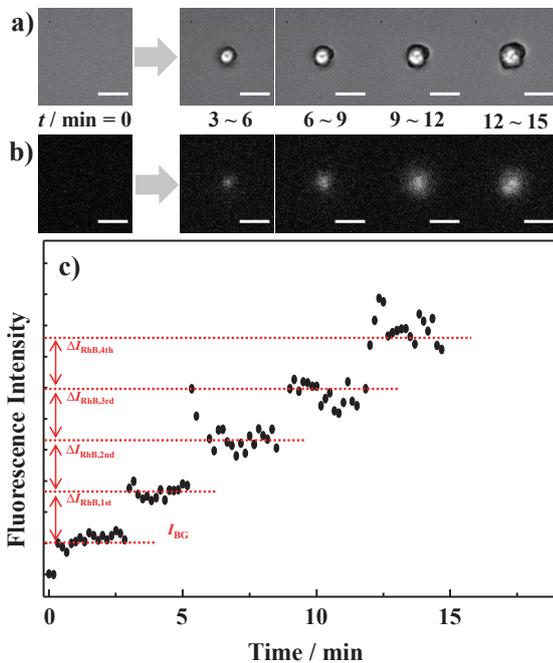


Fig. 10 Bright-field **a)** and fluorescence images **b)** of an aqueous PNIPAM (5 wt%)/BuOH (1.0 wt%)/RhB (10^{-14} M) solution ($T_c = \sim 26^\circ\text{C}$) during 1064 nm laser irradiation ($P_{1064} = 160 \text{ mW}$)⁸⁾. The scale bars in **a)** and **b)** correspond to $5 \mu\text{m}$. The temporal profile of the RhB fluorescence intensity **c)** corresponds to the data shown in **a)** and **b)**.

4. パルスレーザー衝撃波法による有機金 (I) 錯体結晶のメカノクロミック発光の誘起と定量化⁹⁾

集光パルスレーザー光を固体基板に照射することにより固体基板に衝撃波を発生させることが可能であり、その圧力強度はレーザーパワーや照射波長に依存するが、 10^7 N/m^2 以上となることが知られている：パルスレーザー誘起衝撃波 (pulsed-laser induced shockwave (PLSW)^{29,30)}。我々はPLSW法を利用して*N*-イソプロピルカルバゾール (NIPCz) 結晶や固体の糖の摩擦発光 (Triboluminescence : TL) を誘起するとともに、そのレーザー強度依存性からTL誘起の力学的閾値の定量について報告している^{29,30)}。一般的に、機械力学現象においては、試料固体の粉碎にガラス棒、スパチュラ、ボールミル等を用いるため、機械力学現象を誘起させるための印加機械力の定量化は極めて難しい。PLSW法は有機結晶のTLのみならず、他の結晶や固体の機械力学誘起現象の誘起と定量化のための有力な研究手段となることを以下に示す。

Fig. 12に示した $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Au})_2(\mu\text{-1,4-ジイソシアノベンゼン})]$ (以下、錯体Iと略) 結晶の機械力学発光 (Mechanochromic luminescence : ML) に着目した。I結晶のMLは伊藤 (現北大工) および我々が2008年に報告してい

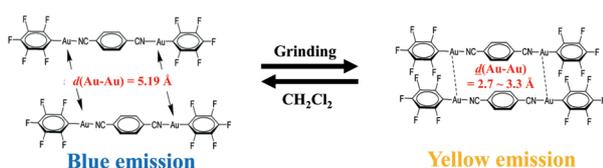


Fig. 12 Mechanochromic emission of $[(C_6F_5Au)_2(\mu-1,4\text{-diisocyanobenzene})]$ (**I**) crystals.

るが³¹⁾, この実験結果は, 結晶試料のMLとして世界初の例である. 2008年のAu錯体に関する研究^{31, 32)}が契機となり, 以降, 様々な無機・有機金属錯体 (Ag^{33} , Pt^{34} , Cu^{35} , Zn^{36} , Ir^{37} , 他^{38, 39)}) や有機結晶⁴⁰⁾が同様な機械力学発光を示すことが報告されている. 機械刺激印加前の**I**結晶はAu-Au間の相互作用が無く青色の発光を示すが, ガラス棒やスパチュラにより結晶を擦ることにより結晶相転移が誘起され, Au-Au間の相互作用に起因する黄色発光を示すようになる. 黄色発光**I**結晶を溶媒に溶解して乾固すると再び青色発光を示す**I**に再生されるため, 発光クロミズムを示すことになる (Fig. 12).

実験においては, スペーサーを介した2枚のガラス基板の間に挟んだ**I**結晶を倒立顕微鏡ステージに設置し, **I**結晶が光吸収しないパルス1064 nmレーザー光 (パルス幅 ~ 10 ns) を顕微鏡下部から下側のガラス基板表面に集光して結晶にPLSWを印加する. 発光励起光として定常光UVランプ光 (365 nm) あるいはピコ秒パルスレーザー光 (405 nm) を1064 nmレーザー光と同軸で顕微鏡に導入し, PLSW印加前後の結晶からの発光をCCD検出器により検出した (Fig. 2とほぼ同様の装置). 結果の一例をFig. 13に示すように, レーザー照射・PLSW印加前の**I**結晶は488 nmにピークを持つ青色発光を示すが, 「単発」の1064 nmレーザーパルス (強度 $P_{1064} = 10$

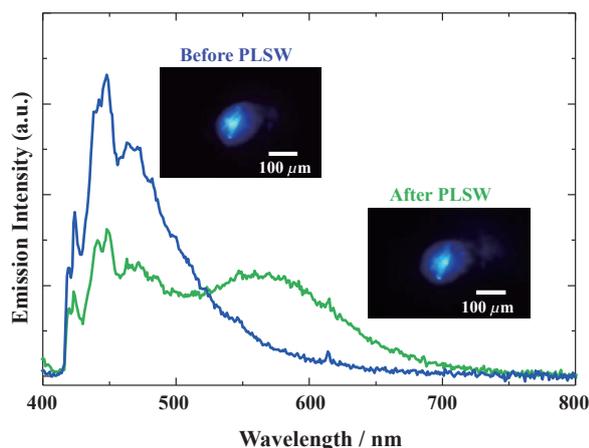


Fig. 13 Emission spectra of a **I** crystal before (shown by blue) and after a single 1064 nm laser pulse application (shown by green). Incident 1064 nm laser power (P_{1064}) was 10 mJ/pulse (laser spot diameter = 15 μm). Emission excitation wavelength = 391 nm. Insets show the optical microscope images of the crystal before and after a 1064 nm laser pulse application (emission excitation wavelength = 405 nm).

mJ/pulse) 照射により衝撃波を印加すると, 448 nmの青色発光の強度減少とともに564 nmに発光ピークを有する黄色発光を示すようになる. Fig. 13の顕微蛍光画像からは不明瞭であるが, PLSW印加された**I**結晶の領域の色が変化する事が確認されている. この発光スペクトル変化は伊藤らによって報告されている**I**結晶のML³¹⁾と一致し, PLSW法により**I**結晶のMLを誘起することが可能であることを明らかにした⁹⁾.

I結晶の発光スペクトルの1064 nmレーザーパルス強度 (Fl : fluence, J/cm^2) 依存性をFig. 14に示す. 図中のスペクトル変化は, 与えられた強度 (Fl) のレーザーパルスを「単発」毎に照射した際に得られた結果である. 実験結果から分かるように, レーザー光強度の増加とともに448 nm (青色) 発光強度が徐々に減少し, これに伴って564 nm (黄色) 発光強度が増加する. ここで, 564 nmおよび448 nmの発光ピーク強度比 (I_{564}/I_{448}) はPLSWによるMLの誘起効率の指標となる. 解析を行った結果, $Fl < \text{数 } \text{J}/\text{cm}^2$ のレーザー強度では**I**結晶のMLを誘起することができないが, $Fl \sim 10 \text{ J}/\text{cm}^2$ を閾値としてMLが起こる事, また, $Fl > 150 \text{ J}/\text{cm}^2$ において急激に I_{564}/I_{448} 値が上昇して**I**結晶のMLが極めて効率的に進行する事が明らかになった. このように, PLSW法を駆使することにより機械力学現象を定量化することが可能である.

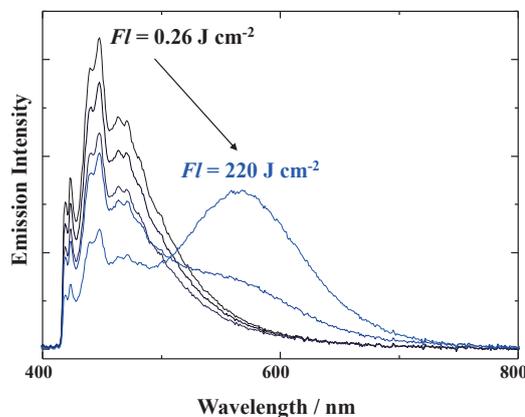


Fig. 14 Single shot 1064 nm laser power (fluence (Fl) in J/cm^2) dependence of the emission spectrum of a **I** crystal.

上で述べたように, I_{564}/I_{448} 値の1064 nmレーザー光強度依存性は $Fl = 10 \sim 100 \text{ J}/\text{cm}^2$ 領域と $Fl > \sim 100 \text{ J}/\text{cm}^2$ 領域の2段階となる. このことは, $Fl > 100 \text{ J}/\text{cm}^2$ 領域においてPLSW印加領域の**I**結晶が効率良く結晶相転移 (Fig. 12参照) するのに対し, $Fl = 10 \sim 100 \text{ J}/\text{cm}^2$ 領域においては青色発光結晶から黄色発光結晶への相転移とともに, 黄色発光結晶から青色発光結晶あるいは他の準安定結晶構造への緩和が起こっていること示唆するものである. そこで, **I**結晶の1064 nmパルスレーザー誘起ML ($Fl = 120 \text{ J}/\text{cm}^2$) の時間分解顕微発光測定を行った

ところ、PLSW印加により立ち上がった564 nm 発光強度は時間的に減衰するが、448 nm 発光強度の完全な復元には至らないことが明らかになった。すなわち、パルスレーザー照射・PLSW印加後に生成した黄色発光結晶構造は青色発光結晶構造とともに、これとは異なる他の準安定結晶構造への緩和・転移も起こることが結論される⁹⁾。上述のNIPCzのTLの場合には、あるレーザー強度閾値以上において単調にTL強度が増加する²⁹⁾。TLの場合には結晶の粉碎に伴う電子-正孔対生成と、後続する電子-正孔の再結合による励起状態生成によりTLが起こるため⁴¹⁾、FI増加とともに単調にTL強度が増加する。機械力学発光のFI依存性の特徴から、その発生機構を議論することが可能である。以上のように、PLSW法は結晶・固体のMLやその他の機械力学現象の定量化のみならず、時間分解顕微分光等を含めた手法を併用することにより、その分子機構を明らかにする情報を得ることも可能であることを初めて明らかにした。

5. まとめと展望

本稿においては、顕微鏡下における集光レーザー光による 1) 単一微粒子のレーザー捕捉、2) 溶液系の局所加熱、および 3) 衝撃波発生を利用した『顕微マイクロ光化学』に関する最近の研究成果を述べた。上記の 1) ~ 3) の特徴・現象は新しいものではないが、1) ~ 3) の特徴を反映することの可能な分子系に着目することにより、これまでは無い新しい化学を展開することができたものと考えている。

水あるいはDMSOをエアロゾル化することにより容易に過冷却相を生成可能であることに関連し、一般的な方法により過冷却液体を任意に生成させることが難しいことを考えると、空中に液体を浮遊させることのできるレーザー捕捉法は過冷却液相化学の研究展開に極めて有用であると言える。また、エアロゾル液滴の液体物性は液滴サイズに依存して対応するバルク液体と異なることが示されたことは、液体物性の本質は何かを考える上で興味深い結果である。さらに、これまで宇宙空間あるいは無重力条件下に限定されていた物性研究を地上実験として行うことができる点を含め、エアロゾル微粒子のレーザー捕捉・物性研究の今後の更なる研究展開が期待される。

一方、PNIPAM/BuOH系におけるレーザー誘起単一分子抽出・検出は、我々の2021年の研究報告⁸⁾以前・以降ともに例がなく、極めて独創的な結果であるとともに、分析化学としての極限研究へのアプローチの一つを示すことができたものと考えている。本研究においては、蛍光物質であるRhBを用いたモデル実験に留まっているが、今後、本手法を生体関連試料や超微量物質等の高効率抽出/濃縮および同時高感度検出へと発展する

ことが望まれる。その一つの方策として、本手法とマイクロ流路を併用することにより、更なる高感度化や高速化が可能になると考えている²²⁾。

結晶・固体の機械力学現象に対するパルスレーザー衝撃波法の応用については、現在のところ、詳細な研究例は限られている。しかしながら、MLを示すことが報告されているCu(I)錯体結晶⁴²⁾に対してPLSW法を適応したところ、パルスレーザー照射によってMLは示さず、錯体をホットプレート加熱した際に得られる発光色変化と類似していることが初期的な実験から明らかになっている。従って、このCu(I)錯体系については、機械刺激に伴う局所加熱がMLを誘起していることが強く示唆される。このように、PLSW法は機械刺激に伴う局所加熱効果か、あるいは純粋な機械刺激効果かを判別する有力な手段にもなり得る。近年、ソフトクリスタルに関連する研究が活発に行われているが、印加機械力の定量的な評価に基づく研究は皆無であるとともに、機械刺激に伴う熱効果の考察等も不十分であると思われる。PLSW法による結晶・固体の機械力学現象の更なる分子論的な解明が期待される。

謝 辞

本研究を行うにあたり、実験・研究を担当して頂いた北海道大学理学部化学部門の三浦 篤志准教授、藤井 翔助教(現木更津高専准教授)、および多くの大学院学生、特に、野原 陸君、野島 明瑞美さん、中島 僚介君、安部 彩夏さん、北村 侑子さんに厚く御礼申し上げます。本研究は豊田理化学研究所ならびに科学研究費補助金・基盤研究C (No. 19K05361, 2019~2021年度)のご支援を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) R. Srinivasan and B. Braren, *Chem. Rev.*, **89** (1989) 1303-1316.
- 2) “*Laser Ablation and It's Applications*”, C. R. Phipps Ed. (Springer, 2007).
- 3) “*マイクロ化学—微小空間の化学を操る*”, 増原極微変換プロジェクト 編 (化学同人, 1993).
- 4) “*Microchemistry-Spectroscopy and Chemistry in Small Domains*”, H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, and N. Tamai Eds. (North-Holland, 1994).
- 5) A. Miura, R. Nakajima, S. Abe and N. Kitamura, *J. Phys. Chem. A*, **124** (2020) 9035-9043.
- 6) R. Nakajima, A. Miura, S. Abe and N. Kitamura, *Anal. Chem.*, **93** (2021) 5218-5224.
- 7) S. Abe, R. Nakajima, K. Ueno, A. Miura and N. Kitamura, *Submitted*.
- 8) A. Miura, R. Nohara, A. Nojima and N. Kitamura, *Anal. Chem.*, **93** (2021) 3202-3208.

- 9) S. Fujii, Y. Kitamura, A. Miura, K. Ueno and N. Kitamura, *In preparation*.
- 10) K. J. Knox, "Light-Induced Processes in Optically-Tweezed Aerosol Droplets" (Springer Verlag, 2013).
- 11) Z. Gong, Y.-L. Pan, G. Videen and C. Wang, *J. Quant. Radiat. Transfer*, **214** (2018) 94-119.
- 12) S. Ishizaka, T. Wada and N. Kitamura, *Chem. Phys. Lett.*, **506** (2011) 117-121.
- 13) G. Richmond, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52** (2001) 357-389.
- 14) Y. R. Shen and V. Ostroverkov, *Chem. Rev.*, **106** (2006) 1140-1154.
- 15) F. Tang, T. Ohto, S. Sun, R. R. Rouxel, S. Imoto, E. H. G. Backus, S. Mukamel, M. Bonn and Y. Nagata, *Chem. Rev.*, **120** (2020) 3633-3667.
- 16) S. S. Ju, T.-D. Wu, Y.-L. Yeh, T.-H. Wei, J.-K. Huang and H. J. Lin, *J. Chin. Chem. Soc.*, **48** (2001) 625-629.
- 17) W. Gan, Z. Zhang, R.-R. Feng and H.-F. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **423** (2006) 261-265.
- 18) "光熱変換分光法とその応用", 澤田嗣郎 編 (学会出版センター, 1997).
- 19) M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **2** (1968) 1441-1455.
- 20) A. Halperin, M. Kröger and F. M. Winnik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 15342-15367.
- 21) M. Ishikawa, H. Misawa, N. Kitamura and H. Masuhara, *Chem. Lett.*, **22** (1993) 481-482.
- 22) N. Kitamura, K. Konno and S. Ishizaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (2017) 404-410.
- 23) S. Ito, T. Sugiyama, N. Toitani, G. Katayama and H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 2365-2371.
- 24) M. Ishikawa, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa and H. Masuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69** (1996) 59-66.
- 25) W. B. Whitten, J. M. Ramsey, S. Arnold and B. V. Bronk, *Anal. Chem.*, **63** (1991) 1027-1031.
- 26) M. Ishikawa, O. Yogi, J. Y. Ye, T. Yasuda and Y. Maruyama, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 5198-5208.
- 27) W. E. Moerner and D. P. Fromm, *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (2003) 3597-3619.
- 28) B. M. Teo, S. W. Prescott, G. J. Price, F. Grieser and M. Ashokkumar, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 3178-3184.
- 29) Y. Tsuboi, T. Seto and N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 7547-7550.
- 30) Y. Tsuboi, T. Seto and N. Kitamura, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 6517-6521.
- 31) H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge and M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 10044-10045.
- 32) T. Seki, Y. Takamatsu and H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 6252-6260.
- 33) S.-L. Li, M. Han, B. Wu, J. Wang, F.-Q. Zhang and X.-M. Zhang, *Sci. Rep.*, **7** (2017) 13058.
- 34) J. Ni, X. Zhang, N. Qiu, Y.-H. Wu, L.-I. Zhang, J. Zhang and Z.-N. Chen, *Inorg. Chem.*, **50** (2011) 9090-9096.
- 35) S. Perruchas, X. F. L. Goff, S. Maron, I. Maurin, F. Guillen, A. Garcia, T. Gacoin and J.-P. Boilot, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 10967-10969.
- 36) S.-T. Zhang, T.-R. Li, B.-D. Wang, Z.-Y. Yang, J. Liu, Z.-Y. Wang and W.-K. Dong, *Dalton Trans.*, **43** (2014) 2713-2717.
- 37) T. F. Mastropietro, Y. J. Yadav, E. I. Szerb, A. M. Talarico, M. Ghedini and A. Crispini, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 8899-8907.
- 38) K. Chen, M. M. Nenzel, T. M. Brown and V. J. Catalano, *Inorg. Chem.*, **54** (2015) 6900-6909.
- 39) O. Toma, N. Mercier, M. Allain, F. Meinardi, A. Forni and C. Botta, *Cryst. Growth Des.*, **20** (2020) 7658-7666.
- 40) S. Ito, *Chem Lett.*, **50** (2021) 649-660.
- 41) N. Kitamura, O. Saravari, H.-B. Kim and S. Tazuke, *Chem. Phys. Lett.*, **125** (1986) 360-363.
- 42) B. Huitorel, H. E. Moll, M. Cordier, A. Fargues, A. Garcia, F. Massuyeau, C. Martineau-Corcous, T. Gacoin and S. Perruchas, *Inorg. Chem.*, **56** (2017) 12379-12388.

μ SR の生命機能解析への展開

— タンパク質構成要素におけるプロトンダイナミクス解析

菅原 洋子*



Muon Spin Spectroscopy for Research on Biological Functions
— Analysis of Proton Dynamics of Protein Components

*菅原 洋子 客員フェロー

Yoko SUGAWARA*

Muon (μ) is an elementary particle with a negative or a positive electron charge ($\mp e$) and a spin of $1/2$. Muon spin rotation/relaxation/resonance (μ SR) spectroscopy is a method which uses a spin polarized muon beam and monitors the depolarization process of muon spins. It is the powerful tool to elucidate the magnetic field in materials. Depolarization of muon spin is also caused by magnetic field which originates from nuclear spins of hydrogen atoms around the muon stopping sites. Therefore, μ SR is expected to offer information on dynamics of nuclear spins of hydrogen atoms, and in some cases, dynamics of muon spin itself. The mass of muon is one ninth that of proton and is called as light proton, so dynamics of muon cause the attention from a viewpoint of proton dynamics. Under such a background, μ SR experiments of the components of proteins, i.e., amino acids and a peptide bond, were carried out together with quantum chemical calculations. In the case of peptide bonds, μ^+ addition occurred at an oxygen atom of a peptide bond and μ^+ would form a so-called hydrogen bond and fluctuate between two oxygen atoms. Furthermore, μ^+ addition at a nitrogen atom, which is calculated to be the metastable state, would occur at around 250 K. The proton transfer mechanism through a peptide bond was proposed based on the x-ray crystallographic analysis and theoretical studies of cytochrome c oxidase. It was revealed that μ SR is a unique and noteworthy tool in life science to investigate proton dynamics of biomolecules from this perspective.

ミュオンは、負または正の素電荷 ($\mp e$) と $1/2$ のスピンをもつ素粒子である。物質にスピン偏極したミュオンを照射し、ミュオンのスピン偏極が物質内の磁場を感じて変化する様子を観測するミュオンスピン回転・緩和・共鳴法 (muon spin rotation・relaxation・resonance : μ SR) は、物質内の磁場の情報を得る手段として活用されている。生体物質においては、ミュオンスピン偏極の緩和は、ミュオンの停止位置近傍の水素原子の核磁気モーメントがつくりだす核双極子磁場などの影響を受けて起こる。従って、水素の揺らぎをモニターする手段となりうる。また、ミュオンの質量は、プロトンの約 $1/9$ で、正の電荷を持つミュオン (μ^+) は、軽いプロトン (H^+) とみなせることから、ミュオン自身のダイナミクスの情報は、プロトンのダイナミクスについて考察する手掛かりを与えると期待される。このような背景のもとに、生体分子内でミュオンがどこにどのような状態で停止するかを明らかにすることを目的として、タンパク質の構成要素であるアミノ酸やペプチド結合の μ SR 測定と解析を、理論化学計算を併用して行った。ペプチド結合について、 μ^+ はペプチド結合の酸素原子近傍に停止し、水素結合様の $O-\mu^+\cdots O$ 結合に沿って大きな揺らぎを持つこと、また、温度に依存して準安定状態である窒素原子に停止した分子種が出現する可能性が示された。ペプチド結合へのプロトン付加はタンパク質におけるプロトン移動の観点から関心がもたれており、 μ SR が生命系におけるプロトンダイナミクスのユニークな研究手段となりうることが示された。

1. はじめに

ミュオンは負または正の素電荷 ($\mp e$) と $1/2$ のスピンをもつ素粒子で、20 世紀前半に宇宙線由来の素粒子とし

て発見された。質量がプロトンの約 $1/9$ 、電子の約 200 倍であることから、負電荷を持つミュオン (μ^-) は重い電子、正電荷を持つミュオン (μ^+) は軽いプロトンとも呼ばれる。宇宙線由来のミュオンは、その高い透過性を利用して、ピラミッド、火山、また、原子炉の透視に利用され、近頃、話題にのぼることも多い¹⁾。一方、20 世

2022 年 3 月 8 日 受理

* 豊田理化学研究所客員フェロー
北里大学名誉教授、薬学博士
専門分野：生物物理学、結晶学

紀後半には、加速器を用いて、ミュオンを人工的に作り出すことが可能となり、現在、日本、イギリス、カナダ、スイスの4か国でミュオン実験施設が稼働している。日本の大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 内の物質・生命科学実験施設 (MLF) にあるミュオン実験施設は、世界最大のミュオンパルスビーム強度を実現している。

ミュオンを人工的に作り出すことが可能になると、素粒子物理学の研究とともに、スピン偏極したミュオンビームを利用する物性研究、ラジカル化学研究などが展開された。また、負ミュオンを用いた非破壊分析手法が実用化され、はやぶさ2が持ち帰った小惑星リュウグウのサンプルの分析、刀などの文化財の非破壊分析への応用も進んでいる²⁾。

ミュオン科学の生命科学分野への応用は、早い段階から意図され、1990年台にカナダのTRIUMFにおいて、一連の生体関連物質のミュオン実験が行われた³⁾。世界初のパルスミュオン施設をKEKに建設し、「ミュオンラジオグラフィ—の開拓と大規模構造体の非破壊的研究」で2019年日本学士院賞受賞された永嶺氏は、トランス-ポリアセチレンに代表される鎖状高分子化合物においてソリトンが高分子鎖に沿って移動する現象に着目し、トランス-ポリアセチレンにミュオンを照射して生成するミュオニウム化ラジカルを用いて、ソリトンの移動が引き起こす磁場のゆらぎを、ミュオンスピンの緩和を通してモニターできることを明らかにした (ミュオン電子ラベル法)⁴⁾。さらに、鳥養氏らとの共同研究として、この手法による蛋白質や、核酸における電子移動の検出を目指した先駆的な試みを報告している⁵⁾。また、2017年には、ライデン大学のグループを中心にアルツハイマー病にかかわるといわれているフェリチンを、ミュオンビームを用いて解析するという医療応用研究も報告された⁶⁾。J-PARCにおいても、この数年来、生体分子をターゲットとした課題申請が増加してきている。しかし、生体高分子の複雑さに阻まれ、生命現象をターゲットとしたミュオン解析手法は未だ確立できていない状況にある。このような背景のもとに、永嶺氏らとの共同研究として、ミュオンスピン回転・緩和・共鳴法 (μSR) の生命機能解析への展開を目指した研究に取り組んできた。

生体高分子の研究にμSRを生かすためには、まず、生体分子のどこに、どのような状態で、ミュオンが停止するかを明らかにする必要がある。タンパク質に注目し、2017年からその構成要素であるペプチド結合およびアミノ酸のμSR実験をMLFにおいて開始した。2019年からは豊田理化学研究所の客員フェローとして研究を推進し、μSR実験と理論化学計算を併用した解析により大きな進展を得たので報告する。

2. 実 験

試料は、市販品を購入し、粉末X線回折測定を行ってデータベース (Cambridge Structure Database: CSD⁷⁾) と対照して結晶構造を確認の上、実験に使用した。μSR実験はJ-PARCのMLF内のミュオン実験装置ARTEMISで行った。データ解析にはmusrfit⁸⁾とWiMDA⁹⁾を用いた。

μSR実験には、回転法 (rotation)、緩和法 (relaxation)、共鳴法 (resonance) がある。今回用いたのは正ミュオン (μ⁺) を使い、主としてスピン緩和を観測する方法 (μ⁺SR) である。偏極したμ⁺を試料へ照射すると、μ⁺は周囲から電子を捕獲してミュオニウム (Mu: μ⁺·e⁻) と呼ばれる水素原子様の状態となり、Muとして (図1(a))、または、不飽和結合があるとMuがこれに付加して、ミュオニウム化ラジカルを生成して停止する (図1(b))。一度獲得した電子を再放出して、μ⁺として停止する場合もある。装置の時間分解能限界よりも速く緩和する成分については、シグナルを得ることができず、失われた成分 (lost component) と呼ばれている。パルスミュオン源では、時間分解能はパルス幅に依存し、現在測定を進めているJ-PARC/MLFのミュオンビームのパルス幅は~100 nsであるので、これよりも速い時間スケールで終了する現象はモニターすることができない。

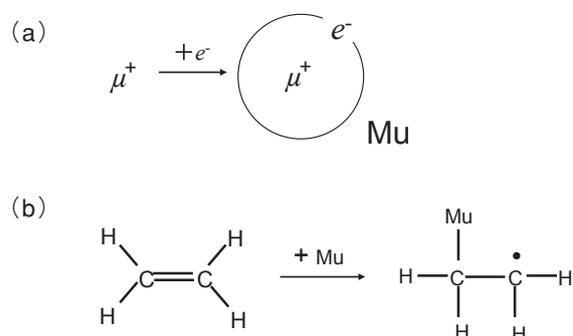


図1 ミュオニウム (Mu) とミュオニウム化ラジカルの生成。

(a) μ⁺は電子を捕獲しMuとなる。

(b) Muが不飽和結合に付加してミュオニウム化ラジカルが生成される。

物質内にとどまったMu, または, μ⁺は, 周囲の磁場との相互作用により, スピン偏極が変化していく。寿命2.2 μsで崩壊するときにμ⁺は陽電子を放出するが, 陽電子の向きは崩壊時のミュオンスピンの向きと相関を持つ (図2(a))¹⁰⁾。前方と, 後方へ放出される陽電子数の比を観測し (asymmetry), これにより, ミュオンのスピン偏極の変化を検出すると (図2(b)), asymmetryの時間変化から, ミュオンの感じる磁場の情報を得ることができる。

ミュオン自身がスピンをもつことから, 磁化率測定などと異なり, 外部磁場をかけなくても, 試料内の磁場の

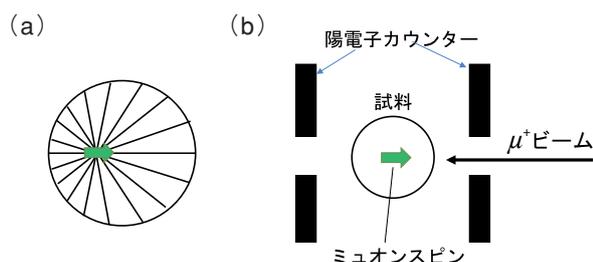


図2 (a) μ^+ の崩壊で放出される陽電子の角度分布¹⁰⁾. 緑矢印 ミュオンスピンの向き. (b) 試料に対する陽電子検出器の配置.

様子を知ることができる点に特徴がある (零磁場測定). また, 偏極したミュオンスピンの方向に沿った磁場 (縦磁場) を印加し, ミュオンスピンを内部磁場からデカップリングすることにより, 内部磁場の大きさの情報を得ることができる. 一方, ミュオンスピンの偏向方向に垂直な磁場 (横磁場) をかけ, 歳差運動の周波数を測定すると, 電子との束縛状態にあるミュオニウムと, ミュオンとは, ラーモア回転周期が約 100 倍異なるので, 試料内のミュオンとミュオニウムの量比の同定が可能である.

生体分子は磁性を持たない分子がほとんどである. しかし, ミュオンスピンの緩和は周囲の水素原子などのものつ核磁気モーメントがつくりだす核双極子磁場により引き起こされることから, 停止位置近傍の水素原子の核スピンの揺らぎをモニターすることができる. さらに, 電子スピンの揺らぎや, ミュオン (μ^+) 自身の揺らぎ (H^+ の揺らぎに対応) も緩和に反映される. 本稿では零磁場, 縦磁場, および弱い横磁場をかけた実験を行い, 理論化学計算を併用して, ミュオン, ミュオニウム, ミュオニウム化ラジカルの生成比, 停止位置, ダイナミクスについての解析を行った.

3. タンパク質の構成単位であるアミノ酸におけるミュオンの停止位置と停止状態の解析

グリシンは, 側鎖が 1 原子の水素のみからなる最も簡単なアミノ酸である. グリシンの構造式を図 3 に, 結晶構造を図 4 に示す¹¹⁾. グリシンは多形が知られているが, 単斜晶系, 空間群 $P2_1/n$ の結晶を粉碎して測定に用いた. アミノ酸は, 水素イオン濃度が中性付近の水溶液中で双性イオン構造をとるが, グリシンは, 結晶内でもカルボキシル基のプロトンがアミノ基へ移動して (図 3 (b)), イオン化したカルボキシル基 (COO^-) とアミノ基 (NH_3^+) がイオン結合性の水素結合を作っている.

粉末結晶状態のグリシンにミュオンを照射して得られた μ SR スペクトルを図 5 に示す. 零磁場 (zero field: ZF) 下での緩和スペクトルと横磁場 (transverse field: TF) 2 mT 下でのスペクトルより, シグナルの主成分は

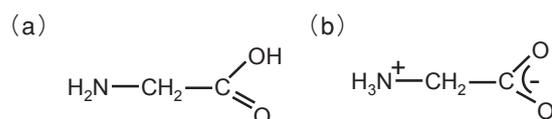


図3 (a) グリシンの構造式. (b) 双性イオン構造. CO_2^- の 2 つの C-O 距離はほぼ等しく, 負電荷は非局在化している.

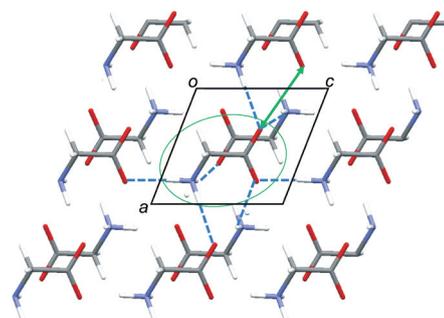


図4 グリシンの結晶構造 (単斜晶系, 空間群 $P2_1/n$)¹¹⁾. 中央分子の関与する水素結合を水色破線で, 最近接酸素原子対 (分子間 $O \cdots O$ 距離 3.1 Å) を緑色両矢印線で示す.

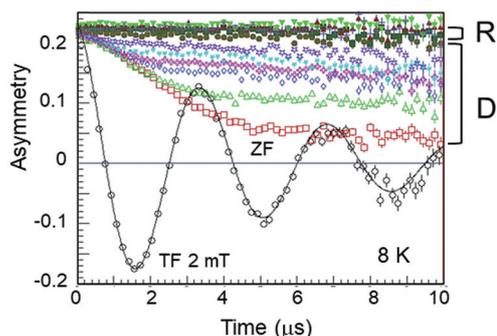


図5 グリシン (微結晶) のミュオンスピン緩和スペクトル. R ミュオニウム化ラジカル成分; D μ^+ 成分; 黒 横磁場 (TF) 2 mT; 赤 零磁場 (ZF); 他色 縦磁場 (LF) 下より上へ 0.7, 1.2, 1.5, 2.0, 3.0, 8.5, 22.8, 61.0, 200, 395 mT.

μ^+ として停止した成分 (D 成分) に由来すると結論された. 100 mT 程度の縦磁場印加により asymmetry の微増がみられ, ミュオニウム化ラジカル成分 (R 成分) もわずかに存在するとみられる.

結晶内でグリシンが双イオン性構造であることを考えると, μ^+ は COO^- に付加したと推定される. ミュオニウムは不飽和結合にラジカル付加するので, グリシンのもつカルボキシル基の $C=O$ にミュオニウム化ラジカルが生成する可能性も考えられるが, 実験より, その生成確率は低いことが明らかになった.

一方, タンパク質を形成するアミノ酸の中で, 機能部位に存在し, タンパク質の機能に大きくかかわっているのは芳香族アミノ酸である. ヒスチジン, チロシン, トリプトファン (図 6) の μ SR スペクトルを図 7 に示す.

トリプトファンでは, μ^+ 成分 (D 成分) はわずかで, 多くはミュオニウム化ラジカルを形成している (R 成

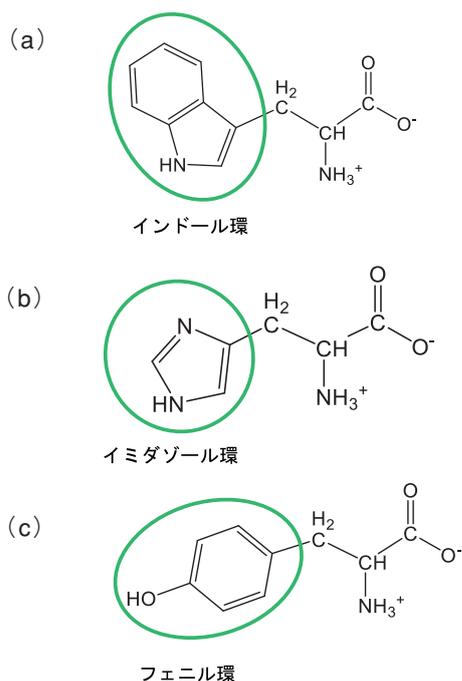


図6 トリプトファン (a), ヒスチジン (b), チロシン (c) の分子構造.

分) という結果がえられた (図7(a)). グリシン同様, 結晶内でトリプトファン分子の末端はイオン化して COO^- , NH_3^+ となっている. グリシンではミュオニウム化ラジカル成分がほとんど観測されなかったことと対照すると (図5), ミュオニウム化ラジカルは, トリプトファンの側鎖の窒素を含む芳香族環 (インドール環) の部分に形成されたと結論される. また, COO^- に μ^+ として停止するよりも, インドール環へラジカル付加して停止する確率が高いことが示された.

ヒスチジンでは, μ^+ に由来するシグナル (D成分) とミュオニウム化ラジカルに由来するシグナル (R成分) の比は, 1:1.2程度で, トリプトファンと比べて, μ^+ 成分がかなり多い (図7(b)). ヒスチジンの側鎖のイミダゾール環の窒素はプロトンーションが起こる部位であり, μ^+ 付加が予測される. グリシンのμSRデータを参照すると, 分子の末端の COO^- に停止する μ^+ も存在すると予想され, イミダゾール環の窒素に停止する μ^+ との比率を見積もる必要がある. 窒素原子に停止していれば, μ^+ のスピン緩和に対する窒素原子の核スピンの影響があるはずで, ^{15}N 置換体との比較などを行うことにより, この点を明確にしていく必要がある.

チロシンでは, μ^+ 成分 (D成分) と, ミュオニウム化ラジカル成分 (R成分) 由来のシグナルが, 約1:2.5程度であり, ミュオニウム化ラジカル成分が主成分ではあるが, μ^+ 成分の比率がトリプトファンと比べると多い (図7(c)). ベンゼン (C_6H_6) では, ミュオン照射により生成する成分の約65%はミュオニウム化ラジカルで

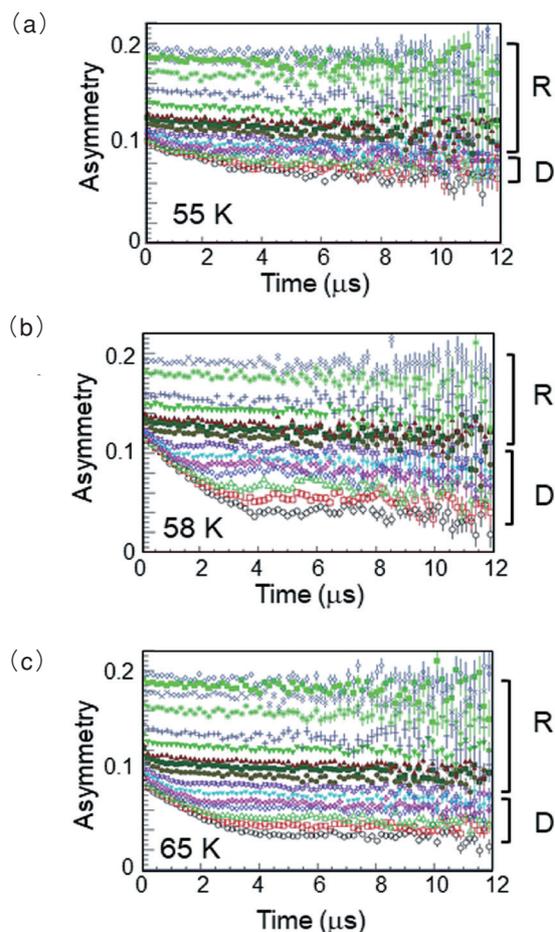


図7 芳香族アミノ酸のミュオンスピン緩和スペクトル.

(a) トリプトファン. (b) ヒスチジン. (c) チロシン.

R ミュオニウム化ラジカル成分; D μ^+ 成分; 下から上へ ZF, LF 0.45, 0.7, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.5, 13.9, 22.8, 37.3, 61.0*, 100 mT (*トリプトファン, チロシンのみ).

あるが, μ^+ の成分も15%程度観測され, また, 水酸基を持つエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) では, μ^+ が主成分であることが報告されている¹²⁾. 従って, チロシンにおけるミュオニウム化ラジカル成分は, フェニル環の不飽和結合部分に生成したとみられ, μ^+ の停止位置の候補としては, 分子の末端の COO^- , 芳香環 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), 水酸基 ($-\text{OH}$) の3か所が挙げられる. これらのうち, μ^+ が水酸基に停止したならば, 水酸基の水素原子と近距離になることを反映した oscillation が観測されると予測される (次節参照).

4. ペプチド結合におけるミュオンの停止位置と停止状態の解析

4.1. ペプチド結合のμSRスペクトルの縦磁場依存性と零磁場スペクトルの温度依存性

タンパク質はアミノ酸が, ペプチド結合によりつながった高分子である. ペプチド結合へのミュオンの停止位置および停止状態を知るために, ペプチド結合をもつ最も

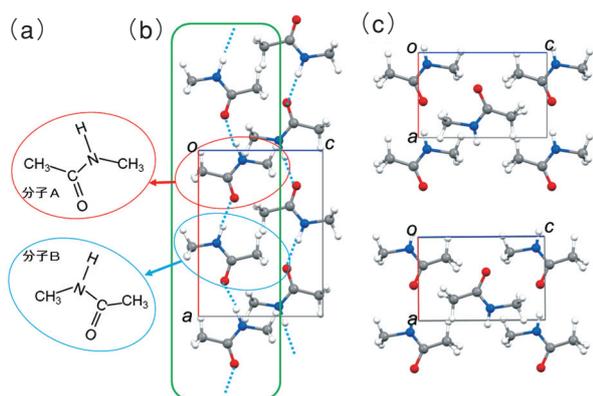


図8 N-メチルアセトアミド (NMAA) の結晶内の分子配置と結晶構造。水素結合を水色破線で示す。
 (a) NMAA の構造式と結晶内での分子配向。
 (b) 秩序相。水素結合により分子が一次鎖を形成¹³⁾。
 (c) disorder相¹⁴⁾。結晶構造解析により上図と下図が重ね合わさった構造が得られる。秩序相における赤円内と水色円内の分子の重ね合わせに相当しており、水素結合鎖に沿い、並進的な位置の乱れが起きているモデルで説明される。

簡単な分子といえるN-メチルアセトアミド (NMAA : $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$) (図8(a)) の μ SR実験を行った。

NMAAは、ペプチド結合間の水素結合により、結晶内で一次元鎖を形成している(図8(b))¹³⁾。274 Kでorder-disorder転移が起こる。高温相は低温相と比べて a 軸長が1/2となり、乱れを持つ構造(図8(c)上図と下図の重ね合わせ)となり¹⁴⁾、301 Kで融解する。高温相の構造の乱れは水素結合した分子鎖の並進的な変位に由来するとみられる。

95 Kの μ SRスペクトルを図9に示す。ZFおよびTF 2 mTで観測されたシグナルは、 μ^+ 成分に由来する(D成分)。ミュオニウム化ラジカル成分は、水素原子等の核磁気モーメントに由来する内部磁場により、速い時間スケールで緩和して、ZF下では観測できない。しかし、LF

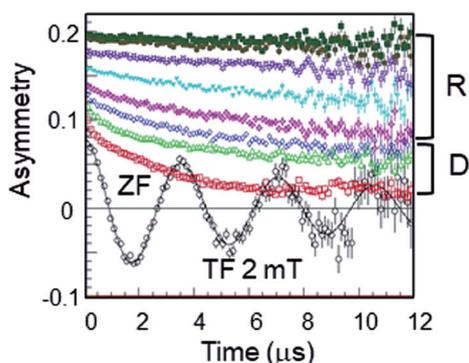


図9 N-メチルアセトアミドのミュオンスピン緩和スペクトル (95 K)。
 R ミュオニウム化ラジカル成分; D μ^+ 成分; 黒 横磁場 (TF) 2 mT; 赤 零磁場 (ZF); 他色 縦磁場 (LF) 下より上へ2.0, 5.0, 13.9, 100, 200, 300, 395 mT。

印加により内部磁場からデカップルされ、次第に観測にかかるようになり、LFの大きさに依存してasymmetry値が増加する(R成分)。両成分の量比は1:2程度と見積もられる。また、NMAAのZF緩和スペクトルは指数関数的な減衰となっており、グリシン(図5)と比べて動的性格が強い。

分子構造に基づく考察より、ミュオニウム化ラジカルは、ペプチド結合のカルボニル基($\text{C}=\text{O}$)へMuがラジカル付加して生成したと考えられる(図10(b))。一方、ペプチド結合は、カルボニル基のOが負に、NH基のHが正に分極した共鳴構造を持つので、 μ^+ 成分は O^- の近傍に μ^+ が停止した構造($\text{C}=\text{O}^-\mu^+$)に由来するとみられる(図10(a))。この推定を検証するため、DFT計算を行った。これについては、次節に記載する。

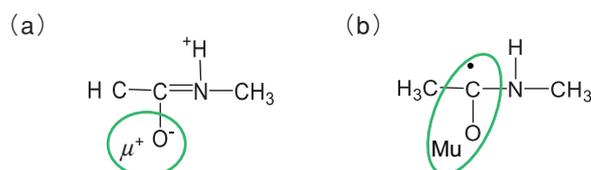


図10 N-メチルアセトアミドのペプチド結合へのミュオン (μ^+) の付加構造 (a) とミュオニウム (Mu) の付加により生成するミュオニウム化ラジカル構造 (b)。

次に、NMAAは、温度に依存した転移が274 Kに存在することから、ZFスペクトルの温度依存性を調べた(図11(a))。150 K以下ではZFスペクトルに変化は見られないが、160 K近傍から2つの変化が生じた。一点目は、 $t=0$ におけるasymmetryの増加である。もう一点は、250 K前後で2~6 μ 領域にみられる変化である。この変化は、X線回折実験により報告されている転移温度(274 K)¹⁴⁾より100 K近く低い温度で起こり始めた。

TF 2.3 Gの測定において、Muのラーモア回転周波数に相当するシグナルは、低温(50 K)では観測されなかったが、200 K~290 Kではこれが観測されるように転じた(図11(b))。Muに由来するシグナルが加わったことが、 $t=0$ におけるasymmetry値の増加の原因といえる。低温では、遊離のMuが存在しない、もしくは電子を捕獲しているMuは周囲の核スピンの影響を受けて瞬時にスピン偏極が失われるので、観測されなかったとみられる。200 K以上の温度領域でMuのシグナルが観測されたことは、低温とは異なるサイト(準安定位置)にMuが停止した可能性を示唆しており、今後の検討課題である。一方、図11(a)において矢印を付した2~6 μ 領域の変化は、フッ素化合物の μ SRで観測されているoscillationに対応している可能性が考えられた。フッ素化合物の μ SRにおいて、フッ素(核スピン1/2)の極近傍に μ^+ が停止し、 $\text{F}-\mu^+$ もしくは、 $\text{F}-\mu^+-\text{F}$ 構造が出現すると、近接するFの核磁気モーメントが作り出す双極

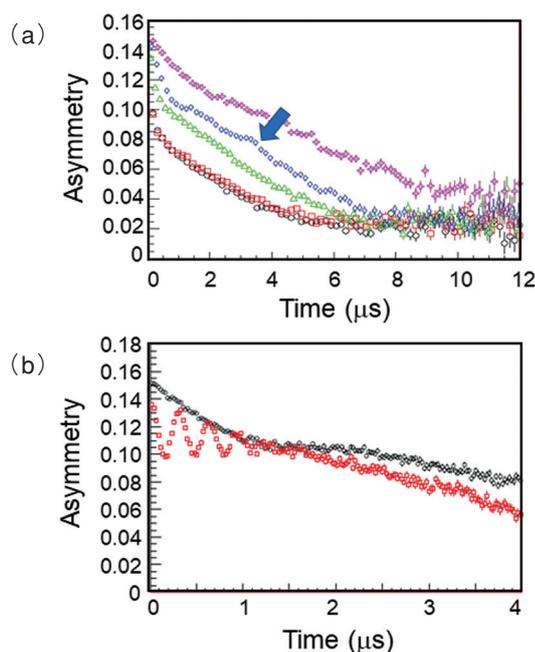


図11 (a) N-メチルアセトアミドの零磁場下のスピン緩和スペクトルの温度依存性 (0~12 μs). 黒 95; 赤 145; 緑 195; 青 250; 赤紫 293 K. 矢印 水素原子と近接したサイトの出現に由来するとみられる oscillation 成分.

(b) 270 KでのμSRスペクトル (0~4 μs) 赤 縦磁場2.3 G; 黒 零磁場.

子磁場の影響で特徴ある oscillation が観測される¹⁵⁾. NMAAにおいては、水素原子 (核スピン 1/2) の極近傍にミュオンが停止するサイトが出現したことを示唆している. この仮説に立ち、スペクトルのフィッティングを行ったところ、水素の極近傍に停止したミュオンからのシグナルは、 μ^+ 成分由来のシグナルの2割程度を占め、 μ^+ と水素原子の距離は1.2~1.5 Åと見積もられた. こままでの議論で想定してきたペプチド結合のカルボニル基の酸素に μ^+ が付加した構造では (図10(a)), 最近接の水素はメチル基 (-CH₃) の水素原子で、 μ^+ -H距離は2.3 Å程度である. 一方、 μ^+ がペプチド結合の窒素原子に付加すると、窒素原子にはもともと水素原子が結合しているので (図10), μ^+ と水素原子の距離は1.7 Å程度と推定される. このような250 K近傍での oscillation 成分の出現は、ペプチド結合をもち、order-disorder転移が起こらないトリグリシン (NH₃⁺CH₂CONHCH₂CONHCH₂COO⁻) でも観測されたことから、ペプチド結合に特有の現象の可能性が高い. そこで、ペプチド結合への μ^+ の停止位置と停止状態を検討するため量子化学計算を開始した. その結果を次節に記載する.

4.2. NMAAにおけるミュオン、ミュオニウムの停止位置、停止状態についての理論計算

NMAAにおけるミュオンおよびミュオニウムの停止位置を議論するために、ミュオン付加に対応するH⁺付加 (プロトネーション) と、ミュオニウム付加に対応す

る水素付加についての量子化学計算を北里大学理学部神谷健秀博士との共同研究として進めている.

まず、孤立分子についてDFT計算を行った (図12). 計算には、Gaussian16¹⁶⁾ を使用した. 基底関数としてB3LYP/6-31G(d,p)を用いて構造最適化を行い、B3LYP/6-311++G(2d,2p), ωB79XD/6-311++G(2d,2p)を用いたエネルギー計算も併せて行った. H⁺付加については、カルボニル基の酸素原子に対してH⁺付加が起こる構造が、窒素原子に対して起こる構造よりも約70 kJ/mol安定との結果が得られた. なお、酸素原子に対するH⁺付加において、H⁺がペプチド結合の窒素原子に対してトランス位にある構造がシス位にある構造よりも約10 kJ/mol安定となった. 酸素原子にH⁺付加が起きてもペプチド結合の平面構造は保持されており、C=O結合は二重結合性を残している (図12(b)).

一方、水素付加については、予想通り、カルボニル基にMuが付加した構造が安定構造としてえられ、水素が酸素の側に付加する構造が、炭素に付加する構造よりも安定との結果となった (図12(c)). カルボニル基の二重結合性は失われ、分子は非平面構造となり、C-O結合についての回転障壁は~5 kJ/mol程度と極めて低い. ミュオンの質量はプロトンの約1/9であることを考えるとC-O結合周りの内部回転は容易に起こると予想される.

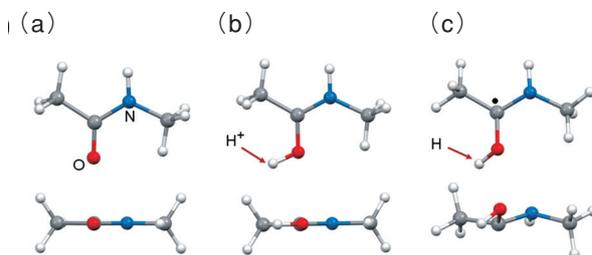


図12 N-メチルアセトアミド (孤立分子) (a) についてDFT計算で得られたプロトン付加構造 (b), および水素付加により生成するラジカル構造 (c).

μSRの温度変化実験において、250 K近傍で、窒素原子に μ^+ が停止した分子種の出現が示唆されたが、孤立分子についての計算結果では、酸素原子への付加体と窒素原子への付加体へのエネルギー差は約70 kJ/molあり、窒素原子への付加体の出現を説明できない. そこで、次のステップとしてプロトン付加について、結晶構造モデルを用いた計算をONIOM法¹⁷⁾を用いて進めている. NMAAの結晶構造に基づいて、58分子からなる系を作り、PM7で構造安定化計算を行い初期構造とした. 次に、中央の2分子はωB79XD/6-31++G(d,p)を用いて求めたプロトン付加構造をもとにQM計算、この2分子を取り巻く第1層の14分子はPM7で最適化、この外側の第2層の42分子は初期値に固定した (図13).

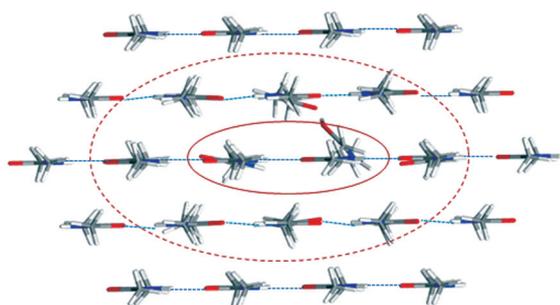


図13 N-メチルアセトアミドの結晶様構造モデルについて行った酸素原子へのプロトン付加についてのONIOM計算結果。赤楕円内2分子 QM計算；赤破線領域内14分子 PM7で構造最適化；赤破線外42分子 PM7で最適化した初期構造に固定。

現時点で採用している結晶様構造モデルにもとづく計算では、プロトンの酸素への付加、窒素への付加いずれにおいても、付加したプロトンが周辺分子と水素結合を形成するように分子配向が変化し（図14）、両付加体のエネルギー差が2 kJ/mol程度まで減少した。ONIOM法で用いる基底関数、および、固定領域と可変領域の設定などについてのさらなる検討を進めているが、実験データに基づく低温では最安定構造である酸素への付加体のみが存在し、250 K近傍では、窒素に付加した分子種が加わるという仮説をよく説明する結果となった。また、酸素への H^+ 付加体において、水素結合 $O-H^+\cdots O$ のポテンシャルはフラットに近いという結果が得られた。これは、 $O-\mu^+\cdots O$ （水素結合に相当）に沿った μ^+ の運動性が高いことを示唆しており、NMAAの μ^+ に由来する緩和スペクトルが、指数関数的な減衰となっており（図9）、グリシン（図5）と比べて動的性格が強いという実験結果をよく説明する。

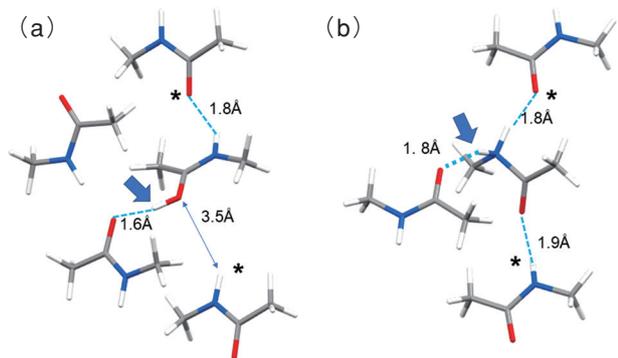


図14 N-メチルアセトアミドの結晶構造様モデルを用いたONIOM法計算により得られたペプチド結合へのプロトン付加構造。
(a) 酸素原子へのプロトネーション。
(b) 窒素原子へのプロトネーション。
矢印 プロトン付加部位；*プロトネーション前の構造での水素結合部位；数値 原子間距離。

5. まとめと今後の展望

タンパク質の構成要素であるペプチド結合および芳香族アミノ酸等について、ミュオンの停止位置および停止状態の解析を μ^+ SR実験、理論計算両面から行った。

芳香族アミノ酸であるトリプトファン、ヒスチジン、チロシンのいずれにおいても、 μ SRスペクトルには μ^+ 成分とミュオニウム化ラジカル成分が共存したが、その量比には明らかな差異が認められた。今後、各分子内でのミュオンの停止位置を実験的に確定することが課題となっている。このうち、ミュオニウム化ラジカルの停止位置の詳細の決定には、1~3 T程度の高縦磁場印加による準位交差共鳴（Level Crossing Resonance : LCR）測定や、高横磁場によるスピン回転周波数の測定が有効である¹⁰⁾。後者の測定には、DCミュオン源であるカナダのTRIUMF、または、スイスのPSIの利用が必要であり、COVID-19パンデミック収束後になすべき課題となっている。

一方、ペプチド結合については、 μ^+ が付加した構造の顕著な温度依存性が、200 K近傍から融点の300 Kまでの温度領域において認められた。この原因を探るために、理論化学計算を、ONIOM法を併用して行った。実験、計算両面から、酸素原子への μ^+ 付加が安定構造であるが、250 K近傍では準安定な窒素原子への付加構造が出現した可能性が示唆された。また、酸素原子へ付加した μ^+ は、揺らぎが大きいことが示された。シトクロムc酸化酵素において、プロトン移動の一つのルートとして、ペプチド結合を介した機構が存在する可能性が提案されている（図15）¹⁸⁾。 μ^+ は、軽いプロトンともいえることから、 μ SRで得られた μ^+ のダイナミクスに関する情報は、ペプチド結合へプロトネーションした分子種のダイナミクスの情報を提供しており、 μ SRが生命現象解明のユニークなツールとなることが示された。

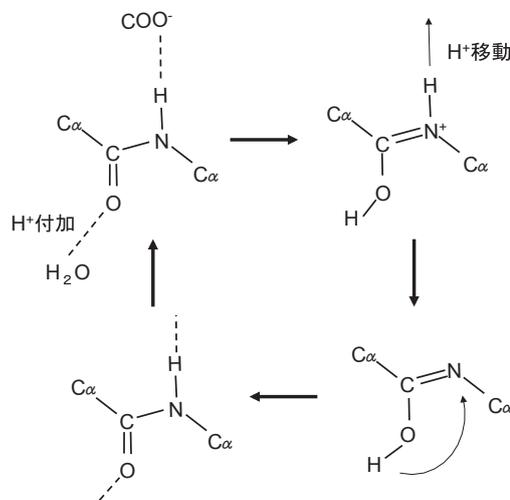


図15 シトクロムc酸化酵素の結晶構造に基づき提案されているペプチド結合を介したプロトン移動¹⁸⁾。

謝 辞

J-PARC/MLFにおける生体物質の μ SR実験は、永嶺謙忠博士、下村浩一郎博士、幸田章宏博士、A. D. Pant博士 (KEK)、鳥養映子博士 (山梨大)、髙本亘博士 (JAEA)、山村滋典博士 (北里大)、楠木正巳博士、山口宏博士 (関西学院大)、三輪寛子博士 (電通大)、杉山純博士 (CROSS)、理論化学計算は神谷健秀博士 (北里大) との共同研究として進めています。また、測定を行うにあたり、J-PARC/MLF S1 ビームライン担当の方々の御助力をいただきました。

文 献

- 1) K. Morishita, *et al.*, *Nature*, **552** (2017) 386.
- 2) 鬼柳善明, *日本物理学会誌*, **77** (2022) 93.
- 3) M. V. Barnabas and D. C. Walker, *Can J. Chem.*, **69** (1991) 1252; M. V. Barnabas, K. Venkateswaran, J. M. Stadbauer, Z. Wu and D. C. Walker, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 10204.
- 4) K. Nagamine, K. Ishida, T. Matsuzaki, K. Nishiyama, Y. Kuno, T. Yamazaki and H. Shirakawa, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) 1763.
- 5) K. Nagamine, F. L. Pratt, S. Ohira, I. Watanabe, K. Ishida, S. N. Nakamura and T. Matsuzaki, *Physica B*, **289-290** (2000) 631; E. Torikai, H. Hori, E. Hirose and K. Nagamine, *Physica B*, **374-375**, (2006) 441.
- 6) L. Bossoni, L. G. Moursel, M. Bulk, B. G. Simon, A. Webb, L. van der Weerd, M. Huber, P. Carretta, A. Lascialfari and T. H. Oosterkamp, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29** (2017) 415801.
- 7) C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallogr. B*, **72** (2016) 171.
- 8) A. Sutura and B. M. Wojek, *Physics Procedia*, **30** (2012) 69.
- 9) F. L. Pratt, *Physica B*, **289-290** (2000) 710.
- 10) 西田信彦, シリーズ物性物理の新展開: 物性測定の進歩 I — NMR, μ SR, STM, 小林俊一 編, 丸善, 1997, 第2章.
- 11) P.-G. Jönsson and A. Kvik, *Acta Crystallogr. B*, **28** (1972) 1827.
- 12) D. C. Walker, *Muon and muonium chemistry*, Cambridge University Press, 1983.
- 13) V. Vasylyeva, S. K. Nayak, G. Terraneo, G. Cavallo, P. Metrangolo and G. Resnati, *CrysEngComm.*, **16** (2014) 8102.
- 14) J. Eckert, M. Barthes, W. T. Klooster, A. Albinati, R. Aznar and T. F. Koetzle, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 19.
- 15) K. Nishiyama, S. W. Nishiyama and W. Higemoto, *Physica B*, **326** (2003) 41.
- 16) Gaussian 16, M. J. Frisch, *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 17) T. Vreven and K. Morokuma, *Ann. Rep. Comp. Chem.*, **2** (2007) 35.
- 18) K. Kamiya, M. B. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 9663.

化学反応における対称性の破れの理論 (12) : 光合成水分解反応中間体の結合クラスター (DLPNO Coupled-Cluster (CC) SD (T_0)) 計算

山口 兆^{*,*****} 宮川 晃 一^{**}
庄司 光 男^{**} 磯部 寛^{***}
川上 貴 資^{****} 中嶋 隆 人^{*****}



*山口 兆 元フェロー

Coupled Cluster (CC) Single and Double (SD) Perturbative Triple (T_0) Calculations by the Use of the Domain-based Local Pair Natural Orbital (DLPNO) for Reaction Intermediates of Water Oxidation in Oxygen Evolution Complex (OEC) of Photosystem II (PSII)

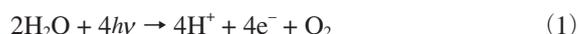
Kizashi YAMAGUCHI^{*,*****}, Koichi MIYAGAWA^{**}, Mitsuo SHOJI^{**}, Hiroshi ISOBE^{***},
Takashi KAWAKAMI^{****} and Takahito NAKAJIMA^{*****}

Coupled cluster (CC) single and double (SD) perturbative triple (T_0) calculations by the use of the domain-based local pair natural orbitals (DLPNO) calculations have been performed for possible intermediates in the S_i ($i = 0 \sim 3$) states of the Kok cycle for water oxidation in the oxygen evolution complex (OEC) of photosystem II (PSII). Full geometry optimizations of the intermediates by the UB3LYP-D3/def2-TZVP method have been performed to elucidate three-dimensional (3D) structures of the CaMn_4O_x ($x = 5, 6$) clusters (**1**) in OEC of PSII on the basis of different quantum-mechanical (QM) models with different sizes (73 ~ 282 atoms). The Jahn-Teller effects of the Mn(III) ion are examined to elucidate structural distortion of **1**. The DLPNO-CCSD(T_0)/def2-TZVP and UB3LYP/def2-TZVP calculations assuming the optimized geometries have been performed to elucidate relative energies among several intermediate structures of **1** in each S_i state of the Kok cycle. The calculated results for **1** by the former CC method are compared with those of the latter DFT methods to examine scope and reliability of the UB3LYP method for **1**, which is regarded as the so-called strongly correlated electron systems (SCES) with four (spin, charge, orbital and nuclear motion) degrees of freedom. The Heisenberg model has been used for theoretical analysis of available EPR/ENDOR results for **1**. The effective exchange integral (J_{ab}) between a Mn_a - Mn_b pair of **1** has been calculated by UB3LYP/def2-TZVP method. The exact diagonalization of the Heisenberg spin Hamiltonian consisting of J_{ab} has provided the spin excitation energies and projection factors for **1**, which are effective for assignments of the EPR active intermediates in OEC of PSII. Implications of the computational results are discussed in relation to the mechanism of the water oxidation in OEC of PSII of cyanobacteria.

1. 序 章

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, その酸素

発生触媒サイト (oxygen evolving complex ; OEC) にある CaMn_4O_5 クラスターの分子・電子・スピン構造を詳細に検討してきた。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 ($i = 0 \sim 4$) の反応プロセスで進行することが判明している。²⁾ $S_0 \sim S_3$ 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³⁾や X 線自由電

2022年3月17日 受理

*豊田理化学研究所元フェロー

**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

*****大阪大学量子情報・量子生命研究センター

*****理化学研究所計算科学研究センター

子レーザー (X-ray free electron laser : XFEL)⁴⁻⁶⁾を使用したSFX (serial femtosecond crystallography) 法を用いた研究が進展しているが、反応の遷移状態ともいえる過渡的S₄状態に関してはSFX XFEL実験結果が少なく今後の研究課題になっている。一方、理論的研究は本シリーズで紹介してきたように密度汎関数法 (density functional theory [DFT] method) に基づく理論計算により実行されてきている。実際、DFT法はCaMn₄O₅クラスターなどの多核遷移金属錯体の構造最適化に有用であり本シリーズでもその実例を紹介してきた。しかし、本シリーズ (7)⁷⁾の表1に示したように、S₃状態で可能と考えられる12種類の中間体の相対安定性はhybrid DFT (HDFT) の範疇に属するUB3LYP法ではその汎関数に含まれるHartree-Fock成分の割合 (*w*) により変化することが知られている。このように、HDFT法は電子相関の強い系に属する3d遷移金属クラスターのエネルギー計算ではその信頼性に疑問がある場合も知られている。そこで、HDFT法を凌駕する (beyond DFT) 高精度計算法が開発されてきているが本シリーズ (11)¹⁾の表3に示したように結合クラスター (Coupled Cluster : CC) 法はその中でも有効な手法の一つであると言える。しかし、CC計算では巨大メモリーが必要になるので現在の大型計算機開発の動向とは相容れない側面を持ち、さらに計算時間も長くなるので遷移金属クラスターなどに適用するには実用的でない状況が続いていた。そこで、我々はCaMn₄O₅クラスターなどにもCC法を適用するために6Tバイトのメモリーを持つ専用計算機を構築し、計算を実行してきたがその成果が出始めているので本稿 (シリーズ12) ではその一部を紹介する。

2. 高分解能 XRD 実験再訪

2.1. CaMn₄O₅ クラスターの特徴

本シリーズ (6)⁸⁾の図10ですでに触れたがPSIIのOECに存在するCaMn₄O_x (*x* = 5, 6) クラスター³⁻⁶⁾は物性理論的には図1に示すように電子間反発効果を見逃さない強相関電子系 (strongly correlated electron systems : SCES) に属する遷移金属錯体である。筆者の一人 (山口) が神谷先生、沈先生と共同研究を開始した時 (2010年) に、この系は強相関電子系の典型例であるのでその理論的解明は一筋縄ではいかない代物であると思うと申し上げた。筆者はすでに高温超伝導物質であるLn₂CuO₄系の理論計算の経験を持っていたのでそのような直感が働いたように思う。⁹⁻¹¹⁾ 十年以上経過してもその感覚は変わらない。衆知のように、強相関電子系では図1に示したように、スピン、電荷、軌道、構造変化の自由度があり特異な物性発現や複雑な反応性が発現することが予想された。実験の方ではXRD³⁾やSFX XFEL⁴⁻⁶⁾法により3次元構造が解明されて来ているがその分解能のレベ

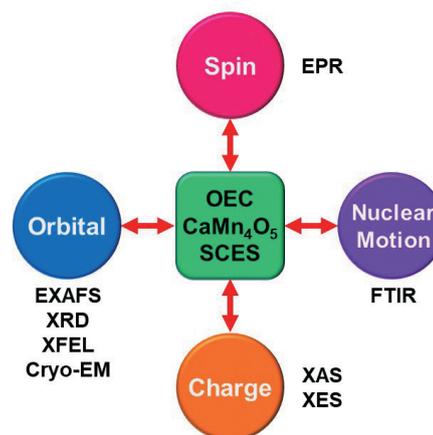


図1 強相関電子系 (Strongly Correlated Electron Systems : SCES) の4自由度 (スピン、電荷、軌道、構造変化) と関連する各種実験方法およびこれら手法のCaMn₄O₅クラスターへの適用。

ルに応じて見える原子が限定される。例えば、CaMn₄O₅クラスターも初期のXRD実験では分解能が低くMn₄原子クラスターの構造しか見えていなく¹²⁾、2011年の神谷・沈両先生の高分解能XRD実験³⁾で酸素原子が見える分解能 (1.9 Å) に到達し、図2に示した3次元構造が判明した。しかし、現在でも水素原子が見える分解能には到達していないので水の酸化状態 (O²⁻, OH, H₂O) を実験的に区別できていない状況である。そこで、振動分光 (FTIR)¹³⁾実験やEPR¹⁴⁾実験によりその状態の解明が行なわれている。一方、Mn原子は開核イオン状態にあるのでそのスピン状態や電荷 (価数) 状態の解明や、Mn(III)イオンが含まれている場合には軌道の自由度、即ちJahn-Teller (JT) 効果も重要になる。そこで、X線分光法 (XAS, XES, EXAFS)¹⁵⁾による価数状態の研究やEPR実験によるスピン状態の研究も行なわれてきた。従って、理論計算の方でも構造最適化のみならず、電荷状態、スピン状態、振動数解析などの計算を行い、実験結果と比較検討することにより図1に示した全自由度を考慮した全体像の解明が重要となる。

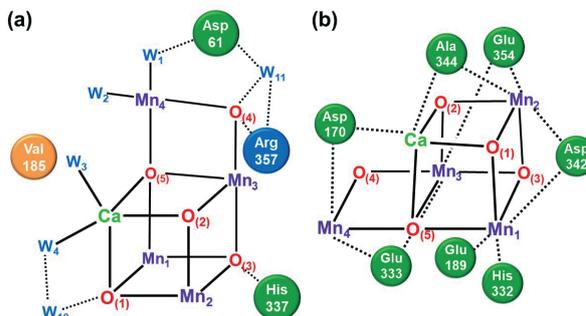


図2 (a) 高分解能 (High Resolution : HR) X線結晶解析 (XRD) 法によるCaMn₄O₅クラスターの構造と第一配位圏のアミノ酸配列。

(b) (a) に第二配位圏のアミノ酸などを考慮したクラスター構造。

2.2. 配位子場の特徴

高分解能XRD実験³⁾は5段階の水分解反応過程を表現するKokサイクル²⁾の中でも最も安定なS₁状態で実行されたが、解明されたCaMn₄O₅クラスターの構造を観ると図2に示したようにcubane骨格CaMn₃O₄に残りのMn原子が2個のμ-oxo結合で連結している形をしており、4個のMn原子には6個の配位子が配位しそれぞれoctahedralな配位構造を持つことがわかる。さらに、Mn₄とCaイオンにはそれぞれ2個の水分子が配位しているので、本シリーズでは水を加えてCaMn₄O₅(H₂O)₄ (1)と定性的に表現してきた。1の構造には6個のアミノ酸残基アニオンが配位しているので、酸素サイトは全て酸素ジアニオンと仮定すると負の電荷の総数は(-6 + 5 × (-2)) = -16になる。一方、正電荷は、Caイオンが2価なのでMn₄クラスターの全電荷は+14となる。従って、Mn₄クラスターはMn(III)₂Mn(IV)₂の価数状態であると考えられ、1はCa(II)Mn(III)₂Mn(IV)₂O₅(H₂O)₄と表現される。図1に示したXAS, EXAFS実験結果¹⁵⁾でもS₁状態におけるMnイオンの価数はIII, IV価であることが判明している。図3に示したようにS₁状態のMnの価数をこの様に設定する場合はhigh oxidation scenario (HOS)と呼ばれるが、この場合には水分解反応のKok

サイクルは図3に示す価数の変化を示すことになる。一方、low oxidation scenario (LOS)を採用する場合にはMnイオンの価数はII, III価であるので、それに対応して酸素ジアニオンがヒドロキシアニオン(OH⁻)に還元されていることになる。本シリーズではHOSの立場で水分解反応の理論的解析を進めてきた。^{1, 7, 8)}

2.3. 混合原子価状態

Kokサイクルの中でも最も安定なS₁状態は、図3に示すように最初のS₀状態に光照射して、1電子とプロトンを放出することにより実現される。従って、S₀状態では1は5個の酸素ジアニオンの一つがプロトン化され、Mn(IV)もMn(III)に1電子還元されたCa(II)Mn(III)₃Mn(IV)O₄(OH⁻)(H₂O)₄と表現される。S₀状態でのCaイオンも含めた全正電荷は+15なのでまずは均一原子価状態にあるMn(III)₅クラスターを図2aに示した1の第一配位子場に埋め込むと、Mn(II)₀Mn(III)₁Mn(IV)₂Mn(IV)₃Mn(II)₄と混合原子価(Mixed Valence; MV)の状態が安定になる。¹⁶⁾このように、PSIIのOECの配位子場は電荷分布の対称性を破る構造を持つことがわかる。従って、Mn(II)₀のサイトでは2価の金属イオンの置換が可能になるが、OECの場合には地球上で分布の多いCa(II)イオンに置換されている。さらに酸素発生能は劣るがSr(II)の置換も可能であるが、その希少性の故に天然系では増殖できなかったと思われる。一方、Zn(II)の置換の場合には酸素との結合エネルギーが大きくKokサイクルが廻らない過程が出てくることが予想される。Ca(II)はredox inactiveなのでKokサイクルの中では2価に保たれるので通常Mn部分の酸化数のみを用いて、図3に示すように1の価数はIII, IV, IV, II, すなわち(3442)と表現される。

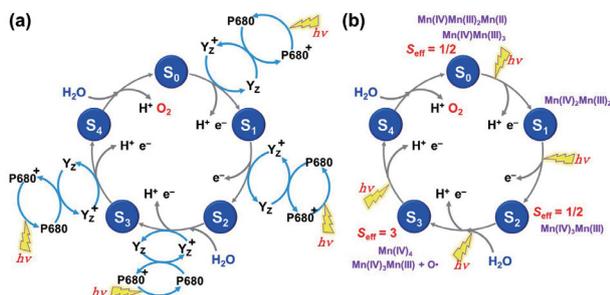


図3 PSIIの酸素発生サイト (OEC) における5段階 (S_i, i = 0~4) 水分解反応機構を表すKokサイクルとCaMn₄O_x (x = 5, 6) クラスターのMn₄サイトの価数状態の変化。

PSIIのOECにおけるS₀状態でのMnイオンの酸化数は図4に示すように幾つか考えられる。例えば、均一原子価(uniform valence; UV)状態はMn(III)₅で表現で

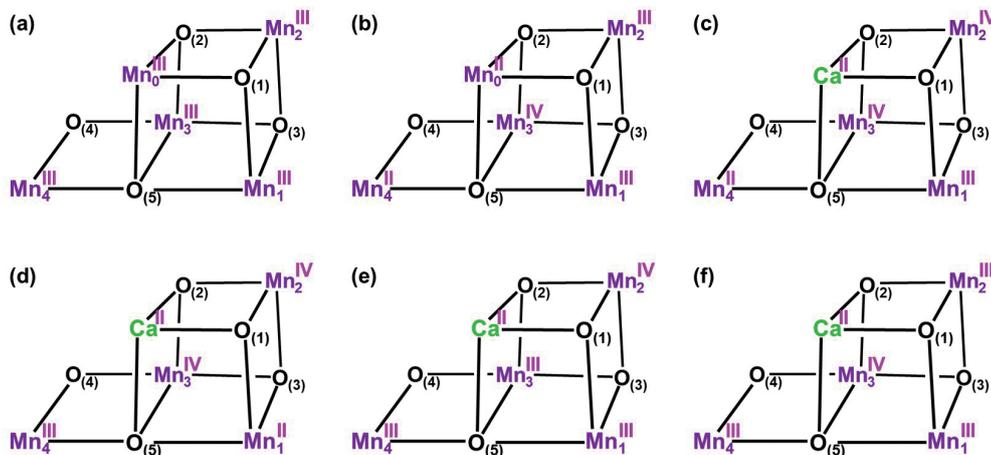


図4 KokサイクルのS₀状態における価数状態の変化。

(a) 均一原子価Mn(III)₅クラスター, (b) 混合原子価Mn(III)₅クラスター, (c) S₀(3442), (d) S₀(2443), (e) S₀(3443), (f) S₀(3343).

きるが、MV状態はMn(II)₀のサイトに加えて残りのMn₄クラスターサイトは上記のように(3442)と変化している。S₀状態では通常(3433)価数構造が採用される場合が多いが、この場合にはMV状態のMn(III)₃Mn(IV)が安定と仮定されている。そこで、図4に示すようにS₀状態で可能と考えられる幾つかの価数状態を考え、配位子場の構造を図2aに示したHR XRDによる構造に固定して価数構造の相対安定性をDFTとCC計算により検討した。¹⁶⁾ 計算結果を図5に示す。図5より、UB3LYP¹⁷⁾型の汎関数を使用した場合、Hartree-Fock (HF) 成分(w)の変化により相対エネルギーの変化が見られるが(3433)の価数状態が最も安定であることが理解される。一方、double hybrid DFT法と称されるMP2法による電子相関エネルギーの寄与も考慮したUB2PLYP¹⁸⁾法では前述の(3442)の価数状態も安定化されて、(3433)状態とエネルギー的には近似縮重した状態であることが理解される。

DFT計算結果との比較のためにDLPNO CCSD (T_0)¹⁹⁻²¹⁾計算も実行し、図6に示す結果が得られた。図6より、

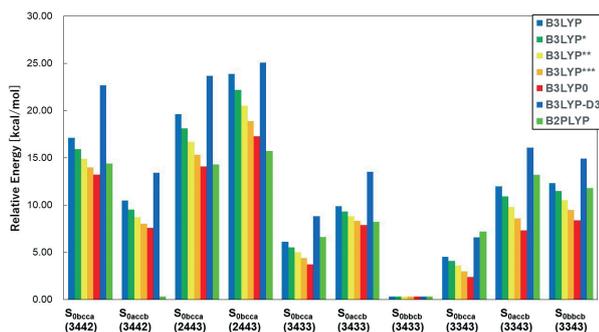


図5 S₀状態における主要混合原子価構造のUB3LYP/def2-TZVP計算による相対安定エネルギー (kcal/mol)。UB3LYP法はHartree-Fock成分(w)に依存するのでその依存性を検討した：B3LYP (w = 20%)、B3LYP* (w = 15%)、B3LYP** (w = 10%)、B3LYP*** (w = 5%)、B3LYP0 (w = 0%)、B2PLYPはdouble hybrid DFTを示す。

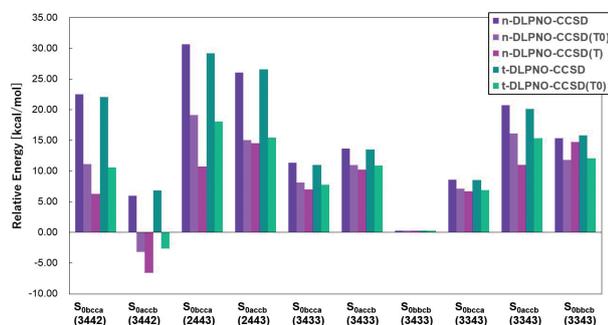


図6 S₀状態における主要混合原子価構造のDLPNO-CCSD (T_0)/def2-TZVP計算による相対安定エネルギー (kcal/mol)。DLPNO-CCSD (T_0) 計算ではPNO閾値の選択の仕方によってnormal (n)、tight (t) と分類される。さらに、1 (single ; S) および2 (double ; D) 励起を考慮したあと、3電子励起演算子 (T) を考慮するかどうかで分類される。

CC計算レベルにおいても(3433)価数状態が最も安定な構造の一つであることが理解される。一方、(3442)価数状態も安定な構造の一つであるが、相対エネルギーがCC計算の近似レベルで揺らいでいる。DLPNO CCSD (T_0)¹⁹⁻²¹⁾ 計算法の創始者であるNeeseや齋藤らによれば、DLPNOの中でも電子相関に大きく寄与する部分のみを考慮するPNOの閾値をlooseと名付け、広汎にDLPNOを採用し計算精度を上げた近似をtightと区別し、その間に位置付けられるのがnormalと大別されている。今回の計算では遷移金属錯体への応用なのでPNOの閾値をlooseとした場合は除いて、normalとtightの閾値の比較を実行したが、図6に示すようにMn酸化物ではnormalとtight近似によるエネルギー差は数(2~3) kcal/molであると言えよう。¹⁶⁾ 従って、計算時間の短いnormal近似も比較的大きなMn酸化物錯体の理論計算に使用可能である。一方、3電子励起 (T_0) をCC計算に考慮するかどうかの影響は大きく定量的計算にはその寄与を無視できないことが理解される。さらに、使用する基底関数に関してもdef2-TZVP (必要のある場合にはdef2-TZVPP)を採用し、2点近似でcomplete basis set (CBS) 極限操作を行なったところ両価数構造はエネルギー的には図2aの小さい量子論 (quantum chemical model ; QM) モデル (73原子) では縮重している結果が得られた。DFT計算の場合は基底関数依存性が大きくなかったがCC計算では基底関数の選択も重要であることが理解される。

PSIIのOECに埋め込まれている1のEXAFSの実験結果からはMn(II)の存在は否定されているので、1の第一配位圏の周りに存在する第二配位圏までも考慮すれば(3433)の価数状態が安定になる事が予想される。そのためには、図2bに示したようにQMモデルを拡張して(226原子)による計算が必要となったが詳細は省略する。最近、神谷らはMnイオンの異常分散効果を利用してS₁状態の価数状態を解明する実験²²⁾を行なっているが、その結果によればPSIIのOECを形成する二量体(A, B[a]と表現する)のB[a]部分の価数状態は(2443)状態であり、形式的には(3433)状態と異なるS₀状態にあることを提案している。しかし、DLPNO CCSD (T_0) 計算では図6に示すように(3442)の価数状態はエネルギー的には実現可能なS₀状態であるが(2443)価数状態は不安定であることが予想される。¹⁶⁾ 従って、S₁状態で神谷らがX線構造解析で観測しているS₀(2443)構造を実現するにはMn(III)₁のサイトがOECのどこかにある電子供与サイトからの一電子移動反応によりMn(III)₁がMn(II)₁に還元されていることを意味する。現在のところ、神谷はキノンサイトからの一電子逆流移動が原因と考えているようである。従って、この問題を解決するにはQMモデルの拡張が必要であることが示唆される。このように、PSIIのOECに埋め込まれている1の挙動はこ

の系が図1に示すSCESの一例であり、その環境因子により価数構造までも変動(価数揺らぎ)しうる“soft”かつ厄介な代物であることが理解される。

3. S_1 状態の理論計算再訪

3.1. S_1 状態の構造最適化

S_0 から S_1 状態に移行すれば図3に示したようにMn(III)₂Mn(IV)₂の配置が得られるが、理論的には4サイトのMnにⅢ,Ⅳ価を分配した価数構造は6種類あることになる。そこで全価数状態のDFT計算を実行した結果(3443)状態が最も安定であることが判明した。²³⁾ この結果はHR XRD³⁾, SFX XFEL⁴⁻⁶⁾の実験結果、さらには最近の神谷らの異常分散効果の実験²²⁾による S_1 状態の二量体構造のA部分の価数状態とも整合している。従って、HR XRD構造の発見³⁾以前にEXAFS実験結果¹⁵⁾により提唱されてきた(3344)の価数状態は励起配置であると結論される。図3に示した S_0 状態の(3433)価数状態がMn(III)₃サイトの一電子酸化により S_1 状態では(3443)価数状態に変化していると考えられる。本シリーズ(6)⁸⁾で詳述したように、HR XRDによる S_1 構造ではMn(IV)-O結合の実験誤差が顕著でありMn(IV)-O結合がMn(III)-Oラジカルにスピン分極した構造の寄与が大きく S_1 状態でもMnサイトのみに着目すると形式的には(3333)価数状態と判定される。しかし、酸素上に分布する負のスピンドensityをMn₂, Mn₃サイトに加えるとMn(IV)に回復することがわかるので、DFT計算により構造最適化を実行したところMn(IV)-Oの距離が回復し(3443)価数状態が得られた。²⁴⁾ 従って、XR XRD構造を最適化した S_1 構造はその後得られたSFX XFEL構造と整合する結果となった。このように、HR XRD実験結果³⁾といえども現在の分解能では実験誤差を無視できないので理論計算による検討が有用であるといえよう。

本シリーズ(6)⁸⁾で紹介したように S_1 状態の構造最適化は比較的小さいQMモデルに立脚して実行されてきた。²⁵⁻²⁶⁾ しかし、前章で紹介したようにPSIIのOECでは図2bに示したように第二配位圏も極めて重要なのでそれをQMモデルに取り込む必要がある。そこで、図2bに示した中間サイズのQMモデル(226原子)でDFTおよびCC計算を実行した。 S_1 状態ではO₍₅₎のサイトがプロトン化されているかどうかに関する議論が数多くされてきたので、O₍₅₎のサイトの前に存在するVal185もQMモデルに入れることにした。²⁷⁾ さらに、O₍₅₎のサイトのプロトン化はW2サイトのH₂Oからのプロトン移動により可能となるので、図7に示すようにO₍₅₎, W2, W1, O₍₄₎サイトをX, Y, Z, Uと表現して、 S_{1XYZU} と S_1 状態での水の酸化状態を露に表現することにした。^{25, 26)} そこで、水の酸化状態の表現法としてO²⁻, OH⁻, H₂O状態をa, b, cと略記すると、最初に考察した S_1 構造は S_{1acca} 構造と表現

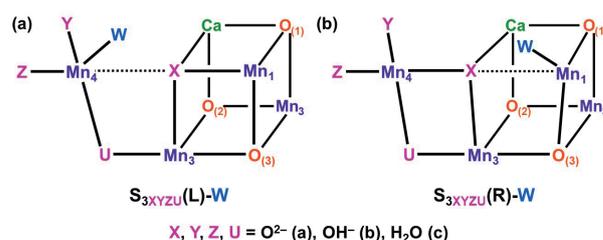


図7 UB3LYP/def2-TZVPおよびDLPNO CCSD (T_0) 計算に使用した計算モデル。

O₍₅₎, W2, W1, O₍₄₎サイトをX, Y, Z, Uと表現し、新たに反応サイトに挿入された水をWと表現している。さらに、CaMn₄O_x (x = 5, 6)の構造は左(left:L)と右(right:R)が開いた構造が可能なので両構造を示した。

でき、前述のプロトン移動構造は S_{1bbca} 構造と表現される。さらに、O₍₄₎サイトにプロトン移動した構造は S_{1abcb} 構造と表現される。その他にもW1サイトのH₂OからO₍₄₎サイトにプロトン移動した S_{1acbb} 構造など多くのプロトン移動構造を検討したが、ここでは重要であると判明した4構造^{25, 26)}のUB3LYP-D3/def2-TZVP法による最適化構造を図8にまとめた。

図8より構造比較に重要なMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離に着目すると、 S_{1acca} , S_{1abcb} , S_{1bbca} 構造に対して最適化距離はそれぞれ2.78, 2.92, 2.95 (Å)となっている。一方、SFX XFEL実験結果²⁸⁾の4UB6-A(a), 4UB8-A(a)によればMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離は2.86 (2.83), 2.88 (2.91) (Å)である。さらに、Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}距離に着目すると、 S_{1acbb} , S_{1abcb} , S_{1bbca} 構造に対してそれぞれ4.91, 5.05, 5.37 (Å)となっている。また、4UB6-A(a), 4UB8-A(a)によれば4.95 (4.97), 4.95 (4.89) (Å)である。従って、SFX XFELの実験結果²⁸⁾に対して、単一の S_1 構造モデルを仮定すれば4UB6-A(a)の場合は S_{1acca} 構造が4UB8-A(a)の場合は S_{1abcb} 構造あるいは S_{1bbca} 構造が S_1 状態に対応することになる。一方、本シリーズ(6)⁸⁾で紹介したように S_{1acca} 構造と S_{1bbca} 構造の混合状態を許容した場合には4UB6-A(a)のMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離を再現するには S_{1bbca} 構造が47% (29%)程度混合していることになる。一方、4UB8-A(a)の場合には59% (76%)となりプロトン移動 S_{1bbca} 構造の寄与の方が大きくなる。さらに、 S_{1acca} 構造と S_{1abcb} 構造の混合状態を許容した場合には4UB6-A(a)のMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離を再現するには S_{1abcb} 構造が57% (36%)程度混合していることになる。4UB8-A(a)の場合には71% (93%)となりプロトン移動 S_{1abcb} 構造の寄与の方が大きくなる。他の解釈として4UB8-A(a)にはX線還元された S_0 構造が混入しているとの説が提唱^{29, 30)}されているが本稿では省略する。

本シリーズ(6)⁸⁾で紹介したようにMn-Oの距離はXRDあるいはSFX XFEL実験の分解能に応じて実験誤差が大きくなる。そこで、Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離からMn₄-O₍₅₎距離を推算する式(シリーズ(6)の4a式)³¹⁾を用いて推算

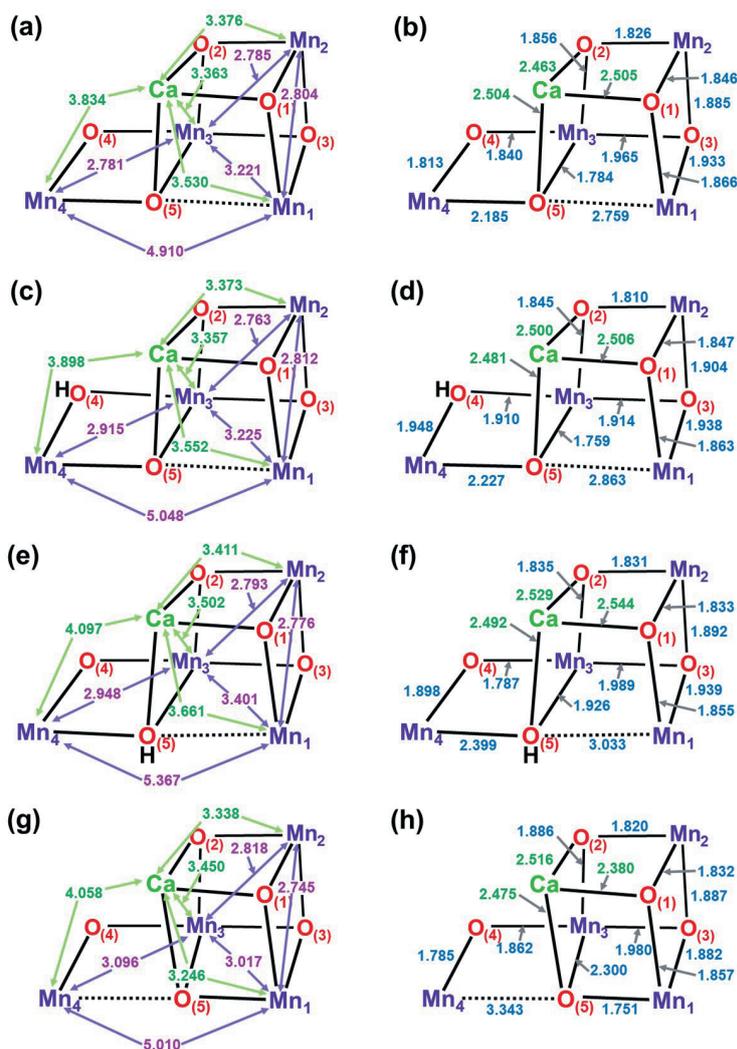


図8 UB3LYP-D3/def2-TZVP法による S_1 状態における重要中間体の最適化構造：(a) $S_{1acca}(R)$, (b) $S_{1labcb}(R)$, (c) $S_{1bbca}(C_R)$, (d) $S_{1acca}(L)$.

すると, $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$ 距離が, 2.78, 2.86 (2.83), 2.88 (2.91) (Å) に対応して $Mn_4-O_{(5)}$ 距離はそれぞれ 2.10, 2.30 (2.24), 2.34 (2.40) (Å) となる. 一方, S_{1acca} , S_{1labcb} , S_{1bbca} 構造に対して UB3LYP/def2-TZVP 法による最適化 $Mn_4-O_{(5)}$ 距離は 2.19, 2.23, 2.40 (Å) となる. さらに, 4UB6-A(a) および 4UB8-A(a) 実験による $Mn_4-O_{(5)}$ 距離はそれぞれ 2.32 (2.30), 2.38 (2.33) (Å) となっている. 従って, 単一構造モデルの範囲では $Mn_4-O_{(5)}$ 距離から判断しても 4UB6-A(a) および 4UB8-A(a) には S_{1acca} , S_{1bbca} 構造が対応している.³²⁻³³⁾ 一方, S_{1acca} 構造と S_{1bbca} 構造の混合状態を許容した場合には 4UB6-A(a) の $Mn_4-O_{(5)}$ 距離を再現するには S_{1bbca} 構造が 52% (24%) 程度混合していることになり $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$ 距離から予測した結果と整合している. さらに, 4UB8-A(a) の $Mn_4-O_{(5)}$ 距離を再現するには S_{1bbca} 構造が 74% (100%) 程度混合していることになり $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$ 距離から予測した結果と整合している.

以上の結果より, S_1 状態の構造より理解されることは $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$ 距離が 2.8 Å より短いときは S_{1acca} 構造が対応するが, 2.8 Å より長く 2.9 Å より短い場合には混合状態になり, 2.9 Å より長い場合には S_{1bbca} 構造あるいは S_{1labcb} 構造が対応するといえる. S_{1acca} 構造でも $Mn_4-O_{(5)}$ 距離が 1.8 Å でなく 2.2 Å に伸びていることから判断して, Jahn-Teller (JT) 伸長軸が $W1-Mn(III)_4-O_{(5)}$ 方向であることを意味し, 中間サイズの QM (226原子) モデルでは本シリーズ (6)⁸⁾で紹介した小さい QM モデルの結果と異なっており, Asp61 と W1 間の水素結合と Val185 の hydrophobic な効果²⁷⁾により JT 伸長軸が回転していることが理解される. 従って Asp61 や Val185 のアミノ酸置換により S_1 構造が変化しうることを示唆する. さらに結晶構造や pH などによっても混合比が変化することが予想され S_1 状態でも多中間体モデル^{25, 26)}が妥当であるといえよう.

上記の S_1 構造と関連して, HR XRD 構造³⁾の X 線還元に関係する批判^{29, 30)}も小さいモデル構造を使用した場合

にはJT軸がAsp170-Mn(III)₄-Glu333となりMn₄-O₍₅₎距離が1.8 Åになる結果に大きく依存することが理解される。さらに初期のEXAFSの実験結果でS₁状態の価数状態が(3344)と提案されていた結果、Mn(IV)₄-O₍₅₎距離が1.8 Åになることもその批判を助長する結果となった。¹⁵⁾ このようにCaMn₄O₅クラスターの場合は図1に示した4自由度の視点から考究することが重要と言える。

3.2. S₁ 中間体構造の相対安定エネルギー

それでは相対エネルギーの視点ではどうであろうか。図8に示したUB3LYP-D3/def2-TZVP法による最適化構造を仮定してDFT及びCC計算を実行したので図9に結果をまとめた。^{25, 26)} 図9より、いずれの計算法を使用しても右側が開いた (right (R)-opened, あるいはopen-cubane) 構造の方が、左側が開いた (left (L)-opened, あるいはclosed-cubane) 構造の方が安定であることが理解される。さらに、(226原子) モデルに基づきUB3LYP/def2-TZVP計算により得られた結果ではプロトン移動したS_{1bbca}(R)構造やS_{1abcb}(R)構造の方がプロトン移動していないS_{1acca}(R)構造よりも安定になる。従って、UB3LYP/def2-TZVP計算結果は本シリーズ(6)⁸⁾で紹介した結果と本質的に変わらない。しかし、tight-DLPNO CCSD (T_0)/def2-TZVPP計算結果は逆の傾向を示し、S_{1acca}(R)構造の方がO₍₅₎サイトがプロトン化された構造よりも安定になる。この結果はCC法で動的電子相関効果を取り込むと定性的結論までも変化することがある一例となっている。さらに、この結論はSFX XFEL (4UB6-A(a)) 実験結果²⁸⁾をS_{1acca}(R)構造と同定した結果とも整合している。一方、O₍₄₎サイトにプロトン移動したS_{1abcb}(R)構造の方がO₍₅₎サイトにプロトン移動したS_{1bbca}(R)構造よりも安定になる。この結果はO₍₅₎サイトの前面にVal185が存在しhydrophobicな環境場が構築されていることと対応する。後述するように、O₍₄₎サイトはhydrophilicな環境場にあるのでプロトン受容サイトとして重要である。³⁴⁾

以上の結論はQM (226原子) モデル計算レベルでの結果であり、さらに蛋白場の効果をQM (226原子)/Molecular Mechanics (MM) 法により取り込むとプロトン移動した構造とのエネルギー差が小さくなり室温では構造的視点から考察した混合モデルで記述される場合もあるかも知れない。さらに、周辺蛋白場も考慮した400~500原子のサイズのモデルになるとQM部分もQMI (CC法)/QMII (DFT)/MMと分割し、QM (226) 部分をQMI (CC) として残りの部分はQMII (DFT) として取り扱う本シリーズ(3)³⁵⁾で紹介した多階層連結計算手法 (Multi-Scale Multi Physics ; MS MP) の適用が実用的には重要になるといえよう。今後重要となるMS MPの視点からは本稿で紹介するQM (CC) 計算はその第一歩として位置づけることができる。2020年代にはDFT

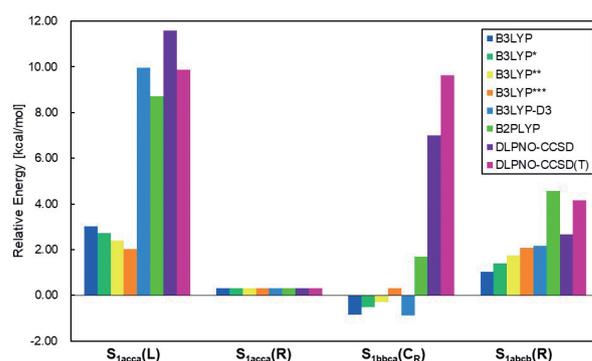


図9 S₁状態における主要混合原子価構造のQM (226原子) に基づくDLPNO CCSD (T_0)/def2-TZVP計算による相対安定エネルギー (kcal/mol). 計算手法は図5, 6を参照.

法に加えてCC法も多核遷移金属錯体の理論計算に実用的になることが予想される。

4. S₂ 状態の理論計算再訪

4.1. S₂ 状態の構造最適化

S₁からS₂状態に移行すれば図3に示したようにMn(III) Mn(IV)₃の価数配置が得られるが、この場合にはプロトンがLumenにまで放出されることがないのでS₂状態では1はCa(II)Mn(IV)₃Mn(III)O₅(H₂O)₄と価数表現される。S₂状態ではMn(III)イオンが存在するのでそのJahn-Teller (JT) 効果を考慮すれば図7に示すようにR型とL型の最適化構造が可能になり、それぞれ(3444), (4443) 価数状態になる。^{24, 36)} 図10のaにはR型のS_{2acca}(R)構造から導出されるS₂(R)構造と基底スピン状態を示した。図10よりS_{2acca}(R)構造でW2からO₍₄₎サイトにプロトン移動するとS_{2abcb}(R)構造が得られ、W1からO₍₄₎サイトにプロトン移動するとS_{2acbb}(R)構造が得られる。S₂状態の計算モデルを区別する表現として、これらの構造では水素原子の数がW1, W2サイトの水に起因する4個のままなので4Hモデルと呼ばれる。²⁴⁾ 一方、W2, W1サイトで脱プロトン化が起こり、放出されたプロトンが1の周辺に存在するbase (B) に補足されている状態は本稿ではS_{2abca}(R) + BH⁺, S_{2acba}(R) + BH⁺と表現される。これらの構造では1の水素原子の数が3個に減少するので3Hモデルと呼ばれる。^{36, 37)} 図10のbに示したようにL型の最適化構造でも同様に4H, 3Hモデルが可能となり、R型に対応する構造が可能である。図11にS₂状態で重要なR及びL型のUB3LYP-D3/def2-TZVP法による最適化構造を示した。³⁸⁻⁴⁰⁾

図11より構造比較に重要なMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離に着目すると、S_{2acca}(R-I), S_{2abca}(R-I), S_{2acba}(R-I)構造に対して最適化距離はそれぞれ2.70, 2.71, 2.73 (Å)となっている。このように、R型でMn_{a(4)}-Mn_{b(3)}距離が2.7 Åと短い構造をR-type I (R-I) と表現することにする。一方、Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}距離に着目するとこれらの構造では4.96,

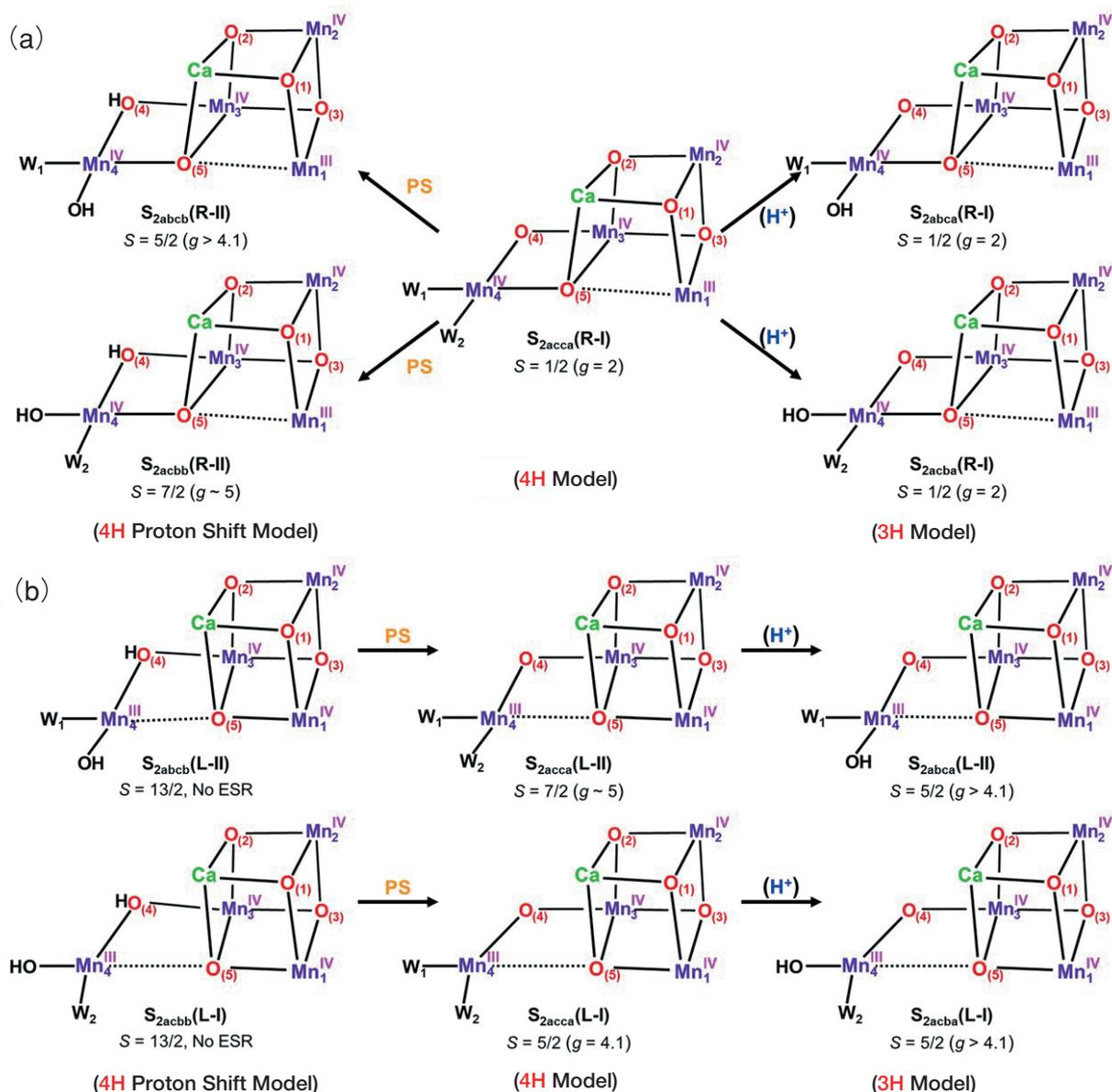


図 10 (a) S_2 状態における R 型の母構造 $S_{2acca}(R)$ から導出される重要中間体構造：プロトン移動構造とプロトン脱離構造。
 (b) S_2 状態における L 型構造におけるプロトン移動構造とプロトン脱離構造。

4.87, 5.09 (Å) となっている。これらの構造では $Mn_{a(4)}-O_{(5)}$ の距離も 1.79 (1.78), 1.80 (1.83), 1.91 (1.89) (Å) と $M(IV)-O$ 結合の性質を反映して, S_1 状態での JT 効果より 2.2 Å と伸びていた $Mn(III)_4-O_{(5)}$ 結合と比較して 0.3~0.4 Å ほど短くなっている。ここでカッコ内の値は $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$ 距離から推算式³¹⁾より求めた値である。一方, R 型でも, $O_{(4)}$ サイトにプロトン移動した $S_{2abcb}(R-II)$, $S_{2acbb}(R-II)$ 構造では $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$ 距離が 2.83, 2.85 (Å) と長くなっているため R-type II (R-II) と区別する。このように, $O_{(4)}$ ジアニオンがプロトン化され OH になることにより $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$ 距離が 0.10~0.15 Å 長くなるのが理解される。本シリーズ (10) (表 3)⁴¹⁾ に示したように SFX XFEL 実験では $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$, $Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}$,

$Mn(III)_4-O_{(5)}$ 距離が 2.76, 4.90, 2.20 (2.02) (Å) となっており, R-I 型の 3 構造と整合している。 $Mn(III)_4-O_{(5)}$ 結合の実測値がカッコ内の推算値より 0.2 Å 長くなっている。

L 型の $S_{2acca}(L-I)$ 構造では $Mn_{a(4)}-Mn_{b(3)}$, $Mn_{a(4)}-Mn_{d(1)}$, $Mn(III)_4-O_{(5)}$ 距離が 3.17, 5.09, 3.28 (Å) となっており, $Mn(III)_4-O_{(5)}$ 距離が 3 Å より長くなっている。もう一方の $S_{2acca}(L-II)$ 構造ではこれらの距離が 2.98, 4.58, 2.75 (Å) であり, その距離が 3 Å より短くなっている。そこでこれらの構造を L-type I (L-I), L-type II (L-II) と区別することにした。 $S_{2abcb}(L)$ 構造ではこれらの距離が 3.13, 4.55, 2.71 (Å) であることより L-II 構造と分類される。このように, S_2 構造では R および L 型に type I と II の構造異性体が可能であることが理解される。³⁸⁻⁴⁰⁾

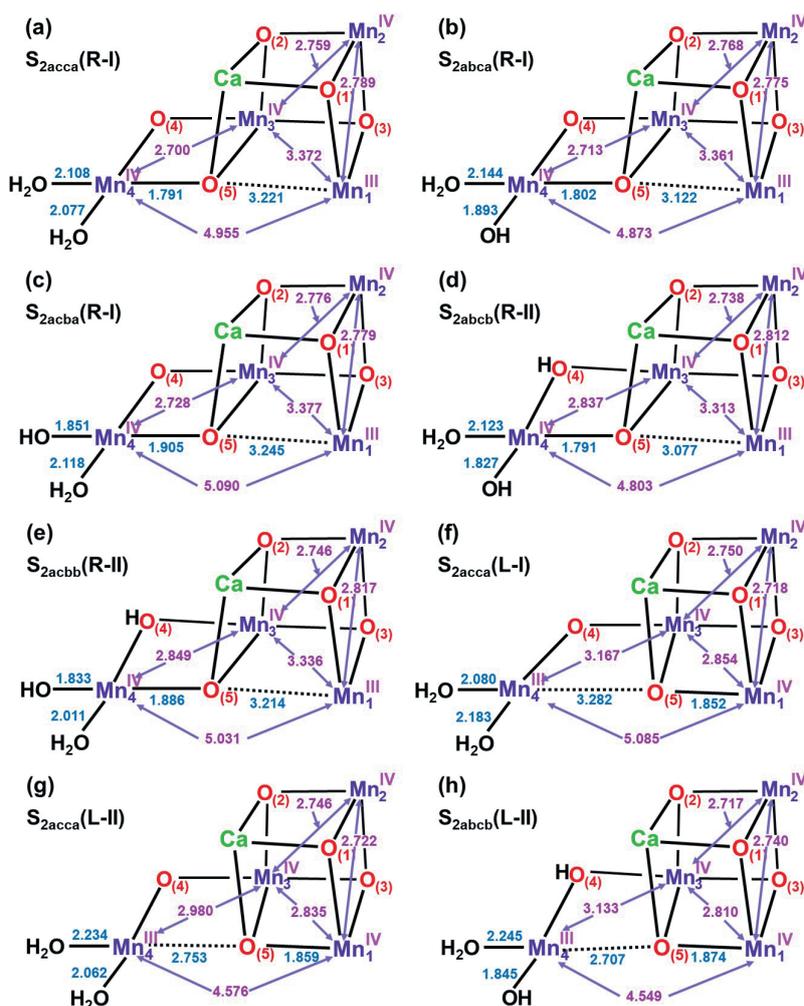


図11 UB3LYP-D3/def2-TZVP法による S_2 状態における重要中間体の最適化構造: R型構造 (a) S_{2acca} (R-I), (b) S_{2abca} (R-I), (c) S_{2acba} (R-I), (d) S_{2abcb} (R-II), (e) S_{2acbb} (R-II). L型構造 (f) S_{2acca} (L-I), (g) S_{2acca} (L-II), (h) S_{2abcb} (L-II).

4.2. S_2 中間体構造の相対安定エネルギー

図11に示した S_2 状態の最適化構造を仮定してDFTおよびCC計算による S_2 中間体の相対安定エネルギーを求め、結果を図12に示した。³⁸⁻⁴⁰⁾ 図12より、4Hモデルを仮定した場合、R型 S_{2bbca} (R-II)およびL型 S_{2bbcb} (L-II)構造ともに $O_{(5)}$ サイトがプロトン化された場合には基準に採用した S_{2acca} (R-I)構造と比較して10 kcal/mol以上不安定であり理論的には S_2 状態の安定構造からは除外されることが理解される。一方、tight DLPNO CCSD(T_0)/def2-TZVP計算結果によれば図12に示すように S_{2acca} (R-I), S_{2acca} (L-I), S_{2acca} (L-II), S_{2abcb} (L-II)の4構造はエネルギー的に近似縮重していることが理解される。さらに、UB3LYP/def2-TZVP計算でもエネルギー差は5 kcal/mol以内に収まっている。小さいQM (73原子) モデルでは $O_{(4)}$ サイトにプロトン移動した S_{2abcb} (L-II)構造も比較的安定であるといえる。Pantazisらの中間的サイズの3Hモデル^{36, 37)}でも S_2 状態では S_{2acca} (R-I)と S_{2acca} (L-I)構造のエネルギー差は数kcal/mol程度に収まっている。

図12に示すように $O_{(4)}$ サイトにプロトン移動したR型の S_{2abcb} (R-II)構造もUB3LYP/def2-TZVP計算の範囲内では S_{2acca} (L-II)構造と比較してエネルギー差は5 kcal/mol以下に収まっている。しかし、tight PNO条件での

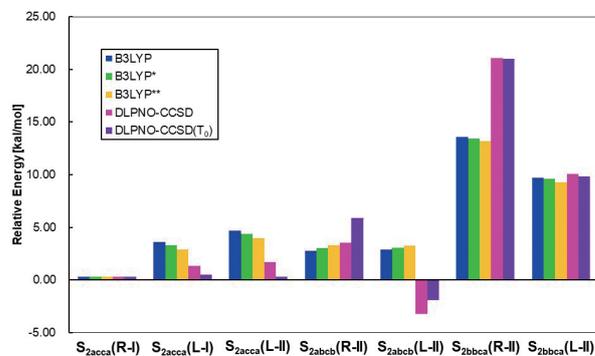


図12 S_2 状態におけるRおよびL型主要混合原子価構造のQM(73原子)モデルに基づくB3LYP/def2-TZVPおよびDLPNOCCSD(T_0)/def2-TZVP計算による相対安定エネルギー(kcal/mol). 計算手法は図5, 6を参照.

DLPNO CCSD (T₀)/def2-TZVP 計算ではエネルギー差は 6 kcal/mol と大きくなり、室温ではその分布が小さいと判断される。⁴⁰⁾ しかし、図 2b に示した QM (226 原子) での CC 計算結果が完了していないので断定的なことは現段階では言えないが蛋白場の種類と環境条件によりエネルギー差は小さくなる可能性が残されている。特にシアノバクテリアの場合には R 型の構造が優先している可能性が高いので後述するように検討を要する。

4.3. S₂ 中間体構造の EPR 実験結果再訪

本シリーズ (5) で紹介したように S₂ 状態の低温における電子・スピン状態は図 1 に示したように EPR 実験⁴²⁻⁵⁰⁾ により研究されてきた。実際、Dismukes と Siderer⁴²⁾ は 1980 年代初頭に PSII の OEC における Mn₄ クラスターの存在を EPR 実験により発見した。それ以後、S₂ 状態の EPR 実験は数多く行なわれ、Multiline S₂ 状態と称される低スピン (Low spin ; LS) 2 重項 ($S = 1/2, g = 2$) 状態と中間スピン (Intermediate Spin ; IS) 6 重項 ($S = 5/2, g = 4.1$ および $g > 4.1$) 状態が観測されてきた。S₂ 状態の EPR 実験結果の詳細は本シリーズ (5)⁵¹⁾ 述べたので、本稿では Mn-Mn 間のスピン間有効交換積分 (J_{ab})^{24, 49)} を UB3LYP/def2-TZVP 法で求めた結果⁴⁰⁾ を紹介する。計算結果の詳細は省略するが、W2 サイトが H₂O の場合には J_{34} 値の絶対値が 30 cm⁻¹ になり $g = 4.1$ の条件をみたすが、OH⁻ の場合にはそれより小さくなり $g > 4.1$ の状況になることが判明した。そこで、 $g = 2$ 状態に一つ、 $g \sim 4$ 状態に二つの S₂ 状態を考えるモデルを one g2, two g4 モデルと表現することにした。^{24, 49)} UB3LYP/def2-TZVP 法により計算された J_{ab} より構成されたハイゼンベルク・スピン・ハミルトニアンを厳密対角化することにより求めた基底状態と projection factors (スピン密度分布) を求めた。⁴⁰⁾ 結果を表 1 にまとめた。

表 1 より R 型の 4H モデル構造 S_{2acca} (R-I) および 3H モデル構造 S_{2abca} (R-I) と S_{2abcb} (R-I) は LS ($S = 1/2, g = 2$)

2 重項基底状態を持つことが判明したので、EPR 実験により発見された LS 状態に対応するものと考えられる。従って、EPR 実験で W1, W2 サイトが H₂O あるいは OH⁻ であるかを判別するのは容易でないが g 値の大きさとで区別可能になる可能性がある。Projection factors (ρ_i) の大きさでは Mn(III)₁ サイトの値が最も大きく実測の EPR の傾向と一致する。他の基底関数を用いて計算した結果も同様の結果を示す。また、hyperfine constant (A_i) も同様の傾向を示すが本シリーズ (5)⁵¹⁾ で紹介したように逆の傾向を示す結果も報告されている。 A_i 値の非経験的計算は困難なので、本稿では ρ_i 値に比例定数 (-208 MHz) をかけることにより求めた。表 1 に示すように S_{2abcb} (R-II) 構造では R 型であるにも関わらず 6 重項 ($S = 5/2$) 基底状態であり興味ある結果となっている。^{52, 53)} 従って、4H モデルでは W2 から O₍₄₎ サイトへのプロトン移動で LS 状態から IS 状態への spin transition (ST) が可能であることが理解される。⁴⁰⁾ さらに、W1 から O₍₄₎ サイトへのプロトン移動した S_{2acbb} (R-II) 構造では 8 重項 ($S = 7/2, g \sim 5$) 基底状態になることが理解される。

表 1 より L 型の 4H モデル構造 S_{2acca} (L-I) では 6 重項 ($S = 5/2, g = 4.1$) および 3H モデル構造 S_{2abca} (L-I) では 6 重項 ($S = 5/2, g > 4.1$) 基底状態を持つが g 値が少し異なることがわかる。一方、projection factors (ρ_i) の大きさとで判断する限り両構造の間で差異はないことが理解される。Projection factors (ρ_i) の符号で判断すると、L 型の 6 重項は ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) のスピン構造を持つが、R 型の 6 重項は ($\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$) のスピン構造を持つ事が理解される。表 1 より、L 型の S_{2acca} (L-II) 構造は 8 重項 ($S = 7/2, g \sim 5$) 基底状態を持つことが理解される。Projection factors (ρ_i) で判断すると L 型の 8 重項は主として Mn₁Mn₂ に、R 型の 8 重項 S_{2acbb} (R-II) 構造は主として Mn₃Mn₄ にスピン分布を持つ事が理解される。L 型で W2 から O₍₄₎ にプロトン移動した S_{2abcb} (L-II) 構造は Highest spin (HS) S

表 1 Projection factors and isotropic hyperfine constants for the S₂ intermediates by the theoretical calculations and EPR experiments.

Methods	S	$\rho_1 (A_1)$	$\rho_2 (A_2)$	$\rho_3 (A_3)$	$\rho_4 (A_4)$	Ref ^{a)}
S _{2acca} (R-I)	1/2	1.50 (-312)	-0.88 (183)	-0.99 (206)	1.37 (-285)	p
S _{2abca} (R-I)	1/2	1.65 (-343)	-0.92 (191)	-0.94 (196)	1.22 (-254)	p
S _{2abca} (R-I)	1/2	1.89 (-393)	-0.99 (206)	-0.75 (156)	0.85 (-177)	p
EPR	1/2	1.70 (-354)	-0.99 (206)	-1.00 (208)	1.27 (-264)	77
S _{2acca} (R-I)	1/2	1.58 (-329)	-0.90 (187)	-0.96 (200)	1.27 (-264)	132
S _{2acca} (R-I)	1/2	1.80 (-374)	-0.98 (204)	-0.89 (185)	1.07 (-223)	24
S _{2abcb} (R-II)	5/2	-0.44 (92)	-0.34 (-71)	0.51 (-106)	0.59 (-123)	p
S _{2acca} (L-I)	5/2	0.57 (-119)	0.54 (-112)	0.39 (-81)	-0.51 (106)	p
S _{2abca} (L-I)	5/2	0.57 (-119)	0.54 (-112)	0.39 (-81)	-0.51 (106)	p
S _{2abcb} (R-II)	7/2	0.08 (-17)	0.10 (-21)	0.39 (-86)	0.43 (-89)	p
S _{2acca} (L-II)	7/2	0.43 (-89)	0.36 (-75)	0.21 (44)	0.00 (0.00)	p
S _{2abcb} (L-II)	13/2	0.23 (-48)	0.23 (-48)	0.23 (-48)	0.31 (-64)	p

^{a)}p; present computation.

= 13/2 状態である。このように、プロトン (PT) 移動にともないスピン遷移 (spin transition : ST) が起こるのは大変興味深い。⁴⁰⁾

Boussacらは1に近赤外線照射 (Near Infrared Radiation : NIR) 後のスピン状態をEPR実験により検討している。^{47, 48)} 表1の計算結果は彼らのNIR実験結果を解釈するのに有効である。2重項状態にNIR照射すると、g~6, 10のEPRシグナルが得られ、その後g~4の状態になり、最終的にはg=2の2重項状態に戻ることが知られている。この結果を4Hモデルの範囲で解釈すると、まずR型のLS状態にNIR照射するとMn(III)₁からMn(IV)₄への電子移動励起が誘起されR型の励起2重項(4443)*状態が生成するがすぐ8重項状態に緩和し、その後O₍₅₎原子が右側のMn(IV)₁に移動し、L型の8重項S_{2accb}(L-II) (S=7/2) 構造が生成し、さらにL型の6重項S_{2accb}(L-II) (S=5/2) 構造が生成するが、最終的には安定なR型の2重項 (S=1/2) 状態に戻るといったシナリオが考えられる。⁴⁹⁾ 一方、NIR照射で1に電子移動励起が誘起されず、局在d-d電子励起が誘起される場合^{47, 48)}には価数状態を保持した励起2重項(3444)*状態が生成し、その後より安定な8重項S_{2acbb}(R-II) (S=7/2) 構造や6重項S_{2abcb}(R-II) (S=5/2) 構造が生成し、最終的には2重項(3444) (S=1/2) 基底状態に戻るといったシナリオも可能である。BoussacらのNIR実験結果は複雑なのでpHなどの環境条件やシアノバクテリアとほうれん草などの植物の間でも異なる機構があっても良いのかもしれない。

BoussacらNIR実験^{47, 48)}はpHを8.6にまで上昇させた環境条件でも行なわれている。さらに、S₂状態からS₃状態に遷移する前のS₂+Tyr-Oラジカルの状態についても実験が行なわれている。図12と表1の計算結果との関連で問題となるのはR型の6重項S_{2abcb}(R-II)状態である。^{52, 53)} この構造はS₂状態では実現が困難かもしれないがエネルギーの高いS₂+Tyr-Oラジカルの状態では生成可能となり、O₍₄₎サイトへのプロトン移動を経て、さらにbase (B) へのプロトン移動が可能となり6重項S_{2abca}(R)+BH⁺+Tyr-Oラジカルの状態が実現し、その後、Tyr-Oラジカルへの電子移動とW1からW2を經由してpath II³⁴⁾ (C11チャンネル)⁶⁾をへてプロトン放出が起これば、(4444)の価数構造を持ち、S=3のスピン状態を持つS_{3abba}(R)状態の生成が可能となる。この状態は以前検討⁵⁴⁾した未だ水が挿入されていないS=3のS₃状態に対応するがR型の構造を維持したまま得られたので、最近のSFX XFEL実験⁴⁻⁶⁾で観測されているS₃状態への移行の初期段階 (lag phase) に相当するかもしれない。さらに、W1からO₍₄₎サイトへのプロトン移動したS_{2acbb}(R-II)構造は8重項 (S=7/2, g~5) 状態を経て、base (B) への移動が可能となり8重項S_{2acbb}(R)+BH⁺+Tyr-Oラジカルの状態が実現し、その後、Tyr-Oラジカ

ルへの電子移動とW2からpath II³⁴⁾(本シリーズ (5) の図4参照)をへてプロトン放出が起これば、(4444)の価数構造を持ち、S=3のスピン状態を持つS_{3abba}(R)状態の生成が同様に可能となる。⁵⁴⁾

3HモデルでもW1からO₍₄₎サイトへのプロトン移動したS_{2abbb}(R-II)構造は8重項 (S=7/2, g~5) 状態を経て、base (B) へのプロトン移動が可能となり8重項S_{2abba}(R)+BH⁺+Tyr-Oラジカルの状態が実現し、その後、Tyr-Oラジカルへの電子移動により7重項S_{3abba}(R) (S=3) 状態の生成が可能になると思われる。⁵⁴⁾ 一方、R型の経路で2重項S_{2abca}(R-I)構造+Tyr-Oラジカルの状態が生成しMn₁サイトに水の挿入が起こればS=5/2状態になるので、すでにS_{2acca}(R-I)-OH構造+Tyr-Oラジカルの状態がS₃状態の初期過程で生成し、その後S_{3abca}(R-I)-OH構造に移行するという提案^{55, 56)}がある。S_{2acca}(R-I)状態でも水が挿入される点がこの機構の特徴である。

4HモデルではS_{2acca}(L-I) (S=5/2)状態からS_{2acba}(L-I) (S=5/2)+BH⁺+Tyr-Oラジカルの状態を経て、Mn(III)₄からTyr-Oラジカルへの一電子移動とW2からのプロトン放出が起こればS_{3abba}(L-I)状態が得られる。同様に3HモデルでもS_{2abca}(L-I) (S=5/2)状態Mn(III)₄からのTyr-Oラジカルへの一電子移動とW2からのプロトン放出が起こればS_{3abba}(L-I)状態が得られる。S_{3abba}(L-I)構造は左 (L) 側から水が挿入される場合に重要となる。^{54, 57, 58)}

5. S₃状態の理論計算再訪

5.1. S₃状態の構造最適化

本シリーズ (7)⁷⁾でS₂からS₃状態への遷移において水が挿入される過程に関する実験的研究^{4-6, 59-61)}および関連する理論的研究^{24, 34, 55-58, 62-67)}を紹介した。前章で考究したようにS₃状態のS_{3abba}(R-I)およびS_{3abba}(L-I)構造で水(H₂O₍₆₎)が挿入された場合にはRおよびL型の各種S₃中間体が形成される。そこでまず図2aを拡大し、挿入された水付近に存在するVal185とW5~W7, W10をQMモデルに入れたQM (103原子) モデルを用いてUB3LYP-D3/def2-TZVP法により最適化されたS₃中間体の構造の検討から始めた。⁶⁸⁾ 図13に示したようにS_{3abba}(R)状態H₂O₍₆₎が挿入した場合、形式的にH⁺がW1のOH⁻に補足され、HO₍₆₎アニオンがMn₁サイトに挿入された構造ではHO₍₆₎⁻がO₍₅₎と水素結合した構造S_{3abca}(R)-O₍₆₎HとGlu189のカルボニル基と水素結合した構造S_{3abca}(R)-O₍₆₎H_{glu}の構造が可能である。この構造ではMn₄-Mn₃間の距離がそれぞれ2.72, 2.71 (Å)でありMn(IV)₄-O結合距離も対応して短くなっている。一方、H⁺がO₍₅₎にトラップされ、HO₍₆₎アニオンがMn₁サイトに挿入されたS_{3bbba}(R)-O₍₆₎H_{glu}の構造ではMn₄-Mn₃間の距離が2.86 Åに伸びている。一方、S_{3abba}(L)状態で

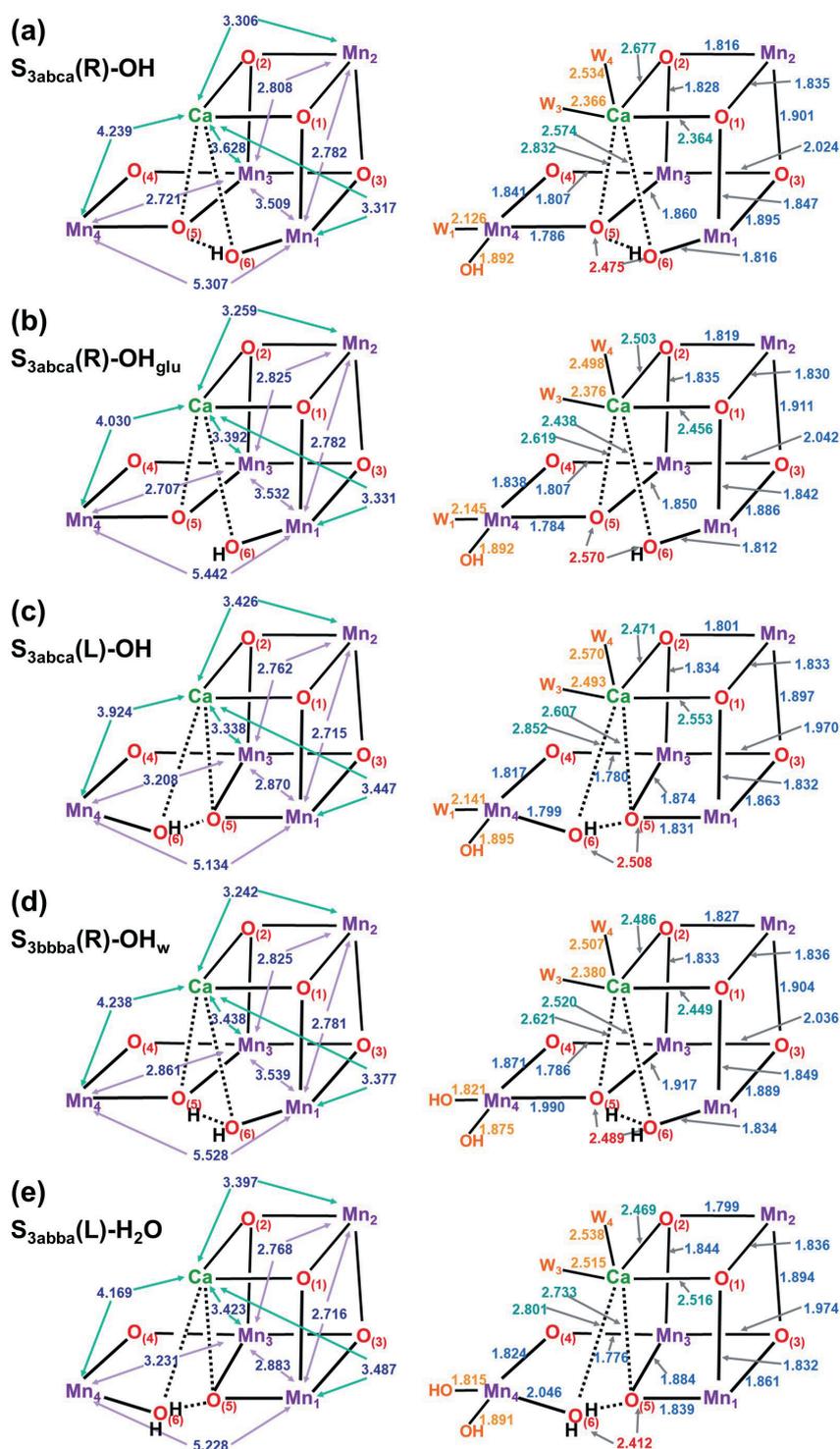


図 13 S_3 状態で水が挿入して：ヒドロキシアニオンが挿入した構造および水が挿入された構造の UB3LYP-D3/def2-TZVP 法による最適化構造：(a) $S_{3abca}(R)-OH$, (b) $S_{3abca}(R)-OH_{glu}$, (c) $S_{3abca}(L)-OH$, (d) $S_{3bbba}(R)-OH_w$, (e) $S_{3abba}(L)-H_2O$.

$H_2O_{(6)}$ が挿入した場合、 H^+ が $W1$ の OH^- にトラップされ、 $HO_{(6)}$ アニオンが Mn_4 サイトに挿入された構造では $HO_{(6)}$ が $O_{(5)}$ と水素結合した構造 $S_{3abca}(L)-O_{(6)}H$ が得られるが、その他に未だ $H_2O_{(6)}$ のままで Mn_4 サイトに挿入されている $S_{3abca}(L)-H_2O_{(6)}$ が可能であり、 Mn_4-Mn_3 間の

距離がそれぞれ 3.21, 3.23 (Å) と長くなっている。これらの Mn-hydroxide 構造や Mn- H_2O 構造では $O_{(5)}-O_{(6)}$ 間の距離が 2.4~2.6 (Å) であり、SFX XFEL 実験^{4,6)} による S_3 状態での測定値 (1.9~2.1 Å) と比較して 0.5 Å 長くなっている。

図13に示したヒドロキシアニオンからW2のOHにプロトン移動が起こると対応するMn-oxo化合物が生成する.⁶⁸⁾ 図14にUB3LYP-D3/def2-TZVP法により最適化されたMn-Oxo中間体の構造をまとめた. 図14よりS_{3acca}(R)-Oxo構造ではMn₄-Mn₃間の距離が2.71 ÅでありMn(IV)₄-O結合距離とも整合している. この構造ではCa-O₍₆₎距離が2.36 Åであり強い配位結合の形成が顕著であるがCa-W₄距離が2.55 Åと少し伸びている. このように, Ca(II)イオンは高原子価O=Mn(IV)結合の安定化に寄与し, イオン構造Ca(II)⋯O=Mn(IV)が卓越し, •O₍₆₎-Mn(III)₁のOxylラジカル性が消失している. この場合のOxyl構造の価数は(3444)+O•と表現されるがMn(IV)₄-O₍₅₎結合距離は1.8 Åのままであると予想されるのでO₍₅₎-O₍₆₎距離は2.4~2.5 Åに留まると思われる. 一方, S_{3acca}(L-1)-Oxo構造ではMn₄-Mn₃間の距離が3.17 Åであるが, Ca-O₍₆₎距離およびCa-O₍₅₎距離がそれぞれ2.42, 2.48 (Å)でありこのL型構造でも強い配位結合の形成を示しており, その安定化に寄与していることが理解される. さらに, S_{3acca}(L-2)-Oxo構造ではMn₄-Mn₃間の距離が3.15 Åであり, Ca-O₍₆₎距離およびCa-O₍₅₎距離がそれぞれ2.40, 2.46 (Å)であり強い配位結合の形成

を示しているが, この構造ではCa-W₄距離が3.84 ÅとなりW₄が解離しているところが異なっている. これらのMn-Oxo構造ではO₍₅₎-O₍₆₎間の距離が2.5~2.7 (Å)であり, SFX XFEL実験^{4,6)}によるS₃状態での測定値(1.9~2.1 Å)と比較して0.6 Å長くなっている.

図14に示したMn-Oxo構造で形式的にOxo酸素からMn(IV)₄サイトに一電子移動が起こるとMn-Oxyl中間体が生成する.⁶⁸⁾ 図15にUB3LYP-D3/def2-TZVP法により最適化されたMn-Oxyl中間体の構造をまとめた. さらに, 岡山⁴⁾, Berkeley⁶⁾グループのSFX XFEL実験による実測の構造 (PDB ID : 6JLL⁴⁾および6W1V⁶⁾)も図示した. 図15よりR型のS_{3acca}(R)-Oxyl構造ではMn₄-Mn₃間の距離が2.76 ÅでありMn₄-O₍₅₎結合距離は2.03 (2.03) Åである (括弧内は推算式により求めた値). この構造ではCa-O₍₆₎およびCa-O₍₅₎距離が2.50, 2.54 (Å)であり配位結合が形成されているのでOxylラジカル性が減少している. 一方, L型のS_{3acca}(L)-Oxyl構造ではMn₄-Mn₃間の距離が3.06 Åと伸びているがCa-O₍₆₎およびCa-O₍₅₎距離が2.49, 2.47 (Å)であり配位結合が形成されているのでOxylラジカル性が減少している点は類似している. このように, Ca(II)イオンは高原子価O=Mn

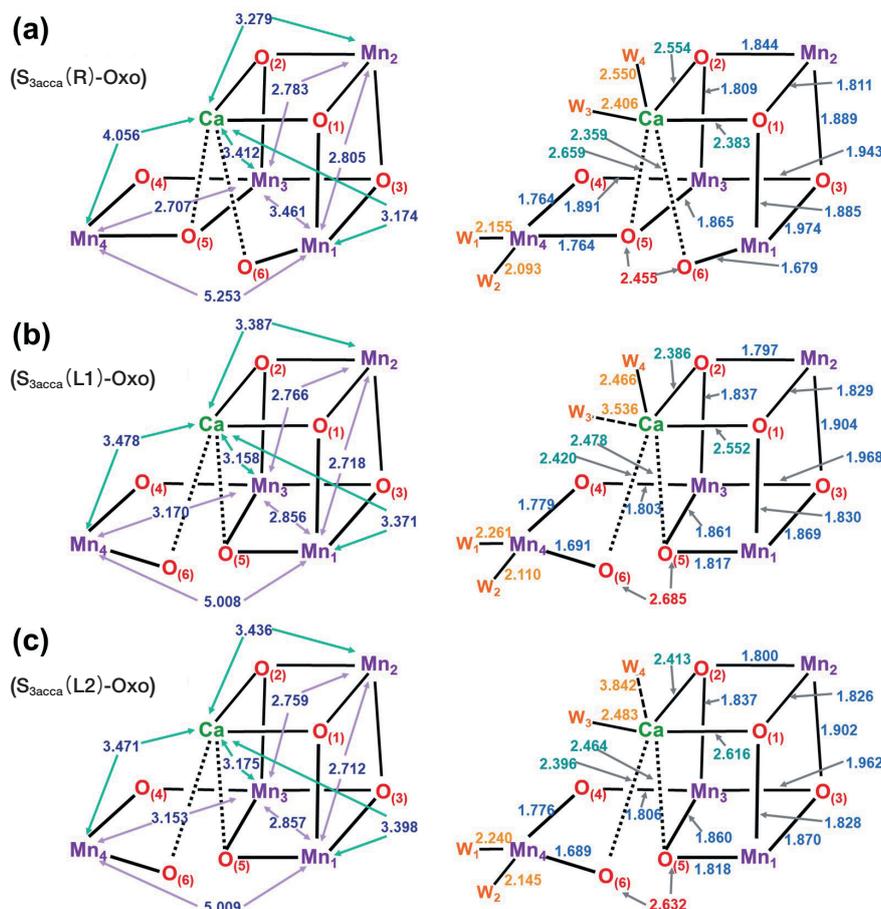


図14 S₃状態でMn-ヒドロキシアニオン(OH)構造からプロトン脱離により形成されたMn-Oxo中間体のUB3LYP-D3/def2-TZVP法による最適化構造: (a) S_{3acca}(R)-Oxo, (b) S_{3acca}(L1)-Oxo, (c) S_{3acca}(L2)-Oxo.

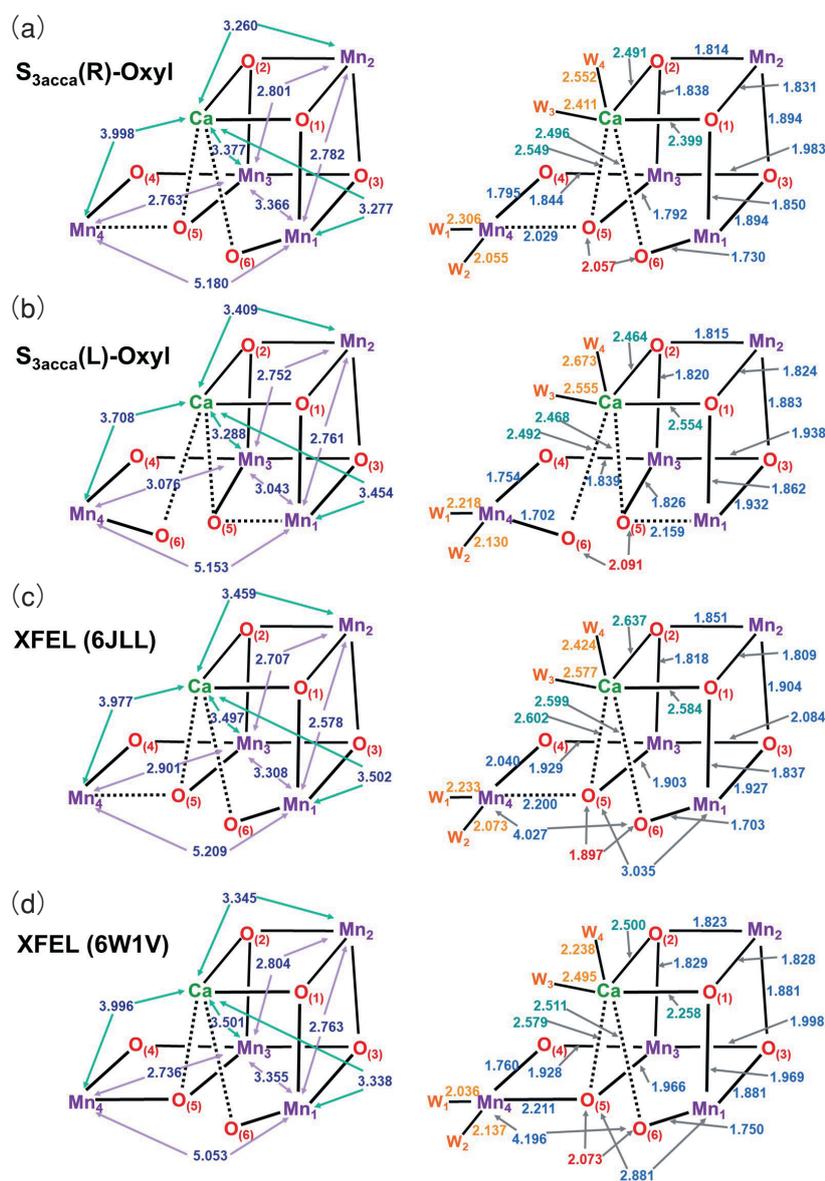


図15 S_3 状態でMn-Oxo構造のOxo結合からMn(IV)₄サイトへの一電子移動により形成されたMn-Oxyl中間体のUB3LYP-D3/def2-TZVP法による最適化構造: (a) $S_{3acca}(\text{R})\text{-Oxyl}$, (b) $S_{3acca}(\text{L})\text{-Oxyl}$, (c) Okayama SFX XFEL構造 (6JLL)⁴⁾, (d) Berkeley SFX XFEL構造 (6W1V)⁶⁾.

(V)結合の安定化に寄与しOxylラジカル性を抑制する効果があると言えよう。RおよびL型のMn-oxyl構造では $O_{(5)}\text{-}O_{(6)}$ 間距離が2.06, 2.09 (Å)となり、図15(d)のBerkeleyの実測値⁶⁾と整合している。従って、 $O_{(5)}\text{-}O_{(6)}$ 間距離で判断する限り、SFX XFEL実験^{4,6)}の構造はMn-Oxylと呼ばれている構造に近いことが理解される。

Mn-Oxyl構造は重要なのでさらにその構造を図1の視点から詳細に検討しよう。まず、 $Mn_4\text{-}Mn_3$, $Mn_3\text{-}Mn_2$, $Mn_2\text{-}Mn_1$, $Mn_3\text{-}Mn_1$, $Mn_4\text{-}Mn_1$ 間距離はBerkeleyグループのSFX XFEL構造⁶⁾では2.74 (2.76), 2.80 (2.80), 2.76 (2.78), 3.36 (3.37), 5.05 (5.18) (Å)である。ここで括弧内にはUB3LYP-D3/def2-TZVP計算による値⁶⁸⁾を示した。計算値と実測値はよく整合している。一方、

岡山グループのSFX XFEL構造⁴⁾では2.90, 2.71, 2.58, 3.31, 5.21 (Å)となっており、 $Mn_4\text{-}Mn_3$ と $Mn_2\text{-}Mn_1$ の間距離でBerkeley構造⁴⁾と比較して有為の差があることが理解される。さらに、 $\text{Ca-O}_{(6)}$ および $\text{Ca-O}_{(5)}$ 距離は2.51 (2.60), 2.59 (2.60) (Å)であり、Berkeley構造の方が、 $\text{Ca-O}_{(6)}$ 距離が短くなっている。 $Mn_1\text{-}O_{(6)}$ 結合距離は1.75 (1.70) Åであり、 Mn(IV)=O の結合距離に近いことがわかる。

Mn-Oxyl構造は形式荷電的にはMn(IV)₄サイトが $O_{(6)}$ ジアニオンからの一電子移動によりMn(III)₄に還元され $\text{Mn(III)}_4\text{-}O_{(5)}^2$ 結合が生成し、 Mn_1 サイトではその命名から $\bullet O_{(6)}\text{-Mn(IV)}_1$ のOxylラジカルサイトが生成したとの印象を持たれるかもしれない。この状態はMnサイトの

電荷は (4443) なので図 2 の Kok サイクルで (4443) + O• と表現されている構造に相当する. 実際には上記の理論計算の結果と本シリーズ (8)⁶⁹⁾で紹介した結果によれば Mn-oxyl ラジカル状態ではスピン分極した •O₍₆₎-Mn(IV)₁ 構造の寄与は小さく Ca(II) イオンへの配位により高原子価 Oxo 結合で表現できる Ca(II)⋯O₍₆₎=Mn(V)₁ 電子配置の寄与が大きい (90%) 状態である (下記参照). 実測の O=Mn₁ 距離が単核 O=Mn(V) 錯体の距離 (1.5 ~ 1.6 (Å)) より伸びているのは Ca の配位効果によるものと思われる. さらに, 1 の O₍₅₎---O₍₆₎=Mn₁ サイトに注目すると O₍₅₎---O₍₆₎ 部分に負のスピン密度が -0.7 程誘起し, Mn₁ 上にスピン密度が 2.7 程度立ちスピン分極が起こっていることが理解されるが両者を合計すれば Mn₁ 上のスピン密度は 2.0 になり Mn(V)₁ に対応する. さらに, この程度のスピン分極であれば OxyL ラジカル性は 10% 以下である. 従って, Mn-Oxyl 構造は Mn-Oxo 中間体が (4444) 均一原子価状態であるとすれば (5443) MV 状態に近い高原子価 Mn-Oxo 中間体と考えた方が実際の電子状態を表しているといえる. この結果は図 2 に示したように Mn₁ に His332 が配位し, さらに Glu329 が水素結合して高原子価状態を安定化しうる構造⁶⁵⁾とも矛盾しない. 本シリーズ (8)⁶⁹⁾で紹介したように S₄ 状態での酸素-酸素結合形成でも Mn(III)₄-O²⁻ が O₍₆₎=Mn(V)₁ 結合を Ca-assisted 非ラジカル的に攻撃する機構を強調した所以でもある. 本稿では (5443) 原子価構造が卓越する Mn-Oxyl 中間体を高原子価 Oxo 中間体 (O=Mn(V)₁) と, (4443) + O• 原子価構造持つ •O-Mn(IV)₁ を OxyL 中間体と, さらに (4444) 原子価構造持つ O=Mn(IV)₁ を通常の Oxo 中間体と呼び区別することにする. この区別は本シリーズ (11)¹⁾で紹介したように高原子価鉄 Oxo 錯体でも O=Fe(V), •O-Fe(IV), O=Fe(IV) 状態を区別したことに対応する.⁷⁰⁻⁷³⁾ 高原子価 Oxo 中間体も OxyL 中間体も Mn(III)₄ サイトを持つので, S₂→S₃ 遷移の EXAFS 実験の peak II には Mn(III) の成分が観測され見かけ上は同遷移で Mn クラスターに価数の変化が無いように見える.¹⁵⁾ さらに, Mn(III)₄-O₍₅₎ 距離は Jahn-Teller 効果で 2.1 ~ 2.2 Å と伸びているので O₍₅₎-O₍₆₎ 距離は 2.1 Å に留まると思われる.

ここで, 復習すると一般に高原子価金属-Oxo 結合は M(V)=O 構造と •M(IV)-O• の極限構造の重ね合わせの状態⁷⁰⁾であるがその割合が配位環境で変動することが知られている. 本シリーズ (11)¹⁾で紹介したようにスピン分極型の軌道は次式 (2) のように三重項不安定性を示すスピン制限型の HOMO と LUMO の混合で表現される.

$$\psi_i^+ = \cos\theta \phi_i + \sin\theta \phi_i^* \quad (2a)$$

$$\psi_i^- = \cos\theta \phi_i - \sin\theta \phi_i^* \quad (2b)$$

従って, ψ_i^+ および ψ_i^- は対称性の破れたスピン分極型の分子軌道である. (2) 式に示した 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 HOMO に存在した 2 電子が LUMO に 2 電子励起した電子配置の寄与 (W_D) が大きくなることを意味する. 一重項結合状態でビラジカル性 (y) を求めると, 対称性の破れた (2) 式の分子軌道 ψ_i^+ および ψ_i^- の重なり積分 T_{HO} により以下の様に表現される.⁷⁰⁻⁷²⁾

$$y = 2(W_D) = 1 - 2T_{HO}/(1 + T_{HO}^2) \quad (3)$$

y 値は対称性に破れない 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 (HOMO-LUMO 混合) の大きさはオキシルラジカル性と直結していることが理解される. さらに, y 値は一重項状態での有効結合次数 (B) と B = 1 - y の関係にあり, オキシルラジカル性の増加は有効結合次数 B の低下と比例する関係にある. 実際に構造最適化した Mn-Oxyl 状態で自然軌道解析をすると T_{HO} の値が 0.7 なので y 値は約 6% になる. このように 1 の構造ではオキシルラジカル性の低減に Ca イオンの配位効果が大きく生体系の特異性が理解される.⁷³⁾

昔らは 2017 年に S₃ 状態で水が挿入されることを最初に SFX XFEL 実験⁵⁾により観測し, O₍₅₎-O₍₆₎ 間距離が 1.5 Å であったことより S₃ 状態で O-O 結合形成の可能性を指摘したので, Mn-peroxide 中間体の構造と安定性が注目された. その後 SFX XFEL 実験の分解能の向上により O₍₅₎-O₍₆₎ 間距離が 1.9 ~ 2.1 (Å) であることが判明し⁴⁻⁶⁾, その可能性は低いことが判明した. 本稿では詳細は省略する.⁷⁴⁾

5.2. S₃ 状態の相対エネルギー

本シリーズ (9)⁷⁴⁾および (10)⁴¹⁾で紹介したように S₃ 状態で可能な中間体の相対安定性は UB3LYP 法に含まれる Hartree-Fock 成分 (w) の割合で変化する. そこで図 13, 14, 15 に示した S₃ 中間体の最適化構造を仮定して DLPNO CCSD (T₀)/def2-TZVP 計算を実行した.⁶⁸⁾ 幸い, QM (103 原子) モデルでは我々の専用計算機でも tight レベルの計算が可能であったので図 16 にその結果を示す. 図 16 では S_{3abca}(R)-O₍₆₎H 中間体のエネルギーを基準して相対エネルギーを図示している. 図 16 より, R 型の S_{3abca}(R)-O₍₆₎H_{glu} 構造が DFT および CC 計算ともに最も安定である事が理解される. L 型の S_{3abca}(R)-O₍₆₎H 構造は DFT 計算では不安定であるが, CC 計算では安定化され実現可能な中間体であることが理解される. 同様に, L 型の S_{3acca}(L1)-Oxo, S_{3acca}(L2)-Oxo 構造も DFT 計算では不安定であるが, CC 計算では実現可能な中間体であることが理解される. 一方, R 型の S_{3acca}(R)-Oxo 構造は DFT および CC 計算ともに不安定であることを示している. さらに, 高原子価 Mn-Oxo あるいは Mn-Oxyl 中間

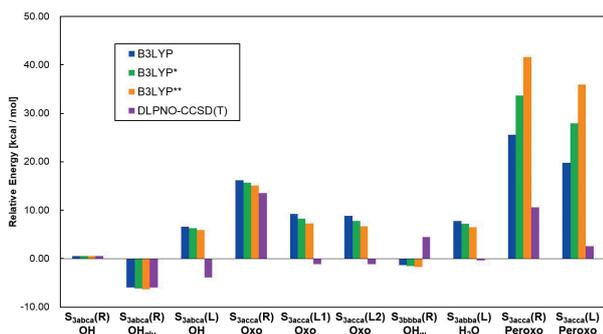


図 16 S_3 状態における 10 種類の中間体の QM (103 原子) に基づく UB3LYP/def2-TZVP および DLPNO CCSD (T_0)/def2-TZVP 計算による相対安定エネルギー (kcal/mol). 計算手法は図 5, 6 を参照.

体は今回の QM (103 原子) の範囲では DFT および CC 計算とも不安定であることを示している. Mn-Peroxide 中間体は DFT 計算では R 型 $S_{3abca}(R)$ -Peroxide および L 型 $S_{3abca}(L)$ -Peroxide とともに大変不安定である. DLPNO CCSD (T_0) 計算でも R 型は不安定であるが, L 型は比較的安定である. R 型で水が挿入された $S_{3abba}(R)$ - OH_w 構造は DFT 法では安定であり, CC 法でも比較的安定であることが理解される. 一方, L 型で水がそのまま挿入された $S_{3abba}(L)$ - H_2O 構造は DFT 法では安定であり, CC 法でも比較的安定であることが理解される.

図 16 の相対エネルギー関係より, 右側の開いた $S_{3abba}(R)$ 構造から出発する反応経路ではまず $S_{3abba}(R)$ - OH_w 構造が形成され, その後プロトン移動が起こり, $S_{3abca}(R)$ - OH 中間体あるいは $S_{3abca}(R)$ - OH_{glu} 中間体まで進むが, もう一度プロトン移動が起こり $S_{3abca}(R)$ -Oxo 中間体や $S_{3abca}(R)$ -Oxyl 中間体にまで変化するには高い反応障壁が認められ困難であることが理解される. 一方, 左側の開いた $S_{3abba}(L)$ 構造から出発する反応経路ではまず $S_{3abba}(L)$ - H_2O 構造が形成され, その後プロトン移動が起こり, $S_{3abca}(L)$ - OH 中間体が形成されるが, もう一度プロトン移動が起こり $S_{3abca}(L1)$ -Oxo 中間体や $S_{3abca}(L2)$ -Oxo 中間体にまで変化する可能性があることが理解される. さらに, 左側の反応経路では $S_{3abca}(L)$ -peroxide 中間体の形成^{57, 58} も除外できないことがわかる.⁶⁸

従って, QM (103 原子) モデルによる tight PNO の DLPNO CCSD (T_0) 計算範囲内と言えることは S_3 状態では右あるいは左に OH アニオンが挿入された構造が形成される可能性である. 一方, 左側の反応経路では $S_{3abca}(L)$ -peroxide 中間体までも可能かもしれないことを示唆する. しかし, この計算結果は SFX XFEL 実験^{4, 6} で Peroxide 中間体までは形成されない事が判明したので, QM (103 原子) モデル自体の限界を示すものであり, 実際には少なくとも図 2b の QM (227 原子, $O_{(6)}$ の挿入のため原子は一つ増加) の計算の必要性を示している. さらに, SFX XFEL で観測された高原子価 Mn-Oxo ある

いは Mn-Oxyl 構造に対応する中間体の生成を再現するためにはさらに大きい QM モデルを採用した QM/MM 計算による計算^{34, 75}が必要であることを示唆する.

今回の tight PNO の DLPNO CCSD (T_0) 計算は高スピン状態 (HS) を用いる単一参照 (Single reference ; SR) CCSD (T_0) 計算であるが, 本シリーズ (3)³⁵で紹介したように Mn-Oxyl 構造の定量的計算には多参照 (Multi-reference ; MR) CCSD (T_0) 計算や MR CI 計算が必要である. 図 16 より MR 計算によるエネルギー利得が SR 計算に比較して 25 kcal/mol を超えれば Mn-Oxyl 構造と $S_{3abca}(R)$ - OH_{glu} 構造が QM (103 原子) モデルの範囲内でもエネルギー的に縮重してくることが理解される. さらに, SFX XFEL 実験は室温で行なわれているので, 温度効果も取り入れエントロピー項の寄与までも考慮するためには QM/MM/MD 計算が必要となる. このように, 自由エネルギーレベルでの定量的計算^{75, 76}は今後の問題であり, PSII の OEC の水分解反応は理論的には興味の尽きない問題といえよう.

5.3. S_3 状態の EPR 実験結果の解析

EPR 実験^{61, 77, 78}は低温で行なわれているので今回の理論計算との比較検討は容易である. しかし, EPR 実験の場合には存在しても基底一重項状態のように観測されない場合があるので注意を要する.⁶⁸ 例えば本シリーズ (9)⁷⁴の表 6 で紹介したように Mn-Oxyl 中間体は高スピン (HS) 状態 ($S=6$) なので EPR では観測されない可能性がある. 一方, S_3 状態では水の挿入前の $S_{3abba}(R)$ および $S_{3abba}(L)$ 構造が共に中間スピン (IS, $S=3$) 状態なので水が挿入された構造でも $S=3$ の状態が期待される. そこで, まず UB3LYP/def2-TZVP 法で Mn-Mn 間のスピン間有効交換積分 (J_{ab}) を計算した. 結果を表 2 に示す. 表 2 より $S_{3abca}(R)$ -OH 構造では J_{12} , J_{23} , J_{34} の値が 7.39 (4.59), 6.88 (4.38), -12.3 (-10.9) cm^{-1} であるので ($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) のスピン配置を持ち, Mn(IV) の価数より全スピン角運動量が $S=(3+3+3-3)/2=3$ であることが理解される. 括弧内に示した $S_{3abca}(R)$ - OH_{glu} 構造の場合も同様の結果を示している. さらに, J 値の値と符号より $S_{3abca}(R)$ -Oxo, $S_{3abba}(R)$ - OH_w の構造も同一のスピン配置を持ち $S=3$ 基底状態である. 興味あることに L 型の $S_{3abca}(L)$ -OH, $S_{3abca}(L)$ - H_2O も J 値の値と符号より同一の $S=3$ 基底状態である. このように S_3 状態では $S=3$ のスピン配置を持つ 6 種類の中間体が考えられる. 一方, L 型の $S_{3abca}(L1)$ -Oxo, $S_{3abca}(L2)$ -Oxo 構造では J_{12} , J_{23} , J_{34} が全て正值であることより HS 状態 ($S=6$) であることが理解される.⁶⁸

表 2 に示した J_{ab} 値を用いてハイゼンベルク・スピン・ハミルトニアンを構築し, その厳密対角化を実行すると基底状態と低い励起状態に関するスピン励起エネルギーと projection factors (ρ_i) が得られた.⁶⁸ 計算結果を表

表2 The effective exchange integrals (J_{ab}) (cm⁻¹) for the right (R)- and left (L)-opened S₃ structures of the CaMn₄O₃ cluster in the oxygen evolving complex of photosystem II revealed by UB3LYP-D3/Def2-TZVP method.

Structures	J_{12}	J_{13}	J_{14}	J_{23}	J_{24}	J_{34}
S _{3abca} (R)-OH	7.394	1.463	7.009	6.884	0.890	-12.27
S _{3abca} (R)-OH _{glu}	4.590	4.784	4.394	4.375	1.091	-10.94
S _{3abca} (L)-OH	23.33	-0.601	2.117	30.75	2.566	-13.01
S _{3acca} (R)-Oxo	11.98	2.046	21.10	3.869	1.588	-6.936
S _{3acca} (L1)-Oxo	20.85	-1.856	-1.368	25.85	3.424	12.47
S _{3acca} (L2)-Oxo	21.91	1.518	-0.880	27.12	3.350	14.36
S _{3bbba} (R)-OH _w	4.619	1.752	1.035	3.270	1.063	-7.10
S _{3abba} (L)-H ₂ O	23.83	-3.122	0.294	30.18	1.437	-33.16

3にまとめた。表3よりR型のS_{3abca}(R)-OH構造では $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$ の値が0.477 (0.476), 0.471 (0.460), 0.053 (0.125), -0.001 (-0.002)であり、括弧内に示したEPRの結果⁶¹と良く対応している。UB3LYP/def2-TZVP計算と異なり、量子論的取り扱いではMn₃, Mn₄サイトの ρ_3, ρ_4 の値が小さくなり実測の傾向⁶¹を再現している。さらに、S_{3abca}(R)-OH_{glu}(S_{3bbba}(R)-OH)構造では $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$ の値が0.500 (0.497), 0.478 (0.492), 0.247 (0.223), -0.225 (-0.211)であり、やはりMn₃, Mn₄サイトへのスピンの局在化が起こっている。一方、L型のS_{3abca}(L)-OH構造では $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4$ の値が0.488 (0.489), 0.464 (0.475), 0.394 (0.456), -0.346 (-0.300)であり、括弧内に示したEPRの結果と良く対応している。R型と比較してL型ではスピンの非局在化が顕著である。さらに、S_{3abba}(L)-H₂O構造ではその値が0.490, 0.470, 0.340, -0.306となりこの構造もEPRとの整合性は良いことがわかる。この構造では極低温で構造変化ができない条件でもNIR照射によりS_{2abba} + Tyr-Oラジカル状態に戻れるので構造はNIR実験結果⁴⁸)を理解するには重要な構造

である。これら全ての構造はS=3の基底状態となり、J値に基づく予測と一致している。一方、S_{3acca}(L1)-Oxo構造、S_{3acca}(L2)-Oxo構造は予想通りHS基底状態(S=6)であり、EPR Silentな構造⁴⁸)に相当すると思われる。このように、EPRはS₃状態で可能な中間体の同定に有効であると言えよう。しかし、EPR実験^{47, 48})はそれら中間体の存在比を明らかにしない。

5.4. S₃状態の多中間体モデル

本シリーズ(3)³⁵)で紹介したように種々の実験結果よりS₃状態では大きな構造変化が起こると予想されてきた。^{79, 80})本稿で考察してきたようにS₂からS₃状態への遷移過程で水分子が反応サイトに移動してくるとすれば大きな構造変化に違いない。図16に示した相対エネルギーの表2, 3に示したEPRの結果を組み合わせると、少なくともR型の構造でヒドロキシアニオンが挿入された中間体、S_{3abca}(R)-O₍₆₎HあるいはS_{3abca}(R)-O₍₆₎H_{glu}が生成し、低温でESRにより観測⁶¹)されることは事実であろう。特に、シアノバクテリアの場合には生理的条件下ではR型が安定になる傾向があるのでその同定は間違いないと思われる。さらに、環境条件が異なればL型の構造でヒドロキシアニオンが挿入された中間体、S_{3abca}(L)-O₍₆₎Hあるいは水が挿入された中間体S_{3abca}(R)-H₂Oの生成もEPR実験⁷⁸)と矛盾しない。従って、S₃状態ではこれらのMn-ヒドロキシアニオン中間体が生成しているとの立場に立てば原子価状態も(4444)であるので図1の視点の複眼的視点からも矛盾はない。

問題は室温におけるSFX XFEL構造決定実験⁴⁻⁶)により得られた中間体の構造ではO₍₅₎-O₍₆₎間距離が1.9~2.1(Å)であることが判明し、その距離を再現するには高原子価Mn-OxoあるいはMn-Oxyl中間体の最適化構造が整合するのであるが、今回のQM(103原子)モデルに

表3 The spin state, excitation energy and projection factor for the S₃ structures of the CaMn₄O₃ cluster in the oxygen evolving complex of photosystem II revealed by the exact diagonalization of the spin Hamiltonian matrix.

Structures	S	E [cm ⁻¹] ^{a)}	ρ (Mn ₁)	ρ (Mn ₂)	ρ (Mn ₃)	ρ (Mn ₄)
S _{3abca} (R)-O ₍₆₎ H	3	0.0	0.477	0.471	0.053	-0.001
	4	3.94	0.368	0.367	0.139	0.126
S _{3abca} (R)-O ₍₆₎ H _{glu}	3	0.0	0.500	0.478	0.247	-0.225
	4	4.31	0.375	0.369	0.184	0.072
S _{3abca} (L)-O ₍₆₎ H	3	0.0	0.488	0.464	0.394	-0.346
	4	15.7	0.370	0.351	0.275	0.004
S _{3acca} (R)-Oxo	4	0.0	0.343	0.374	0.014	0.269
	3	1.87	0.452	0.496	-0.329	0.381
S _{3acca} (L1)-Oxo	6	0.0	0.250	0.250	0.250	0.250
	5	31.2	0.205	0.294	0.292	0.209
S _{3acca} (L2)-Oxo	6	0.0	0.250	0.250	0.250	0.250
	5	43.5	0.218	0.291	0.297	0.194
S _{3bbba} (R)-O ₍₆₎ H _w	3	0.0	0.497	0.492	0.223	-0.211
	4	15.3	0.375	0.373	0.173	0.080
S _{3abba} (L)-H ₂ O ₍₆₎	3	0.0	0.496	0.470	0.340	-0.306
	4	62.5	0.372	0.360	0.230	0.036

基づく DLPNO CCSD (T_0) 計算ではこれらの構造はエネルギー的に不安定でありその存在比は室温でも小さいのではないかという矛盾である.⁶⁸⁾ ここで思い出すのは本シリーズ (3)³⁵⁾ の表 1 に示した Renger と Hanssum⁸⁰⁾ による熱力学パラメータである. 彼らによれば光合成酸素発生過程の律速段階は高温では S_3 状態でのプロトン移動の段階であり, 低温では S_4 状態での同プロセスであるとの提案である. 彼らの提案を今回の結果に当てはめると S_3 状態で高温ではプロトン移動が可能となり高原子価 Mn-Oxo あるいは Mn-Oxyl 中間体の生成が可能となり, 低温ではプロトン移動は困難で Mn-ヒドロキシアニオン中間体に留まるといふ仮説である. この仮説は S_3 状態における多中間体モデルと整合する.^{57, 67, 68)} しかし, 自由エネルギーレベルの計算は今後残された研究課題である. さらに, SFX XFEL の分解能は 2 \AA 近辺であるので, 今後の分解能の向上により $O_{(5)}-O_{(6)}$ 間距離が 2.1 \AA よりも伸びる可能性も残されている. 最近では Cryo-EM^{81, 82)} の分解能も向上し低損傷状態での研究が進展して来たので水素原子までも見える時期が到来するかもしれない. 今後の楽しみである.

6. 今後に残された課題

6.1. 多配置参照計算の必要性

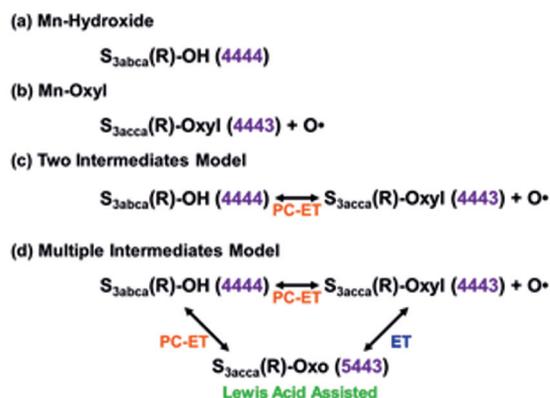
本稿では HS 状態を仮定して単一参照 (SR) CCSD (T_0) 計算を DLPNO 近似により実行し動的電子相関効果を検討した. しかし, 本シリーズ (3)³⁵⁾ で紹介したように CaMn_4O_5 クラスターの低 (LS) および中間 (IS) スピン状態では多参照 (MR) CCSD (T_0) 計算が必要になる. そこで問題となるのは HS 状態では本当に SR 計算で良いのかという疑問である.^{40, 68)} その疑問に答えるために, 一例として S_2 状態の R 型構造で LS ($S = 1/2$), IS ($S = 5/2, 7/2$) および HS ($S = 13/2$) 状態に対応する Broken Symmetry (BS) UB3LYP 解を求め, 自然軌道解析 (Natural Orbital (NO) analysis) を実行して自然軌道 (UB3LYP NO = UNO) の占有数 (n_i) を求めた. 占有数は式 (2) に示した BS 軌道の重なり (T_0) で与えられる. 表 4 に示すように LS ($S = 1/2$) の場合, 占有数が 1.0 の singly occupied (SO) NO が存在し, 式 (2) の HOMO (HO), LUMO (LU) の占有数は $(1 + T_0)$, $(1 - T_0)$ で与えられ, $T_0 = 0.026$ であるので, 1.026 および 0.974 になる. 即ち, 式 (2) に示した HOMO-LUMO 混合が 1:1 の状況であり, HO 軌道に 2 個電子が入り, LU には零であった状態からそれぞれの軌道に一電子が分布している状況に変化していることが理解される. このように大きくスピン分極している軌道は他にも 5 個存在するので $HO - i$, $LU + i$ ($i = 1 \sim 5$) と表現するとその占有数は表 4 に示す結果となった. 一方, 残りの軌道の占有数は closed-shell orbitals (CO) の占有数である 2.0

表 4 Occupation numbers of UNO obtained by UB3LYP for CaMn_4O_5 cluster.^{a-c)}

Structure	$S = 1/2$	$S = 5/2$	$S = 7/2$	$S = 13/2$	$S = 12/2^d)$
VO + 2	0.018	0.017	0.018	0.017	0.018
VO + 1	0.020	0.018	0.019	0.018	0.020
VO	0.022	0.021	0.020	0.019	0.297
LU + 5	0.811	0.873	0.825	1.000	1.000
LU + 4	0.865	0.880	0.888	1.000	1.000
LU + 3	0.876	0.922	0.971	1.000	1.000
LU + 2	0.910	0.947	1.000	1.000	1.000
LU + 1	0.953	1.000	1.000	1.000	1.000
LU	0.974	1.000	1.000	1.000	1.000
SO	1.000	1.000	1.000	1.000	
HO	1.026	1.000	1.000	1.000	1.000
HO - 1	1.047	1.000	1.000	1.000	1.000
HO - 2	1.090	1.053	1.000	1.000	1.000
HO - 3	1.124	1.077	1.029	1.000	1.000
HO - 4	1.135	1.120	1.112	1.000	1.000
HO - 5	1.189	1.127	1.175	1.000	1.000
CO	1.978	1.979	1.980	1.981	1.703
CO - 1	1.980	1.982	1.981	1.982	1.980
CO - 2	1.982	1.983	1.982	1.983	1.982

^{a)}SO; singly occupied natural orbitals, HO; the highest occupied, ^{b)}natural orbitals, LU; the lowest unoccupied natural orbitals, ^{c)}CO; cloud shell natural orbital, VO; virtual orbitals. ^{d)}Mn-Oxyl radical の結果.

に近く, virtual orbitals (VO) は 0.0 に近いことがわかる. 従って, 静的電子相関に関与する NO は 13 個であるので, Complete Active Space (CAS) を $[13o, 13e]$ と選択し, MR (CAS) CCSD (T)-DLPNO 計算を実行すれば動的電子相関効果も取り入れることが可能となる. このように, 本稿では本シリーズ (3)³⁵⁾ で紹介したようにラジカル電子に関係する小さい CAS を採用し, 動的電子相関は S, D, T_0 , T と CC 法の近似を上げていく手法を採用している. 一方, 動的電子相関を 2 次の摂動論 (PT2) で取り扱う場合には CAS 空間を大きく拡張する必要がある. 従って, HS 状態でも SR でなく多配置我必要となり MR PT2 の取り扱いが必要になるといえよう. 今回の構造最適化の結果から, Renger の電子移動実験結果⁸⁰⁾ の説明としてスキーム 1 に示すように, 単一中間体モデル



スキーム 1 S_3 状態における多重中間体モデル.

ルとしては (a) Mn-hydroxide, (b) Mn-Oxylが該当し, (c) は二中間体モデルで両構造の比率は温度や環境要因で変化する. さらに, (d) の多重中間体モデルの一例としては (c) に高原子価Oxo中間体も加えて3中間体モデルが考えられる. これらのモデルの検討は今後の問題である.

表4に示すように中間スピンIS ($S=5/2$) の場合, 占有数が1.0のSO NOが5個存在し, その他に大きくスピン分極している軌道は4個存在するのでCASは[13o, 13e]と選択できる. 残りのCOの占有数は2.0に近くVOの占有数は0.0に近いことがわかるので, この場合も同様の計算をすればよい. IS ($S=7/2$) の場合, 占有数が1.0のSO NOが7個存在し, 大きくスピン分極している軌道は3個存在するのでCASは[13o, 13e]となり. 残りのCOの占有数は2.0に近く, VOは0.0に近いことがわかる. さらに, HS状態になるとSO NOが13個存在し, CASは[13o, 13e]となるのであるが, この状態は単一のSlater行列で記述できる. さらに, 残りのCOの占有数は2.0に近く, VOは0.0に近いので, 本シリーズ(11)¹⁾の図3で紹介したようにHS状態の場合にはSR CCSD (T)-DLPNO計算が可能であり本稿でも第一段階の取り扱いとしては問題ない事が理解される.

このように自然軌道解析を実行するとHS状態では他の最適化構造でも同様にSR CC計算が可能であることが確かめられる. しかし, S_3 状態のMn-Oxyl構造は例外でHS状態でもCOのなかに軌道の重なりが0.7に低下しOxylラジカル性(6%)に対応する軌道があり, COの占有数が1.7, VOのそれが0.3になる. 従って, この場合にはSRの計算は近似的になり, BS計算では少なくとも対応するO=Mn(V)と•O-Mn(IV)極限構造の重ね合わせで表現することが必要である. この手法はresonating BS (RBS) CI法⁸³⁾と呼ばれている. 一方, 自然軌道解析を実行すると S_3 状態ではMn₄部分のCASは[12o, 12e]になるが, Oxyl部分を加味すると表4に示すように[14o, 14e]になる. MR CAS CCSD (T) DLPNO計算は今後の課題である.

6.2. CCSD (T) 計算の初期軌道の選択

本シリーズ(11)¹⁾の図3に示したように1980年当時はUHF解のNO解析で求めた(UNO)を初期軌道用いて, MR CI, MR CCを実行するスキームを提案⁸⁴⁾したが, 有機ラジカル系では問題なく適用可能であった. しかし, 遷移金属クラスターのUHF計算は当時時間がかかりすぎるので当時すでにその代わりに最近のDFTの先駆的手法にあたるHartree-Fock-Slater (UHFS) 計算をしてUHFS NO (= UNO) を求め, MR CI, MR CCを実行するスキームも考えた.⁸⁵⁾ さらに, MR CAS S-CC=CAS-SCFとUNOを改良する道筋も指摘した.⁸⁴⁾ 今回, DLPNO CCSD (T_0) 計算を実行するにあたりCaMn₄O₅

クラスターのUHF計算ではなくhybrid DFT (HDFT) 法であるUB3LYP計算を行なっているのでそのUNOを使用した. UB3LYP法ではHartree-Fock成分(w)の割合を変化させて静的電子相関の寄与を検討しているので, w の値の変化でDLPNO CCSD (T_0) 計算結果がどの程度変化するかを検討した. 図17に検討結果をまとめた. 図17より $w=10\sim 20\%$ の変化で相対エネルギーに1~2 kcal/mol程度の変化に留まることがわかる. この結果をより今回の計算CC計算は $w=20\%$ のUB3LYP NO (UNO) を初期軌道に選択して実行した. 多核遷移金属錯体のCASSCF計算は収束が遅いので表4に示すようにUNOでCAS空間を設定し, MR CAS CCSD (T) 計算を実行することが可能である. 既に, CAS空間の小さい銅錯体のMR CC計算でその実用性を実証している.⁸⁶⁾ しかし, 1のように多核錯体になると計算負荷を如何に減少させるかが問題となり量子計算なども視野に入ってきたと言えよう.⁸⁷⁾

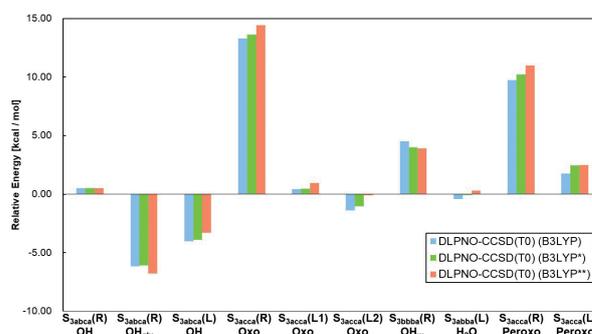


図17 S_3 状態における10種類の中間体のQM (103原子)に基づくDLPNO CCSD (T_0)/def2-TZVP計算による相対安定エネルギー (kcal/mol). 初期軌道のDLPNO-CC法への依存性.

最近, 図1に示した強相関電子系の理論計算手法として種々の提案がなされているが, 図18に示したように, 厳密対角化⁸⁸⁾, 量子モンテカルロ (QMC)^{89, 90)}, 量子計

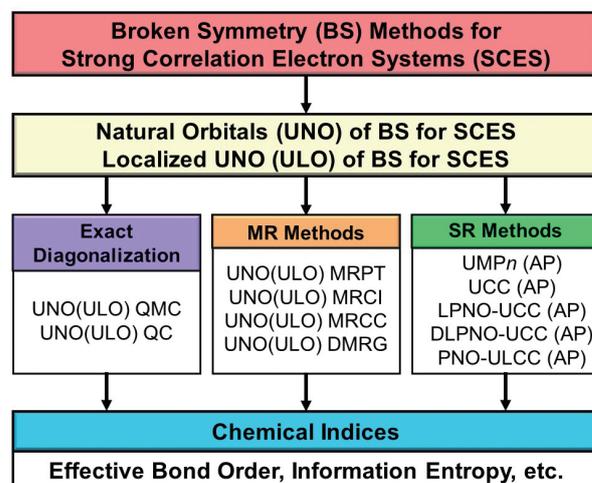


図18 Broken Symmetry DFT法およびPost DFT高精度計算手法.

算 (QC)^{91,92}, 密度行列繰り込み群 (DMRG)^{93,94}などに大別できる. 本稿はBS DFT法からこれら beyond DFT 計算に移行していく初期段階の試みである. CC法はユニタリー CC法に移行することにより将来の量子計算にも発展していく道筋がみえているので今後有望な手法である. 詳細は成書を参照されたい.^{75,87,95}

6.3. 終わりに

すでに, 本シリーズ (8)~(10) でDFT計算に基づく結果に基づいて水分解反応機構のなかでも重要な酸素—酸素結合生成段階の分子論的考察を行なった. しかし, 本稿ではDLPNO CCSD (T₀) レベルの計算に基づき図3に示したのKokサイクルの最終段階であるS₄状態における中間体や遷移状態の相対エネルギーに基づく酸素発生機構の解明にまで到達できなかった. 図18に纏めた種々のDFT法を凌駕する高精度計算では実験結果の解析だけではなく先験的予測が可能になることよりS₄状態の理論的研究の進展が期待される. 今後, SFX XFEL⁴⁻⁶の実験の分解能の向上や図1に示した時間分割FTIR実験などの進展につれて, 種々の理論計算や提案⁹⁶⁻¹¹²を検討することが可能になると思われる. 本稿で紹介したように, S₃状態についても完全には解明されていない状況ではあるが, S₃ → S₄ → S₀の酸素発生過程の全体像の解明は着実に進展している. そのためには, 本シリーズ (3)³⁵で提起した反応動力学実験^{79,80}の結果のQM/MM/MD法による解析⁷⁵も重要な残された課題である.

謝 辞

本総説を書くにあたり種々の議論をしていただいた数多くの先生方に心よりお礼申し上げます. しかしながら, XFEL法によるSFX構造解析はまさに現在進行中の技術であり今回のS₃状態のSFX構造に関する小生らの理論的解析結果に関しては勉強不足のために今後大きな間違いが指摘される可能性がありうる. 本稿の内容に関して全ての責任は筆者 (山口) にある事を明記しておきたい.

文 献

- 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*, **74** (2021) 133-152.
- B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Photobiol.*, **11** (1970) 457-475.
- Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, **473** (2011) 55-60.
- M. Suga, *et al.*, *Science*, **366** (2019) 334-338.
- M. Suga, *et al.*, *Nature*, **543** (2017) 131-135.
- J. Kern, *et al.*, *Nature*, **563** (2018) 421-425.
- 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.
- 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寛, 山中秀介, 中嶋隆人, *豊田研究報告書*, **68** (2015) 63-84.
- J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B Condensed Matter*, **64** (1986) 189-193.
- P. W. Anderson, *Science*, **235** (1987) 1196-1198.
- K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno and K. Nasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L1362-L1364.
- A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger and P. Orth, *Nature*, **409** (2001) 739-743.
- T. Noguchi, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **363** (2008) 1189-1195.
- H. Mino and H. Nagashima, *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 128-133.
- J. Yano and V. Yachandra, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 4175-4205.
- K. Miyagawa, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, T. Kawakami, M. Taniguchi, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020) 27191-27205.
- P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 11623-11627.
- S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 034108.
- C. Riplinger and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **138** (2013) 034106.
- M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **146** (2017) 164105.
- F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci.*, **8** (2018) e1327.
- 神谷信夫, 『PSII結晶内の2個のMnクラスターにおける構造の不均化と, それぞれの重畳化の可能性』, 光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光—物質変換系の創製 第4回最終公開シンポジウム, 2022年3月3日-5日, 淡路夢舞台国際会議場 (ハイブリッド開催).
- S. Yamanaka, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **64** (2012) 121-187.
- H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 13727-13740.
- K. Miyagawa, T. Kawakami, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, K. Nakatani, M. Okumura, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **732** (2019) 136660.
- K. Miyagawa, T. Kawakami, Y. Suzuki, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Mol. Phys.*, **118** (2020) e1666171.
- M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Catal. Sci. Technol.*, **3** (2013) 1831-1848.
- M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago and J.-R. Shen, *Nature*, **517** (2015) 99-103.
- A. Galstyan, A. Robertazzi and E. W. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 7442-7449.
- S. Petrie, P. Gatt, R. Stranger and R. J. Pace, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 11333-11343.

- 31) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **78** (2019) 307-451.
- 32) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **623** (2015) 1-7.
- 33) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **627** (2015) 44-52.
- 34) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **70** (2015) 327-406.
- 35) 山口 兆, 斉藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告書, **64** (2011) 37-51.
- 36) D. A. Pantazis, W. Ames, N. Cox, W. Lubitz and F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 9935-9940.
- 37) W. Lubitz, M. Chrysinina and N. Cox, *Photosynth. Res.*, **142** (2019) 105-125.
- 38) K. Miyagawa, H. Isobe, T. Kawakami, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **734** (2019) 136731.
- 39) K. Miyagawa, T. Kawakami, Y. Suzuki, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **405** (2021) 112923.
- 40) K. Miyagawa, M. Shoji, H. Isobe, T. Kawakami, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **790** (2022) 139357.
- 41) 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.
- 42) G. C. Dismukes and Y. Siderer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **78** (1981) 274-278.
- 43) R. D. Britt, G. A. Lorigan, K. Sauer, M. P. Klein and J.-L. Zimmermann, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1040** (1992) 95-101.
- 44) J. M. Peloquin, K. A. Campbell, D. W. Randall, M. A. Evanchik, V. L. Pecoraro, W. H. Armstrong and R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 10926-10942.
- 45) L. V. Kulik, B. Epel, W. Lubitz and J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 13421-13435.
- 46) N. Cox, L. Rapatskiy, J.-H. Su, D. A. Pantazis, M. Sugiura, L. Kulik, P. Dorlet, A. W. Rutherford, F. Neese, A. Boussac, W. Lubitz and J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 3635-3648.
- 47) A. Boussac, A. W. Rutherford and M. Sugiura, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1847** (2015) 576-586.
- 48) A. Boussac, I. Ugur, A. Marion, M. Sugiura, V. R. I. Kaila and A. W. Rutherford, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1859** (2018) 342-356.
- 49) K. Yamaguchi, H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka and M. Okumura, *Mol. Phys.*, **114** (2016) 519-546.
- 50) S. Taguchi, T. Noguchi and H. Mino, *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 5531-5537.
- 51) 山口 兆, 斉藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告書, **66** (2013) 1-16.
- 52) T. A. Corry and P. J. O'Malley, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (2019) 5226-5230.
- 53) T. A. Corry and P. J. O'Malley, *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 10240-10243.
- 54) M. Shoji, H. Isobe, T. Nakajima, Y. Shigeta, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Faraday Discuss.*, **198** (2017) 83-106.
- 55) P. E. M. Siegbahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 22926-22931.
- 56) M. Chrysinina, G. Zahariou, N. Ioannidis and V. Petrouleas, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1797** (2010) 487-493.
- 57) H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 13922-13933.
- 58) H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, **55** (2016) 502-511.
- 59) I. D. Young, *et al.*, *Nature*, **540** (2016) 453-457.
- 60) A. Boussac, M. Sugiura, A. W. Rutherford and P. Dorlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 5050-5051.
- 61) N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac and W. Lubitz, *Science*, **345** (2014) 804-808.
- 62) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, H. Mino, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 11911-11923.
- 63) V. Krewald, M. Retegan, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, S. DeBeer, F. Neese and D. A. Pantazis, *Chem. Sci.*, **6** (2015) 1676-1695.
- 64) M. Shoji, H. Isobe, J.-R. Shen, M. Suga, F. Akita, K. Miyagawa, Y. Shigeta and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **730** (2019) 416-425.
- 65) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Miyagawa, T. Nakajima, T. Kawakami and M. Okumura, *Physiol. Plant.*, **166** (2019) 44-59.
- 66) M. Shoji, H. Isobe, K. Miyagawa and K. Yamaguchi, *Chem. Phys.*, **518** (2019) 81-90.
- 67) H. Isobe, M. Shoji, T. Suzuki, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *J. Chem. Theory Comput.*, **15** (2019) 2375-2391.
- 68) K. Miyagawa, M. Shoji, H. Isobe, T. Kawakami, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **793** (2022) 139439.
- 69) 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.
- 70) K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, in *Applied Quantum Chemistry*, edited by V. H. Smith, Jr., H. F. Schaefer III and K. Morokuma (D. Reidel Pub. Com. Lancaster, 1986) pp. 155-184.
- 71) K. Koizumi, M. Shoji, Y. Nishiyama, Y. Maruno, Y. Kitagawa, K. Soda, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **100** (2004) 943-956.
- 72) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron*, **26** (2007) 2216-2224.

- 73) M. Shoji, H. Isobe and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **714** (2019) 219-226.
- 74) 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寛, 川上貴資, 宮川晃一, 中嶋隆人, *豊田研究報告書*, **72** (2019) 131-151.
- 75) 山口 兆, Broken Symmetry法の発展 — マンガン酸化物クラスターの水分解酸素発生機構, 別冊化学 化学のブレークスルー [理論化学 編], 化学同人, 2010, pp. 105-111.
- 76) 山口 兆, 笛野高之, 有機機能材料の分子設計 — 量子化学と物性理論の接点, *化学*, **41** (1986) 372-377.
- 77) T. Matsukawa, H. Mino, D. Yoneda and A. Kawamori, *Biochemistry*, **38** (1999) 4072-4077.
- 78) M. Chrysina, E. Heyno, Y. Kutin, M. Reus, H. Nilsson, M. M. Nowaczyk, S. DeBeer, F. Neese, J. Messinger, W. Lubitz and N. Cox, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **116** (2019) 16841-16846.
- 79) G. Renger and T. Renger, *Photosynth Res.*, **98** (2008) 53-80.
- 80) G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1817** (2012) 1164-1176.
- 81) K. Kato, N. Miyazaki, T. Hamaguchi, Y. Nakajima, F. Akita, K. Yonekura and J.-R. Shen, *Commun. Biol.*, **4** (2021) 382.
- 82) H. Yu, T. Hamaguchi, Y. Nakajima, K. Kato, K. Kawakami, F. Akita, K. Yonekura and J.-R. Shen, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1862** (2021) 148471.
- 83) R. Takeda, S. Yamanaka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **107** (2007) 3219-3227.
- 84) K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **18** (1980) 101-106.
- 85) K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **68** (1979) 477-482.
- 86) T. Saito, N. Yasuda, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **505** (2011) 11-15.
- 87) 山口 兆, 吉岡泰規, 中野雅由, 長尾秀実, 奥村光隆, *物性量子化学入門*, 講談社, 2004.
- 88) H. Nagao, Y. Shigeta, H. Kawabe, T. Kawakami, K. Nishikawa and K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 6283-6289.
- 89) G. Li Manni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (2021) 16766-19780.
- 90) W. Dobrautz, O. Weser, N. A. Bogdanov, A. Alavi and G. Li Manni, *J. Chem. Theory Comput.*, **17** (2021) 5684-5703.
- 91) A. Peruzzo, J. McClean, P. Shadbolt, M.-H. Yung, X.-Q. Zhou, P. J. Love, A. Aspuru-Guzik and J. L. O'Brien, *Nat. Comm.*, **5** (2014) 4213,
- 92) F. Arute, *et al.*, *Nature*, **574** (2019) 505-510.
- 93) G. K.-L. Chan, A. Keselman, N. Nakatani, Z. Li and S. R. White, *J. Chem. Phys.*, **145** (2016) 014102.
- 94) A. Baiardi and M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, **152** (2020) 040903.
- 95) 山口 兆, *物性量子化学*, 朝倉書店, 2016.
- 96) 神谷信夫, 沈 建仁, *日本結晶学会誌*, **59** (2017) 64-71.
- 97) Y. Pushkar, K. M. Davis and M. C. Palenik, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9** (2018) 3525-3531.
- 98) Y. Pushkar, X. Long, P. Glatzel, G. W. Brudvig, G. C. Dismukes, T. J. Collins, V. K. Yachandra, J. Yano and U. Bergmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 800-803.
- 99) K. M. Davis, M. C. Palenik, L. Yan, P. F. Smith, G. T. Seidler, G. C. Dismukes and Y. N. Pushkar, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 3326-3333.
- 100) V. K. Yachandra, K. Sauer and M. P. Klein, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 2927-2950.
- 101) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh and H. H. Thorp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 5284-5304.
- 102) E. M. Sproviero, J. A. Gascón, J. P. EcEvoy, G. W. Brudvig and V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 3428-3442.
- 103) P. E. M. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. B*, **104** (2011) 94-99.
- 104) S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **511** (2011) 138-145.
- 105) T. Saito, S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, Y. Takano, Y. Shigeta, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, M. Shoji, Y. Yoshioka and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.*, **112** (2012) 253-276.
- 106) N. Cox and J. Messinger, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1827** (2013) 1020-1030.
- 107) N. J. Beal, T. A. Corry and P. J. O'Malley, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 1394-1407.
- 108) D. A. Pantazis, *ACS Catal.*, **8** (2018) 9477-9507.
- 109) K. Kawashima, T. Takaoka, H. Kimura, K. Saito and H. Ishikita, *Nat. Commun.*, **9** (2018) 1247.
- 110) M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **698** (2018) 138-146.
- 111) M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 6491-6502.
- 112) K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, K. Miyagawa and K. Nakatani, *Mol. Phys.*, **117** (2019) 2320-2354.

スピン揺らぎによる3次元スピン情報イメージング分光法の開発

鍛 治 怜 奈*

Development of Three Dimensional Spin Imaging by Spin Fluctuation Measurements

Reina KAJI*

Recently, a spectroscopic technique called spin noise spectroscopy has attracted much attention in spin physics in solid-state materials. In order to realize three-dimensional spin-noise imaging, we have improved the current time-resolved spectroscopy system and investigated *n*-AlGaAs bulks as test samples. In addition to the introduction of a cryogen-free cryostat, we carefully selected the electronic and optic devices to reduce the background noise and constructed the experimental setup. Further, the electron spin relaxation time and the *g*-factor in *n*-AlGaAs sample were evaluated via the time-resolved Kerr rotation measurements. We also found an optically induced nuclear magnetic field greatly exceeding the external field unexpectedly.

1. はじめに

近年、スピンノイズ分光 (Spin Noise Spectroscopy: SNS) と呼ばれる測定法が、固体スピン探査において注目を集めている [1]。スピンの揺らぎが生み出すスピンノイズ信号を非共鳴プローブ光で検出し、周波数領域で解析する本手法の特徴は、電子や正孔の実励起を伴わず、注目するスピンの *g* 因子や緩和時間、粒子数などを抽出できる点にある (図 1)。つまり、熱平衡状態のスピンを「観る」ことが可能となるが、これはポンプ光で生成された非平衡スピン分極の時間発展に注目する従来の分光法とは、一線を画すものである。本研究では、SNS の発展形であるスピンノイズイメージング分光の実現を目指し、測定系の整備とテストサンプル選定の両側面から準備を進めた。

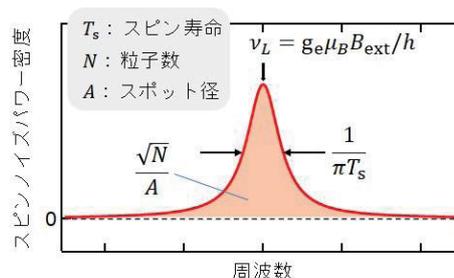


図 1 スピンノイズスペクトルの例。

2. スピンノイズ分光の実施に向けた測定系の改良

まずは現行の時間分解カー回転分光 (Time-Resolved Kerr Rotation: TRKR) 系に、以下の変更を加えた。

1) SNS 信号検出系の構築と電気・光学素子の選定

本研究で構築した測定系の概要を図 2(a) に示す。スピンノイズ信号を含むプローブ光の情報は、バランス検出器の差分信号として電気信号に変換される。周波数フィルター (R&K 製, HP100CH3-0S, LP650CH3-0S) を通過し、超低ノイズアンプ (NF 回路製, SA251-F6) で増幅した後、リアルタイムスペクトラムアナライザ (Tektronix 製, RSA603A, バンド幅: 9 kHz-3 GHz) に導いた。半導体試料で予想される電子歳差周波数 (ν_L) の磁場依存性を図 2(b) に示す。本測定系では、バランス検出器 (NewFocus 製, 1609) のバンド幅 (650 MHz) が検出周波数の上限を与える。予想される信号線幅 [例えば $T_s \sim 1$ ns の場合 ~ 320 MHz] とのバランスから、付加的なフィルターの帯域と外部磁場強度 (B_{ext}) を設定した。

2) イメージング分光の実施に向けた無冷媒クライオスタットの導入

スピン情報を含む微弱信号の検出には、試料の冷却が必須である。これまでは、本学液化センターから冷却用の液体 He を購入していたが、測定時間が限られることに加え、室温への昇温時に試料位置がずれてしまうという問題が発生した。これらは、長時間測定にわたり温度と位置の安定性が求められるイメージング分光を目指す上で障害となる。このため、現有する無冷媒クライオスタットを改造して上記の光学系に導入した。コールドフィンガーの幅を狭くし、電磁石の磁極間 (~ 30 mm) に設置できるように改造したところ [図 2(c)], 数日にわたり 10 K 以下で試料温度を安定させることが可能となった。また、コンプレッサによる振動が十分に抑えられ、位置の安定性が損なわれていない点も確認済みである。

以上の準備を経て SNS 測定に臨んだが、未だスピンノイズ信号の検出に至っていない。背景ノイズの除去が不十分な点に原因があると考えられ、今後も素子の選定作業はもちろん、電磁波シールドの増設などが必要となる。

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院工学研究院応用物理学部門

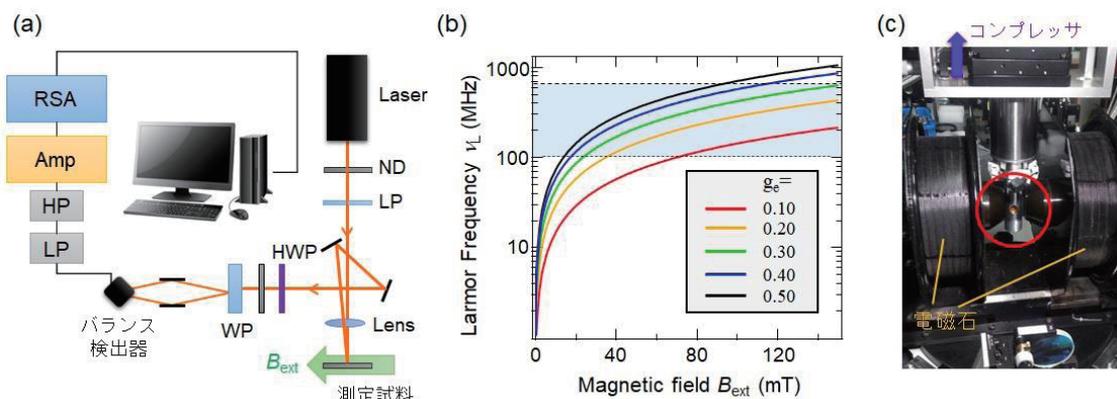


図2 (a) 光学系の概要 [ND: NDフィルター, LP: 直線偏光子, WP: ウォラストンプリズム, HWP: 半波長板]. (b) 電子歳差周波数の磁場依存性. 本光学系で対応する周波数帯 (100-650 MHz) を背景色で表した. (c) 改造したクライオスタットの写真.

3. n-AlGaAs バルクの基礎パラメータ収集と巨大核磁場形成の発見

半導体におけるSNSの報告例はn-GaAsによるものが大多数であるが、本研究では、報告件数が少なく新規物理現象の発見が期待できるn-AlGaAsバルク中の残留電子に注目した。

図3はn-Al_{0.15}Ga_{0.75}As バルクにおけるTRKR信号の時間発展とフーリエスペクトルのB_{ext}依存性である。残留電子の長いスピン緩和時間を反映して、明瞭な振動が1 ns以上で観られる。横磁場配置のデータ[図3(a)]からν_L (= g^eμ_BB_{ext}/h)を抽出すると、電子g因子が0.172±0.001と求められた。この値は、過去の報告例[2]と良い一致を示す。また、信号の減衰時間からT_s^{*} ~ 0.7 nsが得られた。

磁場の印加軸を傾けると、B_{ext} = 0において非対称なパターンが得られる [図 3(b)]。これは歳差運動をしない電子スピンを介して核磁場B_Nが形成された結果 [3]、B_{ext} < 0 (B_{ext} > 0)の領域でB_{ext}の相殺 (増強) が起こるためである。励起光強度やB_{ext}の印加角度を変えたところ、最大で~1.4 Tに及ぶB_Nが検出された。光による核磁場形成は、他の半導体試料でも報告されているが [3,4]、外部磁場 (~0.55 T) を大きく上回る核磁場が観られた点は特筆すべきである (例えばn-GaAs バルクの場合、最大でもB_N ~ 100 mT。B_N 形成に適した量子ドット構造でも多くの場合、B_N ≤ B_{ext})。

4. 結論

スピンノイズイメージングの実現に向けて、現行の時間分解分光系に改良を加えると共に、テストサンプルとして n-AlGaAs バルクの基礎物性を調査した。無冷媒クライオスタットの導入に加え、電子・光学部品の選定にも注力して測定系の構築に努めたが、現状では信号取得に至っておらず、背景ノイズ除去に向けた努力が今後も必要である。一方、n-AlGaAs の TRKR 測定では電子スピン緩和時間や g 因子の評価に加え、外部磁場を大きく上回る核磁場検出に成功した。

REFERENCES

- 1) M. Oestreich, *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 216603. まとめはG. M. Müller, *et al.*, *Physica E*, **43** (2010) 569.
- 2) C. Hermann and C. Weisbush, *Phys. Rev. B*, **15** (1977) 823 など.
- 3) F. Meier and B. Zakharchenya, “*Optical Orientation*” Chap.5, North-Holland (1983).
- 4) M. Dyakonov, “*Spin Physics in Semiconductors, 2nd ed.*” Chap. 11, Springer International Publishing AG (2017).

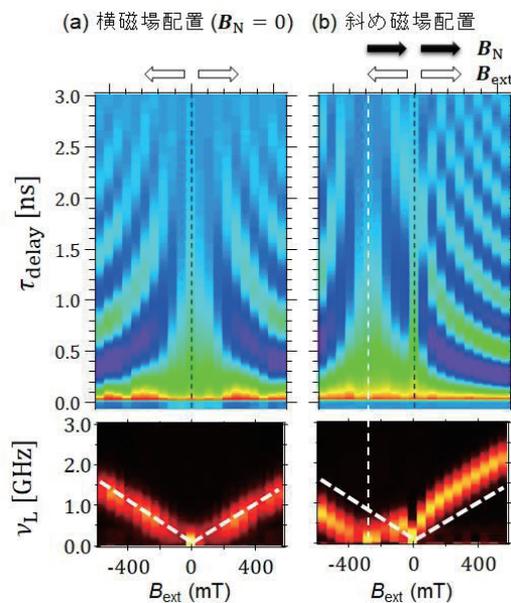


図3 横磁場配置 (a) と斜め磁場配置 (b) における n-AlGaAs の TRKR 信号 (上段) とフーリエスペクトル (下段)。

ハロゲン化物イオン含有層状複水酸化物の アニオン電池用新規電極材料への応用

ナタリー カロリナ・ロゼロナバロ*

Halide-layered Double Hydroxides as New Electrode Materials for Anionic Storage Systems

Nataly Carolina ROSERO-NAVARRO*

In recent years, anion batteries in which anions intercalated during charging and discharging process have attracted attention as next-generation batteries. Current common cathodes based on halide or oxy-halide salts show limited electrochemical performances. Layered double hydroxide (LDH), represented by the general formula $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, has recently proposed as new cathode candidates. Intercalation of anion is expected through LDH structure. The driving force of anion mobility in halide-LDHs is expected to be promoted by the change of the transition metals ratio by electrochemical redox reactions. Cl-LDHs thin film coatings and powders were prepared and used to investigate the involved redox behavior and anionic batteries.

1. Introduction

The development of sustainable, efficient, safe, and cheap electrochemical energy storage is a widely recognized goal. Most electrochemical systems have focused on the cation transfer, so far. Anion batteries are taking attention as novel, sustainable, and safe electrochemistry with promising energy density properties (Figure 1, 2500 Wh L⁻¹).

Electrochemical anion storage behavior (e.g., F⁻, Cl⁻) was initially proved using metal halide or oxy-halide salts (e.g., FeCl₃, BiF₃, FeOCl) as cathodes (Figure 1). These cathodes show limited electrochemical performances because of severe volume changes during conversion reactions of halide anions transfer accompanied by an inevitable electrode deterioration upon cycling¹⁾.

Recently, halide layered double hydroxide (LDH)²⁾ has been proposed as a new cathode. In contrast to metal oxides or metal halide salts that use conversion reaction for the anion transport, halide anions can be intercalated into a halide-LDH structure²⁻³⁾, and therefore, their structural integrity is more stable upon cycling. However, the battery still shows low capacity and capacity fade. The chemical composition of the halide-LDH cathode is expected to be essential to achieve a superior energy density.

2. Experimental Section

LDH was deposited on ITO substrates by a sol-gel process and hot water treatment⁴⁾. LDHs powders were prepared by co-precipitation process and exchange process was carried out under immersion in NaCl/HCl solutions. The batteries were prepared by using an electrode sheet prepared by doctor blade process on aluminum foil, Li metal as a counter electrode, and a Bpy1,4Cl-propylene carbonate solution as an electrolyte. The electrochemical evaluation was performed by cyclic voltammetry (CV) measurement and battery charge/discharge measurements.

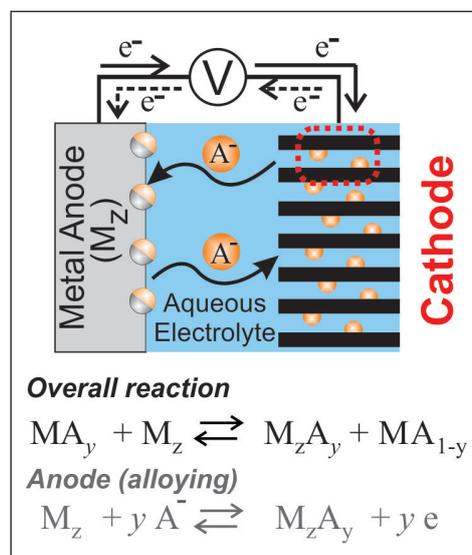


Fig. 1 Anion Secondary Batteries.

3. Result and discussions

LDH structure was confirmed in both, thin-film coatings and powders. The exchange process (CO^{3+} to Cl^- anions) was conducted in powder samples. The exchange conditions (NaCl/HCl solutions) lead to the detachment of the coating which suggests LDH exfoliation is also occurring in the powder samples. The LDH crystal phase after the exchange process does not show significant changes. The transition metals' valence also remains unchanged based on X-ray absorption measurements.

CV measurement of Cl-LDH thin film coatings shows a reversible electrochemical redox. The reversible redox was also confirmed in the change of the color film during CV measurement. For example, Cl-LDH containing Co displays electrochemical redox at 0.5 V (vs. Hg/HgO) with a reversible color change from purple (divalent Co) to green (trivalent Co). The electrochemical redox reactions prove that transition metals are active in the LDHs structure and able to promote the insertion and disinsertion of Cl^- ions.

CV measurement of Cl-LDH battery shows peaks at about 1.7 and 2.4 V (vs. Li / Li⁺). Contrary to CV measurement in Cl-LDH thin-film, the multiple peaks suggests that anion transport may occur in two-step (or more) reactions. Figure 2 (top) shows the charge/discharge profiles of Cl-LDH battery. The observed plateaus are in good agreement with CV. Figure 2 (bottom) displays presumable reactions with Cl-LDH containing Co, in which the partial disinsertion of Cl^- ions can occur. Further studies will be needed to clarify the mechanism of Cl^- ion transport. Specific capacity around 60 mAh g⁻¹ is obtained after 10 cycles.

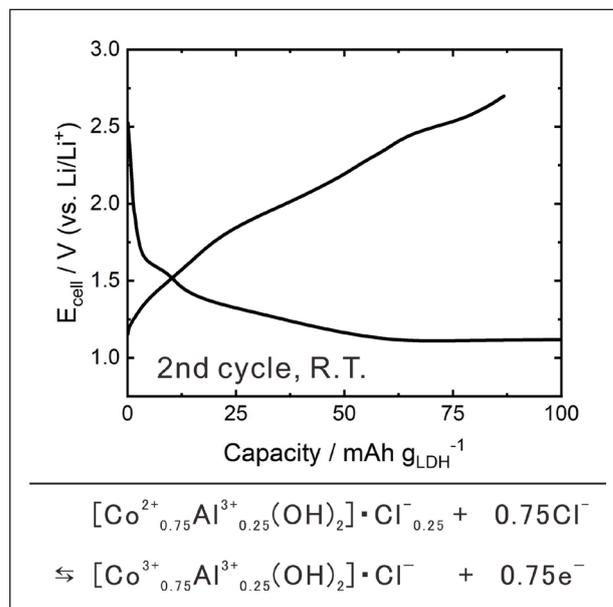


Fig. 2 Top: CV of Cl-LDH battery.

Bottom: Presumable reactions with LDH.

4. Conclusions

LDHs were investigated as candidates for application as cathodes in anion secondary batteries. Physicochemical characterization and electrochemical analyses were carried out to understand anion transport.

REFERENCES

- 1) *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2017) 2784-2799.
- 2) *Journal of Materials Chemistry A*, **8** (2020) 12548-12555.
- 3) *Scientific Reports*, **9** (2019) 2462.
- 4) *Thin Solid Films*, **516** (2018) 4526-4529.

水中ラジカル反応を利用する 光機能性金属ナノ酸化物作製手法の開発

張 麗 華*

Development of Photofunctional Metal Nano Oxide Fabrication Method by Using Submerged Radical Reactions

Lihua ZHANG*

In this work, we developed a submerged radical reactions method for the fabrication of metal nano oxides for photofunctional applications. The radical reactions were generated by light illumination, ultrasound, and reactive oxygen species, and this method was applied for Cu, W, and Mo oxides nanoparticles fabrication. Both H_2O_2 and H_2O_2 -HClO mixture solution under UV illumination could successfully generate Mo and W oxides. While for Cu oxides, HClO solution could fabricate nanorod bundles oxides. The special morphologies of the fabricated oxides indicate the potential photofunctional applications.

1. Introduction

Metal oxides are one of the most widely investigated inorganic materials because they are ubiquitous in nature and commonly used in technological applications. Recently, the wide range of nanoscale forms of these materials has gained much attention owing to their anticipated properties and application in different areas, such as photoelectron devices, sensors, catalysts, etc.

In a previous study, M. Jeem *et al.*[1] reported a new pathway for the synthesis of a variety of metal oxide nanocrystal (NC) via submerged illumination in water, called the submerged photosynthesis of crystallites (SPSC). This method is completely different from typical synthetic methods for nanoparticles, such as the hydrothermal method, solvothermal synthesis, and chemical vapor deposition (CVD). In the SPSC method, the growth of metal oxide NCs is assisted by a 'photosynthesis' reaction, where the metal surface is irradiated with ultraviolet (UV) light in water. Thus, the SPSC process requires only light and water and does not require the incorporation of impurity precursors. Moreover, this method is applicable at low temperature and at atmospheric pressure, producing only hydrogen gas as the by-product. These characteristics give rise to the potential application of SPSC as a green technology for metal oxide NC synthesis.

At present, flower-like NCs of zinc oxide [1, 2] and cupric oxide [3] have been successfully synthesized using the SPSC method. However, it still has two problems in SPSC process considering the further applications. First, the process is time-consuming. For example, it needs about 48 hours of UV irradiation for the fabrication of CuO by SPSC. Second, it is still difficult to apply the SPSC method to other metals, such as, W, Mo, Ti, etc., because the metal ions are difficult to generate in H_2O under light. To solve these problems, the reactive oxygen species (ROS) are introduced to the SPSC process, because it not only can improve the $\bullet\text{OH}$ generation by the radical reactions, which is the key process in SPSC according to our previous study[4], but also reacts with the metal substrate to generate metal ions. Therefore, the purpose of this study is to develop a photofunctional metal nano oxide fabrication method by using submerged radical reactions.

2. Experiments and results

Metal plate of Cu, W, or Mo was placed into a 20 mL cuvette with H_2O_2 , HClO, and H_2O_2 -HClO mixed solution, respectively. The cuvette was then irradiated by a UV lamp (UVP, B-100AP, USA, $\lambda = 365 \text{ nm}$, 3.4 eV) as shown in Fig.1. The intensity of the UV irradiation was $10 - 53 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. In some experiments, visible light (400–600 nm) and ultrasonic wave were applied in the process. After several hours UV irradiation, the obtained samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and transmission electron microscopy (TEM) with selected area electron diffraction (SEAD).

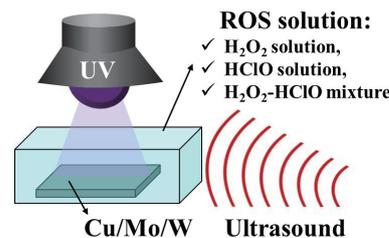


Fig. 1 Schematic diagram of the SPSC experiment

2022年2月28日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院工学研究院エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

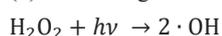
Fig.2 shows the photos, SEM and TEM images of the powders obtained from the SPSC of W plate with H₂O₂. A yellow green powder was observed in the 10% H₂O₂ concentration of Fig.2(a-i), and a brighter yellow powder was observed in the 35% H₂O₂ concentration of Fig.2(b-i). The XRD analysis results of these materials show that the yellow-green powder is WO₃ and the yellow powder is H₂WO₄. Fig.2 (a-ii) and Fig.2 (b-ii) are TEM images of the WO₃ and H₂WO₄ powders, respectively. It was found that WO₃ and H₂WO₄ are nanoparticles with diameters of about 100 nm and 300 nm, respectively. In addition, WO₃ was found to be less crystalline and to have a flake shape, while H₂WO₄ was found to have a square plate shape. A similar study was carried with intermediate H₂O₂ concentrations in the range of 10% – 35%. As a result, it was found that WO₃ tended to form at low concentrations of H₂O₂, while H₂WO₄ tended to form at high concentrations. Both WO₃ and H₂WO₄ nanoparticles could be made easily and selectively by SPSC method.[5]

The reactions during this process are considered as followings:

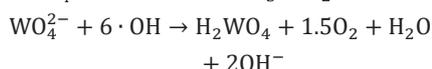
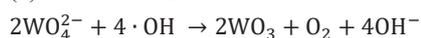
(1) W is dissolved into H₂O₂



(2) Radical generation caused by UV irradiation



(3) WO₃ and H₂WO₄ formation



We also using H₂O₂ and H₂O₂-HClO mixture solution for Mo oxides fabrication and successfully obtained nanorod α-MoO₃·H₂O. Interestingly, as shown in Fig. 3, when using the H₂O₂ on Cu plate, nanoparticles were not observed under dark or illumination conditions. While using HClO, the bouquet-like nanorods were obtained, which is analyzed as Cu₂Cl(OH)₃. The special morphologies of these metal oxides obtained by SPSC shows the potential in photofunctional application, which will be studied in the future.

3. Conclusion

ROS of H₂O₂, HClO and ultrasound wave are applied in SPSC process to improve the radical reactions for the fabrication of Cu, W, and Mo oxides, and the mechanism of the reactions are analyzed. Both H₂O₂ and H₂O₂-HClO mixture solution could successfully generate Mo and W oxides. For Cu, HClO solution could fabricate nanorod bundles oxides. The special morphologies of the obtained metal oxides are expected to photofunctional application, which will be studied in the future.

4. Acknowledgement

The author acknowledges Toyota Riken Scholar for a grant for this project.

REFERENCES

- 1) M. Jeem, *et al.*, “A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water”, *Scientific Reports*, **5** (2015) 11429.
- 2) M. Jeem, *et al.*, “Tuning optoelectrical properties of ZnO nanorods with excitonic defects via submerged illumination”, *Nano Lett.*, **17** (2017) 2088-2093.
- 3) F. Nishino, *et al.*, “Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity”, *Scientific Reports*, **7** (2017) 1063.
- 4) L. Zhang, *et al.*, “Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods”, *Scientific Reports*, **8** (2018) 177.
- 5) S. Fujii, *et al.*, “Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device application”, *Materials Letters*, **302**(2021) 130344.

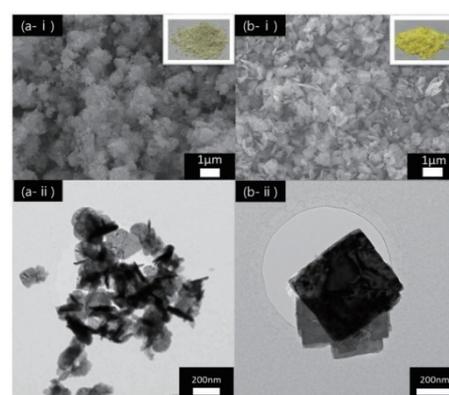


Fig. 2 (a) WO₃ (b) H₂WO₄ nano-oxides prepared using SPSC with H₂O₂: (i) SEM images, (ii) TEM images.

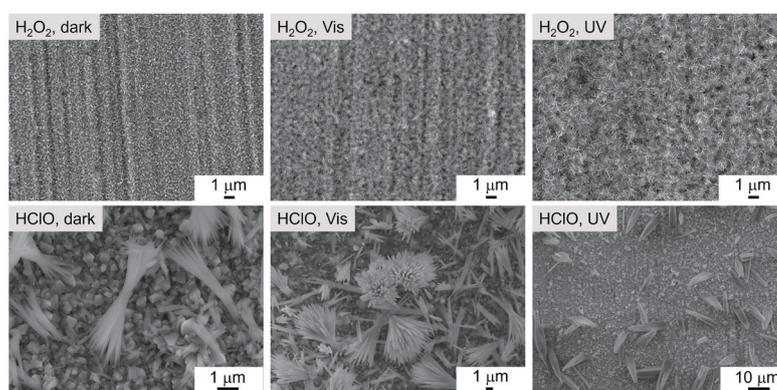


Fig. 3 SEM images of Cu plate surface after reacted with H₂O₂ (15%) and HClO (200 ppm) under different conditions (dark, visible light, UV).

精密超音波測定法による多チャンネル近藤効果の実証

柳澤達也*

Experimental Verification of Multichannel Kondo Effect Using High-precision Ultrasonic Measurements

Tatsuya YANAGISAWA*

We performed ultrasonic measurements on the non-Kramers system $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ to search the evidence and verify the systematic change of the single-site quadrupolar Kondo effect. The elastic constant $(C_{11}-C_{12})/2$ of the Pr-37% system obeys a Curie law down to ~ 1 K and shows the temperature dependence proportional to $+\sqrt{T}$ below ~ 150 mK, which is theoretically derived by the quadrupolar Kondo (virtual) lattice model rather than the logarithmic T dependence derived by single site quadrupolar Kondo model. We also found the low-energy ultrasonic dispersion in an intermediate temperature region of $0.9-0.2$ K, which strongly suggest a presence of the low-energy phonon excitation due to the vibronic state.

1. 研究の背景

一般に、金属化合物中では伝導電子は遍歴的に振る舞い、導電性や高い熱伝導性を示す。不純物を含まない金属においては温度が下がると電気抵抗は減少する。しかしCuやAuといった導電性の高い金属にFeなどの磁性不純物が微量に含まれた系において、電気抵抗が温度変化に対して極小をとる場合がある。この現象の起源は長年未解明であったが、伝導スピンの交換相互作用を通じた散乱機構の二次摂動まで考慮することで1964年に近藤倅

によって理論的に解決された¹⁾。この物理的描像では、フェルミの海に一つの局在した磁気双極子（ランク1の多極子）が存在しており、周囲の電子のスピンの自由度と相互作用していると見なせ、現在ではその相互作用に起因するスピン演算子の非可換性が低エネルギー励起に現れる量子多体効果「(磁氣的な)近藤効果」として知られている。

次に、金属の中に一つの局在した電気四極子（ランク2の多極子）が存在している系を考えてみる。このような状況では、局在電気四極子モーメントが伝導電子に過剰遮蔽されることによって非フェルミ液体的挙動を示すことが1987年にD. L. Coxによって理論提案された²⁾。この現象は「電氣的な近藤効果」として捉えることができるため四極子近藤効果と呼ばれ、局在電気四極子と伝導電子の軌道自由度間に働く電氣的相互作用（図1）に起因する。そのため一般に磁気測定では検出されにくく、本質的理解が進んでおらず、物性物理学の残された課題の一つであった。これまでに基底状態として、電気四極子自由度を残す非磁性的な非クラマース二重項をとり得るU系（ $5f^2$ ）化合物やPr系（ $4f^2$ ）化合物を中心にこれまで多くの実験的検証が試みられてきたが、理論と完全に一致するような系は未だに見つかっていない。本研究は、電気自由度である電気四極子の揺らぎを感受率として直接観測できる「精密超音波測定法」を用いてこの四極子近藤効果を直接捉えることを眼目とした。

2. 研究手法

30年前に提案された「四極子近藤効果」の理論では四極子感受率が対数的温度変化を示すことが予言されているものの、それを明確かつ直接捉えた実験は行なわれていない。そのため精密超音波測定法を用いて、対象物質において局所的な電気応答である四極子感受率を直接観測し、四極子近藤効果理論が予言する対数的温度変化を検証することができれば本理論を実証できる。本研究では対象物質として、これまでに比熱・電気抵抗率によって単サイト2チャンネル近藤効果の間接的な証拠³⁾が得られているPr希釈系

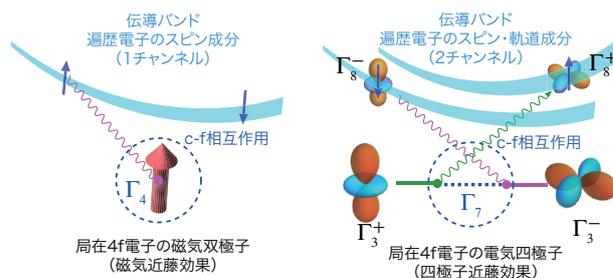


図1 磁気近藤効果（左）と四極子近藤効果（右）の概念。

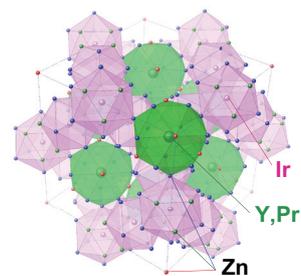


図2 $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ の結晶構造。

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院理学研究院物理学部門

$Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ (図2) に注目した。母物質の $PrIr_2Zn_{20}$ は $T_0 = 0.11$ K において Γ_3 型の反強四極子秩序を示し、さらに低温の $T_c = 0.05$ K で超伝導を示す。我々は最近 Pr イオンを非磁性の Y で 3.4% まで希釈した系の極低温・強磁場下における精密超音波測定に成功し、四極子近藤効果の証拠となる弾性定数の対数的温度変化の観測に初めて成功した⁴⁾。本研究では当該物質の Pr イオン濃度を様々に変えた系統の実験を行い、四極子近藤効果理論が予言する四極子感受率の対数的温度変化の普遍性と、量子基底状態の変化の様子を検証する。

3. 実験結果

広島大鬼丸グループから提供された $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ ($x = 0, 0.08, 0.37$) の純良単結晶試料を用いて超音波測定を行い、各 Pr 濃度の試料に対して Γ_3 対称性の四極子の応答に対応する弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2 (\equiv C_v)$ 、及び Γ_3 対称性に対応する C_{44} を測定した。4f 電子を持つ Pr イオンが全く含まれない Pr-0% 系 (YIr_2Zn_{20}) を除き、全ての Pr 濃度で C_v におけるキュリー的な低温ソフト化が観測され、Pr 希釈系においても結晶場基底が非クラマース Γ_3 二重項の縮退を保っていることが確認された。

Pr-37% 系の 30 mK までの極低温における C_v の温度・周波数依存性を抜粋して図3に示す。温度軸 (横軸) は対数軸である。零磁場下では $T^* \sim 1$ K 以下の温度域において局在電子模型 (結晶場) を仮定した $1/T$ の温度変化から外れる結果が得られた。0.5 K 付近に現れる周波数依存性は、緩和の現象論を用いて動的弾性定数として解析できる。解析の結果、周波数依存性がなくなる極低温領域の温度変化として、単サイト四極子近藤模型に基づく対数的温度変化よりも、四極子近藤「(仮想)格子」模型⁵⁾に基づく $+\sqrt{T}$ に比例した冪を仮定した方が、 T^* 近傍におけるクロスオーバー領域の実験結果をよく再現することがわかった。この結果は、単サイト四極子近藤模型から (仮想) 格子模型へのクロスオーバーを捉えた重要な結果である。

更に、Pr-37% 系において発見した周波数依存性は他の濃度では観測されておらず、低エネルギーの超音波分散が存在することを示している。この周波数依存性は磁場印加によって消失することから、基底 Γ_3 二重項が持つ電気四極子自由度が起源であると考えられる。Pr 系化合物では、極低温まで多極子自由度やイオンの局所振動などの自由度を残し、それらが複合的に伝導電子系と混成していると考えられる系が他にも報告されている⁶⁾。

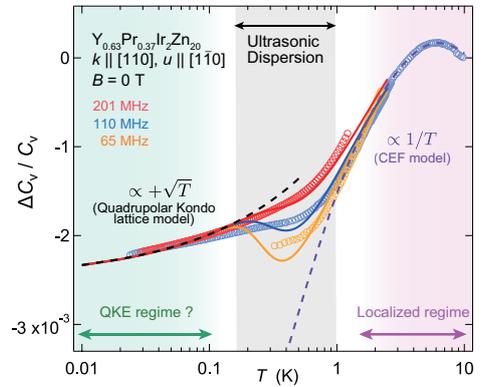


図3 弾性定数 C_v の温度/周波数依存性.

4. まとめ

本研究のまとめとして $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ の量子基底状態が Pr 濃度を変えることでどのように変化するかを表した温度-Pr濃度 ($T-x$) 相図を図4に示す。本系は Pr 濃度を変えることで多彩な量子状態が実現されることがわかる。特に本研究の精密超音波測定から Pr の中間濃度領域 (37%) では、基底 Γ_3 二重項が格子系と結合したヴィブロンニック状態⁶⁾ が四極子近藤効果と共存する新奇量子状態が形成され、絶対零度に向け残留エントロピーを放出している可能性を強く示唆していることが明らかになった。四極子近藤効果の残留エントロピーが残る基底状態は仮想的にマヨラナ粒子と等価であるが、本研究は実際の物質中に於ける四極子近藤効果の残留エントロピーの問題を理解する端緒となる可能性を秘めている。それらを更に追求することによって、将来的には多極子・マヨラナ粒子を用いた量子コンピュータ用デバイス開発などの科学技術応用にも繋がることを期待できる。

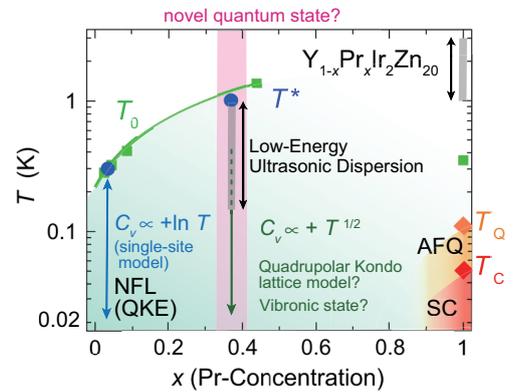


図4 極低温の温度-Pr濃度 ($T-x$) 相図.

REFERENCES

- 1) 近藤 淳, 日本物理学会誌, **60** (2005) 85-87.
- 2) D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1240.
- 3) Y. Yamane, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **121** (2018) 077206.
- 4) T. Yanagisawa, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **123** (2019) 067201.
- 5) A. Tsuruta and K. Miyake, *J. Phys. Commun.*, **6** (2022) 015006.
- 6) K. Araki, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81** (2012) 023710.

マグノンダイオード材料の開発

吉田 紘行*

Materials Searching toward the Development of Magnon Diode

Hiroyuki K. YOSHIDA*

In the magnetically ordered phase in kagome antiferromagnets without a local inversion symmetry, magnon diode properties are expected from the cluster multipole theory. In this study, we attempted to grow single crystals of Cr compounds in order to verify the diode properties by inelastic neutron scattering experiments. Various methods were applied to prepare single crystals and we succeeded in obtaining micro crystals for the first time.

1. 背景と目的

磁性材料に代表される現代の先端機能性材料は、電子の内部自由度(電荷・スピン・軌道)を工学的に制御したものである。特に、電荷自由度に着目した半導体エレクトロニクスは人類大きな発展をもたらした。一方、半導体エレクトロニクスでは電子の流れを制御するため回路にジュール熱が発生する。このことは、エネルギー効率の観点からみた半導体エレクトロニクスの欠点であり、持続可能な社会の実現のために改善が必要であった。近年、電子のスピン自由度を利用したエレクトロニクス、「スピントロニクス」が提唱され、このような状況に革新がもたらされつつある。スピントロニクスの基本的なアイデアの一つは、磁性絶縁体における準粒子マグノンに制御することで、回路に電流を流さずに情報を伝達することである。ジュール熱によるエネルギー損失の抑制は半導体エレクトロニクスに対するスピントロニクスの最も端的な優位性および革新性である。

本研究では、クラスター多極子理論に基づきマグノンの整流作用を有するマグノンダイオード材料の開発を目指す。クラスター多極子とは、複数磁性イオンからなるスピクラスタに定義された高次スピン自由度である。クラスター多極子理論は近年構築され始めた新しい研究であり、その帰結としてクラスター上のスピン配列と物性応答が明確に対応づけられている[1-6]。このことはブラックボックスに陥りがちな機能性物質開発に対して明確な設計図を提案する。この指針に従うと、局所反転対称性の破れたカゴメ反強磁性体における磁気秩序状態で、マグノン非相反性(ダイオード特性)が現れることが期待される[7]。

我々は先行研究において図1に示す局所反転対称性の破れたカゴメ反強磁性体の数少ないモデル物質 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の粉末試料開発に成功し、磁気秩序を示すことを見出した。マグノン流の非相反性(ダイオード特性)を評価するためには、単結晶を用いた中性子非弾性散乱を行う必要がある。本研究ではフラックス法、高温高圧合成法、水熱法を複合的に駆逐することで $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の単結晶育成を目指す。さらに、多角的なダイオード特性を明らかにするために、化学修飾による局所反転対称性の破れた新しいカゴメ反強磁性体を開拓する。

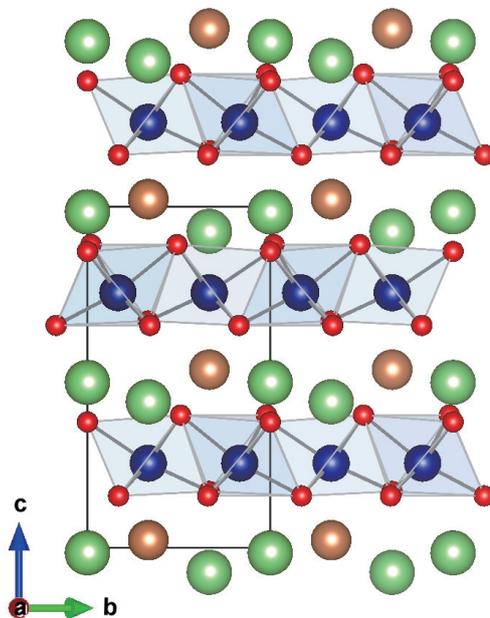


図1 局所反転対称性の破れたカゴメ反強磁性体 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の結晶構造。

2022年3月9日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院理学研究院物理学部門

2. 研究成果

本研究では $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の単結晶を育成するために、様々な手法を検討し、結晶育成を試みた。はじめに物質・材料研究機構のキュービックアンビル型高圧合成装置を用いて6 GPa, 1500 °Cまでの条件下で単結晶育成を試みたが、そのような条件下で $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の単結晶を得ることはできなかった。試料の分解を抑制しつつ反応性を向上させるため、100 MPa, 450 °Cまでの超臨界水を用いた水熱環境下で育成を試みたが、やはり試料の結晶化には至らなかった。次に、フラックス法による単結晶育成に取り組んだ。様々なフラックスを検討した結果、図2に示すような単結晶を得ることに初めて成功した。得られた単結晶試料の典型的な大きさは最大で0.1 mm程度であり、現状では中性子散乱実験を行うには適さないサイズであるものの、本物質において結晶化が観察されたことは本研究の完成に向けた大きな一歩である。

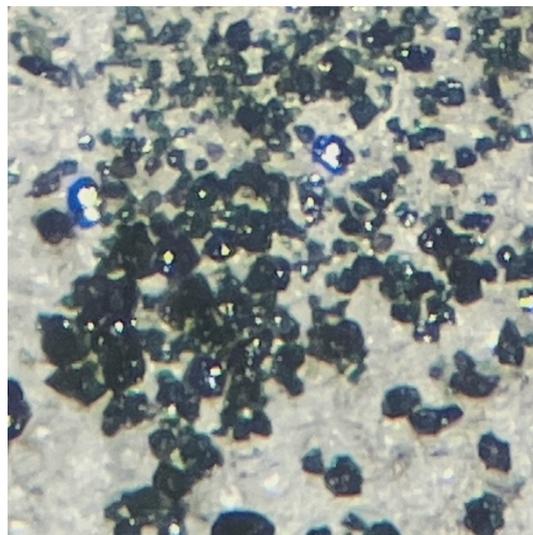


図2 得られた $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ の微小単結晶。

今後の課題は、より大きな単結晶を育成することである。本研究では、非常に小さく、また数多く単結晶試料が得られた。これは反応過程で多くの核形成が生じていることを示唆している。結晶成長理論における核形成頻度と成長速度の関係から、多数の核生成が生じる場合は原料消費量の増加と反応面積の拡大に起因して反応が早く平衡に達してしまい、結果として大きい結晶の成長を妨げていると考えられる。今後の研究では、如何に核形成を抑制するかという点に焦点をあて、引き続きフラックスの選定や、温度、圧力、雰囲気、時間といった広大なパラメータ空間における最適条件の検討を進め、大型の単結晶育成に取り組みたい。

一方、多様なマグノンダイオード候補物質に対して物性評価を行うために、様々な化学修飾を試みた。非磁性のLiサイトやSbサイトの化学置換を検討したが、現在のところ置換試料を得ることは出来ていない。一方で、高圧合成によりCrサイトを修飾できる可能性を見出しており、今後より詳細な合成を進め、多角的に物性を明らかにしたい。

3. まとめ

局所反転対称性の破れたカゴメ反強磁性体 $\text{Li}_2\text{Cr}_3\text{SbO}_8$ における磁気秩序相では、クラスター多極子理論からマグノンダイオード特性が期待される。本研究では中性子非弾性散乱によりダイオード特性を検証するため、単結晶育成を試みた。様々な手法によって結晶育成を試み、初めて微小単結晶を得ることに成功した。今後、さらに詳細な育成条件を検討し、より大きな結晶の育成とマグノンダイオード特性の評価を進めたい。

4. 謝辞

本研究は、物質・材料研究機構の山浦一成氏との共同研究として進めたものです。また、研究の遂行にあたり公益財団法人豊田理化学研究所の助成によりご支援いただきました。この場を借りて深く感謝いたします。

REFERENCES

- 1) S. Hayami, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87** (2018) 033709.
- 2) M.-T. Suzuki, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **99** (2019) 174407.
- 3) S. Hayami, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 165110.
- 4) M. Yatsushiro, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **104** (2021) 054412.
- 5) H. Kusunose, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2020) 104704.
- 6) S. Hayami, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **102** (2020) 144441.
- 7) T. Matsumoto, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **104** (2021) 134420.

クエン酸鉄多核錯体を前駆体とする 炭化鉄クラスター合成法の開発

脇坂 聖 憲*

Development of Synthetic Method of Iron Carbide Clusters Using Iron Citrate Multi-nuclear Complex as Precursors

Masanori WAKIZAKA*

This study has successfully synthesized the tetra-nuclear and the di-nuclear 3d-transition metal (iron (II), cobalt (II), nickel (II)) citrate complexes. Using triethylamine or ammonia as a base, deprotonation on the carboxy and hydroxy groups in citrate ligands is changed, which selectively afforded the tetra-nuclear or the di-nuclear complexes. Moreover, the di-nuclear cobalt (II) complex shows an anisotropic magnetic behavior together with ferromagnetism and a large spin-orbit interaction, which demonstrates a single-molecule magnet behavior among the reported citrate complexes for the first time.

1. 研究背景

炭化鉄は製鉄の過程で発生するごくありふれた物質であり磁石になることが知られている。筆者らは dendrimer と呼ばれる樹状高分子を分子鋳型として塩化鉄の当量を制御して集積し、カーボン担体に担持、更に水素下で加熱することでサブナノサイズの炭化鉄クラスターをカーボン担体上に合成した^[1]。興味深いことに、炭化鉄が 1 nm 以下のサブナノ領域においても強磁性を示すことが分かった。磁石としての性能である保磁力はサイズが小さくなるほど増大する傾向が見られた。通常の強磁性体はサブナノサイズに近づくと保磁力が低下するため、この逆転現象は特異な磁気特性と考えられる。一方で dendrimer は分子間力が強く働き凝集しやすい性質があり、カーボン担体への担持は極めて疎にしなければいけないため、物性測定の精度や構造解明に課題がある。

筆者らはこれまでに、グラファイト担体に高密度高分散に吸着する三脚型カチオン分子による平衡吸着法を開発した^[2]。この三脚型カチオンはイオン交換で様々なアニオンと複合化できるため、これとアニオン性多核錯体を組み合わせることで、核数を精密に制御した炭化鉄クラスターの合成が可能になると考えた。特に、保磁力が大きく増大する四核とそれ以下のクラスターの精密合成が重要である。一方でクエン酸は3つのカルボキシ基と1つのヒドロキシ基を持つ天然に広く存在する化合物である(図1)。クエン酸の脱プロトン化により 3d 遷移金属イオンと錯形成し、単核から4核等様々なアニオン性多核錯体が生成することが報告されている。特に Fe, Co, Ni は強磁性が発現する金属として有望である。そこで本研究は炭化鉄クラスター前駆体となるアニオン性多核錯体として、クエン酸錯体の核数制御合成を目的とした。

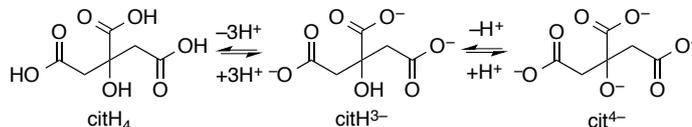


図1 クエン酸の構造式とプロトン脱着スキーム。

2. クエン酸多核錯体の合成と構造

トリエチルアミンと塩酸グアニジン ($[\text{CH}_6\text{N}_3]\text{Cl}$) 共存下、水溶液中で等モル量の金属イオン (Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II}) とクエン酸を錯形成することでキューバン型の四核錯体 $[\text{CH}_6\text{N}_3]_8[\text{M}^{\text{II}}_4(\text{cit})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**Fe-4**), Co (**Co-4**), Ni (**Ni-4**)) が得られた(図2a)。配位子であるクエン酸の3つのカルボキシ基と1つのヒドロキシ基はトリエチルアミンによって全て脱プロトン化されている。この構造は Murray らにより報告されている炭酸グアニジンを用いて合成された四核錯体と同一である^[3]。一方でトリエチルアミンの代わりにアンモニアを用いると、二核錯体 $[\text{CH}_6\text{N}_3]_2[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{citH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**Fe-2**),

2022年3月2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

Co(**Co-2**), Ni(**Ni-2**) が得られた. 単結晶 X 線構造解析から, 二核錯体の二つの金属イオンは結晶学的に等価である (図 2 b, c). 配位子であるクエン酸の 3 つのカルボキシ基は脱プロトン化されていたが, ヒドロキシ基のプロトンは残っていた. アンモニアの共役酸の pK_a は 9.3 であり, 10.7 のトリエチルアミンより塩基性度が低いためヒドロキシ基は脱プロトン化されない. クエン酸イオンは 2 つのカルボキシレート基と 1 つのヒドロキシ基を用いて金属イオンに三座配位する. 残りのカルボキシレート基は単座配位で金属イオンを架橋する. 更に金属イオンに対して水分子がそれぞれ二つ配位することでジアニオン性のディスクリートな二核錯体を形成する. 二核錯体の中央部のヒドロキシ基のプロトンは近接するカルボキシレート基と水素結合を形成する. この分子内水素結合が二核構造を安定化していると考えられる.

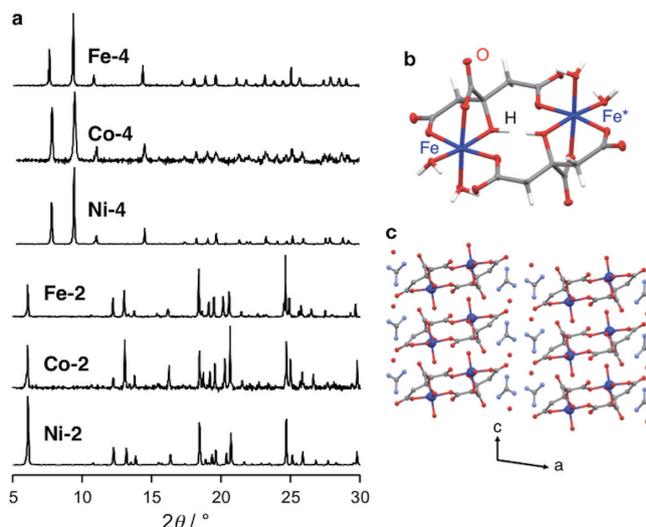


図 2 (a) クエン酸錯体の粉末 X 線回折パターン. **Fe-2** の (b) 二核構造と (c) 結晶パッキング構造.

3. 磁気特性

Ni-2 は室温から低温部までほぼ一定の $\chi_m T = 2.4$ を示した (図 3 a). これは Ni(II) $S = 1$ のスピンオンリーの値 ($\chi_m T = 1$) の二倍に匹敵する. Ni(II) は d^8 の $(t_{2g})^6(e_g)^2$ 電子配置であり, 軌道角運動量はほとんど凍結されていると考えられる. また二核錯体の Ni イオン間の相互作用は非常に弱く, ほぼ孤立スピンである常磁性の状態にあると考えられる. それに対し **Fe-2** は室温で $\chi_m T = 7.4$ を示し, これは Fe(II) $S = 2$ のスピンオンリーの値 ($\chi_m T = 3$) の二倍をやや上回る. 更に温度の低下と共に緩やかに上昇し, 15 K でピークを迎え, 極低温部では急峻に減少した.

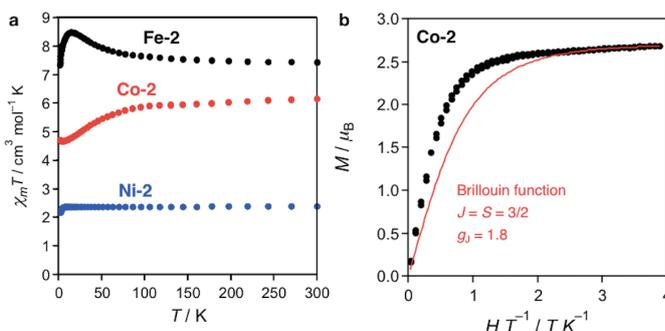


図 3 クエン酸錯体の磁気特性. (a) $\chi_m T$ - T プロットと (b) 磁場磁化曲線.

Fe(II) は d^6 の $(t_{2g})^4(e_g)^2$ 電子配置であるため, $(t_{2g})^4$ 電子配置特有のスピン-軌道相互作用の影響と考えられる. 一方で **Co-2** は室温で $\chi_m T = 6.2$ を示し, これは Co(II) $S = 3/2$ のスピンオンリーの値 ($\chi_m T = 1.9$) の二倍を大きく上回った. 更に温度の低下と共に緩やかに減少した. これは $(t_{2g})^5$ 電子配置に見られる磁気挙動であり, Co(II) の d^7 $(t_{2g})^5(e_g)^2$ 電子配置と整合する. しかし極低温では $\chi_m T$ が上昇に転じた. この温度依存性はスピン-軌道相互作用では説明が付かないため, 二核錯体の Co イオン間に強磁性相互作用が働いていることが示唆される. また 1.8 K の **Co-2** の磁場磁化 (M - H) 曲線は 1.5 T 付近で飽和磁化に達した (図 3 b). 常磁性のフリースピンが従うブリルアン曲線よりも磁化が急峻に立ち上がり速やかに飽和することから, **Co-2** は異方的な磁気緩和を示す単分子磁石として働くことが明らかになった.

4. まとめ

本研究は 3d 金属クエン酸多核錯体を合成し, 添加する塩基を変えることでヒドロキシ基のプロトン脱着を制御し, 四核錯体と二核錯体の構造を制御して合成することに成功した. 特にコバルト二核錯体は, 強磁性相互作用及び大きなスピン-軌道相互作用を示すことが明らかとなり, クエン酸錯体では初めてとなる単分子磁石としての特性を示した. 一方で問題点は溶解性である. クエン酸多核錯体は水や有機溶媒に不溶であり, どうしてもカチオン交換できなかった. 今後は可溶で安定な多座配位部位を持つアニオン性多核錯体を合成し, 金属炭化物クラスター前駆体として活用する.

REFERENCES

- 1) M. Wakizaka, W.-J. Chun, T. Imaoka and K. Yamamoto, *RSC Adv.*, **12** (2022) 3238.
- 2) M. Wakizaka, T. Imaoka and K. Yamamoto, *Small*, **2021** (2021) 2008127.
- 3) T. A. Hudson, K. J. Berry, B. Moubaraki, K. S. Murray and R. Robson, *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 3549.

3d- e_g 軌道に1つの電子を有する 層状ニッケル酸化物における超伝導物質探索

河底 秀幸*

Exploration of New Superconductivity for Layered Nickel Oxides with an Electron in 3d- e_g Orbital

Hideyuki KAWASOKO*

1. 研究背景

超伝導は電気抵抗がゼロになる現象であり、熱損失のない送電線への応用などが期待されている。最大の課題は、高い超伝導転移温度の実現である。ごく最近、超高圧下で室温超伝導が報告されたが¹⁾、常圧下での高温超伝導の実現のための明確な材料設計指針はなく、新しい超伝導物質の探索研究はさかんに展開されている。そうした中、最近、3d遷移金属酸化物NdNiO₂ (3d⁹; Ni⁺)において比較的高い超伝導転移温度が報告され²⁾、La₂CuO₄ (3d⁹; Cu²⁺)などの銅酸化物高温超伝導との電子配置のアナロジーにより、大きな注目を集めている。

3d遷移金属酸化物Sr_{2.5}Bi_{0.5}MO_{5-δ} (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) は、SrMO_{3-δ}ペロブスカイト層と(Sr_{1.5}Bi_{0.5})O₂岩塩層で構成される層状物質であり [図1(a)], 3d遷移金属 (M) は+3価の価数状態をとる。これらはすべて反強磁性体であり、d電子数の増加に伴い、電気抵抗率 (室温) と磁気転移温度が減少する [図1(b)]³⁾。また、最も低い電気抵抗率を示すSr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ} (3d⁷; Ni³⁺) では、意外にも室温以下の電気伝導性や元素置換の効果は明らかになっていない⁴⁾。

そこで本研究では、Sr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}における室温以下の電気伝導性・比熱を評価し、電子状態を明らかにした。また、BiサイトへのPb置換したSr_{2.5}(Bi, Pb)_{0.5}NiO_{5-δ}の結晶構造を明らかにしたので、報告する。

2. 実験

本研究では、Sr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}多結晶試料を合成し、X線回折により、結晶構造を同定し、室温以下の電気抵抗率・磁化率・比熱の温度依存性を評価した。さらに、Pb置換したSr_{2.5}(Bi, Pb)_{0.5}NiO_{5-δ}多結晶試料を合成し、X線回折により、結晶構造を同定した。

3. 結果と考察

図2(a)に、Sr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}の粉末X線回折パターンを示す。ほぼすべての指数が、Sr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}相で説明でき、単相のSr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}多結晶試料が得られたことがわかった。電気抵抗率の温度依存性では、温度の減少に伴い、電気抵抗率も減少する金属的な挙動を示した [図2(b)]。これまでの他のSr_{2.5}Bi_{0.5}MO_{5-δ} (M = Cr, Mn, Fe, Co) では、半導体的な挙動のみが報告されており、Sr_{2.5}Bi_{0.5}MO_{5-δ}の物質群の中で、Sr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}が低温まで金属的伝導を示す唯一の物質であることがわかった。

磁化率の温度依存性では、既報と同様の20 Kでの磁気転移を示唆する立ち上がりを観測した。しかし、比熱測定 of 温度依存性では、20 K近傍での相転移に由来するピークは確認されなかった [図2(c)]。そのため、これまで報告されていたSr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}における磁気転移の報告は、不純物に由来する可能性が高く、Sr_{2.5}Bi_{0.5}NiO_{5-δ}は常磁性体あると考えられる。

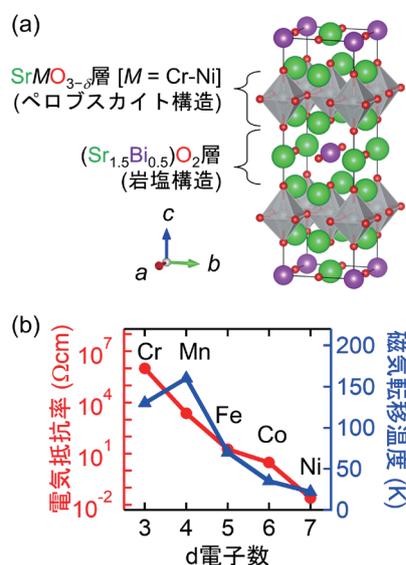


図1 Sr_{2.5}Bi_{0.5}MO_{5-δ} (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) の (a) 結晶構造, および (b) 電気抵抗率 (室温) と磁気転移温度。

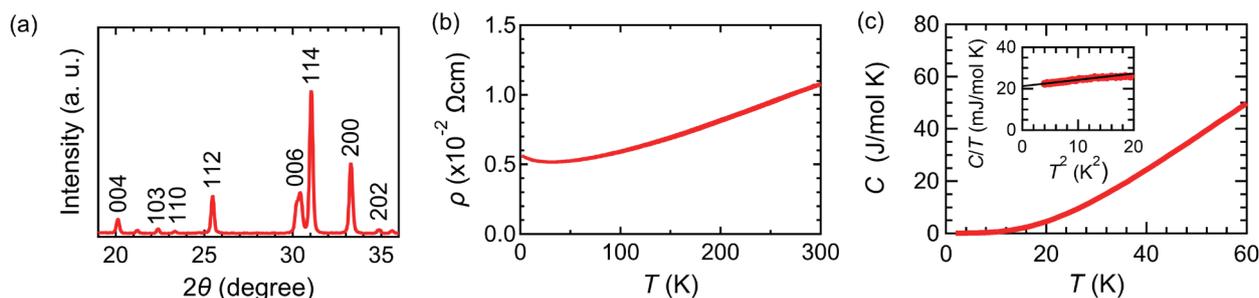


図2 $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_{5-\delta}$ の (a) 粉末X線回折パターン, (b) 電気抵抗率と (c) 比熱の温度依存性. (c) の挿入図は $C/T-T^2$ プロット.

また, $C/T-T^2$ プロットの低温域の外挿で得られた電子比熱係数は, 21 mJ/mol K^2 となった [図2(c) 挿入図]. 有限の電子比熱係数は, フェルミ準位近傍での状態密度が有限であることに対応するため, 室温以下で観測された金属的伝導の結果と整合する. また, 21 mJ/mol K^2 という値は, LaNiO_3 などの遷移金属酸化物と同程度であり⁵⁾, これは, $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_{5-\delta}$ のフェルミ準位近傍の電子状態が, Niの3d軌道で構成されていることを示唆する.

さらに, Pb置換した $\text{Sr}_{2.5}(\text{Bi,Pb})_{0.5}\text{NiO}_{5-\delta}$ に対し, X線回折測定を行い, リートベルト解析により決定した格子定数パラメータを図3にまとめる. Pb置換割合が70%までは, a 軸長は単調に減少し, c 軸長は単調に増加するという系統的な傾向を示した [図2(a), (b)]. また, Pb置換割合が80%になると, その傾向から外れ, またNiOなどの不純物が顕著に確認された. しかたがって, Pb置換の上限が70%程度であると考えられる. また, Pb置換により格子体積が増加したことから [図3(c)], イオン半径の観点で, Pbは2価の状態であると考えられる ($\text{Bi}^{3+} 1.17 \text{ \AA}$; $\text{Pb}^{2+} 1.29 \text{ \AA}$; $\text{Pb}^{3+} 0.94 \text{ \AA}$)⁶⁾.

4. まとめ

本研究では, 電気抵抗率・磁化率・比熱の測定により, $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_{5-\delta}$ は常磁性金属であることを明らかにした. また, 電子比熱係数の値から, $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_{5-\delta}$ のフェルミ準位近傍の電子状態はNiの3d軌道で構成されることが考えられる. さらに, BiサイトへのPb置換については, 70%まで置換できることがわかった. なお, 格子体積の変化からPbは2価の状態で置換されていることもわかった.

今後は, Pb置換した $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_{5-\delta}$ の物性を測定し, 超伝導が発現しているかを明らかにしたい. また, Pb以外の元素置換を試み, 超伝導転移の観測に挑みたい.

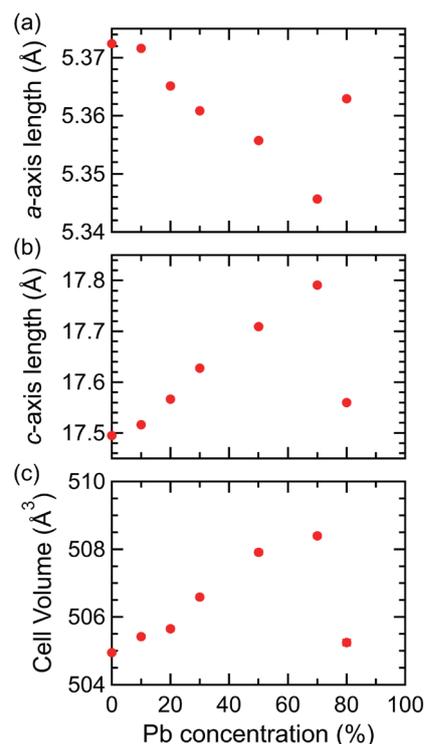


図3 Pb置換した $\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_{5-\delta}$ の (a) a 軸長, (b) c 軸長, (c) 格子体積.

REFERENCES

- 1) E. Snider, *et al.*, *Nature*, **586** (2020) 373.
- 2) D. Li, *et al.*, *Nature*, **572** (2019) 624.
- 3) M. Allix, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **167** (2002) 48.
- 4) M. Novitskaya, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **184** (2011) 3262.
- 5) H. Guo, *et al.*, *Nat. Commun.*, **9** (2018) 43.
- 6) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32** (1976) 751.

多価不飽和脂肪酸代謝物の自在合成法の開発と応用

齋藤 雄太郎*

Development and Application of Rapidly Diverse Synthesis toward Polyunsaturated Fatty Acid Metabolites

Yutaro SAITO*

Polyunsaturated fatty acids (PUFAs) are essential biomolecules that affect a variety of human biological functions. After ingestion, PUFAs are converted into numerous metabolites by enzymes in humans and/or microbiota. Recently, it has emerged that metabolites are involved in the suppression of diseases. However, the mechanism at the molecular level has not been elucidated sufficiently because of the lack of efficient synthetic methods. In this study, some methods have been investigated for solid-phase synthesis of PUFA metabolites.

1. 緒言

エイコサペンタエン酸 (EPA) やドコサヘキサエン酸 (DHA) に代表される多価不飽和脂肪酸は、ヒトの生理機能に様々な影響を及ぼす必須脂肪酸の一群である。この分子群は、食物から摂取されると体内でヒトあるいは腸内細菌に由来する酵素によって種々の代謝物へと変換される。近年、この多価不飽和脂肪酸の代謝物群が様々な生理作用を担うことが明らかになり、疾患治療や生命現象解明の観点から大いに注目を浴びている^[1]。しかし、これらの化学合成法は乏しく、分子レベルでの作用機構解明は十分に進んでいない。個々の分子に対する全合成研究がいくつか報告されているが、多価不飽和脂肪酸の代謝物の種類は莫大な数に上るため、一つ一つを合成していくには途方も無い労力と時間がかかってしまう。

本研究では、この問題を解決するため、多価不飽和脂肪酸代謝物を自在かつ簡便に合成する手法を確立することを目指した。具体的な戦略として、ペプチドや核酸、糖鎖の合成において網羅的合成法として確立している固相合成法に注目した。

2. 結果

先行研究として、2004年に Janda らによって報告されていたカンナビノイド類の固相合成法を参考にする事とした^[2]。一方、この手法は反応効率の低さや適応範囲の狭さが問題となり、そのまま脂肪酸代謝物の網羅的合成に適用することはできない (図1)。具体的には、1) 官能基を導入できる位置・種類が限られている、2) 脂肪鎖伸長反応に長時間がかかる、3) 脂肪鎖伸長反応で副反応が起こり収率が低下してしまう、4) アルキンの水素化還元を固相で行えず部分的に液相合成を行う必要がある、の4点である。このために合成できる分子は、単純な構造の多価不飽和脂肪酸とごく一部の代謝物に限られ、近年注目を浴びる脂肪酸代謝物へ広く適用することができない。そこで、既存法の問題点を克服し、多様な脂肪酸代謝物を合成できるように発展させていくことを目指して種々の反応条件検討を行なった。

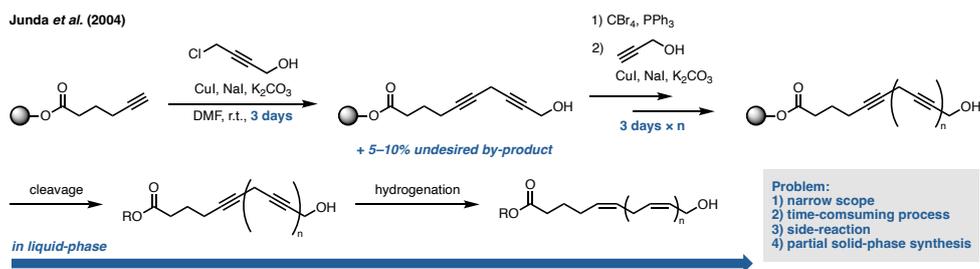


図1 Jandaらによるカンナビノイド類の部分的固相合成法。

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻

まず、課題1を解決するために担体の選定を行なった。Jandaらの報告では、ベンジルエステルをリンカー部位にしたWang resinが用いられていたが、合成した化合物を担体から切り出す際に強酸やルイス酸およびアミンなどの過激な反応条件が必要になる。そこで、温和な条件で切り出せるトリチルリンカー型resinを採用することとした。中でも一般的に用いられ、トリチル基よりも安定性が向上している2-Cl-trityl resin (CTC-resin)を採用した(図2a)。課題2に関しては、種々の条件を最適化することで、従来は3日間という長時間が必要であった脂肪鎖の伸長反応をわずか30分で完結できる反応条件を見出した(図2b)。さらに伸長剤として3-(trimethylsilyl)propargyl bromideを用いることで収率を低下させる要因であった副反応(S_N2' 反応)を大幅に抑制することに成功し、課題3を克服することができた(図2c)。最後に課題4を克服するためにZ-選択的なアルキンの水素化半還元反応を用いて、多価不飽和脂肪酸を固相上で合成することに成功した(図2d)。

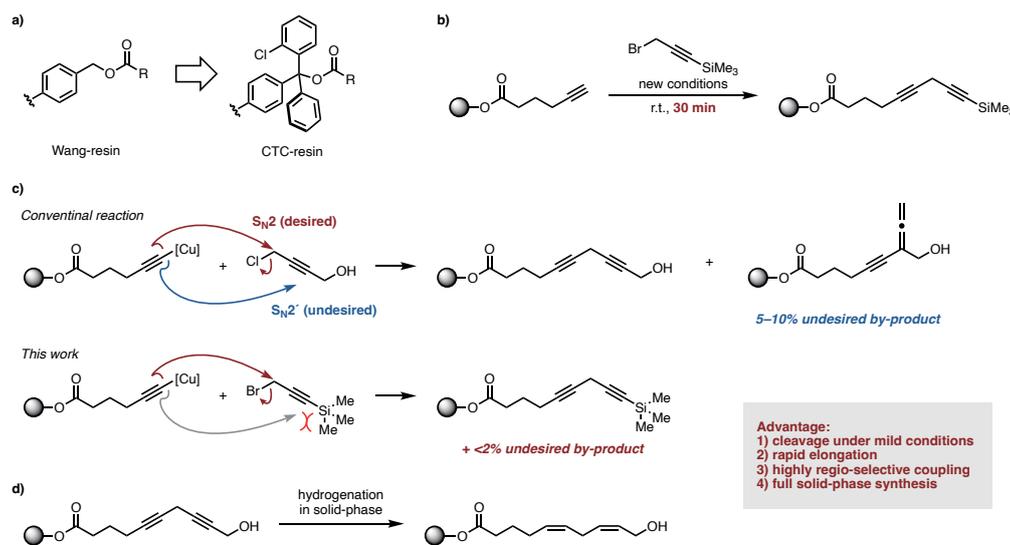


図2 本研究成果の概要。

3. まとめ

本研究では、多価不飽和脂肪酸およびその代謝物の自在合成法の確立および応用を目指し、固相合成達成のための各種反応の探索および開発を行なった。その結果、既存の方法と比較し格段に合成時間を短縮することができ、高い収率が得られる反応条件を見出すことに成功した。さらに先行研究では部分的固相合成しか達成されていなかったが、固相上で全ての反応を完結できる完全固相合成の道を拓いた。本成果は、現在論文投稿に向け準備中である。今後は各反応の最適化を行って実用性を高めるとともに、生理活性脂肪酸の合成へと応用していく。

4. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成に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) I. Kimura, *et al.* "FREE FATTY ACID RECEPTORS IN HEALTH AND DISEASE", *Physiol. Rev.*, **100** (2022) 171-210.
- 2) L. Qi, *et al.* "Solid-Phase Synthesis of Anandamide Analogues", *Org. Lett.*, **6** (2004) 1673-1675.

マテリアルズインフォマティクスによる ポリマー電気物性予測

佐藤 正寛*

Predicting the Electrical Properties of Polymers Using Materials Informatics

Masahiro SATO*

First-principles calculation and data-centric approach have become powerful tools for materials design. As shown in this manuscript, first-principles electronic structure analysis has provided significant insights into the dielectric properties of polymers. Atomic-level simulation revealed the connection between the microscopic physical quantities and the macroscopic electronic and ionic charge conduction properties. In addition, it is shown that with this knowledge of the underlying physics, one can develop a machine learning model that can predict the electrical property of dielectrics using only small datasets. Further, a model that can design new molecules is developed using deep learning algorithms for natural language processing tasks. Gases whose dielectric strength is approximately more than twice as large as that of SF₆ was newly discovered.

1. はじめに

ポリマーは三大材料(金属・セラミックス・ポリマー)の中で工業的にもっとも新しい材料であるが、ここ半世紀にその応用範囲を飛躍的に広げ、幅広い分野の発展を支えている。ポリマーは多様な特性を実現できる優れた人工機能性材料なわけであるが、この源はポリマーの「複雑さ(分子設計の自由度が大きく、さらに分子鎖の構造に応じた高次構造の効果が合わさって巨視的な物性が決まる。)」にある。従って、ポリマーは多様性をもつかわりにその設計は複雑にならざるを得ない。このような背景から従来のポリマー設計は経験やノウハウに頼るところが大きかったが、計算科学技術が飛躍的に発展・高度化した今ならば、ポリマー設計もマテリアルインフォマティクス(MI)に載せられるのではないかと考えられる。

MI 的材料設計はこれまで主に無機結晶材料などの材料開発において成果を上げている^(1,2)が、ポリマーはこれらの材料と比べ遥かに複雑な構造を有し、同取り組みは容易でない。さらに悪いことに、ポリマーの電気物性に関する実験データは少ない(数十-数百程度)。このような理由から、ポリマーについて言えば、熱・機械特性の一部の物性を予測しようという研究が始められつつあるところであるが、その電気特性の予測に成功しているとは言い難い状態である。そこで本研究ではポリマーの電気物性の発現要因を理解することで、小さいデータセットをもってポリマーの電気物性を高精度に予測することを目的とした。

2. ポリマー中電荷輸送現象の分子原子レベルのモデリング

本研究ではスモールデータを用いたポリマーの電気物性予測を行うため、マクロな電気物性発現要因であるミクロな支配因子を物理的な検討から決定した。本研究ではポリマー電気伝導度(電荷移動度)に着目し、分子原子レベルのシミュレーションを行った。電子性のキャリア移動は文献^(3,4)などにおいて検討を進めてきたことから、本研究ではイオン性のキャリア移動のシミュレーションに着手した(図1)。

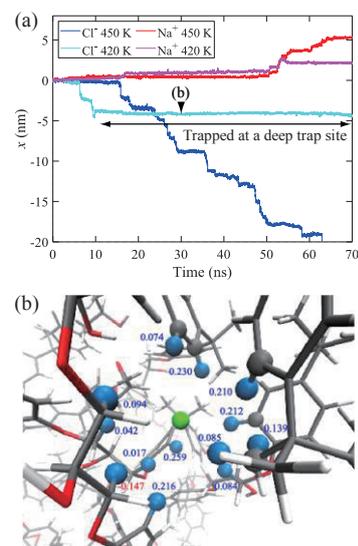


図1 (a)Cl⁻の外部電界方向に沿った座標の経時変化、(b)エポキシ内で「トラップ」されたCl⁻(¹)。

2022年3月9日 受理

* 豊田理研スカラー

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻

その結果、マクロに観測される熱活性型の電荷輸送が再現され、計算された電荷移動度の値やその温度依存性は実験値と整合が取れた。また、図 1 に示すように、分子原子レベルのシミュレーションを行うおかげで電荷移動における「(見かけの)トラップ深さ」(～電荷移動度の活性化エネルギー)の決定要因など、マクロ物性の決定要因となるミクロな物理量を明らかにすることができた。

3. 気体分子の電気物性の計算・新規気体分子の探索

本章では、気体分子の電気物性の計算・新規気体分子の探索結果について述べる。いきなりポリマーの電気物性を扱うとモデルの妥当性や有効性を評価するのは困難であるから、中間的なステップとして気体分子の電気物性(特に絶縁破壊電界)を扱った。なお、気体の絶縁破壊電界を第一原理的に求めるのは極めて困難である(少なくともこれまでに第一原理的に求められたことはない。気体材料の絶縁破壊電界は多数の粒子種に関する、摂動では扱えないような多数の素過程の結果として表れるマクロな物性で、さらに理論計算が試みられているのはこれらの素過程のうちの一部で、しかも、それさえも単原子分子などに限られている。)

本研究では、分子構造を入力とした、絶縁ガスの絶縁破壊電界強度を深層学習により予測するモデルを作成し、その予測精度について標準的な機械学習手法と比較・評価を行なった。その結果、Long Short Term Memory (LSTM)や Graph Convolutional Neural Networks (GCN)を用いた深層学習モデルを用いることで予測精度を上げられることや、Conditional Variational Auto Encoder (CVAE)などを用いた半教師あり学習により大量の正解ラベルのないデータを用いることで、スモールデータでも高い精度で物性値が予測できることが分かった。

さらに、分子構造から絶縁破壊電界の予測を行うだけでなく、所望の絶縁破壊電界を持つ気体の分子構造予測にも挑戦した。既存の気体よりも絶縁破壊電界が2倍以上高く、常温で気体として存在でき、かつCAS登録番号の存在しない新規の分子を多数発見することができた。また、それらの中には安定で合成可能であると思われる分子種も含まれた。

4. ポリマーの電気物性予測モデルの構築

未発表内容であるため、概要のみ述べる。2章で述べた分子原子モデリングの結果をもとに選定された入力用い、3章で述べた気体分子の電気物性予測・分子構造生成手法を改良することで、ポリマーの電気物性予測、ポリマー構造生成に取り組んでいる。特に、自然言語処理で使用される手法を応用することでポリマー分子構造生成が可能となった。さらに所望物性を満たすという制約条件のもとでポリマー構造を生成できるようになってきた。

5. まとめ

本研究では、ポリマーの電気物性の発現要因を分子原子レベルのモデル化を通して明らかにすることができた。また各種深層学習手法を適切に組み合わせて用いることで気体分子の電気物性を、小さいデータセットを用いて高精度に予測することに成功した。さらに所望の電気物性を持つ、これまで発見されていない新規な気体分子種を計算機の上で創成することに成功した。加え、自然言語処理を用いたモデルによって所望物性を持つポリマー構造生成を行っている。

REFERENCES

- 1) Wu, *et al.*, *npj Comput. Mat.*, **5** (2019) 66.
- 2) C. Kuenneth, *et al.*, *Macromol.*, **54** (2021) 5957.
- 3) M. Sato, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **28** (2021) 520-540.
- 4) M. Sato, A. Kumada and K. Hidaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21** (2019) 1812-1819.

発表文献

- 1) M. Sato, "First-Principles Modeling in the Context of Dielectric Materials Science and Design," 2021 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp.85-88, 2021, DOI: 10.1109/CEIDP.2021.9705391.
- 2) H. Suzuki, H. Shimakawa, A. Kumada and M. Sato, "Molecular Dynamics Study of Ionic Conduction in Epoxy Resin," IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (Early Access), DOI: 10.1109/TDEI.2022.3148462.
- 3) 嶋川 肇, 熊田亜紀子, 佐藤正寛, 「機械学習を用いた高絶縁ガスの創成」, 電気学会研究会 DEI-22-027, EPP-22-027, HV-22-052, 2022.
- 4) H. Shimakawa, A. Kumada and M. Sato, "Deep Learning-Based Prediction of Electrical Properties of Polymers with Feature Extraction of Process Conditions," 2022 MRS Spring, DS01 (oral), 2022.

Ambiphilic パイ共役系化合物の迅速合成法の開発と機能開拓

鷹 谷 絢*

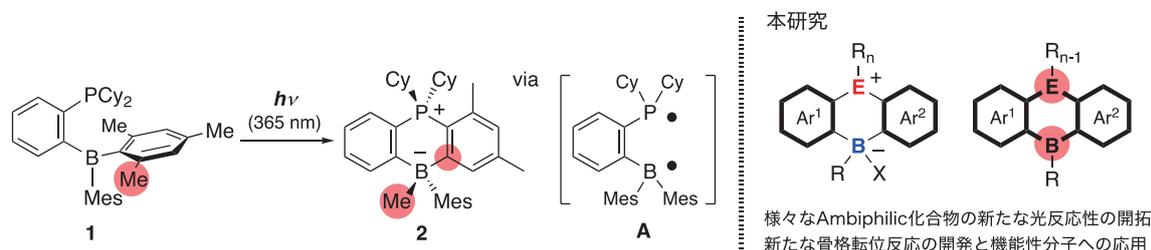
Ambiphilic π -conjugated Materials: Efficient Synthesis and Unique Functions

Jun TAKAYA*

We have recently reported an unprecedented photo-promoted skeletal rearrangement reaction of three-coordinate triarylboranes bearing a phosphorous atom at the *ortho*-position as a *neighboring Lewis base moiety*, which can be regarded as an intramolecular Frustrated Lewis Pair (FLP). In this study, photoreactivity of various three-coordinate triarylboranes bearing a *neighboring Lewis base moiety* such as ether, amine, and sulfide was investigated toward development of new skeletal rearrangement reactions and functional materials. It was disclosed that *o*-anisylidimesitylborane underwent skeletal rearrangement under photoirradiation conditions to give (2-benzyl-4,6-dimethylphenyl)mesitylborinic acid after hydrolysis through C–H abstraction and radical coupling via a triplet excited state. The conversion of a cyclic phosphonium-borate compound to a cyclic phosphonium-borane, which bears three-coordinate boron atom as a Lewis acidic moiety, was also developed toward the development of stimuli-responsive functional materials. This study disclosed unique reactivity and synthetic utility of triarylboranes depending on the neighboring Lewis base moiety.

1. 緒言

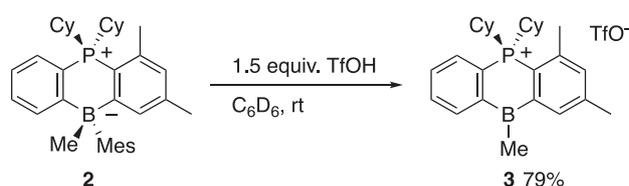
骨格内にホウ素原子を組み込んだパイ共役系化合物は、ホウ素の空の p 軌道に起因してユニークな光物性や酸化還元特性、外部刺激応答性を示すことから機能性分子として利用価値が高い。特に、ホウ素とルイス塩基性原子（酸素や窒素など）を別々にコアとなるパイ共役系骨格内に導入した Ambiphilic パイ共役系化合物は、酸点、塩基点両方の性質と反応性を兼ね備えた機能性分子として極めて有望である。筆者は最近、分子内にルイス酸性ホウ素部位を併せもつ 3 級ホスフィン **1** に対して光照射を行うと、リンとホウ素上に発生したラジカルペアを経由して、ホスホニウム-ボラート **2** が高収率で生成することを見出した¹。これは、炭素-炭素結合に対する“ホウ素の挿入”を実現した驚くべき分子変換であるとともに、これまでほとんど例の無い 1,4-ホスファボリン誘導体の効率的合成法として有用性が高い。これは、リン-ホウ素複合化合物の新たな光反応性を明らかにするとともに、Ambiphilic パイ共役系化合物の基本骨格の迅速合成を可能にするものとして、大きな意義を持つ。そこで本研究では、これらの予備的知見を起点として、様々なホウ素/ルイス塩基複合化合物 (Ambiphilic 化合物) の光反応性を調査し、新たな骨格転位反応を開発することを目指した。また、得られた Ambiphilic パイ共役系化合物の機能性分子としての利用を見据えた検討も行った (図 1)。



2. 実験および結果

2-1. 環状ホスホニウム-ボラート化合物 2 の変換反応

環状ホスホニウム-ボラート化合物の変換反応について検討した結果、**2** に対してトリフルオロメタンスルホン酸を作用させると、ホウ素上のメシチル基をプロトン化して除去できることを見出した (図 2)。これにより、3 配位ホウ素をもつ環状ホスホニウム **3** を合成することが可能である。さら



2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

東京工業大学理学院

に、用いる溶媒によって、対アニオンがホウ素に配位したボラート構造と、配位していない3配位構造を結晶構造中で作り分けられることも見出している。今後、このホウ素のルイス酸性を活かした分子認識や光機能の発現に向けた研究を進めていく予定である。

2-2. ルイス塩基性部位の効果：C-H/C-O/C-B結合の切断を伴う新規骨格転位反応の開発

ルイス塩基性部位として様々なヘテロ原子をもつ Ambiphilic 化合物の光反応性を調査した。その結果、ホウ素のオルト位に MeO 基を持つエーテル体 **4** に対して光照射を行うと、**2** に対応する環状オニウム-ボラート化合物は生成せず、加水分解処理後にボリン酸 **5** が得られることを見出した (図3)。加水分解前には、対応するボリン酸メチルエステルが生成しているものと考えている。これは、Ambiphilic 化合物 **4** のホウ素上の *o*-アニシル基がメシチレンの *o*-位メチル基上に転位し、なおかつ sp^2C-O 結合が切断された新しい形式の光骨格転位反応 (C-H/C-O/C-B 結合切断を伴う骨格転位反応) である。また、対応するスルフィド体 **6** の場合には、同様の反応が進行してボリン酸 **5** が痕跡量生成するのに対し、アミン体 **7** では反応が全く進行しないことがわかった。すなわち、ルイス塩基性部位の構造によって、環状オニウム-ボラートとなる場合と、C-H/C-O/C-B 結合切断骨格転位を起こす場合とで、反応経路が劇的に変化することを明らかとした²。

反応機構に関する知見を得るべく、メトキシ基の *p*-位にフッ素を持つエーテル体 **8** を用いて反応を行ったところ、メシチレンの *o*-位メチル基上に *m*-フルオロフェニル基を持つボリン酸 **9** が生成することがわかった (図4)。この結果は、ホウ素が置換したイプソ位炭素 C2 がメシチレン基上に転位したことを示唆している。本反応の反応機構は、現在以下のように推定している。光照射により生じたエーテル体の励起三重項状態において、メトキシ基のイプソ位炭素がメシチレン基の *o*-位メチル基上の水素を引き抜くことでピラジカル **A** が発生し、これがラジカルカップリングを起こすことでボラサイクル **B** が生成する。その後、ホウ素によるメトキシ基の活性化と脱離による芳香化を経てボリン酸エステルならびにボリン酸 **5** となる。今後、消光実験や理論計算により反応活性種や反応機構の詳細を明らかとし、またルイス塩基性部位やその他の置換基についてさらに検討を行うことで、本反応系の一般化と光反応性の解明を進めたいと考えている。

3. 結語

ルイス塩基性部位とルイス酸部位を併せ持つ Ambiphilic 化合物は Frustrated Lewis Pairs (FLPs) と呼ばれ、有機合成化学における有用な触媒や反応剤として広く利用されているが、その光反応性に着目した研究はほとんどなかった。今回、このような Ambiphilic 化合物の光反応性について広く検討した結果、ルイス塩基性部位の違いにより反応経路が大きく異なることを明らかとし、特にエーテル体を用いることでこれまでとは異なる C-H/C-O/C-B 結合の切断を伴う新規骨格転位反応が進行することを見出した。また、環状ホスホニウム-ボラート化合物とプロトン酸との反応により、3配位ホウ素をもつ環状ホスホニウムへと変換できることを見出し、ホウ素のルイス酸性を活かすことができる機能性分子の創製につながる知見を得ることができた。

REFERENCES

- 1) T. Ito, N. Iwasawa and J. Takaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 11913.
- 2) K. Hirai, Y. Homma, T. Ito, N. Iwasawa and J. Takaya, *Chem. Lett.*, *Accepted*.

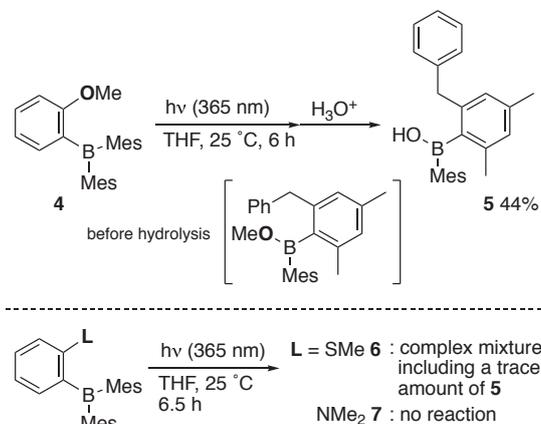


図3 Ambiphilic O/B化合物の光骨格転位反応.

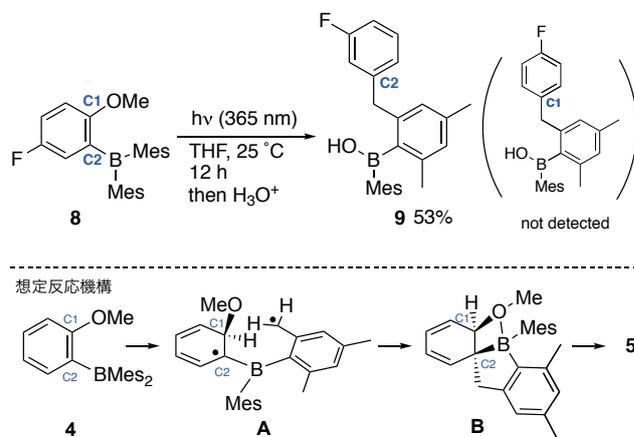


図4 反応機構に関する検討.

生体ナノ空間を活用した高分子精密合成法の開拓

佐藤 浩平*

Precision Polymer Synthesis within Biological Nanospace

Kohei SATO*

The objective of this research project is to develop a novel synthesis method of polymers within the biological membranes. First, aromatic amines and aldehydes were incorporated into the phospholipid liposomes as model cell membranes. Using electronic absorption spectroscopy, an effective incorporation of these molecules within the membranes (up to 10 mol% relative to phospholipid molecules) was confirmed. Next, imine condensation reactions were performed in the presence of Lewis acids as catalysts to synthesize two dimensional polymers. However, only slight changes were observed on its electronic absorption, indicating the low degree of polymerization. An optimization of reaction conditions did not significantly improve the conversion yield. The observed low conversion might be attributed to the inaccessibility of Lewis acid catalysts to the hydrophobic layer of the lipid bilayer membranes or the hydrolysis reactions of the polymerized species. In order to prevent these problems, we newly designed an amphiphilic ruthenium catalyst that can be localized within the hydrophobic layer of the lipid bilayer membranes. Ruthenium catalysts are known to maintain their catalytic activities even under aqueous environments, and their methathesis polymerization reactions would not be affected by water molecules. Through 8 synthetic steps, the target amphiphilic ruthenium catalyst was synthesized. Its property of being incorporated into the lipid bilayer membranes as well as its catalytic activity will be investigated in the future.

1. 諸言

高分子とは、小さな分子ユニット（モノマー）が化学結合でつながってできた分子であり、私たちの身の周りでは主にプラスチックの構成要素として利用されている。中でも近年、単層二次元高分子と呼ばれる、原子が二次元方向に結合した、原子1個分の厚みを有するシート状の高分子が特に注目を集めている。二次元高分子は破格の物理的強度、電気・熱伝導度を有しており、2010年ノーベル物理学賞が単層二次元高分子の代表例であるグラフェンの研究に授与されたことから明らかなように、次世代の機能性材料として大きな期待を寄せられている¹。しかし、従来の一般的な二次元高分子合成法では不規則な構造体が多く生成し、仮に単層二次元高分子が生成しても、合成に伴いシート同士が分子間相互作用により自発的に積層する（図1）。その結果、単層二次元高分子が本来有する魅力的性質は大きく損なわれてしまう。この問題がボトルネックとなり、単層二次元高分子を用いた材料開発は極めて難航している。

本研究の目的は、我々が研究してきた『生体膜』という場の特殊性を利用することで、未だ確固たる合成法が確立していない単層二次元高分子の精密合成を実現することである。我々の身体を構成する細胞の表面は、脂質分子が向かい合った厚さ数ナノメートルの二重層状の流動的な生体膜に覆われている。そして、生体膜は二次元高分子の原料となる疎水性（水との親和性が低い性質）モノマーを効率よく内部に取り込む性質を有している。そこで我々は、生体膜内部の二次元ナノ空間を二次元高分子合成の反応場として利用することを考案した（図2）。これにより、高分子の伸長反応が二次元方向に限定され、不規則構造体の形成を回避できるとともに、合成に伴う自発的積層が抑制され、単層二次元高分子を選択的に合成できると考えた。

本研究の目的は、我々が研究してきた『生体膜』という場の特殊性を利用することで、未だ確固たる合成法が確立していない単層二次元高分子の精密合成を実現することである。我々の身体を構成する細胞の表面は、脂質分子が向かい合った厚さ数ナノメートルの二重層状の流動的な生体膜に覆われている。そして、生体膜は二次元高分子の原料となる疎水性（水との親和性が低い性質）

モノマーを効率よく内部に取り込む性質を有している。そこで我々は、生体膜内部の二次元ナノ空間を二次元高分子合成の反応場として利用することを考案した（図2）。これにより、高分子の伸長反応が二次元方向に限定され、不規則構造体の形成を回避できるとともに、合成に伴う自発的積層が抑制され、単層二次元高分子を選択的に合成できると考えた。

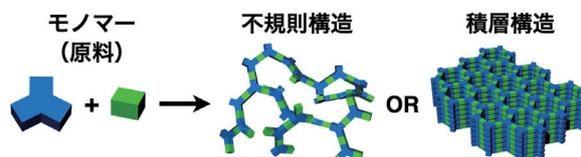


図1 従来の二次元高分子合成法による不規則構造体や積層した構造体の生成。

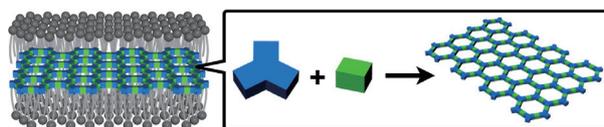


図2 生体膜の内部空間を利用した二次元高分子の合成。

2022年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

東京工業大学生命理工学院

2. 生体膜内部における二次元高分子合成法の検討

はじめに、二次元高分子の原料となる芳香族アミンおよび芳香族アルデヒドの生体膜への導入を試みた(図3)。様々な検討の結果、リン脂質のクロロホルム溶液にこれらのモノマー分子を添加し、時間をかけて乾燥させることで薄膜を形成させたのち、HEPES バッファーを加えることで、リン脂質分子に対しておよそ 10 mol%の比率でモノマー分子を導入することに成功した。なお、モノマー分子の導入効率は紫外可視吸収スペクトル測定により評価している。次に、この分散液に対してルイス酸触媒を加え、生体膜内部でのイミン形成反応による二次元高分子の合成を試みた^{2,3}。しかし、触媒やリン脂質、モノマー分子の種類をはじめ、濃度・温度条件等の様々な反応条件を試したものの、二次元高分子に特徴的なスペクトルは観察されなかった。原因として、ルイス酸触媒が生体膜内部の疎水的な環境にアクセスすることができなかった点や、形成したイミン結合が生体膜を取り囲む水分子によって加水分解されてしまった可能性等が考えられる。

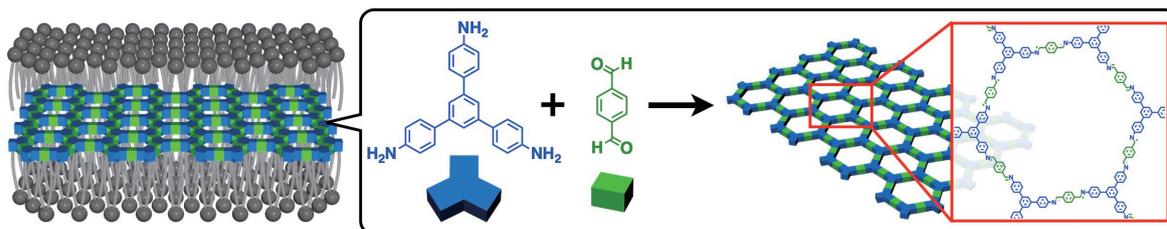


図3 イミン形成反応による二次元高分子の合成。

3. 両親媒性ルテニウム触媒の合成

以上の問題点を徹底的に排除し、生体膜内部における高分子合成反応を実現するために、水分子の影響を受けない重合反応の選択および、触媒分子を生体膜内部に導入するための戦略を再考した。そして、重合反応としてオレフィンメタセシス反応を選択するとともに、両親媒性構造を有するルテニウム触媒を新たに設計した。我々はこれまでに、疎水性のトラン骨格と親水性のオリゴエチレングリコール鎖からなる様々な両親媒性分子を開発しており⁴⁻⁶、それらを生体膜の内部へと効率良く導入することに成功している。そこで、本研究においてもこの基本分子設計戦略を採用した。ウィリアムソンエーテル合成によりオクタエチレングリコール鎖を疎水性部位へと導入したのち、菌頭カップリング反応によりトラン骨格を構築した。その後、カリウムヘキサメチルジシラジドをイミダゾリニウム部位と作用させることでルテニウム触媒部位を導入した。現在、合成した両親媒性ルテニウム触媒を生体膜の内部へと導入するための条件検討を行っており、その後は実際に膜内部において高分子合成反応を実施していく予定である。

4. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所からのご支援のもとで遂行されたものであり、ここに深く感謝申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、数々のご助言を賜りました北海道大学大学院工学研究院応用化学部門の百合野大雅先生、並びに実験を実施した東京工業大学生命理工学院の森末妃氏に厚く御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) J. W. Colson and W. R. Dichtel, Rationally synthesized two-dimensional polymers, *Nat. Chem.*, **5** (2013) 453-465.
- 2) M. Matsumoto, R. R. Dasari, W. Ji, C. H. Feriante, T. C. Parker, S. R. Marder and W. R. Dichtel, Rapid, Low Temperature Formation of Imine-Linked Covalent Organic Frameworks Catalyzed by Metal Triflates, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 4999-5002.
- 3) M. Matsumoto, L. Valentino, G. M. Stiehl, H. B. Balch, A. R. Corcos, F. Wang, D. C. Ralph, B. J. Marinas and W. R. Dichtel, Lewis-Acid-Catalyzed Interfacial Polymerization of Covalent Organic Framework Films, *Chem*, **4** (2017) 308-317.
- 4) M. Mori, K. Sato, T. Ekimoto, S. Okumura, M. Ikeguchi, K. V. Tabata, H. Noji and K. Kinbara, Imidazolium-based Multiblock Amphiphile as Transmembrane Anion Transporter, *Chem. Asian J.*, **16** (2021) 147-157.
- 5) R. Sasaki, K. Sato, K. V. Tabata, H. Noji and K. Kinbara, Synthetic Ion Channel Formed by Multiblock Amphiphile with Anisotropic Dual-Stimuli-Responsiveness, *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 1348-1355.
- 6) K. Sato, T. Muraoka and K. Kinbara, Supramolecular Transmembrane Ion Channels Formed by Multiblock Amphiphiles, *Acc. Chem. Res.*, **54** (2021) 3700-3709.

金属絶縁体転移を利用した熱スイッチング材料の創出

気谷 卓*

Creation of Thermal Switching Materials by Utilizing Metal-insulator Transition

Suguru KITANI*

Materials with a metal-insulator transition (MIT) are expected to have a significant change in thermal conductivity between the metallic and insulating phases, thus materials with MIT above room temperature are expected to have applications in thermal switching materials. In this study, we developed an apparatus for measuring thermal conductivity at high temperatures and measured the thermal conductivity of a layered vanadium oxide LiVO_2 , which has a MIT at 220°C . The thermal conductivity of LiVO_2 is greatly reduced from the low-temperature phase to the high-temperature phase due to MIT, and this reduction would be induced by anomalous scattering in the high-temperature phase.

1. 背景

近年、世界的なエネルギー問題に対処するため、熱エネルギーの有効活用が重要視されてきている。その中で、熱の流れをコントロールすることは、エネルギーの使用量を削減する上で重要な課題である。例えば、電気自動車のバッテリーパックは、低温ではバッテリー温度の低下に伴う電気抵抗率の増加を防ぐために低い熱伝導率が求められ、高温では電解質の発火を防ぐために高い熱伝導率が求められる。このような問題は一般的に周囲の温度をコントロールすることにより対処されるが、それは電気エネルギーのロスに繋がるため、別の解決法が求められている。そのためのアプローチとして、材料自身に熱伝導率が大きく変化するスイッチング特性をもたせることが考えられ、相転移の際に熱伝導率が大きく変化するような材料は熱スイッチング材料として利用できるはずである。そのような材料として、我々は温度により電子相関が変化することによって生じる金属絶縁体転移 (MIT) をもつ物質を、有望な候補物質として着目している。物質中の熱伝導は格子振動や電子の移動などにより生じ、一般的な材料では熱伝導率 $\kappa = \text{格子熱伝導率}\kappa_e + \text{電子熱伝導率}\kappa_e$ と表され、電子熱伝導率は Wiedemann-Frantz 則により $\kappa_e = L\sigma T$ と表される (ここで $L=2.45\times 10^{-8} \text{V}^2 \text{K}^{-2}$ はローレンツ数、 σ は電気伝導率、そして T は絶対温度である)。したがって、電気伝導率が大きく変化する MIT 物質の κ_e は、金属相で高い値をもち、一方の絶縁相では低い値をもつ、つまり全体としての熱伝導率が金属相では高く絶縁相では低くなることが予想される。

これまでに行った研究から、予想通りの振る舞いを起こす物質が見つかった一方で、いくつかの物質においてその予想とは逆に絶縁相より金属相の熱伝導率が低下することが分かった。図 1 は硫化スピネル CuIr_2S_4 の熱伝導率を示しており、MIT が生じる 230K より高温の金属相で熱伝導率が急激に減少する振る舞いが見られた[1]。相転移時の熱伝導率の振る舞いは Cu サイトに Zn をドーピングすると大きく変化し、Zn のドーピング量が増えるにつれ金属相の熱伝導率が高くなっていく。この原因として、 CuIr_2S_4 は低温絶縁相で 8 個の Ir が集まった 8 量体を形成することが知られており、高温金属相ではその 8 量体が局所的にペアを組みかえながら動的に形成されることによって格子振動が阻害されているためではないかと考えている。そのため、このような多量体の形成を伴う MIT を室温以上で有する物質は、ある温度で熱伝導率を急激に低下させる熱スイッチング材料として応用できる可能性が期待される。

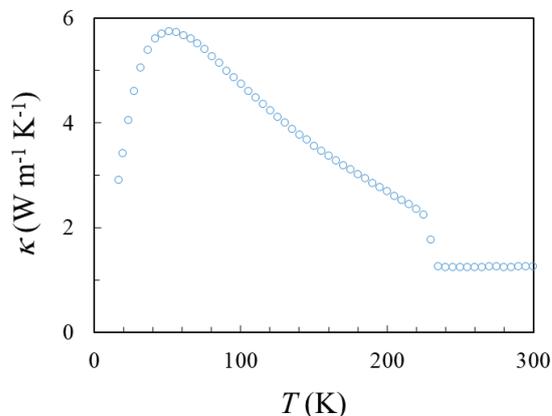


図 1 CuIr_2S_4 の熱伝導率。

2. 実験概要

まず、高温の熱伝導率測定を行うため、ステンレス製の熱伝導率測定装置の開発を進めた。装置の外観は Fig. 2 のようになっており、ステンレスでできたチャンバーに、ヒーターとしてシリカガラス編組被覆コンスタンタン線を巻きつけ、LakeShore 社 335 型温度コントローラーによって温度制御を行っている。内部は低温測定で用いていた測定セルと同等のものを設計し、定常法による測定が行えることを確認した。

測定対象の物質として、低温相で V イオンが 3 量体をもつことが知られている LiVO_2 を選んだ[2,3]。この物質の電気伝導率は半導体的なものではあるが、約 500 K で生じる相転移にともない多量体を形成するという点に着目した。また、 LiVO_2 は Weiss 温度 $\Theta_w \sim 1550$ K の強い反強磁性相互作用をもち、スピンプラストレーションも持っている[2]。プラストレーションに由来するスピン揺らぎも熱伝導率を低下させることも知られているため[4]、 LiVO_2 は高温で非常に低い熱伝導率となっている可能性が期待される。本研究では、この物質を固相反応法により合成し、得られた試料を直方体に切り出すことで熱伝導率測定を行った。



図2 高温熱伝導率測定装置の外観。

3. 結果と考察

Fig. 3 に LiVO_2 の熱伝導率の測定結果を示す。室温から温度を上げるにつれ熱伝導率は徐々に低下していき、500 K の相転移において熱伝導率が 25% 近く低下することが確認された。熱伝導率 κ は、熱容量 C_v ($\approx C_p$)、フォノンの群速度 v 、フォノンの平均自由行程 l ($l = v\tau$ τ は散乱の緩和時間) を用いて、 $\kappa = 1/3 C_p v l$ の積で表されるため、いずれかの項が大きく変化しているはずである。熱容量測定から、相転移前後で熱容量の値はほとんど変わらないことを確認した。このことより、熱容量と関係するデバイ温度 Θ_D も変化しておらず、それゆえ系の平均フォノン速度 v も大きく変化していないことが分かる。したがって、平均自由行程 l が大きく変化しているはずであり、実際に l を求めると相転移前後で 30% 近く減少していることが分かった。言い換えれば、フォノンの緩和時間が減少していることになり、高温相で何か異常なフォノン散乱が生じていることが示唆される。この振る舞いは前述した 8 量体を形成する CuIr_2S_4 と似た振る舞いであるため、 LiVO_2 も高温相で局所的に 3 量体の揺らぎによるものか、磁気プラストレーションによるスピン揺らぎなどによってフォノンが散乱されていることが示唆される結果が得られた。

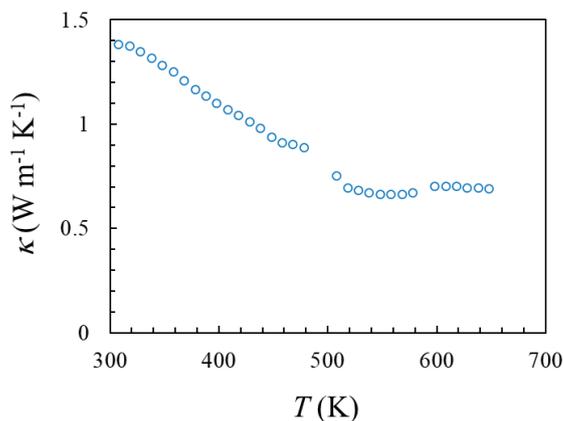


図3 LiVO_2 の熱伝導率。

4. まとめと展望

定常法を用いた高温熱伝導率測定装置を開発し、500 K に 3 量体の形成をともなう相転移をもつ LiVO_2 の熱伝導率を測定した。その結果、相転移にともない高温相で熱伝導率が大きく低下する現象が観測され、それが高温相で 3 量体の局所的な揺らぎによって生じていることが予想された。一般的に、高温では欠陥の生成や非調和振動の影響などでフォノンが強く散乱されているが、そのような状況でも多量体の揺らぎがフォノンをさらに強く散乱させることが明らかとなり、多量体を形成する物質の高温での熱スイッチング材料としての応用や、高温で低熱伝導率が望まれる熱電材料への応用などが期待される。今後は、さらに高温の約 700 K に相転移をもち 7 量体を形成することが知られている AlV_2O_4 の合成および測定を進め、多量体の形成が熱伝導率に及ぼす影響をさらに調べていく予定である。

REFERENCES

- 1) K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, *Physica B*, **629** (2022) 413675.
- 2) W. Tian, *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, **39** (2004) 1319.
- 3) K. Kojima, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **100** (2019) 235120.
- 4) H. D. Zhou, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 174436.

インバーター一体型フレキシブル誘導加熱システムの創成

青山真大*

Construction of Flexible Induction Heating System with Integrated Inverter

Masahiro AOYAMA*

Induction heating (IH) technology is widely applied in various fields such as industrial metal melting, induction cooktops, and hyperthermia. In recent years, high-frequency switching of power converters has been promoted due to innovations in element technologies such as GaN and SiC. IH is a principle that heats a conductive object by interlinking high-frequency magnetic field, and is compatible with high frequency. However, conventional structures that require ferrite cores prevent it. Therefore, in this research, a technique is proposed that eliminates the need for ferrite cores and constructs an asymmetric magnetic field distribution using only coils. This is an indispensable technique for integrating the inverter and the IH coil. First, the proposed new IH coil will be introduced, and then the actual verification using a prototype will be reported.

1. 研究背景・目的

近年の高齢化・自動化・省エネルギー化の社会的背景の中、ガス等による直接加熱から導電性物質への非接触な誘導加熱 (IH) の需要が高まっている。産業用では誘導加熱炉、家電では IH クックトップ、医療ではハイパーサーミアと、多分野に渡ってその利便性や有用性から広く応用されている¹⁾。一方、その構造は同心円状に巻いたコイルと、コイル背面への漏れ磁束抑制用フェライトコアを備えた構成であり、構造への大きな技術革新は起こっていない。技術動向として、素線内の渦電流損や近接効果を低減する材料改質のアプローチ、高周波インバータの高効率化のアプローチは広く報告されている²⁾が、IH コイルの新規磁気回路トポロジーへの挑戦は見られない。近年盛んに研究されている GaN や SiC を適用した電力変換器と組み合わせることで IH コイルの高周波駆動が可能になり、IH 能力の向上が見込める。一方、フェライトによる損失 (鉄損) により効率が大幅に低下することが懸念されるため、従来の IH コイル構造では高周波化が困難であった。今後、IH システムの更なる有用性向上による応用分野拡大を行うためには、IH コイル自体の磁気回路トポロジーの再創成とインバータとの統合が必須となる。本研究は、フェライトコアを用いずに磁気遮蔽効果を得ることが可能な磁気回路トポロジーを構築し、磁気遮蔽効果の実機検証と湯沸かしの誘導加熱実機検証まで行うことを目的とする。

2. コイルのみで構築する非対称磁界分布技術

図 1 に示すように、多層多重電流線路によって非対称磁界分布を発生させることを考える。ここで、空芯構造の場合、電流によって形成される磁界分布は Biot-Savart の法則に従う。図 1 で xy 平面上に多重電流円線路 (図 1 の場合、Circular-1 および Circular-2) を配置し、 xy 平面から z 軸方向に c だけ離れた位置に xy 平面上のコイルと水平になるように電流線線路 (図 1 の場合、Circular-3) を配置する。ここで前者を Top 層、後者を Bottom 層と定義し、TOP 層と Bottom 層の電流ベクトルは逆向きとする。両層のコイル空間配置を最適化することで、図 2 に示すようにフェライトコアを用いずにコイルのみで非対称磁界分布を構成することが可能になる。

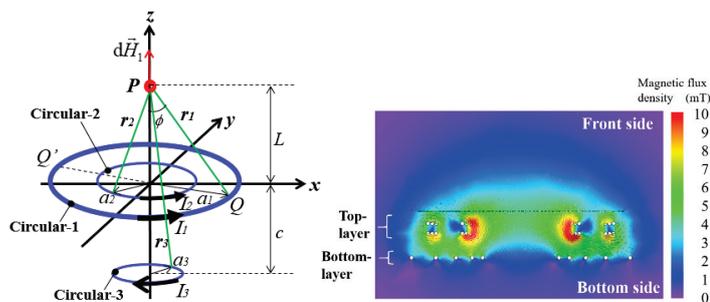


図 1 多層多重電流線路モデル

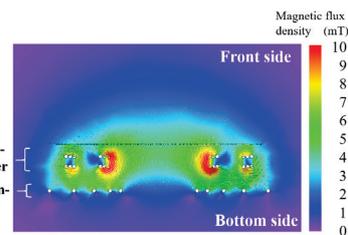


図 2 電磁界シミュレーション

2022年2月23日 受理

* 豊田理研スカラー

静岡大学工学部電気電子工学科

3. 実機検証

3-1. 非対称磁界分布 2章で提案したコイルのみで構成する非対称磁界分布技術の実証試験を、鉄板の温度上昇によって行う。鉄板を底面に配置した時に温度がほとんど上昇しなければ、非対称磁界分布技術によって底面側では高周波磁束が鉄板に鎖交していない、つまり非対称磁界分布を形成できていると言える。図3に実験環境を示す。鉄板の温度は鉄板の中央部と外周側の2カ所で測定し、その他コイルと大気の計4カ所の温度を熱電対を用いて測定する。コイルの駆動は、ハーフブリッジインバータで変調率0.5固定とする。図5に鉄板をコイルの前面または底面に置いた場合の温度上昇測定結果を示す。同図から確認できるように、鉄板を前面に配置すると急激に鉄板温度が上昇している。一方、底面側に鉄板を配置した場合、温度はほとんど変化しない。ここで両条件において同一の電流指令値で駆動させているため、図5(a)のコイル温度の上昇は鉄板の発熱による影響である。図5の結果から、2章で提案した原理によりフェライトコアを不要としながらコイルのみで底面への漏れ磁束を抑える優れた効果を実証できた。

3-2. 誘導加熱実験 本節ではポットに1リットルの水を入れ、その温度上昇を評価する。ポットの材質はクロム16%のステンレス鋼で、底の厚さは0.5mmである。前節同様にハーフブリッジインバータで駆動する。ポット内の水温は図4に示すようにポット中央部と側面の計4カ所を底面から10mmの高さで測定する。図6に温度測定結果の一例を示す。この結果から誘導加熱効率を試算する。インバータからコイルへの入力電力に対する水のカロリーで効率を定義する。入力電力はパワーメータで計測した値を用い、ポット内の水のカロリーは温度上昇 Δt の値と水の熱量量を用いて計算する。表1に誘導加熱効率の試算結果を示す。今回実機検証した励磁周波数70kHzと100kHzの2条件においてはそれぞれ誘導加熱効率が40.2%と33.9%であった。

4. まとめと今後の予定

本研究では、フェライトコアを用いずに磁気遮蔽効果を得ることができる新たな磁気回路トポロジーを提案し、磁気遮蔽効果の実機検証とポット内の水の誘導加熱実機検証までおこなった。その結果、本研究目的とするインバータと誘導加熱コイルの一体化のための必須技術となるコイルのみでの非対称磁界分布技術を構築できた。一方、市場投入されているIHコイルシステムは本稿と同じ誘導加熱効率の評価方法を適用した場合、一般に80~90%となる。したがって本技術の今後の課題は励磁周波数や起磁力(コイルターン数)の最適化を図り、従来の誘導加熱技術と比肩できる誘導加熱効率を達成することである。

REFERENCES

- 1) O. Lucía, P. Maussion, E. J. Dede and J. M. Burdío, "Induction Heating Technology and Its Applications: Past Developments, Current Technology, and Future Challenges," in *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 61, no. 5, pp. 2509-2520, May 2014, doi: 10.1109/TIE.2013.2281162.
- 2) J. Acero, *et al.*, "The domestic induction heating appliance: An overview of recent research," 2008 Twenty-Third Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition, Austin, TX, 2008, pp. 651-657, doi: 10.1109/APEC.2008.4522791.

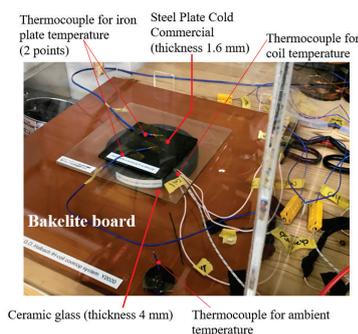


図3 非対称磁界分布実証実験

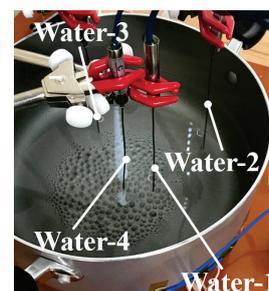
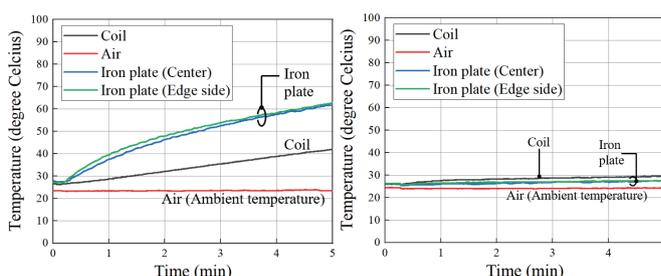


図4 誘導加熱実験 (湯沸かし)



(a) 前面側に鉄板配置

(b) 底面側に鉄板配置

図5 非対称磁界分布実証試験における温度上昇試験結果

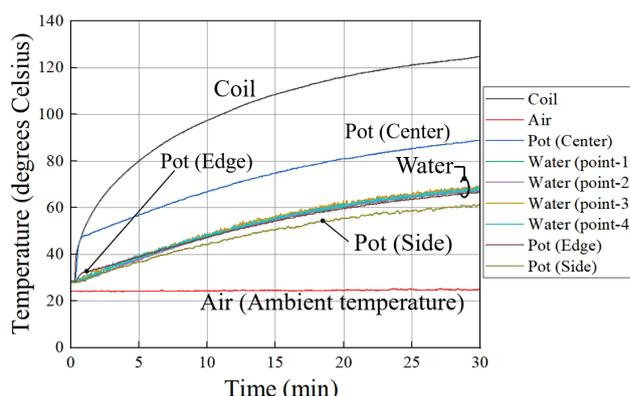


図6 誘導加熱実験 (湯沸かし) における温度上昇試験結果

表1 誘導加熱効率

Frequency	E_{elec} (W)	E_{cal} (W)	η (%)
70 kHz	424.6	170.9	40.2
100 kHz	317.0	107.5	33.9

次世代シーケンサーを用いた船底塗料の防汚性評価法の確立

広瀬 侑*

Evaluation of the Anti-fouling Capacity of Ship Paints Using the Next Generation Sequencer

Yuu HIROSE*

Biofouling on ship bottoms increases frictional resistance and fuel consumption. Various types of ship-bottom paints are available to prevent the biofouling, but the effectiveness of the paints varies depending on the operating condition of each ship, and no method has been established for comparing and selecting the optimal paint for each ship easily. In this study, we evaluated a method for selecting the optimal ship-bottom paint for each ship using highly sensitive DNA analysis by a next-generation sequencer.

1. 研究の背景と目的

人類による石油の大量消費は、大気中のCO₂濃度上昇と地球温暖化を引き起こし、気候変動・食糧生産低下・海面上昇等を通じて人類社会の存続を脅かす大きなリスクである。国際海運から排出されるCO₂は、世界全体から排出されるCO₂の総排出量の約2.1%を占めている¹⁾。また、世界の海上輸送の需要は今後も増加傾向にあり、国際海運からのCO₂排出量についても増大すると予測されている。国際海運のルールを決める国際海事機関（IMO）は、2018年4月に温室効果ガス削減戦略を採択し、「今世紀中のなるべく早期に、国際海運からの温室効果ガス排出ゼロを目指す」との目標を取り決めた。その際、2030年時点での目標として「2008年比で単位輸送量当たりの温室効果ガス排出量の40%以上削減」に加え、2050年時点での「国際海運全体での温室効果ガス排出総量の50%以上削減」という数値目標が決まった。その目標の実現のため、IMOは、世界の大規模外航船への新たなCO₂排出規制「既存船燃費規制（EEXI）・燃費実績（CII）格付け制度」の導入に合意し、そのための海洋汚染防止条約の改正案を承認した²⁾。2023年1月1日以降、我が国においても、従来は新造船のみが対象であったCO₂排出規制が、既存船に対しても適用されることとなる。

船底へのフジツボや藻類等の生物付着は、船舶の速度や燃費の低下、ドック入渠や清掃のコストなど、大きな経済損失を与えている。生物付着を防ぐため、様々な船底塗料がメーカー各社から発売され、その市場規模は国外を含めると1,000億円超えると推定されている³⁾。生物付着の種類や程度は、湾岸や季節、船舶の運行状況に応じて大きく異なる。ところが、生物付着の程度を目視で評価するためには数ヶ月～年単位の時間を要し、複数の塗料を比較検討するためにも大きなコストがかかる。そのため、船底塗料の選定は、市場規模の大きさにも関わらず、主に人間の経験と勘に頼って行われてきた。市場に存在する様々な船底塗料の中から、顧客の船舶にどの塗料が最も適しているのかを高精度かつ短期間に判定する技術を確立できれば、船舶の燃費向上や清掃コスト削減など、大きな経済効果を与えることが期待できる。

近年、次世代シーケンサーを用いた菌叢解析法が確立された。この手法では、数千万分子のDNA塩基配列を一度に読み取ることで、環境に含まれる生物の「種類」と「組成」を極めて高い精度で解析することができる。我々は、光合成を行う藻類の研究を行っており、南極の藻類付着物の解析や⁴⁾、次世代シーケンサーを用いた解析手法の改良等に取り組んできた⁵⁾。今回、菌叢解析を生物付着の解析へと応用することで、船底塗料の防汚性を評価する手法の開発に取り組んできた。沖縄県の2箇所の湾港施設にて船底塗料の防汚性の比較を行った。具体的には、24区画に防汚塗料を塗り分けたプレートを海水中に沈め（図1）、次世代シーケンサーを用いて塗料表面の生物付着の菌叢解析を行った。論文未発表データのため、詳細な結果の説明は伏せるが、防汚塗料に付着した生物の多様性指数を指標にすることで、2箇所の湾港施設のそれぞれで効果的な塗料の選定に成功した。



図1 沖縄県での試験に使用したプレート。

2022年3月9日 受理

* 豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科応用化学・生命工学専攻

2. 本研究の手法と結果

本研究では、本手法の有効性を実証するため、愛知県内の湾港施設において、塗料の防汚性試験を実施した。この試験では、防汚性の定量評価のために、それぞれの種類の防汚塗料を3区画に塗り分けて、合計32種類、合計96種類の塗料の性能を比較した。合計96点の試料からDNAを精製し、次世代シークエンサーを用いた菌叢解析を実施した。論文未発表データのため、詳細は伏せるが、得られた配列の多様性指数を指標とすることで、最適な塗料を選定した。

続いて、選定した最適な船底塗料の有効性を実船舶において検証した。小型プレジャーボートをチャーターし、対照塗料（図2、左側の赤色塗料）と選定した塗料（図2、右側の青色塗料）の2つに塗り分け、ユーザーに船舶を使用していただいた。塗布後、定期的に船底の確認と、付着物の分析を行った。その結果、塗布後2ヶ月で、フジツボ付着物（図2、緑矢印）の明確な違いが目視で認められた。

その後、6ヶ月後までモニタリングを継続したが、最適塗料ではフジツボ付着はほぼ完全に抑制され続けた。これらの結果は、本手法が実船舶における塗料の防汚性評価に有効であることを示している。現在、回収した付着のDNA分析を進めている。



図2 本研究で行った実船舶での塗料の評価試験。

3. 今後の展望

今回のアプローチが成功した要因は、小型のプレジャーボートは湾港施設での停泊期間が長く、プレート上の塗料と、船底に塗装した塗料との環境が比較的近い条件にあったことがあげられる。一方で、タンカーやコンテナ船のような外航船は、常に一定速度で運行を行い、基本的に航行をほとんど停止しない。そのため、本手法を外航船へ応用するためには、航行中の船舶における塗料試験を実施する手法を確立することが必要不可欠である。現在、航行中の船舶における塗料試験を行うための手法について研究開発を行っている。

今回の研究は、菌叢解析法という基礎的な技術を、塗料の防汚性評価という異なる分野へと応用することで、新しい技術が生まれることを示している。このような異分野融合的かつ萌芽的な応用研究の実施は、既存の研究費制度の枠組みでは困難であり、本豊田理研スカラーの助成金は大変ありがたい支援であった。幸いなことに2022年度からNEDOの予算がつき、本研究の実用化に向けて一歩前進することができる見込みとなった。

4. 見えてきた課題

大学発の技術を実用化する際には、まずは特許出願を行わなければ、その技術は公知となってしまう。弁理士を通じた特許出願は費用がかかるため、国内出願はもちろん、特に国際出願について認められるケースがかなり絞られる。企業と大学が共同研究を行った場合には、特許出願費用を企業に負担してもらうことから、大学から費用を捻出する必要がなく、特許出願が認められる。ところが、大学発の技術シーズを大学発ベンチャーとして実用化する場合や、大学の独自技術として特許化し、企業にライセンスする場合は、大学が特許出願費用を負担することになるため、簡単には弁理士出願を認めてもらえない。この状況は、他の地方大学でも同様ではないだろうか。大学の技術シーズは萌芽的なものが多く、結果として実用化に成功しなかった特許の割合も多いが、技術シーズの発見のチャンスは全ての研究者に平等に訪れる。近年、我が国の経済を発展させるために、産学連携のための大学の予算の充実が進められている。これらの予算が、特許出願費用「そのもの」に充当されるかどうか、研究の実用化にとっては重要である。

REFERENCES

- 1) 国際エネルギー機関IEA 報告書, 2020年.
- 2) 国土交通省発表資料 https://www.mlit.go.jp/report/press/kaiji07_hh_000194.html.
- 3) 2018年版機能性塗料市場・グローバル展開と将来展望, 富士キメラ総研市場調査レポート2017年10月10日.
- 4) Y. Hirose, T. Shiozaki, M. Otani, S. Kudoh, S. Imura, T. Eki and N. Harada, Investigating algal communities in lacustrine and hydro-terrestrial environments of East Antarctica using deep amplicon sequencing, *Microorganisms*, **8** (2020) 497.
- 5) Y. Hirose, T. Shiozaki, I. Hamano, S. Yoshihara, H. Tokumoto, T. Eki and N. Harada, A specific combination of dual index adaptors decreases the sensitivity of amplicon sequencing with the Illumina platform, *DNA Res.*, **27** (2020) dsaa017.

冷却原子気体における連結ジョセフソン振動子の同期現象

川口由紀*

Synchronization of Connected Josephson Oscillators in a Cold Atomic Gas

Yuki KAWAGUCHI*

We investigate the dynamics of ultracold atomic gases to control the flow of particles by a periodically driving external field. We consider Josephson oscillations of spin-1 spinor Bose-Einstein condensate (BEC) and a Bose gas in a double-well potential. In the mean-field approximation, excitations from a BEC are described by a non-Hermitian Hamiltonian, which enables the system under a periodically driving field to have complex eigenfrequency. Hence, on resonance, the particle flow exponentially grows. On the other hand, from the viewpoint of the many-body Hamiltonian, which is Hermitian, such a complex eigenfrequency never appears. Instead, the periodically driving field induces the Rabi oscillation between the many-body ground state and an excited state on resonance. The intermediate state during the Rabi oscillation is a superposition of the ground state and the excited state, which can have nonzero flow of particles even though the ground and excited states are both stationary.

1. はじめに

近年、周期的に時間変化する外場により量子状態を制御しようという試みが様々な物理系で行われている。その中でも、冷却原子気体は、実験的な制御性の高さから、周期駆動外場下での量子状態を研究する理想的な舞台となっている。実際、これまでにフロケ・トポロジカル相¹⁾や時間結晶²⁾などの新奇量子状態が観測された。本研究では、冷却原子気体におけるジョセフソン振動に着目し、周期駆動外場による流れの制御を目指して理論研究を行った。ジョセフソン振動とは、絶縁膜をはさんだ二つの超伝導体[図1(a)]の間に電位差を与えると超伝導体の間に交流電流が生じるという現象である。さらに振動電場をかけると、交流電流の周波数との共鳴(シャピロ共鳴)により直流電流が生じる。本研究では、これらに類似した状況を電氣的に中性なボース原子系で考え、(1) スピン1ボース・アインシュタイン凝縮体(BEC)[図1(b)], および(2) 二重井戸中のボース粒子系[図1(c)]において周期駆動外場下でのダイナミクスを調べた。

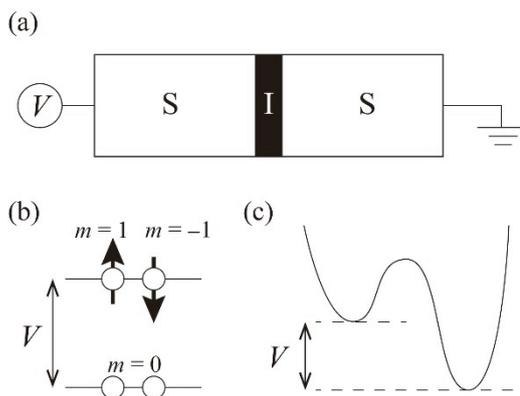


図1 ジョセフソン振動子系の概念図。(a) 超伝導体のジョセフソン接合。(b) スピン1 BECの内部ジョセフソン振動。(c) 二重井戸によるジョセフソン振動。それぞれ V に交流成分を含めることで流れを駆動する。

2. スピン1 BECにおける内部ジョセフソン効果とシャピロ共鳴

スピン1のBECは磁気副準位 $m=1, 0, -1$ の3つの内部状態からなり、原子間散乱により $m=0$ 状態の2粒子と $m=1, -1$ のペアの間での遷移が起こる。この2粒子状態の相対的なエネルギー差を制御することで、内部状態間のジョセフソン振動を引き起こすことができる。実際に先行研究では、閉じ込めの強い擬0次元系において、ジョセフソン振動およびシャピロ共鳴が観測されている³⁾。そこで、私たちは空間自由度も含めたより一般的な系において、シャピロ共鳴の解析を行った⁴⁾。解析では凝縮状態を平均場で近似し、そこからの励起をBogoliubov理論により扱う。周期駆動外場下においても、フロケ定理を用いればエネルギースペクトルの計算が可能である。ただし、外場が周波数 Ω で振動する場合、振動外場がない場合の分散が $\hbar\Omega$ の周期で折りたたまれた擬エネルギーとなり、新たなバンド交差が起こりうる。さらに、ボース粒子系のBogoliubov方程式は、非エルミート行列の固有値方程式となるため、バンド交差は必ずしもバンド反発を起こさず、2つのバンドが融合して複素共役な擬エネルギーのペアが現れる。この時、擬エネルギーの虚部として定義されるフロケ・リャプノフ指数 λ_{FL} が正であれば、Bogoliubov準粒子は指数関数的に増大する。たとえば $m=0$ の

2022年3月9日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻

BECを初期状態として共鳴を起こせば、 $m = 1, -1$ のペア状態への巨大なカレントが生じる。さらに、有限の運動量を持つ Bogoliubov 準粒子との共鳴が起これば、内部空間の流れに加えて、実空間でもスピン流が発生する。

本研究では上記のようなシャピロ共鳴の描像を得るとともに、具体的なセットアップで λ_{FL} を計算した。交差する 2 バンドのみを用いた近似で解析的に共鳴条件を求め、数値計算結果と比較したところ、非常に良い一致がみられた(図 2)。

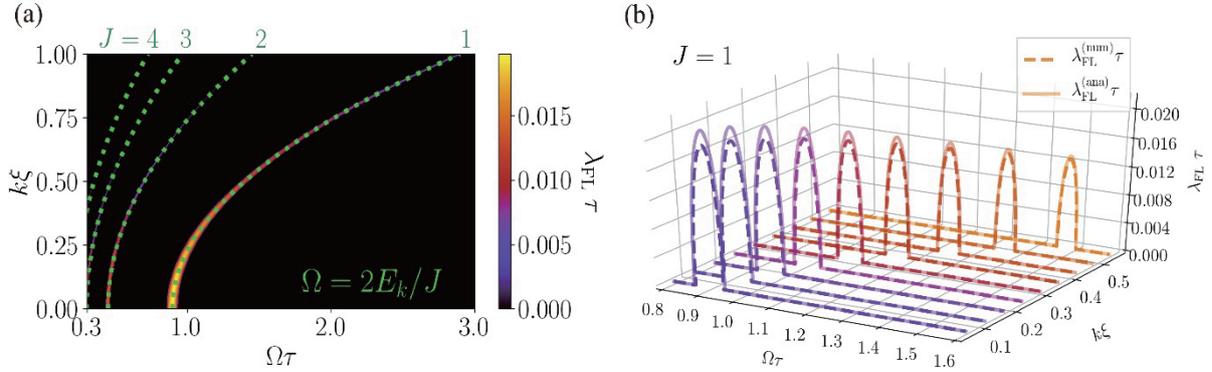


図 2 スピン 1 BEC におけるシャピロ共鳴の数値解・解析解の比較。

(a) フロケ・リヤプノフ指数 λ_{FL} のカラープロット。外場の周波数 Ω と励起モードの波数 k が共鳴条件 (緑の破線) を満たすときに λ_{FL} は非ゼロの値を持つ。(b) λ_{FL} の数値結果 (破線) と近似による解析計算 (実線) の比較。解析結果はピーク高さ・幅ともに数値結果をよく再現する。文献 4 より転載。

3. 二重井戸中のボース原子気体における多体量子状態の共鳴現象

前節の解析では平均場近似を用いたために非エルミート性が現れ、指数関数的に内部状態間の流れが増大するという結果であった。一方、粒子の流入流出のない孤立した原子気体系では、多体のハミルトニアンはエルミートであり、フロケ・リヤプノフ指数は常にゼロとなる。では多体系では共鳴現象はどのように記述されるのか？この問いに答えるため、二重井戸に捕獲されたボース粒子系を想定し、2 サイトのボース・ハバードモデルにおいて多体のシュレーディンガー方程式を解くことにより共鳴現象を調べた。

まず、周期駆動外場のないときの固有エネルギーを厳密対角化により求めた。振動外場により基底状態と強く結合する励起状態を探し、そのエネルギー差に対応する振動数で外場を振動させると、基底状態と共鳴する励起状態の間でラビ振動が見られた。ラビ振動の途中では、基底状態と励起状態の重ね合わせ状態になり、サイト間で粒子の移流が起こる。特に、原子間相互作用が強く、基底状態がモット絶縁体状態となるような場合であっても、振動外場により粒子の遷移を引き起こすことができ、超流動状態のようなふるまいが見られることが分かった⁵⁾。

4. まとめと今後の展望

本研究では、周期駆動外場により粒子の流れの制御することを目的として、スピン 1 BEC および二重井戸中のボース気体の理論解析を行った。平均場近似による解析では、非エルミートハミルトニアンの特徴を反映して、周期駆動外場の下で非ゼロのフロケ・リヤプノフ指数が現れ、成分間の流れが指数関数的に増大する様子が見られた。一方、多体量子状態として見ると、ハミルトニアンはエルミートであり、周期駆動外場の下ではラビ振動に伴って粒子の移動が見られた。後者の研究では、サイト数を増やして次元ボース・ハバードモデルに拡張した場合に、周期駆動外場により流れのある非平衡定常状態を作り出せると考えられ、今後の課題と位置付けている。また、多体の量子状態から平均場の有効方程式を導出することで、系全体では保存系でありながら、実効的に散逸のある系とみなせる可能性がある。このような場合には、散逸と駆動場の均衡による同期現象が期待される。

REFERENCES

- 1) M. Aidelsburger, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **111** (2013) 185301; H. Miyake, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **111** (2013) 185302; G. Jotzu, *et al.*, *Nature (London)*, **515** (2014) 237.
- 2) J. Zhang, *et al.*, *Nature (London)* **543** (2017) 217; S. Choi, *et al.*, *Nature (London)*, **543** (2017) 221.
- 3) B. Evrard, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **100** (2019) 023604; A. Qu, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **125** (2020) 033401.
- 4) Y. Imaeda, K. Fujimoto and Y. Kawaguchi, *Phys. Rev. Res.*, **3** (2021) 043090.
- 5) S. Mizuno, K. Fujimoto and Y. Kawaguchi, *in preparation*.

強くしなやかな人工腱をつくる

— コラーゲンとエラスチンの機能的複合化技術創成

前田 英次郎*

Fabrication of Functional Composite Biomaterial as Strong and Elastic Artificial Tendon

Eijiro MAEDA*

This research project was aimed to develop a fabrication method of functional composite material using collagen and elastin towards the synthesis of flexible artificial tendons. Here, we report our recent progress on the fabrication of elastin fibrous tissue using an electrospinning method. Through the careful adjustments of various parameters, we have successfully fabricated a thin elastin fibre sheet. Tensile tests were performed to characterise mechanical properties of the elastin sheet. It was demonstrated that tensile strength and elastic modulus was 0.041 ± 0.008 MPa and 0.057 ± 0.015 MPa, respectively.

1. 緒言

私たちの体の腱、血管など力を支え、伝達する組織は強さとしなやかさ（弾性）を併せ持ち、その機能をもたらす独自の線維構造を示す。これらの組織は健康を支える重要なものであるものの一度損傷または病変すると自己再生は難しい。これらの組織は特に短期の修復が望ましく、幹細胞再生治療よりも人工代替材料を用いた修復に大きなメリットがありニーズも大きい。しかしながら、これまでの人工代替組織開発は強度・弾性の不一致や耐久性の低さから中口径人工血管以外はほとんどが実用化に至っていない。

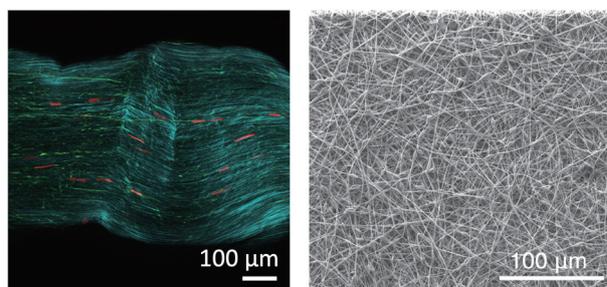
これらの組織の主成分は線維タンパク質のコラーゲンとエラスチンである。一般にコラーゲンの弾性率は約 1 GPa⁽¹⁾、エラスチンの弾性率は約 0.6 MPa⁽¹⁾とされる。コラーゲンは組織の剛性と強度に寄与する一方で、エラスチンは組織の伸展性（柔軟性）や伸縮に伴うエネルギー損失の低減に寄与する。これらのタンパク質を材料とした人工代替組織の研究はこれまでもあるものの、単に2種のタンパク質溶液を混合して組織化したものが多く⁽²⁾、生体組織の構造に基づく複合材料は実現していない。

申請者はこれまでに腱のリモデリングや損傷治癒について力学の視点から研究を進めており、哺乳類動物では損傷した腱は構造と力学特性の面で完全な再生には至らないことを示してきた⁽³⁾。そこでヒトの腱損傷からの早期回復を実現するための人工腱組織の実現を目指した研究を進めている。これまでに、コラーゲン線維を力学的に配向させて強度を飛躍的に向上させる技術開発に成功した⁽⁴⁾。しかしながら、前述のようにコラーゲン線維だけでは強度はあるものの伸縮性に富む組織は作れず、エラスチンとの複合化が必要となった。

そこで本研究課題ではコラーゲンとエラスチンを腱組織のように複合化させることを目指し、その基盤となるエラスチン組織の作製を行った。

2. 腱の線維構造

腱はその乾燥重量の約90%をコラーゲンが占め、エラスチンは数%程度含まれている。ラット尾腱からコラーゲン線維の束である線維束を摘出して2光子顕微鏡で観察した画像を図1(a)に示す。試料には力学負荷は作用していない。このとき、コラーゲン線維は自然な蛇行、いわゆるクリンプパターンと呼ばれる形態を示す。一般に腱には生体内で約4%程度のひずみが作用しているとされ、この生理的負荷における伸縮においてクリンプの解消と回復がみられることから、コラーゲンのクリンプ構造が腱の伸縮を担っていると



(a) 腱組織

(b) エラスチン組織

図1 (a) マウス尾腱線維束2光子顕微鏡画像。青、コラーゲン線維；緑、エラスチン線維；赤、腱細胞核。

(b) 作製されたエラスチン組織のSEM画像。

2022年3月9日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

する説がある。一方、エラスチンは直線的な線維形状を示し、その走行は必ずしもコラーゲン線維の蛇行と一致していない。このことから、組織が無負荷に置かれてもエラスチンにはある程度の張力、すなわち予張力が存在しており、それによってコラーゲン線維が長軸方向に蛇行する、と考える説も存在するものの、恐らくはコラーゲン線維の持つバネ的な性質とエラスチン線維の持つ伸縮性の両方が複合的に機能していると考えられる。そこで本研究課題でもこのようなコラーゲンとエラスチンの構造をモデルとする。

3. エラスチン線維の作製と力学特性評価

本課題で進めたエラスチン組織はブタ大動脈由来の水溶性エラスチン粉末（細胞外基質研究所）を材料としたエレクトロスピン法で作製した。エラスチン溶液濃度および溶媒、流出速度、エレクトロスピン装置の印加電圧、ノズルとドラムコレクタ間の距離、およびドラムコレクタの回転速度、および架橋条件を調整することで膜厚約40 μm のエラスチン組織を作製することに成功した。作製した組織の走査型電子顕微鏡画像を図1(b)に示す。画像解析から、組織は直径0.3~2.0 μm の線維によって構成されていることがわかった。

この組織の力学特性を調べるために引張試験を行った。試験機として引張圧縮試験機（Univert, CellScale社）を用いた。ひずみ速度は100%/minとし、試験前の断面積で荷重を除することで公称応力、グリップ間距離の変化量を初期グリップ間距離で除すことでひずみを求めた。求めた応力-ひずみ関係から破断応力の40%から60%までのデータの線形回帰直線の傾きを弾性率と定めた。

引張試験で得られた応力-ひずみ線図を図2に示す。作製した組織の破断応力は $0.041 \pm 0.008 \text{ MPa}$ （Mean \pm SD, n=4）、破断ひずみは $97.3 \pm 15.4\%$ 、弾性率は $0.057 \pm 0.015 \text{ MPa}$ であった。我々が開発したコラーゲン組織と比べて低強度、高伸長、低剛性であることが確認された。

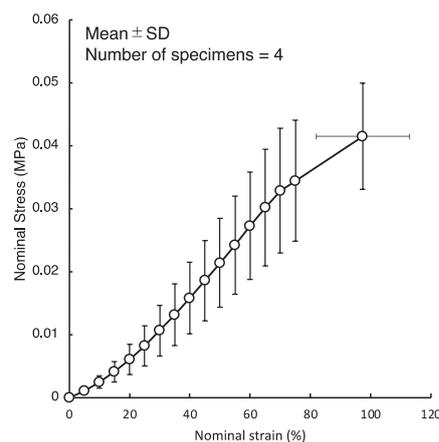


図2 エラスチン組織の応力-ひずみ線図。

4. 今後の展望

エラスチン組織の作製にあたって、我々はエラスチン溶液のゲル化による組織構造形成などを試み、試行錯誤の結果として本報で示した方法が最も再現性よくエラスチン組織を作製できると考えるに至った。エレクトロスピン法に関連する上記のパラメータをさらに調整することで線維径や線維組織厚さ、また線維の配向を制御できると考えている。したがって、今後はこれらのパラメータと得られる組織の力学特性の関係を調べることで、また準静的な力学特性だけでなく動的な力学特性の計測が重要であると考えている。そして、コラーゲン組織との複合化に適した線維構造を見出し、腱と類似した組織を作るための機能的な複合化を進めていきたいと考えている。

謝辞

本研究の実施にあたり、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 鳴瀧彩絵教授にエレクトロスピン装置の使用および組織作製について多大なご協力を頂いた。また、代表者所属研究室の松本健郎教授からも多くの助言を賜った。同研究室所属の大学院生篠川晃佑さんの献身的な貢献によって進めることができた。お世話になった皆様、ならびに本研究の機会を与えて頂いた豊田理化学研究所に心より御礼を申し上げます。

REFERENCES

- 1) Y. C. Fung, *Biomechanics — Mechanical Properties of Living Tissues*, Springer-Verlag, 1993.
- 2) D.V. Bax, *et al.*, *Acta Biomaterialia*, **86** (2019) 158-170.
- 3) E. Maeda, *et al.*, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **123** (2021) 104702.
- 4) 河村僚太, 前田英次郎, 松本健郎, 第32回日本機械学会バイオエンジニアリング講演会講演論文集, 2019.

狭バンドギャップと安定性を兼ね備えた 芳香族炭化水素の創出

福井 識人*

Development of Stable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Narrow Band Gap

Norihito FUKUI*

Establishing a rational design guideline of conjugated hydrocarbons with narrow HOMO–LUMO gaps is attractive for the development of near-infrared (NIR) absorbing dyes and redox active materials. In this work, the author synthesized indenoperylene and its π -extended analogues as well as dibenzo[*h,i*]rubicene. These aromatic hydrocarbons exhibited not only substantial stability under ambient conditions, but also full-range visible light absorption. The current work offers new guidelines for the design of stable polycyclic aromatic hydrocarbons with narrow band gap.

1. 緒言

ベンゼンやナフタレンに代表される π 共役炭化水素は、光電変換素子や分子性導体といった次世代材料の基本骨格である。とりわけ、狭いバンドギャップ (=HOMO–LUMO ギャップ) を有する π 共役分子は、有機電池や両極性有機半導体などの電子材料の基本要素として魅力的である。過去の研究からジラジカル分子や反芳香族分子といった一部の芳香族炭化水素はこの特性を示すことが分かっている (図 1)。しかし、これらの分子は反応性に富むため、嵩高い置換基による安定化を必要とする。このような周辺置換基は立体障害として働くため、有機電子材料のような集積状態での利用には本質的に適さない。

代表者はごく最近、インダセノテルリレンという芳香族炭化水素を創出し、これが 1.6 eV という極めて狭いバンドギャップを有することを明らかにした (図 2)¹。重要なことに、この分子は周辺置換基がなくとも安定に存在した。このような物性は炭化水素としては異例である。この鍵は、インダセノテルリレンが電子豊富な部分構造と電子不足な部分構造を分子内に併せ持つことに由来する。そこで本研究では、この『異種電子構造の調和』を実現する具体的な分子設計指針の解明を目指し、複数の新規骨格の創出を行った。加えて、“狭バンドギャップ”と“置換基を持たない”という特性を最大限に活かすことを狙い、両極性有機半導体素子の作製も検討した。

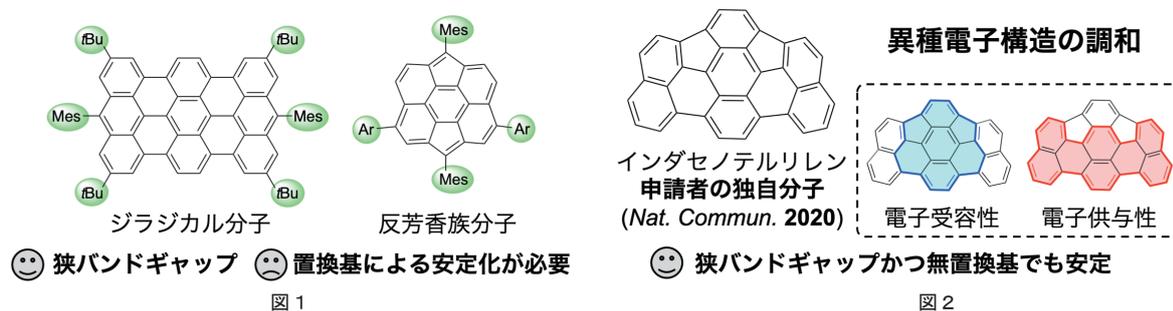


図 1

図 2

2. インデノペリレンとその π 拡張誘導体の創出²

インダセノテルリレンの部分構造であるインデノペリレン **1** を新たに創出した。この分子は、アントラセンにナフタレンが 3 点で結合した構造を有する。標的分子の合成は、適切にハロゲン化された前駆体にパラジウムを用いた分子内 CH アリール化を施すことで達成した。この反応のスケールは最大で 1.1 g まで向上させることができた。さらに、アントラセンに対して他のアレーンを縮環させることでインデノペリレンの π 拡張誘導体 **2-4** も合成した。

2022年2月9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

得られた分子の吸収スペクトルを測定したところ、いずれの分子も可視光全域を吸収することがわかった。特に、アントラセンを縮環させた π 拡張誘導体 **4** は最も長波長側に吸収を示し、その末端は 920 nm まで及んでいた。このことから得られた分子は狭いバンドギャップを有することが確認された。また、いずれの分子もジラジカル性や反芳香族性は示さず、大気下で安定に取り扱い可能であった。

得られた分子の電子構造を実験・理論の両面から評価した。その結果、『異種電子構造の調和』を実現する具体的な分子設計が、リレン類（ナフタレンが複数縮環した芳香族炭化水素）と五員環を適切に組み合わせることが鍵になると示唆された。前者は電子豊富な芳香族炭化水素である。後者は、還元によってシクロペンタジエニルアニオン様となり芳香族性を獲得するため、優れた電子受容性を示すと解釈できる。今後は得られた知見に基づき、新たな類縁体が創出されることが期待される。

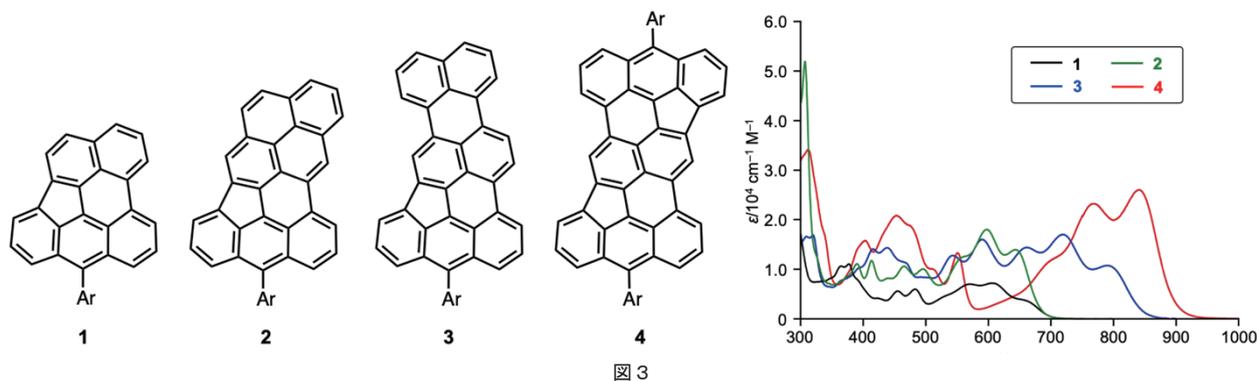


図 3

3. ジベンゾルピセンの創出³

インダセノテルリレンの合成を参考に、ジベンゾ[h, t]ルピセンを合成した。この分子は過去に報告されているものの、その電子物性の調査は行われていなかった。得られた分子の吸収スペクトルを測定したところ、可視光全域を吸収することがわかった（図 4）。この分子の吸収末端（690 nm）はルピセンの吸収末端（560 nm）よりも格段に長波長シフトしている。このことから、ルピセンの h 位と t 位における π 拡張が狭バンドギャップの実現に効果的であることがわかった。なお、ジベンゾルピセンはジラジカル性や反芳香族性は示さず、大気下で安定に取り扱い可能であった。

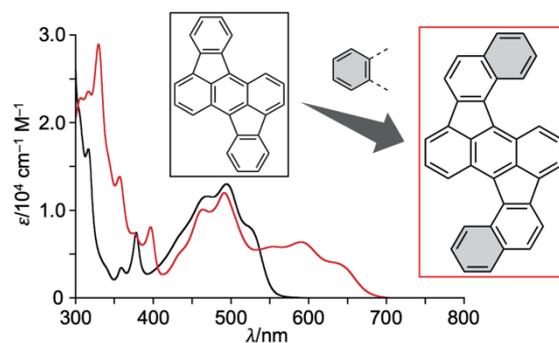


図 4

4. 有機半導体素子の作製検討

インダセノテルリレンとインデノペリレンについて半導体素子の作製を検討した。薄膜の作製は真空蒸着法によって行なった。しかし残念なことに、目途とする半導体薄膜は得られなかった。これは、真空蒸着の過程で熱により分子が変化したことに由来すると考えている。今後は溶液プロセスに適した分子を合成し、素子の作製を目指したいと考えている。

5. まとめ

本研究では、インダセノテルリレンに関する代表者の先行研究から着想を得て、安定性と狭バンドギャップを両立する芳香族炭化水素の設計指針の確立を目指した。その結果、(1) 電子豊富なリレン類の周辺への五員環の縮環と (2) ジベンゾルピセンの h 位と t 位における π 拡張が、目的の達成に有効であることを実証した。さらに得られた分子について、半導体素子の作製を検討した。今後は、得られた分子を使い、安定性と狭バンドギャップの両立により導かれる機能の実証を目指したいと考えている。

REFERENCES

- 1) Y. Tanaka, N. Fukui and H. Shinokubo, *Nat. Commun.*, **11** (2020) 3873.
- 2) M. Kato, N. Fukui and H. Shinokubo, *Chem. Eur. J.*, **28** (2022) e202103647.
- 3) M. Kato, N. Fukui and H. Shinokubo, *Chem. Lett.*, 2022, *in press*.

金属元素を含まない機能性近赤外発光素子の開発

村井 征史*

Development of Metal-free Near-infrared Light-emitting Devices with Unique Functions

Masahito MURAI*

Fluorescent dyes showing emission in the near-infrared (NIR) region are useful and attractive molecular tools for high resolution imaging of biological tissues. However, it is known that there is a limit to the conjugation length and that simply extending the conjugation is not enough to exhibit fluorescence in the NIR region. The novel design strategy of electron-donating and -accepting units that can reduce the HOMO–LUMO gap with the small π -conjugated system is the key to develop efficient NIR emitters. In this study, the author focused on the Donor– π –(Acceptor)₂ structure as a motif for this purpose. Suppression of the nonradiative deactivation process was expected by bridging one of the acceptors with a main conjugated system, and increase of solubility was envisioned by introducing a bulky dimesitylboryl group as the other acceptor unit. The organic dyes synthesized based on this concept showed NIR emission in various solvents with high quantum yields.

1. 研究背景と目的

可視光と比較し、透過性が高い近赤外光を発する蛍光色素は、生体深部のイメージングを可能とする有用な分子ツールである^{1,2)}。これまでに希土類元素やイリジウムをはじめとする遷移金属元素を含む色素が、これらの候補として開発されてきた。これに対し、金属元素を含まない有機物からなる蛍光色素には、波長のチューニングが容易、柔軟で軽量、生体毒性を低減できることなど、様々な優位性を期待できる。このような近赤外発光を示す有機分子を設計するための戦略の一つとして、電子供与性ユニット (Donor) と受容性ユニット (Acceptor) を共役を介して連結した Donor– π –Acceptor 型構造の利用が挙げられる。ここでは、前者による HOMO 準位の押し上げと後者による LUMO 準位の安定化により、HOMO–LUMO ギャップが狭まり、発光波長の長波長化が達成される。この構造では、励起により双極子モーメントが大きくなる結果、最長吸収帯の分子内電荷移動遷移 (ICT) 性が高まり、高極性環境下において発光波長のさらなる長波長化を期待することができる。しかし、共役長には限界があることが知られており、単純にそれらの π 電子系を拡張するだけでは、近赤外領域での吸収や蛍光特性を発現させることはできない。すなわち、できるだけ小さな共役系で HOMO–LUMO ギャップを狭められる Donor、および Acceptor の設計が、長波長領域での光物性を発現させるための鍵だといえる。

我々はそのためのモチーフとして、Donor を 2 つの Acceptor と連結した Donor– π –(Acceptor)₂ 構造に着目した。このモチーフでは、Acceptor が 2 つ導入されることで LUMO が大幅に安定化され、HOMO–LUMO ギャップを狭めることができる。また、図 1(a) に示す共鳴構造の寄与によって、電荷分離状態を強く安定化できることから ICT 性が高まり、大きなソルバトクロミズムも期待できる。実際、シアノ基や 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基が組み込まれた Donor– π –(Acceptor)₂ 骨格の分子がこれまでも報告されており、アミノ基等の Donor と組み合わせることで、長波長の吸収や蛍光の発現が報告されている (図 1(b))³⁾。この骨格に対し、我々は図 2 に示すように Acceptor の一つを π 共役系と連結し、励起の際の構造緩和を抑制することで、無輻射失活過程の抑制を期待した。また、もう一つの Acceptor として嵩高いジメシチルボリル基を選択することで、高い溶解性の付与と、デバイスとして使用する際に問題となる濃度消光が抑制できるものと考えた。以下に代表的な研究成果を記す。

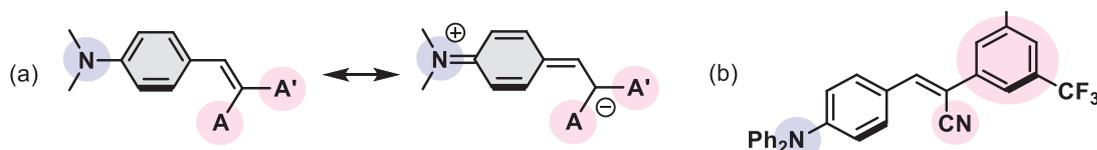


図 1 (a) Donor– π –(Acceptor)₂ 構造と (b) それを含む典型的な色素の報告例。

2022年3月5日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

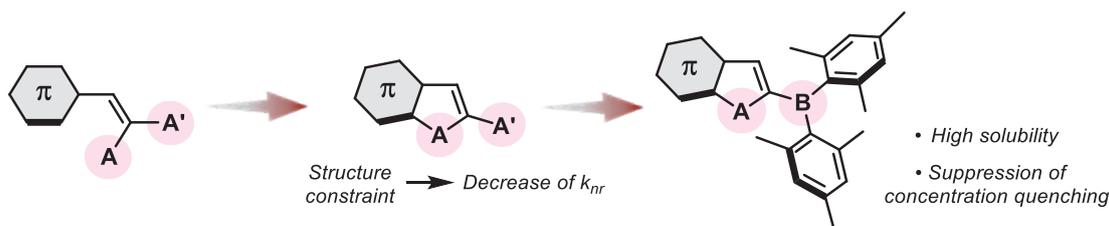


図2 本研究における Acceptor の設計指針.

2. 結果と考察

種々の溶媒中で、図2の設計指針に従って合成した色素の光物性を評価した。紫外・可視吸収および蛍光スペクトルの測定結果を図3に示す。この色素は溶媒の種類によらず、500 nm 付近にいずれも吸収を示した一方で、蛍光スペクトルには顕著な溶媒効果が観測された。例えば非極性のシクロヘキサン中で見られた580 nmを中心とする発光帯は、極性溶媒であるアセトニトリル中では近赤外領域である789 nmまで長波長シフトした。また、薄膜中と類似した低極性環境であるトルエン中でも626 nmを中心とする深赤色の蛍光が観測され、量子収率も0.86と非常に高い値であったことは、発光デバイスへの応用の観点で特筆に値する。Lippert-Matagaプロットを行った結果、この色素の発光波長は溶媒の極性と非常に良い相関を見せ、式1に示す関係式から、励起状態における双極子モーメントは26.4 Dと非常に大きな値が算出された⁴⁾。これにより、吸収と蛍光エネルギーの差にあたるStokesシフトの値が大きくなったことが、極性溶媒中での近赤外蛍光や、低極性溶媒中でも長波長域で高効率な発光が達成できた要因だと考えられる。

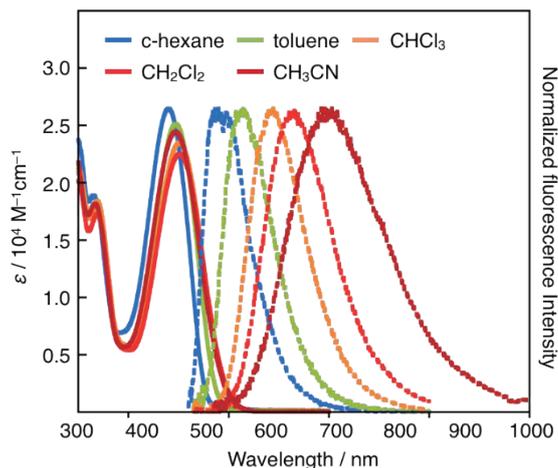


図3 紫外・可視吸収および蛍光スペクトル.

$$\Delta\nu = \frac{2\Delta\mu^2}{4\pi\epsilon_0 hca^3} \Delta f + const. \quad \left(\begin{array}{l} \Delta\mu = \text{Difference in dipole moment} \\ \text{between the excited state and the ground state} \\ \epsilon_0 = \text{dielectric constant, } a = \text{Onsager cavity radius} \end{array} \right) \quad (1)$$

3. 結言

平面固定された π 骨格と嵩高いジメチルボルリル基を有する Acceptor が組み込まれた Donor- π -(Acceptor)₂ 型の色素が、様々な溶媒中において高い量子収率で近赤外蛍光を発することを見出した。長波長域での高効率な発光が達成できた要因としては、励起状態における大きな双極子モーメントにより Stokesシフトが大きくなったこと、および骨格を剛直にし、励起の際の構造緩和を抑制することで、無輻射失活過程を抑制できたためだと考えられる。今後、Donor部位を変えた種々の誘導体を合成し、蛍光波長のさらなる長波長化を含め、電子デバイスの発光素子として真に有用な蛍光色素を開発していきたい。

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のご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。

REFERENCES

- 1) Z. Guo, S. Park, J. Yoon and I. Shin, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 16.
- 2) Z. Lei and F. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (2021) 16294.
- 3) B. Kumari, S. P. Singh, R. Santosh, A. Dutta, S. S. Mallajosyula, S. Ghosal and S. Kanvah, *New J. Chem.*, **43** (2019) 4106.
- 4) (a) E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **61** (1957) 962. (b) N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29** (1956) 465.
- 5) For our study on the development of functionalized π -systems, see: (a) M. Murai, H. Maekawa, S. Hamao, Y. Kubozono, D. Roy and K. Takai, *Org. Lett.*, **17** (2015) 708. (b) D. Roy, H. Maekawa, M. Murai and K. Takai, *Chem. Asian J.*, **10** (2015) 2518. (c) M. Murai, M. Yanagawa, M. Nakamura and K. Takai, *Asian J. Org. Chem.*, (2016) 629. (d) M. Murai, R. Okada, A. Nishiyama and K. Takai, *Org. Lett.*, **18** (2016) 4380. (e) M. Murai, S. Iba, H. Ota and K. Takai, *Org. Lett.*, **19** (2017) 5585. (f) M. Murai, T. Ogita and K. Takai, *Chem. Commun.*, **55** (2019) 2332. (g) M. Murai, *Asian J. Org. Chem.*, **11** (2022) e202100651.

単核モリブデン光触媒を用いた二酸化炭素の 選択的光還元反応の開発と機構解明

鄭 知 恩*

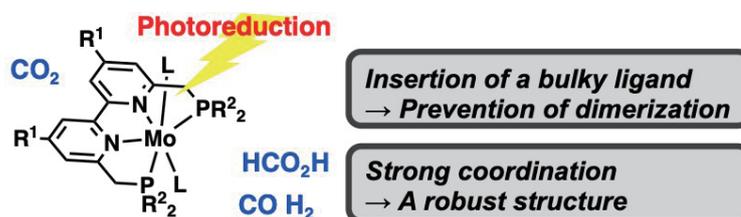
Development of a Mononuclear Mo Complex as a Photocatalyst for Selective Photocatalytic CO₂ Reduction and Their Mechanistic Study

Jieun JUNG*

Carbon dioxide (CO₂) is cause of global warming, while it is an attractive carbon source because of its cheapness, low toxicity, and abundance in atmosphere. Recently, reduction of CO₂ to useful organic substances such as formic acid (HCO₂H) and carbon monoxide (CO) has attracted much attention to solve global warming and fossil fuel shortage. Herein, we reported that a new molybdenum (Mo) complex bearing a PNNP-type tetradentate ligand as a mononuclear self-photosensitized catalyst which is based a non-precious metal showed catalytic ability towards CO₂ reduction to produce HCO₂H as a main product under visible-light irradiation. Their mechanistic insights have been studied by nanosecond transient absorption spectrophotometer, EPR, and UV-vis measurements to detect the intermediates.

1. Introduction

Photocatalytic CO₂ reduction are attracting extensive interest since photocatalytic conversion of CO₂ to energy-rich compounds could occur under relatively mild conditions without any salt waste.¹ In particular, formic acid (HCO₂H), which could be produced from CO₂ reduction as a fine chemical such as a fuel in a direct formic acid fuel cell (DFAFC),² can be provided as a valuable energy storage source. However, for the reason that the homogeneous photochemical reduction of CO₂ is basically difficult to control multi-electron reduction, a two-component system using a transition metal catalyst, photosensitizer, and sacrificial reductant or supramolecular system has been a typical approach to achieve photocatalytic reduction of CO₂. There are some of examples of single-active-site photocatalysts which function as a both photosensitizer and catalyst for CO₂ reduction based on noble metals such as Ru and Ir.^{3,4} However, most of single-active-site photocatalysts for CO₂ reduction gave CO as a major product and the single-active-site photocatalysts consist of base metals are very rare. In a previous research, photocatalytic CO₂ reduction using a (PNNP)Ir complex in the presence of a sacrificial electron donor continuously gave us HCO₂H for over 1 week with a turnover number (TON) of 2560, indicating the Ir complex bearing a PNNP ligand is robust enough for the photocatalytic reaction.⁵ However, use of the more earth abundant metal complexes as photocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction is still desired in terms of economy, sustainability, and green chemistry. Herein, we introduce a new tetradentate PNNP-type Mo complex (**1**) as a first example of a Mo photocatalyst without an additional photosensitizer for CO₂ reduction to give HCO₂H and H₂ in the presence of an electron donor, 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH), in a dimethylacetamide (DMA) solution under visible-light irradiation.



Scheme 1. Photocatalytic reduction of CO₂ with a Mo complex under photoirradiation ($\lambda \geq 400$ nm)

2. Photocatalytic CO₂ reduction

Photocatalytic reduction of CO₂ was examined using the Mo complex **1** in the presence of BIH as an electron donor under photoirradiation ($\lambda > 400$ nm) at one atmospheric pressure of CO₂. The amounts of products increased as the reaction solution was irradiated for a longer time, reaching turnover numbers (TONs) of > 173 and > 68 for HCO₂H and H₂, respectively, at 120 h. When a small amount of H₂O

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

was added to the reaction solution, the reactivity increased to furnish TONs of > 413 and > 235 for HCO₂H and H₂ at 120 h. Negligible amounts of products were produced in the absence of **1**, CO₂, or light as the control experiments. A labeling experiment was performed with ¹³C-labeled CO₂ (¹³CO₂) in a ¹³CO₂-saturated mixture of DMF-*d*₇/H₂O (v/v = 199 : 1) to determine the carbon source of the products, revealing that the CO₂ gas was the source of the carbon atoms in the generated HCO₂H.

3. Mechanistic study

The mechanistic insight has been studied by nanosecond laser flash photolysis, EPR, and UV-vis measurements. The nanosecond transient absorption spectra of **1** excited at 450 nm exhibited appearance of characteristic absorption bands due to the triplet excited state (*T*₁) of **1** (Figure 1a). From the decay time profile of the absorbance at 500 nm, the lifetime of the *T*₁ excited state of **1** was determined to be $\tau = 8$ ns at 298 K. The decay rate of the *T*₁ excited state of **1** increased with increasing concentration of BIH (Figure 1b). The rate constant (k_{et}) of photoinduced electron transfer from BIH to **1** was determined to be $5.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In order to detect the intermediates of photocatalytic CO₂ reduction, EPR measurements were performed before and after photoirradiation of an Ar-saturated DMA solution including **1** and BIH at 173 K. Upon photoirradiation of the reaction solution, a new EPR signal ($g = 2.003$) was observed corresponding to reduction of the ligand, Mo^{II}(PNNP)⁻. The formation of Mo^{II}(PNNP)⁻ was also confirmed by UV-vis spectral change of **1** in the presence of BIH under photoirradiation.

4. Acknowledgement

We acknowledge Toyota Riken Scholar for a grant for this project. This work was started by Ms. Hiroko Okuwa (Graduate School of Life Science, Nagoya University).

REFERENCES

- 1) Y.-H. Luo, L.-Z. Dong, J. Liu, S.-L. Li and Y.-Q. Lan, Electrostatic Attraction-Driven Assembly of a Metal–Organic Framework with a Photosensitizer Boosts Photocatalytic CO₂ Reduction to CO, *Coord. Chem. Rev.*, **390** (2019) 86.
- 2) J. Huang and L. Wang, Bifunctional Wood for Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate and Electroanalytical Detection of Myricetin and Cadmium (II), *Electrochim. Acta*, **319** (2019) 569.
- 3) S. K. Lee, M. Kondo, M. Okamura, T. Enomoto, G. Nakamura and S. Masaoka, Function-Integrated Ru Catalyst for Photochemical CO₂ Reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 16899.
- 4) S. Sato and T. Morikawa, [Ir(tpy)(bpy)Cl] as a Photocatalyst for CO₂ Reduction under Visible-Light Irradiation, *ChemPhotoChem*, **2** (2018) 207.
- 5) K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Fukukzumi and S. Saito, Photocatalytic CO₂ Reduction Using a Robust Multifunctional Iridium Complex toward the Selective Formation of Formic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 10261.

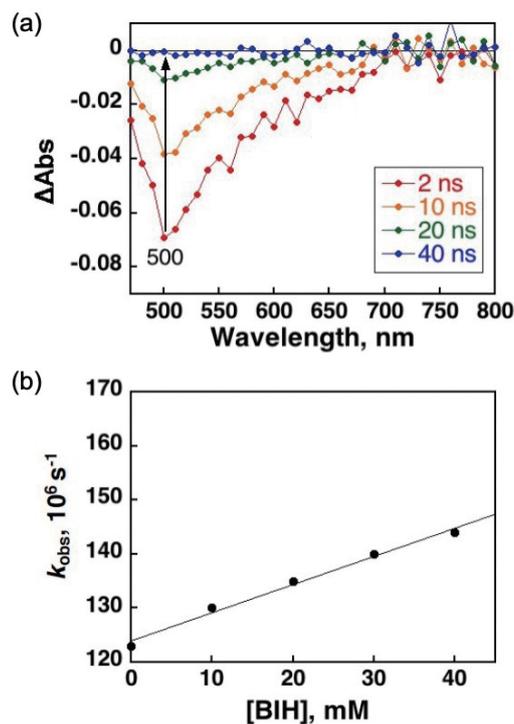


Figure 1. (a) Transient absorption spectral changes after nanosecond laser excitation at 450 nm in a deaerated DMA solution of **1** (0.1 mM) at 298 K. (b) Plot of the decay rate of the absorbance at 500 nm (k_{obs}) due to the decay of the excited state of **1** vs the concentration of BIH in a DMA solution at 298 K.

エネルギーハーベスティング向けの0 V オン電圧を有する 高効率 p 型 GaN ゲート AlGa_{0.25}Ga_{0.75}N 整流用ダイオード

ジャン ユウェイ*

Novel p-GaN Gated AlGa_{0.25}Ga_{0.75}N Diodes with 0 V Turn-on Voltage to Achieve High-efficiency Rectifications for Energy Harvesting Applications

Yuwei ZHANG*

An AC-DC rectifier was demonstrated with extremely low turn-on voltage by using p-GaN gate AlGa_{0.25}Ga_{0.75}N high electron mobility transistor in diode configuration. The p-GaN layer thickness is tuned to yield nearly-zero turn-on voltage for the p-GaN gated anode diode. In addition, ohmic p-GaN gate electrode was employed which enables high on-state current which sums the HEMT current and the p-GaN gate to 2DEG channel current. Full-wave rectification was achieved from 0.18V. Furthermore, a novel two-step p-GaN mesa is proposed to further enhance the on-state current without affecting the turn-on voltage.

1. Research background

The next-generation power rectification circuits require rectifiers with low turn-on voltage, high on-state current, and high conversion efficiency. Up to present, none of the demonstrated semiconductor diodes are able to operate at 0 V turn-on with low power loss. In this report, we demonstrated an AC-DC rectifier with extremely low turn-on voltage by using p-GaN gate AlGa_{0.25}Ga_{0.75}N high electron mobility transistor (HEMT) in diode configuration. The p-GaN layer thickness is tuned to yield nearly-zero turn-on voltage for the p-GaN gated anode diode. In addition, ohmic p-GaN gate electrode was employed which enables high on-state current which sums the HEMT current and the p-GaN gate to 2DEG channel current. Furthermore, a novel two-step p-GaN mesa is proposed to further enhance the on-state current without affecting the turn-on voltage.

2. Experiments

Fig. 1 shows three types of the fabricated devices. Based on the 0V V_{th} p-GaN gate HEMT in our previous work⁽¹⁾, p-GaN gated anode diode with 35 nm p-GaN/16 nm Al_{0.25}Ga_{0.75}N (Fig. 1 (a)) was fabricated. Furthermore, four identical p-GaN gated anode diodes were monolithically integrated to form a diode bridge for full-wave rectifications (Fig. 1 (b)). To further enhance the on-state current, a two-step p-mesa is embedded for the p-GaN gated anode diode with 60 nm p-GaN/21 nm Al_{0.25}Ga_{0.75}N epitaxial structure on a SiC substrate (Fig. 1 (c)).

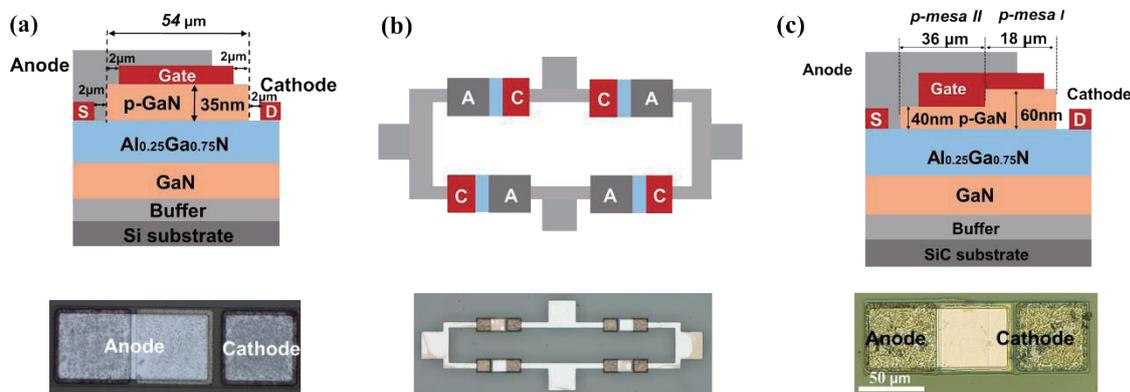


Fig. 1 Schematic device structures for p-GaN gate anode diode (a), p-GaN gate anode diode bridge (b), p-GaN gated anode diode with two-step p-mesa and their corresponding microscopy images.

2021年10月5日 受理

* 豊田理研スカラー

元 豊田工業大学大学院工学研究科電子デバイス研究室

3. Results and discussions

Rectification characteristics of the gated anode of with 35 nm thick and 54 μm long p-GaN was demonstrated in Fig. 2. Half-wave rectification was achieved without any signal distortions at an AC input signal of 1.5 V. Thanks to the low turn-on voltage by our p-GaN designs, nearly zero-crossing is clearly observed for the gated anode diode (Fig. 2 (c)), i.e. even close to 0 V AC signal could be rectified which is able to reduce the power loss.

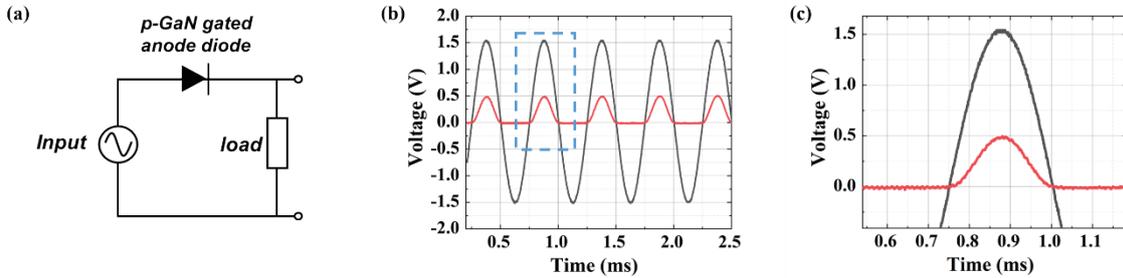


Fig. 2 Testing circuit schematic (a) and half-wave rectification operation with a 1.5 V AC input signal for p-GaN gated anode diodes with a V_{th} of 0.05 V (b). The box in (b) is magnified which shows nearly 0 V crossing (c).

Fig. 3 shows rectification characteristics of the diode bridge IC. Full-wave rectification was achieved at an input signal of 1.5 V without any distortion. In particular, the rectifier can operate properly at an input signal of 0.5 V as shown in Fig. 3 (c), which is impossible for the current Si diodes. Furthermore, an input signal as low as 0.18 V can be rectified (not shown here).

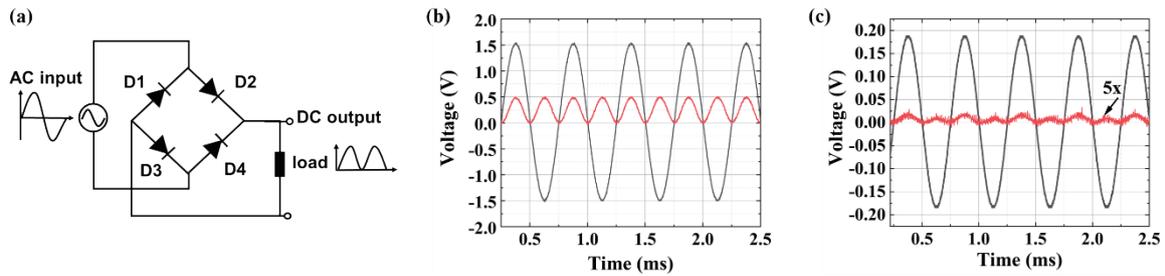


Fig. 3 Diode bridge testing circuit schematic (a) and 2 kHz full-wave rectification for the p-GaN gated anode diode bridge with an input signal of 1.5 V (b) and 0.18 V (c). The output signal in (c) is magnified by 5 times of (b).

Fig. 4 compares the I-V characteristics of the gated anode diodes with and without p-mesa II. The p-mesa II device turns on first due to the electron accumulation under p-mesa II region and a linear increase of current to 90 mA/mm at 3 V, which is significantly offsets the low-current drawback of the conventional long-gate HEMTs. This could result in an undistorted AC-DC rectification even with low input signal, opening up opportunities for future energy harvesting applications.

4. Acknowledgement

This work was supported by Toyota RIKEN scholar. The author would like to express sincere gratitude to all the staff in Toyota RIKEN.

REFERENCE

1) Y. Zhang and N. Iwata, ISPlasma 2021, online, 10aD06.

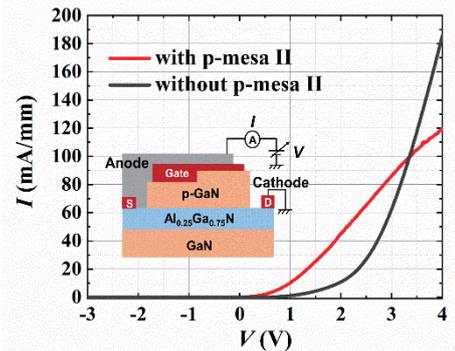


Fig. 4 I-V characteristics of p-GaN gated anode diodes with and without p-mesa II.

ポリオキソメタレートを基盤とした新しい分子性導体の開発

植村 一 広*

Development of New Molecular Conductors Based on Polyoxometalate

Kazuhiro UEMURA*

Keggin or Dawson-type polyoxometalates were mixed with amidate bridged tetranuclear platinum complexes or trinuclear platinum and palladium complexes to obtain one-dimensional structures alternated two kinds of composites. The single-crystal X-ray analyses and several physical measurements revealed that the metal oxidation states have mixed-valency with unpaired electrons. ESR showed that the unpaired electrons were present on both the polyoxometalate and the tetranuclear platinum complex in the Keggin-type aggregates, and on the tetranuclear platinum complex in the Dawson-type aggregates.

1. 背景と目的

分子性導体は、明確で設計性のある分子が集積した固体物質であり、金属酸化物やセラミックスの無機固体と比較して、電子（バンド）構造を緻密に制御できる利点を有する。ポリオキソメタレート（POM）とは、高酸化状態の金属が酸素で連結された球形の多核金属錯体である。例えば、 $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ は、12個の+6価のモリブデンが酸素で連結した球形分子で、一電子還元で混合原子価となり、不対電子が球上を非局在化する。POMを固体中で上手に集積化すれば、高い電荷輸送能をもつ材料となりうる。しかし、POM同士の相互作用は弱く、固体中で孤立した分子として振る舞い、電気は流れにくい。我々は、これまでに、同じく混合原子価をとりうる白金多核錯体を用いて、直接の金属結合で複数種の金属が規則的に並んだ異種金属一次元鎖錯体の導電/磁気物性を探索してきた^{1,2)}。本研究では、POMおよび白金多核錯体からなる混合原子価集積体を合成し、導電物性を評価することを目的とした。

2. Keggin型およびDawson型POMを用いた合成

POMに、Keggin型Mo12核クラスターの $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ と、既報を参考に合成したDawson型Mo18核クラスターの $(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot 12H_2O$ を用いた。白金多核錯体には、白金四核錯体の $[Pt_2(piam)_2(NH_3)_4]_2X_4$ （piam = pivalamidate, X = アニオン）もしくは白金-パラジウム三核錯体の $[Pt_2Pd(piam)_4(NH_3)_4](PF_6)_2$ を用いた。溶媒とアニオンを変えて合成条件を検討した結果、濃青色結晶の $\{[PMo_{12}O_{40}]\{Pt_2(piam)_2(NH_3)_4\}_2\}_n(NO_3)_{2n} \cdot 4nMe_2CO$ (**1**)、濃緑色結晶の $\{[PMo_{12}O_{40}]\{Pt_2Pd(piam)_4(NH_3)_4\}_n\} \cdot 5nMeCN$ (**2**)、緑色結晶の $(NH_4)_n\{[P_2Mo_{18}O_{62}]\{Pt_2(piam)_2(NH_3)_4\}_2\}_n \cdot nH_2O$ (**3**)を得た。**1**～**3**の単結晶X線構造解析の結果、いずれもPOMと白金多核錯体が1:1で繰り返し並んだ一次元構造を形成していた。

3. POMを含む混合原子価集積体の結晶構造と物性

1は、Keggin型Mo12核クラスターと白金四核錯体が繰り返し並び、白金に配位した2つのアンモニアと、2つのアミダート窒素が、POMの酸素原子と水素結合を形成し、白金はPOMの酸素と3.42 Åの距離にあった。また、白金間距離は、複核錯体内は2.81 Å、複核錯体間は2.90 Åであった。**2**も、Keggin型Mo12核クラスターと白金-パラジウム三核錯体が

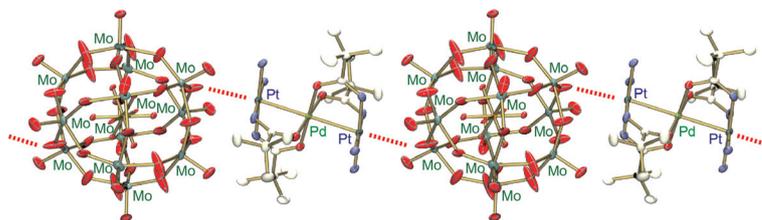


図1 **2**の結晶構造。

繰り返し並んだ一次元鎖錯体であった（図1）。白金はPOMの酸素と3.40 Åの距離にあり、白金-パラジウム間距離は2.65 Åであった。**3**も、Dawson型Mo18核クラスターのPOMと白金四核錯体が繰り返し並んだ一次元鎖錯体であり、結晶学的に独立な白金は4つあり、POMの酸素原子と2.84 Åと近接していた。白金間距離は、POMの酸素と近い方が、2.74 Åと、遠い方の2.81 Åよりも、顕著に短く、複核錯体間は、2.84 Åの距離であった。

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

岐阜大学工学部化学・生命工学科

1~3の磁化率測定をしたところ、300 Kでの χT 値は、1では $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、2では $0.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、3では $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ で、POMと白金多核錯体1つずつに不対電子1つ分に相当する値であった。極低温から常温までの、電子スピン共鳴 (ESR) 測定をしたところ (図2)、1では、常温でのブロードなシグナルが、4 Kでは、白金 d^2 スピン由来の g 値の大きいシグナル、Mo d_{xy} スピン由来の等方的なシグナル、POMの架橋酸素上のラジカルと考えられる $g=2$ のシャープなシグナルに分裂した。2では、常温ではPt-Pd-Pt上を非局在している d^2 スピン由来の5本に分裂したシグナルが観測され、低温になるにつれ、 $g=2$ のシャープなシグナルが出現した。3では、9本に分裂した軸対称シグナルが観測され、不対電子が白金4つにわたって非局在化していると考えられる。第一原理計算ソフトWien2kを用いて、結晶構造に基づいたDOSを計算したところ、1と3では、フェルミレベル近傍に白金由来の分布が、2では明確なバンドギャップがみられた。すなわち、不対電子は、1ではPOMと白金四核錯体を、2ではPt-Pd-Pt上を、3では白金四核錯体上を非局在化していると考えられる。

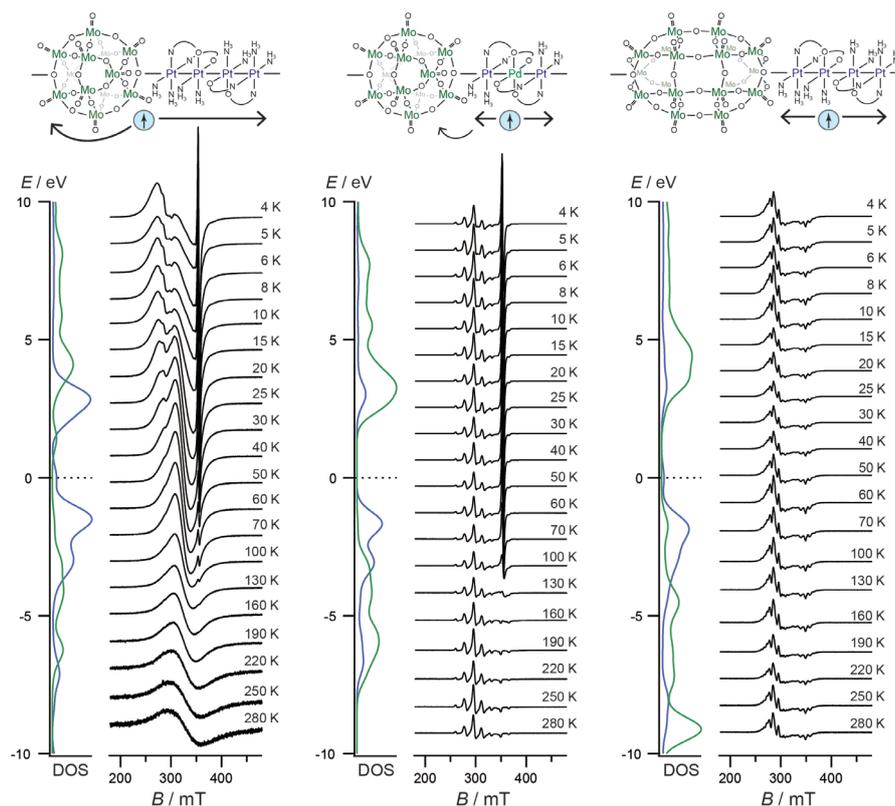


図2 1 (左), 2 (中央), 3 (右) のDOS (青: Pt, 緑: Mo) および温度可変ESR.

次に、1~3の直流電気伝導度測定を検討した。1と2は、単結晶が小さく、現在、ペレットにて検討中である。3の二端子法で測定した結果、低温になるにつれて、抵抗率が上昇する半導体的挙動を示した。アレニウスプロットしたところ、良好な直線関係が得られ、活性化エネルギーは0.35 eVと見積もれた。拡散反射スペクトルの結果から見積もった光学バンドギャップは0.58 eVであるので、この値は妥当であり、小さなバンドギャップを実現できた。

4. まとめ

本研究では、混合原子価状態をとりうるPOMおよび白金多核錯体を用いて、3種類の混合原子価集積体 (1~3) の合成と物性評価をおこなった。組み合わせの違いにより不対電子のとりうる挙動が異なり、POMと白金多核錯体の間に電子的相互作用が働いていると考えられる。また、タングステン酸を用いた集積体、二次元、三次元構造をもつ集積体も見出している。現在、インピーダンス測定も含め導電物性を追跡中であり、バンド構造を巧みに操れる新しい分子性導体になりうると考えている。

REFERENCES

- 1) K. Uemura, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 5474-5492.
- 2) K. Uemura, D. Ito, J. Pirillo, Y. Hijikata and A. Saeki, *ACS Omega*, **5** (2020) 30502-30518.

強化学習を用いた動的な通信環境での符号化制御

路 姍*

Reinforcement Learning Based Code Rate Control in Dynamic Communication Environment

Shan LU*

The error correction codes add some extra data to a message used to recover the corrupted data in the communication system. The code rate is the ratio of the original data length and the transmitted data length and varies to grantee the transmission performance in the communication environment. The switches of the code rates in the dynamic channel environment cause a considerable transmission delay. Therefore, this research project adopts a code rate control algorithm based on Reinforcement Learning (RL) approach to optimize the average transmission rate to balance the time delay and transmission performance.

1. Introduction

In the communication system, communication channels are subject to channel noise during the transmission from the source to a receiver, and thus errors are introduced to the transmission data. The error correction techniques add redundancy data to the message to detect such errors, while error correction enables the reconstruction of the original corrupted data. The code rate is the ratio of the original data length and the transmitted data length, which usually switches based on the channel environment. However, in the dynamic channel environment, the frequent switches of the code rates cause a considerable transmission delay. Therefore, the objective of this research is to balance the transmission time and performance.

Therefore, we propose a code rate control algorithm based on RL in this research. The main idea is to optimize the average transmission rate by decreasing the number of switching times of code rate at a required performance level, that is, to maintain a constant code rate at a specific transmission time. The problem is how to find the optimal constant code rate in the dynamic environment.

First, we define a Markov decision process (MDP) model for the transmission model. Then, to get the optimal code rate, we use supervised learning to train a specific code rate selection Q-table, representing the expectation of the future reward for performing a code rate under a particular state. Then, a reinforcement learning algorithm is developed to find the optimal selection of coding rate. Eventually, the simulation result shows that the proposed code rate selection algorithm significantly improved the average transmission rate in a dynamic environment.

2. Reinforcement Learning based Code Rate Control

Figure 1 shows a framework that incorporates a communication system and a RL algorithm to select the optimal code rates for a dynamic environment. The environment part is the communication system with a channel encoder and decoder and a dynamic channel. We categorize the dynamic channel based on characteristics and parameters into three classes: high, medium, or low dynamics channels and define the specific transition probabilities. Then, we obtain an MDP model of the transmission model based on the dynamic channel model.

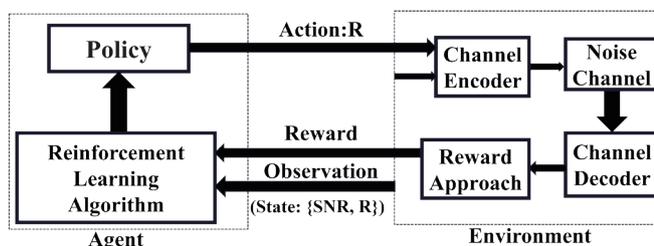


Fig. 1 Framework of code rate selection based on RL in dynamic environment

The agent aims to provide an optimal code rate to the environment. Supervised learning is applied to learn a Q-table on the defined MDP model. In training, the environment part first feedbacks a reward to the agent for each transmission based on the block error and code rates. Then, the agent applies the proposed reinforcement learning algorithm to efficiently update the policy to provide optimum code rate selection under the current environment. The learned Q-table represents the future reward's expectation for performing a code rate under a particular state, which shows the optimal code rate selection to cope with the dynamic environment.

After training, based on the Q-table, the agent controls the code rate of the transmission part under the current transmission environment. The encoder switches the code rate and sends the codeword to the channel and decoder after receiving the new code rate from the agent.

3. Simulation results

The LDPC code [1] with a codelength of bits is used for error correction in the communication system. In the training proceeding, 12000 blocks LDPC codewords are transmitted for training. After training, 10000 blocks LDPC codewords are transmitted for evaluating the performance. Let the transmission time per block be 1 *ms*. The code rate switch costs 5 or 10 *ms*.

Table 1 The comparison between code rate control with RL and without RL.

	With RL	Without RL	With RL	Without RL
Code rate switch cost (<i>ms</i>)	5		10	
Number of switch time	5020	22762	5020	22762
Switch time delay (<i>ms</i>)	25100	113810	50200	227620
total transmission time (<i>ms</i>)	125100	213810	150200	327620
average transmission rate (<i>ms</i>)	609	377	504	246

Table 1 shows the number of block switches, total transmission time, and average transmission rates using the leaned Q-table. For comparison, the scheme results without using a Q-table are also shown. The table shows that the time delay obtained by using the Q-table is much smaller than without using Q-table. Therefore, the code rate switching algorithm can avoid frequent and quick switching of the code rate for the wireless communication system in the same period. Furthermore, the average transmission rate obtained using the Q-table is much larger than without Q-table. Therefore, we have that the proposed code rate switching algorithm can significantly improve the average transmission rate.

4. Conclusions

We proposed a code rate control algorithm based on RL in the dynamic channel environment to balance the transmission time and performance. The proposed code rate switching algorithm based on the training Q-table can significantly improve the average transmission rate.

謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によって行われたものであり、ご支援いただきました公益財団法人豊田理化学研究所にこの場を借りて深く感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) R. Gallager, "Low-density parity-check codes," *IRE Transactions on Information Theory*, **8** (1962) 21-28, doi: 10.1109/TIT.1962.1057683.

上皮細胞の立体構造に基づいた高速細胞毒性検出システム

上野 遼平*

Rapid Cytotoxicity Detection System Based on Disruption in Epithelial 3D Structure

Ryohei UENO*

Drug-induced nephrotoxicity assessment relies on general cytotoxicity assays to make measurements at arbitrary time points. Therefore, a method to evaluate the dynamics of nephrotoxicity is required. We developed a proximal tubule microphysiological system (MPS) integrated with ITO electrodes to measure trans-epithelial electrical resistance (TEER). Time course of TEER was monitored when cisplatin was introduced into the top or bottom channels. We detected differences of cisplatin-induced nephrotoxicity depending on cell polarity. These results indicate that TEER measurements in the proximal tubule MPS can evaluate drug-induced nephrotoxicity in real time.

1. 背景

薬剤性腎障害はとりわけ化学療法が長期化する傾向があるがん患者にとって重要な問題である。近年では Onco-nephrology とがんと腎臓病を同時に扱うコンセプトもできており(1)、様々な抗がん剤の腎毒性を迅速かつ正確に評価することは喫緊の課題である。

薬剤の非臨床試験においては、動物実験がよく用いられている。しかし、ヒトと動物の生理機能の違いにより、動物実験と臨床試験データの間で齟齬を生じている。ヒト細胞を用いた薬剤毒性試験も行われているが、従来の平面培養では生体内と同等の生理機能を有する組織を形成することが困難であるため、このような試験結果においても、臨床試験データを十分に反映できていない。約 10 年前から、ヒト細胞による薬効毒性試験と臨床試験の間のギャップを埋めるために、Organ-on-a-chip や Microphysiological System (MPS)と呼ばれるデバイスの研究開発が行われている(2)。これらの研究では、主にマイクロ流体デバイス内で生体内様環境を構築し、その環境下で細胞培養を行うことで、平面培養よりも生理機能の高い培養組織をチップ内に再現することを目的としている(3)。チップ内で培養した高機能培養組織を薬剤の非臨床試験に応用することで、臨床試験結果の精確な予測や動物実験の削減といった問題解決につながると考えられる。

最近の Organ-on-a-chip や MPS の研究では、チップ内の培養組織の細胞間結合によるバリア機能を定量的に評価するために、経上皮電気抵抗測定用電極をチップ上に配置したものが報告されている。経上皮電気抵抗 (Trans-Epithelial Electrical Resistance: TEER)は主に上皮組織における細胞間結合の強さを電気抵抗値として測定することで、そのバリア機能を評価する指標として一般的に用いられてきた。このような低侵襲かつリアルタイム測定可能な評価手法はチップ内に培養した上皮組織の品質管理として有用である。

さらに細胞間結合は細胞死が引き起こされた際に、細胞形態が変化するにつれて、崩壊することが知られている。つまりチップ内に薬剤を導入した際の TEER 値の減少をモニタリングすると、その細胞毒性をリアルタイム測定することが可能である(4)。

本研究ではマイクロ流体デバイス内で培養した近位尿細管上皮細胞 (Renal Proximal Tubule Epithelial Cell: RPTEC) に対する抗がん剤の腎毒性を TEER 値の変化から評価した。一般的にタイトジャンクションやアドヘレンスジャンクションなどの細胞間結合の定量評価に用いられてきた TEER 測定を細胞障害性評価に用いることによって、非侵襲的リアルタイム測定が可能となり、薬剤性腎障害の迅速かつ正確な検出が実現可能であると考えられる。

2. 実験方法

デバイスは透明電極をパターンニングしたガラス基板と流路用の溝を切った PDMS シートおよび上下の流路を隔てる多孔質膜の計 5 層をアセンブリして製作した(図 1 参照)。ヒト近位尿細管上皮細胞 (RPTEC/TERT1) は American Type Culture Collection (ATCC) から購入し、ATCC のマニュアルに従って培養を行なった。RPTEC を 10^7 cells/ml の濃度で調整した細胞懸濁液を、あらかじめ細胞外マトリックスで表面コーティングした、マイクロ流体デバイスの上側流路に導入した。流路内一面に細胞の接着を確認したのち、培養液を交換した。この後 2 日おきに培養液を交換しながら培養を続けた。マイクロ流路内に培養した RPTEC/TERT1 の細胞層の TEER は LCR メーター (ZM2731, NF) を用いて測定された。20 mV の交流電圧を 5-50Hz の範囲で掃引印加しながら

2022年3月3日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科マイクロエンジニアリング専攻

ら、インピーダンス測定を行い、抵抗成分を抽出した。抗がん剤であるシスプラチンは100 μM に希釈して、上下のマイクロ流路にそれぞれ導入した。シスプラチンの導入後、96時間にわたってTEER値の計測を行った。別のデバイスにシスプラチンを上記と同様に導入後、24時間でRPTECを固定し、細胞間結合のタイトジャンクション及びアドヘレンスジャンクションを構成するタンパク質であるZO-1とE-cadherinの免疫染色を行った。

3. 結果と考察

デバイスの電極は上下2本ずつ計4本パターンされ、安定したTEER計測を実現した(図1.(a-d))。シスプラチンを各流路に導入したTEER変化では基底膜側に導入した方が頂端膜側より早く減少した(図1.(e))。基底膜側に存在する薬剤トランスポーターによる取り込みが促進されたためと考えられる。両者のTEER値が大きく乖離した24時間でRPTECを固定し、細胞間結合を観察したところ、ZO-1の形態が基底膜側の方が頂端膜側に比べて、崩壊していることがわかった(図1.(f-h))。

4. 結論

本研究ではTEER測定可能なマイクロ流体デバイスによる近位尿細管チップの構築と上皮細胞の細胞極性に依存した薬剤性腎障害の差異を検出することに成功した。この成果は次世代薬剤スクリーニング技術に大きく資するものである。今後は本システムの安定化及び薬物動態研究への応用を期待している。

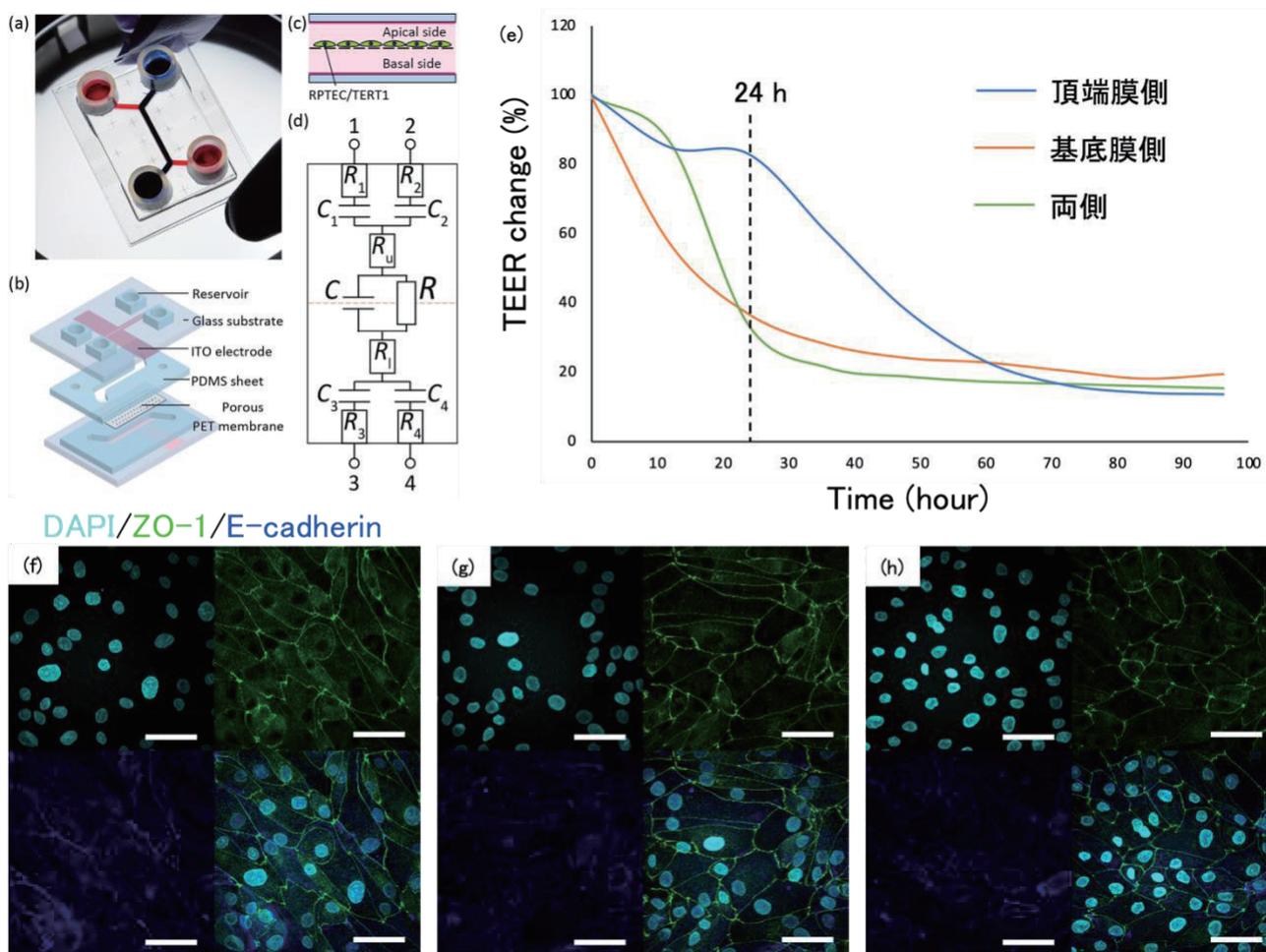


図1 (a) デバイス写真, (b) デバイス構成, (c) 断面図, (d) 等価回路図, (e) シスプラチン投与後のTEER変化, (f-h) シスプラチン投与後24時間の細胞間結合の免疫染色図。薬剤導入流路が左から上側、下側、両側, scale bar: 50 μm .

REFERENCES

- 1) Y. Kitai, *et al.*, "Onco-nephrology: Current concepts and future perspectives", *Jpn J Clin Oncol.*, **45** (2015) 617-628.
- 2) D. Huh, *et al.*, "Reconstituting Organ-Level Lung", *Science*, **328**, (2010) 1662-1668.
- 3) 木村啓志, 「マイクロフルイディクスを利用した Microphysiological System (MPS)」, *Drug Deliv. Syst.*, (2019) **34** 243-248.
- 4) B. M. Maoz, *et al.*, "Organs-on-Chips with combined multi-electrode array and transepithelial electrical resistance measurement capabilities", *Lab Chip*, **17** (2017) 2294-2302.

イオン注入時の温度変化による量子通信光波長帯 固体欠陥中心作製と発光特性評価

田 畠 俊 之*

Fabrication of Defect Centers in Solid on Quantum Telecommunication by the Temperature Dependence of the Ion-plantation and the Optical Estimation of its Defect Centers

Toshiyuki TASHIMA*

本研究では、発光強度増強に向けた新たな方法としてErV中心の作製過程で行うダイヤモンド中へのEr原子のイオン注入に着目し研究を遂行した。最近、NV中心の作製においてイオン注入温度を変化させると発光強度が大きくなることが報告されていることから、ダイヤモンド中にErイオンを注入するときの温度がErV中心の発光強度に及ぼす影響を調べるとともに、このErV欠陥中心からのErV中心の発光観測を行った。

1. 研究背景・目的

量子情報通信は従来の通信とは異なり、物理法則に基づいたきわめて安全性の高い情報通信として期待されている。通常、情報をやり取りする上で重要となるのが、情報の伝送損失を如何に低減するかということにある。そのため、情報損失の少ない $1.5\mu\text{m}$ 帯域の波長の光が使用されるが、長距離通信になるとこの帯域でも情報の伝送損失が大きくなり、量子中継器が必要となる。現在、この量子中継器の媒体としてイオンや原子を用いた研究が盛んであるが、これらの多くは、可視光波長域 ($0.6\sim 0.8\mu\text{m}$ 帯) に発光特性を持つ。近年、量子中継器として期待されているダイヤモンド中の窒素複合欠陥中心 (以下、NV中心) は、常温動作且つ量子スピンのコヒーレンスが高い (ミリ秒オーダー) という特長があるが、光波長域は、上述のように可視域の $0.6\mu\text{m}\sim 0.75\mu\text{m}$ である。これらの可視光波長での発光は、情報通信で損失の少ない $1.5\mu\text{m}$ 帯域 (10 kmで3 dB程度) へ光波長変換する必要がある。これは、スピンと光の間の情報の転写や光波長変換時の損失を起こす。それゆえ、 $1.5\mu\text{m}$ 帯域で動作する原子やイオンを用いた量子中継器が期待される。

最近、ダイヤモンド中にイオン注入されたアンサンブルのEr欠陥中心 (以下、ErV中心) から、常温において $1.5\mu\text{m}$ 帯の発光が確認された¹⁾。そのため、ダイヤモンド中のErV中心が量子中継器の新たな候補として期待されている。しかしながら、ErV中心の発光強度の弱さが原因で単一ErV中心における発光が確認されておらず、発光特性に関して未解明な部分が多い。

本研究では、発光強度増強に向けた新たな方法としてErV中心の作製過程で行うダイヤモンド中へのEr原子のイオン注入に着目する。最近、NV中心の作製においてイオン注入温度を変化させると発光強度が大きくなることが報告された。そこで、ダイヤモンド中にErイオンを注入するときの温度がErV中心の発光強度に及ぼす影響を調べるとともに、この高発光強度を持つErV欠陥中心を用いた単一ErV中心の観測を目指す。

2. 研究内容

本研究では、ダイヤモンド中にEr原子をイオン注入するときの温度を変化させて作製したErV中心からの発光強度に関する光学特性評価を行った。ダイヤモンド中の欠陥中心を作製する上で重要となるイオン注入条件は、イオン注入量 (加速度等)、イオン注入時の温度、アニールの温度と時間である。最近、NV中心のイオン注入温度により発光特性が変わることが確認されており¹⁾、ErV中心でもこのイオン注入温度を 600°C と 800°C にしてアンサンブルのErV中心の作製を行った。ダイヤモンド基板は、面方位[100]を持つダイヤモンドを使用した。イオン注入は、イオンテクノセクターに外注した。イオン注入量は、 $2\times 10^{15}/\text{cm}^3$ オーダーに設定し、アニールの温度と時間は、 800°C で1時間半とした。また、温度を段階的に変化させアニールした。作製したサンプルの光学特性評価は、自作の共焦点レーザー顕微鏡を使用した。励起光は 980nm レーザーを使用し、励起光強度は 30mW とした。

2022年3月2日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科電子工学専攻

3. 研究成果

ダイヤモンド基板は、サイズが $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ で、面方位[100]を持つダイヤモンドを使用しイオン注入を行った。ダイヤモンド基板は、表裏がわかるように角に切り欠けを入れて行った。どのダイヤモンド基板もイオン注入量は、 $2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ オーダーで行った。このとき、ダイヤモンド基板を2枚ずつ、イオン注入時の温度を、 200°C と 600°C に設定し行った。また、イオン注入後のアニール処理は、2段階処理で行い、 600°C 、 800°C を45分ずつ行った。図1(a)と(b)に、アニール後のダイヤモンド基板の写真と基板全体の光学顕微鏡写真を示す。イオン注入時の温度を 600°C で行ったダイヤモンド基板は、表面が黒くなっているのが確認された。これは、表面でのダイヤモンド基板の炭化が非常に激しかったことが推測される。一方で、イオン注入時の温度を 200°C としたダイヤモンド基板は、炭化は少ないが若干黄色味がかかっていることが確認された。以前イオン注入時の温度を操作しなかった時とほとんど表面に関しては変わらないことがわかった。しかしながら、温度を上げることで、イオン注入量 ($10^{16}/\text{cm}^3$ オーダー) を多くして起こっていた表面の炭化が、イオン注入量が $10^{15}/\text{cm}^3$ オーダーでも起こることが分かった。共焦点レーザー顕微鏡により欠陥中心の評価にむけて、表面の炭化の除去を熱混酸により行った。その結果を図1(c)に示す。 200°C でイオン注入を行った方が、 600°C に比べてイオン注入した場所としていない場所との差がはっきりしている。

次に、共焦点レーザー顕微鏡を用いて、発光の確認を行った。光波長が 980 nm を持つCWの励起光 (強度: 30 mW) を 200°C と 600°C でイオン注入したサンプルに照射した。 600°C のサンプルは、ダイヤモンド基板中に作製されたErV中心からの発光は観測できなかった。一方で、 200°C のサンプルからは、ErV中心からの発光を観測した。また、イオン注入時の温度を高温にしない場合と比べて、欠陥中心からの発光増強したことでパワーメータにより強度 ($\sim 500\text{ }\mu\text{W}$) を観測できた。ErV中心からの発光かを確認するため、励起光の偏光を変化させることで、発光強度を測定した。発光強度が、 $20\text{ }\mu\text{W}$ 程度の変化が確認されたことから欠陥中心からの発光であると考えられる。

4. 結論

イオン注入時の温度を変えることでも、イオン注入量を減らしても表面での炭化が激しく起こることが確認された。これは、イオン注入時における表面層が荒くなることだけでなく、イオン注入時の温度を変化させることで起こる炭素の移動などが影響していると考えられる。そのため、単一のEr欠陥中心の作製に向けて、イオン注入量の調整に加えて、イオン注入時の温度を調整することが重要であることがわかった。また、 200°C でイオン注入したアンサンプルのEr欠陥中心の発光が増強できた。

REFERENCE

- 1) G. Kucsko, *et al.*, "Critical Thermalization of a Disordered Dipolar Spin System in Diamond," *Phys. Rev. Lett.*, **121** (2018) 023601.

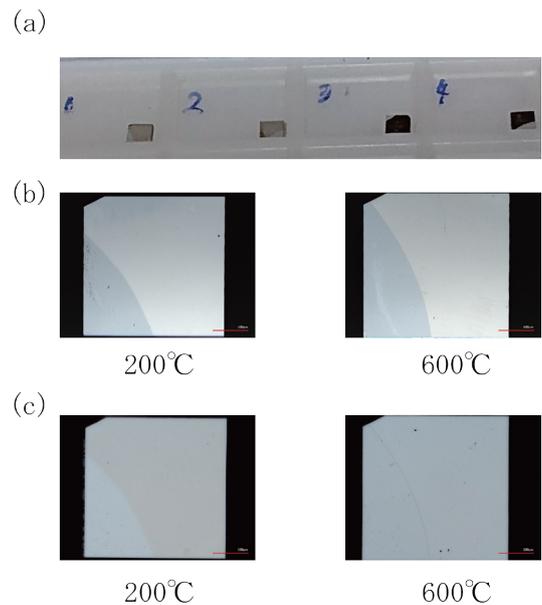


図1 (a) アニール後のダイヤモンド基板の写真, (b) アニール後のダイヤモンド基板全体の光学顕微鏡写真, (c) 熱混酸後処理後のダイヤモンド基板の写真.

応力で開拓する新規強磁性ユウロピウム化合物と その磁気異方性の解明

高 津 浩*

Strain Engineering for the Development of a Ferromagnetic Europium Compound and Elucidation of its Unusual Large Magnetic Anisotropy

Hiroshi TAKATSU*

A compound containing elements with a large orbital angular moment L exhibits a large magnetic anisotropy (MA) due to the influence of spin-orbit interaction. Therefore, it has been generally accepted that MA tends not to appear in compounds containing Eu^{2+} and Gd^{3+} with $L = 0$ among rare-earth ions. Contrary to this tendency, we have recently found that the anion-ordered two-dimensional compound $\text{Eu}^{\text{II}}\text{V}^{\text{III}}\text{O}_2\text{H}$ exhibits a MA comparable to that of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, but the key factor of it is not yet clear. In this study, to elucidate the mechanism of the MA of EuVO_2H , we performed the magnetization and X-ray absorption spectroscopy measurements on single-crystal films with several film thicknesses. Together with the high-pressure study for EuVO_2H powder samples, we realized that EuVO_2H exhibits the charge transfer between Eu^{2+} and V^{3+} , which is likely related to the emergence of the MA of this compound.

1. はじめに

近年、 CO_2 削減や環境負荷の低減に向けて高効率の材料やデバイスへの要求が高まっている。しかし、従来の単純組成や、安定で作りやすい材料だけでは高度な要求に応えられなくなっており、未知の可能性を秘めた新しい組成、構造、従来手法では作成が困難で未活用となっている物質へ対象を広げることが必要になっている。本研究では、イオン交換反応の一種である「低温トポケミカル反応」に、巨大なエネルギー場である「基板応力」を組み合わせることに着目し[1]、新たに開発した EuVO_2H (図1) を取り上げ、同物質に実現する新奇な磁気異方性のメカニズムの解明を目標に研究した。従来、ユウロピウム化合物では磁気異方性が現れないことが定説とされてきたため[2]、本研究の遂行によってユウロピウム化合物における磁気異方性のキーファクターを明白にすることを目指した。

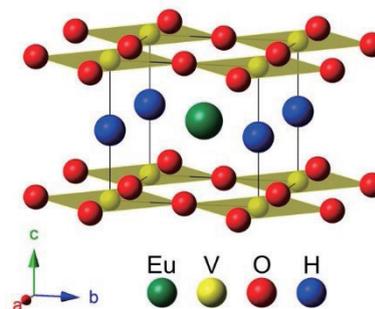


図1 EuVO_2H の結晶構造

2. 実験方法

本研究では、応力効果、価数転移、磁気相関の可能性に着目して研究を行った。具体的には、様々な膜厚の EuVO_2H の単結晶薄膜を合成し、磁化およびX線吸収分光 (XAS) の測定を行い、磁気異方性の発現条件を明らかにすることを試みた。また、粉末試料の EuVO_2H を対象に高圧下での XAS 測定を行い、圧力に対する物性変化を相補的に追究した。

EuVO_2H の単結晶薄膜は、パルスレーザー堆積法で合成した EuVO_3 薄膜を前駆体に、金属水素化物と低温トポケミカル反応を行って合成した。10–97 nm まで膜厚の異なる試料を合成し、膜厚に対する物性変化を調べた。磁化は、日本カンタムデザイン社の SQUID 磁化測定装置 (MPMS) を用いて、温度依存性と磁場依存性を測定した。また、SPring-8 の BL01B1 にて、 Eu L_3 端近傍および V K 端近傍の X 線吸収分光測定を行い、 Eu と V の価数を調べた。粉末試料の EuVO_2H は、高温還元条件 (1400 度, $\text{H}_2(2\%)/\text{Ar}(98\%)$) で合成した粉末試料の EuVO_3 を前駆体に、金属水素化物

2022年3月3日 受理

* 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

との低温トポケミカル反応で合成した。得られた試料は、SPring-8のBL02B2で放射光X線回折実験を行い、リートベルト解析を行い、 EuVO_2H の存在を確かめた。高压X線吸収分光測定はSPring-8のBL39XUで行った。

3. 実験結果および考察

図2にEu L_3 近傍のXASスペクトルを示す。薄い膜厚の単結晶薄膜試料ほど、 Eu^{3+} の成分のピークが大きくなっていることが見て取れる。膜厚の厚い97 nmの試料でも約15%の Eu^{3+} の成分があるが、10 nmの試料ではそれが40%近くまで増大する。これにあわせて、バナジウムの価数には2価の成分があらわれることがわかった。興味深いことに、このような薄い膜厚の単結晶薄膜に大きな垂直磁気異方性が発現する。この磁気異方性は薄膜特有の形状磁気異方性では理解できない。薄い膜厚の試料では、基板からの応力が大きくなっていると考えられる。すなわち、基板からの大きな応力が、 Eu^{3+} の増大や V^{2+} の出現、そして垂直磁気異方性の要因になっている可能性を示唆している。

EuVO_2H への応力効果が、価数変化を引き起こしていることをさらに明確にするため、 EuVO_2H の粉末試料を用いて高压下でXAS測定を行った。実験はダイヤモンドアンビルセルを用いて、圧力媒体にはダフニオイルを使い、SPring-8のBL39XUで行った。Eu L_3 吸収端におけるXASスペクトルを0–30 GPaの圧力範囲で調べた結果、約20 GPaの圧力で Eu^{2+} から Eu^{3+} へ大きく価数変化することを見出した。粉末試料に若干含まれる不純物の EuO や EuVO_3 は、この圧力で価数変化を示さない。よって、この価数変化は EuVO_2H に起因した変化である。すなわち、 EuVO_2H は圧力下で価数変化を示し、これが、 Eu^{2+} と V^{3+} の間でサイト間電荷移動が起きることに起因するものであることが明らかとなった。

4. まとめ

応力下の低温トポケミカル反応で合成した新規酸水素化物 EuVO_2H の磁気異方性の起源に着目して研究を行った。同物質ではネオジム磁石の母相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に匹敵する大きな磁気異方性が実現する。本研究では、様々な膜厚の EuVO_2H 単結晶薄膜を合成し、磁化とX線吸収分光測定を行った。その結果、膜厚が薄く磁気異方性が発現する単結晶薄膜ほど Eu^{3+} の成分が大きくなることが分かった。すなわち、応力下の薄膜では価数転移が起き、それが磁気異方性の重要な役割を担っている可能性が浮き彫りとなった。相補的に行った粉末試料の高压下の測定からもこれを支持する結果を得た。今後、理論的研究を含めたさらなる研究が重要である。

REFERENCES

- 1) H. Takatsu, *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **21** (2021) 3779.
- 2) S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism* (Oxford University Press, USA, 2009), 2nd eds.

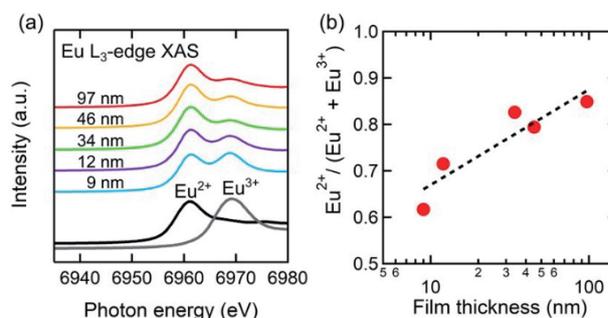


図2 EuVO_2H の単結晶薄膜のXASスペクトル。
(a) Eu L_3 結晶構造吸収端近傍のXASスペクトル。(b) 膜厚に対する Eu^{2+} と Eu^{3+} の割合。

光で制御する液-液相分離と生命機能

中曾根 祐介*

Opto-control of Liquid-Liquid Phase Separation and Biofunction

Yusuke NAKASONE*

The dynamic and spatiotemporal compartmentalization of biomolecules is relevant for functional synchronization in living cells. Biomolecular condensates by liquid-liquid phase separation (LLPS) are actively formed and dissolved in response to environmental stimuli for the compartmentalization. We recently found that a kind of photosensor protein self-assembles and forms droplets upon light irradiation. To elucidate the mechanism of LLPS, we performed turbidity measurements under various conditions and found that electrostatic interactions and cation- π interactions are the main driving forces for molecular assembly. CD measurements revealed that the secondary structure is partially unfolded in the light state, which may be related to intermolecular interaction. In addition, time-resolved transient grating (TG) measurements detected the formation of small aggregates (nuclei), which may be precursors to the droplet formation. Furthermore, we have attempted to optically activate caspase-8, an initiator of apoptosis, by coupling it with the photosensor protein. Since activation of caspase-8 requires self-cleavage associated with intracellular condensation, it is likely that similar reaction would be promoted by the light-induced LLPS. However, all cells with high expression of this combined protein were found to undergo apoptosis even under dark conditions, which might be due to a complex formation of the combined protein in the dark. To achieve the light regulation of apoptosis, caspase-8 should be diluted under dark condition and we are in process of modifying the plasmid for this purpose.

1. 緒言

生体分子の流動的で可逆的な自己集合である液-液相分離（以下「相分離」）は、膜を持たないオルガネラとして、細胞内の区画化や効率的な反応場の構築を担う。生命誕生や生物進化においても相分離の必要性が指摘され、相分離の異常はアルツハイマー病や老化現象を引き起こす。すなわち相分離は生命の恒常性を支える重要な現象であり、この視点で生命機能を捉え直そうという研究が盛んに行われている。もし相分離を利用して様々な生命現象を操作することが可能になれば、相分離機能の理解に貢献すると同時に、医療や美容など様々な場面で活躍する基盤技術が誕生することは想像に難くない。我々は最近、光センサータンパク質の一種が光照射により自己集合して溶液が濁り、光照射を切ると離散して透明化することを発見した（図1、未発表）。この現象は可逆性が高く、顕微鏡観察すると直径1マイクロメートル程度の球状の構造体を形成することから、相分離現象（微小液滴の形成・解消過程）であると考えられる。単離したタンパク質の光依存的な相分離現象の報告例はなく、その機能や分子機構に興味を持たれる。また、このタンパク質に蛍光性タンパク質 mCherry を連結すると、光照射により mCherry を濃縮できることがわかった。したがって、光依存的な相分離を利用することで、連結した様々なタンパク質を人為的に濃縮し、

生命現象を操作することが可能になると期待される。本研究では、光依存的な相分離機構の理解を目指して、精製タンパク質の反応・構造解析に取り組んだほか、光による分子濃縮を利用して、プログラムされた細胞死である「アポトーシス」を光誘導することを試みた。

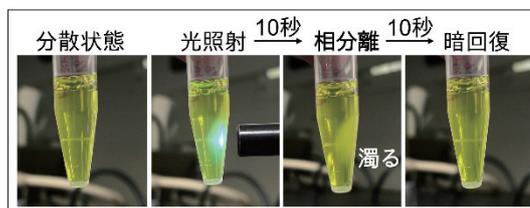


図1 光可逆的な相分離現象。

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院理学研究科化学専攻

2. 光相分離機構の解析

光相分離機構を分子レベルで明らかにするために、精製したタンパク質の反応・構造解析に取り組んだ（濁度測定・変異体解析・円偏光二色性 (CD) 測定・過渡回折格子 (TG) 測定). バッファー条件を変えた濁度解析により、静電相互作用やカチオン- π 相互作用が分子集合の主な駆動力であることがわかり、さらに複数の変異体解析により必須残基を同定した。また CD 測定により、照射下で二次構造が部分的に壊れることを明らかにした。相分離能が高いタンパク質は一般に天然変性領域を多く含み、その柔軟性を利用して多彩で動的な相互作用を形成することが、相分離現象の分子基盤と考えられている。したがって、二次構造の崩壊により生じる変性領域が分子集合に必須な構造因子と考えられる。さらに TG 測定により、分子集合の初期過程を時間分解で検出することにも取り組んだ。TG 法は分子サイズに敏感な拡散係数を短時間で決定できる手法であり、分子間の離合集散過程を拡散係数の時間変化として捉えることが可能である²⁾。測定の結果、濁度測定では検出できないような小さい集合体 (核) の形成による信号が得られ、そのサイズや形成速度に関する知見を得た。現在は共同研究により、核磁気共鳴 (NMR) 法や X 線小角散乱 (SAXS) 法を用いて相互作用様式や核の形状の解析を進めており、これらの結果を統合することで相分離機構の詳細な理解を見込んでいる。

3. 光相分離を利用した生命現象の光操作 (アポトーシスの光誘導)

アポトーシスは受容体・開始因子・実行因子が絡み合う複雑な分子システムにより引き起こされ、その中で支配的な役割を担う Caspase 群はプロテアーゼとしての機能を有する (図 2)。細胞死シグナルが受容体 (膜タンパク質) を活性化すると、開始因子である Caspase-8 が受容体との相互作用により細胞膜付近に局在化する。これによる濃縮が Caspase-8 の自己切断を促し、アポトーシスを誘導することが知られている³⁾。そこで本課題では Caspase-8 に光相分離性タンパク質を連結し、照射による濃縮効果を利用した活性化を試みた (Caspase-8 は活性化時の自己切断により相分離性タンパク質とも解離するため、液滴外に拡散し、細胞死を起こすと期待された)。しかし、光相分離性タンパク質と Caspase-8 を連結したものを HeLa 細胞に発現させたところ、発現量の高い細胞は全て暗条件においてもアポトーシスを起こすことがわかった (共同研究)。照射下での濃縮効果により初めてアポトーシスを誘導することを期待したが、暗条件でも一部が複合体を形成し Caspase-8 を活性化したためと考えられる。精製系においても相分離性タンパク質が複合体を形成することが示されたため、暗条件において Caspase-8 の活性を抑制するためには、Caspase-8 を連結していない相分離性タンパク質を過剰に発現させる必要があることが示唆された。これにより、暗条件では Caspase-8 を希釈しておき、照射による濃縮でアポトーシスの誘導が可能になると期待される。その実現に向けてプラスミドおよび遺伝子導入法の改良を進めている。

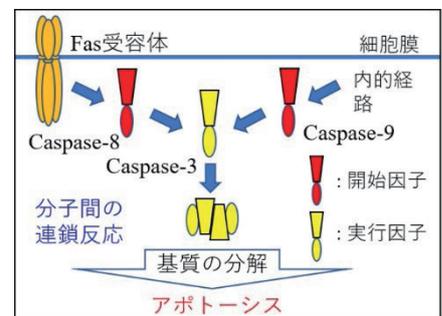


図2 アポトーシス機構の概略図。

4. 結言

相分離は現象論としての発見は相次いでいるものの、その分子機構や生理機能の詳細は未解明な点が多い。相分離を誘起する分子動態の実測や相分離の精密な制御が困難なことが、その主な要因である。光相分離性タンパク質はこれらの課題を克服する可能性を秘めており、今後もこの系を対象に相分離の実体解明に取り組んでいきたい。また近年、光遺伝学の発展により、多様な生命現象が光操作可能な時代に突入した。従来法は特定の分子構造や分子間相互作用に着目した分子設計を行うのに対して、本課題は相分離という分子の「集合状態」を利用しようとする点が斬新である。こうした生命の絶妙なバランスを利用することで、免疫反応の効率化など応用性の高い技術の創出が期待される。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所、豊田理研スカラー研究助成のご支援のもと遂行されました。また古川亜矢子博士 (NMR 解析)、小田隆博士 (SAXS 解析)、酒巻和弘博士 (細胞実験) との共同研究であり、京都大学大学院理学研究科の寺嶋正秀教授を始め、関わったラボメンバーに厚くお礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) C. P. Brangwynne, *et al.*, *Science*, **324** (2009) 1729.
- 2) Y. Nakasone and M. Terazima, *Front Genet.*, **12** (2021) 691010.
- 3) M. Chen and J. Wang, *Apoptosis*, **7** (2002) 313.

ナノ構造磁性体中の輻射場とマグノン励起の空間的な相関に起因するマグノン流と光学応答

横山 知大*

Magnon Current and Optical Response Due to a Spatial Correlation between the Radiative Field and Magnon Excitation in Magnetic Nanostructures

Tomohiro YOKOYAMA*

Spin wave is a collective excitation of magnetization. Its quantum is called magnon. The magnon carries a quantized spin angular momentum, hence the radiative field is coupled with the magnon strongly when the field is spatially designed. In this study, we reveal an enhanced and functionalized magnon current and a peculiar level attraction-like spectrum on the optical reflection based on a spatial design of radiative field by the dielectric constant of nanostructures, the spatial correlation between the radiative field and the magnon, and the magnon-magnon interaction. These results contribute to an emergence of structure-induced cross-correlation between the magnetic and electric fields, exciton (polarization), and magnon (magnetization).

1. 研究背景

強磁性体やフェリ磁性体中では、原子周りに局在した電子スピンの向きがそろって巨視的な磁化を持つ。この局在スピンの歳差運動を起こし、交換相互作用や磁気双極子相互作用を介してその歳差運動が伝播していく現象をスピン波、その量子をマグノンと呼ぶ。マグノンはスピンの協力で素励起として振る舞う集団励起である。マグノンは角運動量を持ち、その伝搬は電流を伴わないスピン流となるため、エネルギー消費を抑えた情報転送手段として注目されている。

本研究では、磁性体をマイクロ・ナノ構造にすることで磁性体内部の輻射場をデザインし、マグノン波動関数と輻射場（マイクロ波）の空間的な相関による結合増強と、その際のマグノン流の増大や光学応答を議論した [1, 2]。マグノンと電磁波が結合した準粒子状態をマグノン-ポラリトン (MP) という。最近の研究では、室温でのMPも報告されており [3]、室温での量子デバイス素子としても注目を集めている。本研究では、磁性体におけるスピン励起に加え、磁性体を持つ背景誘電率による電磁波の反射や波数変調が重要となる。マイクロ・ナノ構造中の誘電率の空間構造と輻射場の電場成分、輻射場の空間構造とマグノン波動関数の空間的相関、磁気双極子相互作用（磁場の縦場成分）によるマグノン間の結合、の3者の共創によるMPの機能化 [1] や特異な反射率スペクトル [2] が得られた。

2. 積層構造における磁気アンテナ効果とマグノン流の増大 [1]

薄い磁性体において電磁波とマグノンの結合は弱く、MPは形成されない。磁性体をミリメートルスケールで厚くすると、結合が増強されてMPが形成されるが、そのマグノン流制御に向けた回路作製としては好ましくない。我々は図1(a)に示す厚い磁性体と薄い磁性体の積層構造を考えることで、回路作成が可能な磁性体構造における複合MP形成による磁気アンテナ効果とマグノン流の増大と機能化を提案した。

積層構造の2つの磁性体におけるマグノンは磁気双極子相互作用によって結合する。そのため、厚い磁性体におけるMP形成に起因した分散関係や負の群速度などの機能性が磁気アンテナ効果によって薄い磁性体のマグノンに転写された複合MPとなる。複合MPの分散関係とマグノン流を図1(b)、(c)に示す。薄い磁性体のマグノンに起因する平坦な分散が複合

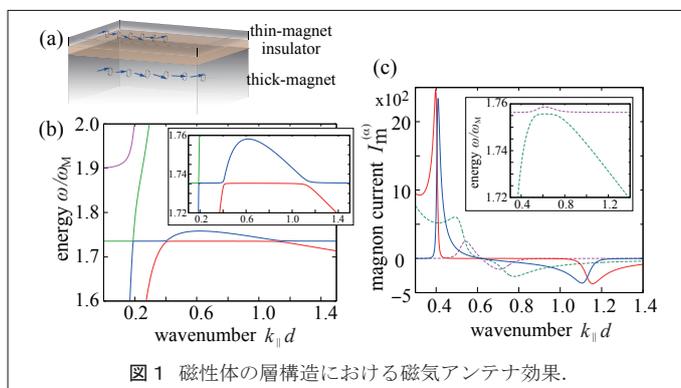


図1 磁性体の層構造における磁気アンテナ効果。

2022年3月5日 受理

* 豊田理研スカラー

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

MP形成によって正負の群速度を示し、入射マイクロ波の波数（入射角度）制御によってマグノン流のスイッチングが可能となる。図1(b)の青線頂上付近では、厚い磁性体中のMPは遅いため、マグノン流は流れない。印加磁場を適切に制御し、そのMPと薄い磁性体のマグノンによる複合MPを形成することで（図1(c)の破線）、薄い磁性体のエッチングによる回路化が期待される。

3. 反射率スペクトルに現れる特異な交差 [2]

一方、MP励起に起因した光学応答として反射率のスペクトルに着目する。厚い磁性体に印加する外部磁場を制御すると、背景誘電率による輻射場のキャビティモードとのMP形成に起因した反射率スペクトルが得られる。図2(a)、(b)にそのスペクトルを示す。磁性体の厚さに対応したマグノンモードによる反射率が1のストップバンドが外部磁場によって高エネルギー側にシフトし、キャビティモードによるディップ構造がストップバンドに沿う様にシフトする。1つのマグノンモードのみが寄与する場合（図2(a)）、キャビティモードとマグノンモードの交差付近でlevel attractionに類似したスペクトルが現れた（図2(b)）。Level attractionは散逸のある非エルミート系で得られ、エネルギー準位の交差近傍で準位の実部が縮退し、反交差の分散を90度回転させたようなスペクトルを示す。MPの先行研究においても非エルミート系の議論が進められている[4]。しかし、我々の理論では輻射場が結合した系のモードからはlevel attractionの振る舞いはなく、理論的に進展する非エルミート系の議論と実験の測定量との間に慎重な検討が必要である。我々のlevel attraction様なスペクトルは、図2(c)に示すように、超格子構造に薄い磁性体を挿入した系においても系統的に得られる。マグノンモードの偶奇に応じてlevel repulsionとattractionとなり、エネルギー散逸よりも波動関数のパリティに応じた位相シフトが本質であることを示唆する。

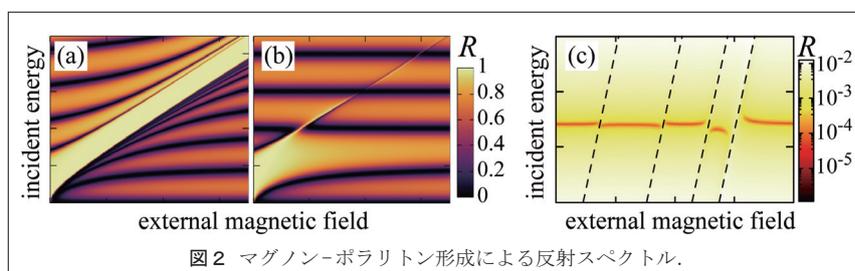


図2 マグノン-ポラリトン形成による反射スペクトル。

4. プラズモンと個別励起のコヒーレント結合の理論 [5]

スピンの集団励起だけではなく、電子の集団励起であるプラズモンにおける、電磁波を介した個別励起と集団励起のコヒーレント結合の理論を構築した。集団励起は、電子-正孔対の低エネルギー・連続的な多数の個別励起がクーロン相互作用（電場の縦場成分）によって互いに結合することで、高エネルギーに現れる離散的な励起である。ナノ構造中ではその境界条件によって、個別励起とプラズモンの集団励起の区別がなくなっていくが、その際に横場（電磁場）を介してコヒーレントに結合できる。この結合成分はナノ構造形状による個別励起の電子-正孔対の波動関数と、金属などの大きな背景誘電率によって変調された輻射場が空間相関を持つことで増大される。我々は横場成分によって集団励起がシフトし、また、結合によるエネルギー転送を増大させえる輻射幅の増加を示した。

5. まとめ

本年度の研究で、マグノンと輻射場の空間的相関、ナノ構造の背景誘電率による輻射場のデザイン、マグノン間の磁気双極子相互作用などが協奏的にはたらくことで、MPの機能化や特異的な光学応答が現れ得ることを明らかにした。また、現在は球状磁性体におけるMP励起による異方的電磁場散乱や電場や磁場の交差相関が現れる土台としてのマグノンによる非線形光学応答の定式化、シミュレーションの実装を進めている。複合MPによるマグノン流とその回路化提案に向けた研究では、シミュレーションによるfeasibilityの検証が必要である。ナノ構造における電子波動関数やマグノンの境界条件を外部電場で制御することで、電場・磁場・励起子・マグノンの交差相関にアプローチしていく。

REFERENCES

- 1) K. Kato, T. Yokoyama and H. Ishihara, arXiv: 2110.08147.
- 2) K. Kato, T. Yokoyama and H. Ishihara, *in preparation*.
- 3) X. Zhang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014) 156401.
- 4) M. Harder, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **121** (2018) 137203; B. Yao, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **100** (2019) 214426.
- 5) T. Yokoyama, M. Iio, T. Kinoshita, T. Inaoka and H. Ishihara, *Phys. Rev. B*, **105** (2022) 165408.

ハイパースペクトルイメージングによる 光メカニカル機能材料の不均一反応速度論の解明

五月女 光*

Elucidation of Heterogeneous Reaction Kinetics in Photomechanical Materials Using Hyperspectral Imaging

Hikaru SOTOME*

Photomechanical crystals are one of promising materials applicable to actuators and soft robots showing mechanical motion without electric circuits. In the present study, toward the full elucidation of heterogeneous reaction kinetics in photomechanical materials, we developed hyperspectral imaging apparatus, which enables us to track time evolution of photoreactions with a spatial resolution. The application to a photomechanical crystal visualized the cooperative effect on the reaction in the crystal and quantified the reaction enhancement due to this effect.

1. 研究の背景と目的

光照射により変形する光応答性結晶は光メカニカル機能材料とよばれ、電気配線を必要とせずに力学的な仕事を行うアクチュエータやソフトロボットとして有望な先端材料である。(図 1) これらの光メカニカル材料ではそれを構成する分子の光誘起構造変化が起点となり、巨視的なスケールで結晶の変形や屈曲が起こり光メカニカル機能が発現する。そのため、分子レベルの光反応メカニズムを解明することが優れた材料の設計指針を得るうえで第一歩となる。こうした動機から、近年、種々の分光学的アプローチにより結晶中の分子の反応速度論の研究が開始されており、単純な 1 次反応として進行するモデルや、反応が起こった分子の周辺で反応が起こりやすくなる不均一モデルなど、結晶特有の反応速度論を記述するためのいくつかのモデルが提案されている。¹ しかしながら、結晶中の分子をまとめて計測するバルク系の測定では結晶中の不均一性の評価が難しいことから、間接的なアプローチが多くその詳細な解明には至っていない。このような背景のもと本研究では、結晶内を位置選択的に、十分なスペクトル選別能をもって反応素過程を可視化できるハイパースペクトルイメージング装置を開発して、光メカニカル結晶の機能発現の鍵をにぎる不均一反応速度論を解明することを目的とした。

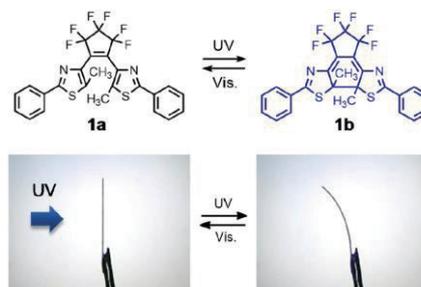


図 1 光メカニカル結晶の屈曲挙動。

2. ハイパースペクトルイメージング装置の開発

まず、本研究の鍵となるハイパースペクトルイメージング装置を製作した。本研究では(1)くさび型の複屈折結晶を用いた光干渉型的手法²と(2)透過型回折格子を用いる手法³の2種類の方法を検討して、ハイパースペクトルイメージング装置を構築した。構築した装置では、紫外域または可視域の広視野照明を試料上部より照射し、試料からの蛍光を対物レンズで集め、最終的にCMOSカメラ上に結像する。この際、(1)の方法では、1対のくさび型結晶を掃引することにより光干渉を起こし、カメラ上の個々のピクセルごとにインターフェログラムを取得した。一方、(2)の方法ではカメラの前にスリットと透過型回折格子を配置し、0次光として透過または蛍光画像を、1次光としてスペクトルを取得した。測定されたスペクトルの評価として、一例として(2)の方法で測定した波長校正フィルターの透過率スペクトルを図2に示す。汎用的な分光光度計で測定したスペクトルより波長分解能は劣るものの、電子状態間の遷移に由来する可視

2022年3月3日 受理

* 豊田理研スカラー

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

域の吸収または蛍光帯を検出するには十分な波長分解能をもつこと、420–700 nm の波長域で測定可能であることが確認された。また、2つの方法の使い分けとしては測定時間の兼ね合いから、10秒以上の比較的遅い時間スケールの光反応を追跡する際には(1)の方法を、ミリ秒から秒のオーダーの光反応の場合には(2)の方法を採用した。

3. 光メカニカル機能材料の不均一反応速度論の解明

装置の性能評価の後に、光メカニカル結晶中の反応速度論の測定・解析を行った。共同研究者の北川(大阪市立大)より試料提供を受け、昇華または再結晶により作製したマイクロメートルサイズの微結晶を試料とした。これに励起光を照射し結晶の変形を誘起して、その最中の蛍光像とスペクトルの同時測定を行った。図3に示すように、結晶の位置に依存して異なる形状の蛍光スペクトルを検出した。さらに、結晶中の位置・観測波長ごとに蛍光強度の時間変化を追跡したところ、一定時間蛍光強度が変化しない誘導期をもって蛍光強度が低下していく様子が観測された。こうした挙動は、複屈折を用いた透過像測定の結果と整合する結果であり、これらの結果は光照射開始直後は光反応が効率的に反応しないのに対して、数十%程度まで反応が進行すると反応速度が加速されることを意味している。さらに、光反応は結晶の端から中心に向かって伝播するように進行しており、結晶表面の方が内部に比べて intrinsic な光反応量子収率が高いと考えられる。また、上記の光メカニカル結晶だけでなく、豊田理研スカラーの枠組みにおいて、開発した装置を用いて、谷(大阪大)と結晶の光誘起液相転移に関する共同研究も実施した。以上の結果は論文を投稿準備中であるとともに⁴、日本化学会第102春季年会にて発表予定である。^{5,6}

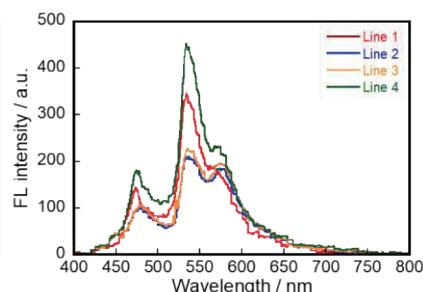


図3 光メカニカル結晶の蛍光像と対応する蛍光スペクトル。

4. まとめと今後の展望

今回製作したハイパースペクトルイメージング装置により、420–700 nm の範囲の可視域の透過・蛍光像とスペクトルの経時変化を追跡することが可能となり、光メカニカル結晶の変形途中の反応過程の可視化に成功した。さらに、この反応過程の解析に数値シミュレーションを援用することにより、隣接する分子が未反応の場合と反応済みの場合では、光反応量子収率が3桁以上増強されることが分かった。こうした分子集合体における自己触媒的な反応挙動は一般に協同効果と表現されるが、その効果を結晶の中心と端など、位置選択的に可視化できたこと、さらにそれを定量化できた点が本研究の最大の成果である。一方、検出波長域には光生成物が吸収を示さない場合もあり、反応物の減少の形のみで速度論を議論しなければいけない場合もあったため、今後は本手法を、有機化合物が広く吸収帯をもつ紫外領域に拡張して、光反応における反応物と生成物の両方を追跡する予定である。

REFERENCES

- 1) F. Tong, *et al.*, “Analysis of Reaction Kinetics in the Photomechanical Molecular Crystal 9-Methylanthracene Using an Extended Finke-Watzky Model”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 31936–31945.
- 2) D. Brida, *et al.*, “Phase-Locked Pulses for Two-Dimensional Spectroscopy by a Birefringent Delay Line”, *Opt. Lett.*, **37** (2012) 3027–3029.
- 3) S. R. Kirchner, *et al.*, “Snapshot Hyperspectral Imaging (SHI) for Revealing Irreversible and Heterogeneous Plasmonic Processes”, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 6865–6875.
- 4) K. Morimoto, *et al.*, *in preparation*.
- 5) 森本晃平, 北川大地, 五月女光, 宮坂博, 小嶋誠也, 日本化学会第102春季年会, 2022.
- 6) 小村真央, 小川琢治, 五月女光, 宮坂博, 谷洋介, 日本化学会第102春季年会, 2022.

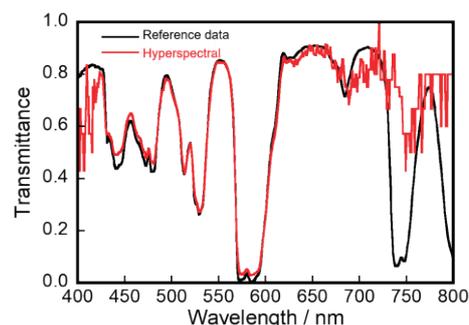


図2 ハイパースペクトルイメージング装置の性能評価のための波長校正フィルターの透過率スペクトル。

(ヒドリド) 源として $\text{H-Si}(\text{OEt})_3$ を用い、目的とする非天然型光学活性 α -アミノ酸誘導体 **3** を与える不斉銅触媒系を探索した (図 2)。その結果、酢酸銅水和物 ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) と (*R*)-Xyl-BINAP から調製された銅錯体が有効であり、目的とする **3** が収率 81%, エナンチオマー比 97:3 で得られることを見出した。また、良好な収率を得るにはピバル酸セシウム (CsOPiv) の添加が必須であることもわかった。残念ながらジアステレオ選択性 (*syn/anti*) は低く、満足のいくものではなかったが、幸いなことに両ジアステレオマーはクロマトグラフィーで分離することができた。

本手法で得られた光学活性 α -アミノ酸のいくつかを図 3 に示す。生物活性分子として知られるトリプトファン誘導体や、 β 位に二つのアルキル基及びアリアル基を有する非天然 α -アミノ酸のエナンチオ選択的合成にも本手法は適用できる。また、近年ペプチドミメティクスの構成分子として注目される β 位ホウ素置換ならびにケイ素置換 α -アミノ酸も高選択的に合成できる。さらに、生物活性を有する複雑アミンを組み込んだ α -アミノ酸の合成をも可能とした。

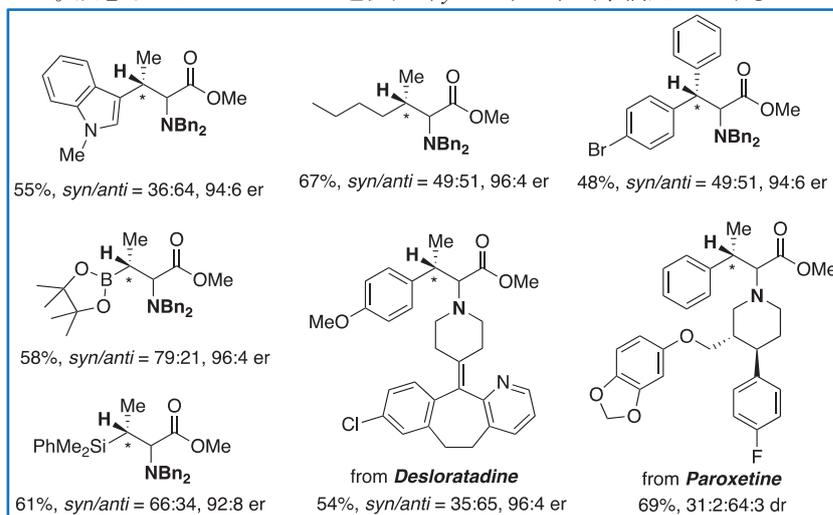


図 3 本手法によって合成された光学活性 α -アミノ酸の例。

上述したように、本手法ではジアステレオ選択性を触媒的に完全に制御することはできなかった。そこで、不斉補助基の利用を検討した。その結果、入手容易な(-)-8-Ph-menthol と (*S*)-Xyl-BINAP 配位子を組み合わせた二重不斉誘起が有効であり、目的とする **5** を 91:9 のジアステレオ選択性で生じた (図 4)。続く不斉補助基の除去 (回収率 81%) と官能基変換を経て非天然 α -アミノ酸である *N*-Boc- β -メチルフェニルアラニン **6** を純粋なエナンチオマーとして得ることに成功した。

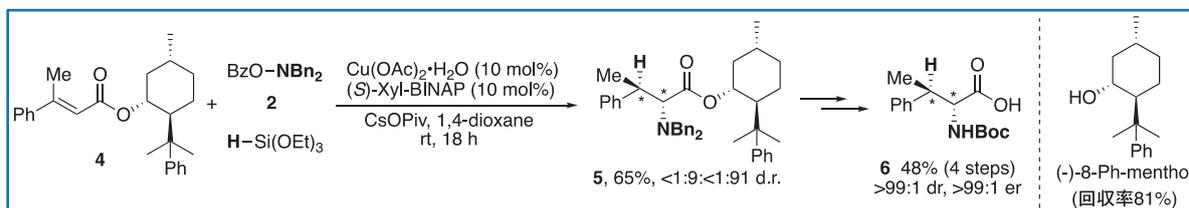


図 4 不斉補助基と不斉配位子との二重不斉誘起による非天然 α -アミノ酸の不斉合成。

3. 結言

本研究では、窒素の極性転換の概念を利用した求電子的アミノ化を鍵とする銅触媒不斉ヒドロアミノ化反応を開発することで、入手容易な α, β -不飽和エステルからの非天然型光学活性 α -アミノ酸の不斉合成に成功した。本手法により、これまででは合成が困難であった複雑な置換様式を有する非天然 α -アミノ酸への効率的なアプローチが可能となる。現在、ジアステレオ選択性の完全な触媒的制御や、立体網羅的不斉合成の達成に向けた更なる検討を続けている。一方で、本稿では誌面の都合上割愛したが、水素 (ヒドリド) に代えてケイ素基を導入できる類似の銅触媒不斉シリルアミノ化の開発にも成功しており⁽²⁾、より多様な非天然 α -アミノ酸への触媒的アプローチが期待される段階にある。

4. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所からの支援のもと実施されました。ここに深く感謝します。また、本研究を不断の努力によって推進してくれた学生諸氏、特に西野創士氏に厚く御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) S. Nishino, M. Miura and K. Hirano, *Chem. Sci.*, **12** (2021) 11525-11537.
- 2) T. Kobayashi, S. Nishino, M. Miura and K. Hirano, *Org. Lett.* doi: 10.1021/acs.orglett.2c00309.

光異性化材料のナノ光反応法の創出と 光駆動トランジスタへの展開

馬 越 貴 之*

Nanoscale Photochromic Reaction and its Application for Optically Driven Transistor

Takayuki UMAKOSHI*

Photochromic materials have attracted much attentions because of its unique properties. In particular, it can be converted to insulator by visible light irradiation and to semiconductor by ultraviolet light irradiation, reversibly. This unique characteristic enabled development of transistors driven by light. However, it has been long-standing challenge to miniaturize the optically driven transistor due to the diffraction limit of light. In this research, we develop a method to induce photochromic reaction at nanoscale, and also aim to apply for the nanoscale optically driven transistor.

1. 研究背景

フォトクロミック材料は、紫外光によって半導体へ、可視光によって絶縁体と異性化するユニークな材料である。その異性化反応は可逆的であるため、ただユニークなだけでなく光で駆動するトランジスタを実現できる。ワイヤレス制御や、電圧・光強度と組み合わせた多段トランジスタを実現できるため、独創的な次世代有機トランジスタとして大きく注目されている (図 1 (a))^[1]。一方で、光を用いる性質上、光の回折限界によって光照射領域をマイクロオーダーにしか集光できないため、光異性化反応領域も同程度の大きさにしか縮小できない。電気電子デバイスとして利用する際に重要となる、微細化が困難であり、この解決が急務の課題となっていた。

2. 提案手法

本研究では、プラズモン超集束という光をナノ局在化させる手法を用い、光異性化反応のナノスケール化を世界に先駆けて実現する (図 1 (b))。また、本技術を用いて光駆動トランジスタの微細化も狙う。プラズモン超集束は、先鋭なテーパ型金属構造上で自由電子集団 (プラズモン) を伝搬させ、先端で超集束させることによって、ナノスケールに局在した光を生成する手法である^[2,3]。加えて、波長広帯域に動作するため、紫外光と可視光を必要とする本現象にも、効果的に機能すると期待できる^[4,5]。これまでマイクロオーダーでしか誘起できなかった光異性化反応を、 $10\sim 20$ nm 程度にまで小さくすることができれば、有機エレクトロニクス分野に大きなインパクトを与えられる。

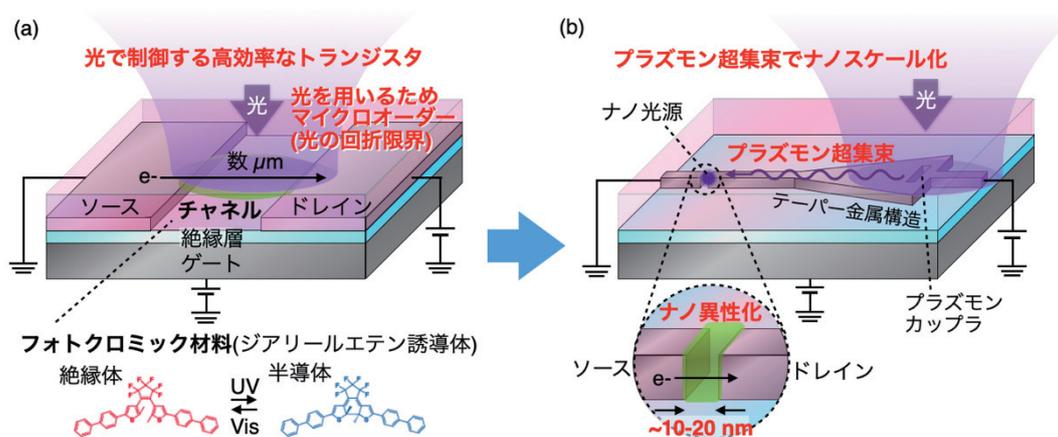


図 1 (a) フォトクロミック材料に光駆動トランジスタと (b) プラズモン超集束による光異性化反応のナノスケール化。

2022年3月2日 受理

* 豊田理研スカラー

大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻

3. 結果

まず、電磁場計算によって、プラズモン超集束が紫外光と可視光で誘起可能であることを確認した。金属テーパー材料として、短波長側でも優れたプラズモニック特性を示すアルミニウムを用いた。また、可視光の波長として 530 nm、紫外光の波長として 375 nm を用いた。テーパー構造上に、プラズモンカップラとしてスリット構造を設計し、紫外光・可視光をそれぞれ照射すると、双方の光でプラズモン超集束を励起可能であることが確認できた。紫外光を用いた方が、可視光より 3 倍程度強度が低下することも確認された。

次に同等のアルミニウムテーパー構造を実験的に作製した。カバーガラス上にアルミニウム薄膜を真空蒸着法によって成膜し、集束イオンビーム加工によってテーパー構造を作製した。さらに、テーパー先端でのみ、光異性化反応を誘起するため、PMMA ポリマーコートをし、テーパー構造先端にのみ集束イオンビームを用いてホール構造を作製した。

こうすることによって、テーパー構造先端のみ露出されるため、フォトクロミック溶液を基板上に滴下しても、テーパー先端でのみ光異性化反応を誘起することができる。また、アルミニウムの表面荒さも 1 nm 程度であることを原子間力顕微鏡観察で確認しており、プラズモン伝搬・超集束に十分な平滑さを実現できている。

作製したアルミニウムテーパー構造で実際にプラズモン超集束を励起可能か検証した。スリット構造に可視光と紫外光を照射すると、それぞれでプラズモン超集束による先端からの発光を観察することができた。

実際に、紫外光と可視光でナノ光源を生成できるプラズモン超集束技術を開発できたため、フォトクロミック材料のナノスケール光異性化反応を行った。試料としては、フォトクロミック材料として一般的なジアリールエテンを用いた。基板上にジアリールエテンを有機溶液に溶解させたもの（濃度 100 mM）を滴下し、可視光及び紫外光でプラズモン超集束を励起した。フォトクロミック反応は、テーパー構造先端からの発光スペクトルを検出することによって、光吸収の有無から確認することが可能である。図 2 に示す通り、可視光でプラズモン超集束を誘起することによって、半導体状態に特有の吸収ピークの減衰が見られた。半導体から絶縁体状態へと光異性化したことを示している。また、紫外光でプラズモン超集束を誘起することによって、減衰した吸収ピークが回復する様子が観察された。これは、可逆的に絶縁体から半導体へと異性化したことを示している。ナノスケールで光異性化反応を誘起することに成功し、光異性化材料のナノ光反応法を確立することができた。さらに、上述の反応サイクルを繰り返し誘起することも確認しており、光スイッチング機構として機能することも示すことができた。

4. まとめと今後の展望

本研究では、プラズモン超集束という現象を用いることによって、光異性化反応をナノスケールで誘起する技術の開発に成功した。光駆動トランジスタの微細化へ向けた重要かつ大きなステップであると考えており、今後の展望として実際にナノサイズの光駆動トランジスタの実現へ向けて引き続き開発を進めたいと考えている。

REFERENCES

- 1) T. Leydecker, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* (2016).
- 2) A. J. Babadjanyan, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 3785.
- 3) T. Umakoshi, Y. Saito and P. Verma, *Nanoscale*, **8** (2016) 5634-5640.
- 4) T. Umakoshi, M. Tanaka, Y. Saito and P. Verma, *Sci. Adv.*, **6** (2020) eaba4179.
- 5) K. Taguchi, T. Umakoshi, S. Inoue and P. Verma, *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 6378-6386.

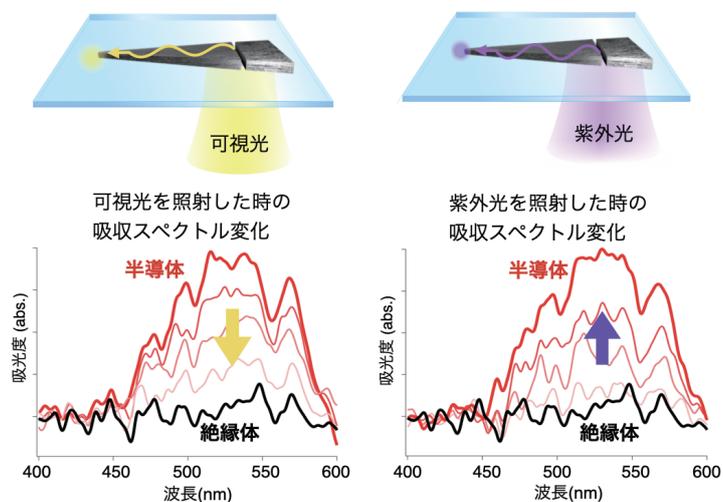


図 2 プラズモン超集束によって生成した可視光及び紫外光のナノ光源を用いて、ナノスケールで誘起した光異性化反応。

アクチンのキラルな動態による細胞キラリティ形成機構の解明

稲木 美紀子*

Mechanisms of Cell Chirality Formation Induced by Chiral Actin Dynamics

Mikiko INAKI*

Many organisms show left-right (LR) asymmetry in their external and internal structures, and the LR asymmetry formation is important for their normal development. It has been shown that individual cells constituting a tissue have an intrinsic laterality called cell chirality. Cell chirality was first discovered in the hindgut of *Drosophila* embryos and has been found in various cell types from various species under culture conditions. In *Drosophila*, cell chirality has been shown to have important roles in the left-right asymmetry formation of the tissue. *in vitro* systems, the directional actin fiber dynamics has been implicated in cell chirality formation. However, it has not been clarified how the chiral dynamics of the actin cytoskeleton can induce cell chirality *in vivo*. In this work, I try to elucidate the mechanisms of cell chirality formation by molecular chiral dynamics.

1. 背景と目的

生物は、体の外形や内部構造に左右非対称な形態や機能を持ち、その形成は、遺伝的に厳密に制御されている。近年、細胞の形態や動きにも左右性が見られることが明らかになりつつあり、それは細胞のキラリティと呼ばれる。細胞キラリティとは、形態や動きがその鏡像と重ならない性質を指し (図1)、ショウジョウバエ胚の後腸で初めて発見された⁽¹⁾。その後、培養細胞を用いた実験により、様々な生物種由来の細胞にも見られる普遍的な属性であることがわかっている⁽²⁾。ショウジョウバエでは、細胞キラリティが、左右非対称な内臓捻転の向きを決定することより、組織のキラリティである左右非対称性形成に働くことが示されている⁽³⁾。また、培養細胞や *in vitro* の系ではアクチン繊維の動態にキラリティがあることが示されている⁽²⁾。しかしながら、これらアクチンのキラルな動態が、どのように細胞のキラリティを誘導するかは明らかにされていない。本研究では、*ex vivo* 組織培養、*in vitro* アッセイ、ライブイメージングにより、細胞キラリティによる左右性形成機構の重要な課題である分子のキラルな動態による細胞キラリティの誘導機構を解明することを目的とする。

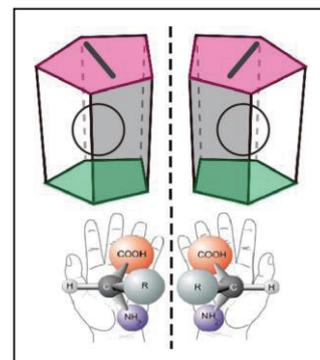


図1 細胞のキラリティ。

2. アクチン細胞骨格系の後腸捻転への寄与の検証

これまでの研究で、後腸が左右非対称な捻転により形態となる際に、細胞が、相対的位置を変え、捻転方向にスライドするという挙動が細胞キラリティにより誘導されることが分かっている⁽⁴⁾。この細胞のスライドおよび後腸の捻転へのアクチン細胞骨格系の寄与を確かめるため、アクチン繊維とともに細胞の境界の収縮を担う II 型ミオシンの活性阻害実験を行った。*ex vivo* 組織培養を用いて、リン酸化により II 型ミオシンを活性するキナーゼ ROCK の阻害剤である Y-27632 処理 (100 μ M) を行ったところ、100% (n=10) の試料で後腸の捻転が止まることが分かった。また、DMSO で処理した対照と比較して、細胞スライドおよび後腸捻転による移動度が有意に減少した (図2)。これらの結果から、細胞キラリティによる細胞スライドおよび後腸捻転にはアクチン細胞骨格系が寄与することが確認された。

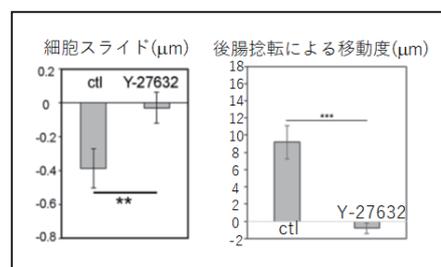


図2 ミオシン II の阻害による細胞スライドと後腸捻転の減少。

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

大阪大学大学院理学研究科生物科学専攻

3. I型ミオシンの *in vitro*でのアクチン動態への寄与の検証

ショウジョウバエでは細胞キラリティの向きの決定因子としてI型ミオシンの1つであるMyosin1Dが同定されており、Myosin1Dの突然変異体では、後腸の捻転前の細胞キラリティと捻転方向が野生型と比べて鏡像化する⁽¹⁾。また、*in vitro*で、Myosin1Dがアクチン繊維の左右非対称な旋回運動や繊維束の渦巻きを誘導できることが示されている(未発表)。Myosin1Dによく似たI型ミオシンで、Myosin1Cが存在するが、Myosin1Cにはアクチンの渦巻きの誘導能がない。ショウジョウバエにおいて、後腸の左右非対称な形態形成に重要なのは、Myosin1Dのモータードメインであることが明らかにされている⁽⁵⁾。そこで、Myosin1Dのモータードメインがアクチンの左右非対称な旋回運動を誘導するのに重要であることを調べた。Myosin1DのモータードメインをMyosin1Cのテールドメインに結合させたキメラは、アクチンの左右非対称な旋回を誘導したが、Myosin1CのモータードメインをMyosin1Dのテールドメインに結合させたキメラは、誘導しなかった。これらの結果は、Myosin1Dのモータードメインがアクチンの左右非対称な旋回の誘導能獲得に必要な十分であることを示しており、*in vivo*での後腸を捻転させる活性と一致した。

4. Myosin1Dのドメイン解析によるキラリティ誘導領域の同定

Myosin1Dのモータードメインにアクチンの左右非対称な旋回の誘導活性があることが明らかとなったため、さらに詳細なキラリティ決定部位を同定しようと試みた。Myosin1Dのモータードメインには、アクチン細胞骨格と相互作用する可能性のあるループ構造が4つ存在している。それらを1つずつおよび全部Myosin1Cのものに入れ替え、Myosin1D突然変異体のショウジョウバエ胚の後腸で強制発現させることにより、逆位の表現型を救済できるかを調べた。その結果、4つループ構造は、後腸の表現型の救済に必須であるものの、4つのループ構造だけではその救済に十分ではないことが分かった(図3)。今後、ループ以外の構造に関して、細胞キラリティ誘導に十分な領域を明らかにし、*in vitro*アッセイ系においてもその活性を調べる必要があると考えられる。

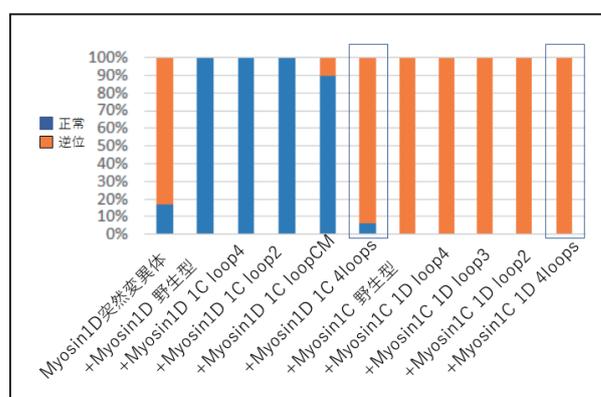


図3 Myosin 1D突然変異体の救済実験

5. 結論

本研究では、アクチン細胞骨格系のキララな動態が細胞キラリティおよび後腸の左右非対称な形態を誘導する機構を解明しようと試みた。その結果、アクチン細胞骨格系がII型ミオシンの活性化を介して後腸捻転に必須であることが示された。また、Myosin1Dのモータードメインが、*in vitro*でのアクチンの左右非対称な旋回運動の誘導活性に必要な十分であることを示した。今後は、*in vivo*および*in vitro*において、Myosin1Dのモータードメインの細胞キラリティの誘導に必要な十分な領域と作用機序を明らかにしたい。

REFERENCES

- 1) K. Taniguchi, R. Maeda, T. Ando, T. Okumura, N. Nakazawa, R. Hatori, M. Nakamura, S. Hozumi, H. Fujiwara and K. Matsuno, Chirality in planar cell shape contributes to left-right asymmetric epithelial morphogenesis, *Science*, **333** (2011) 339-341.
- 2) M. Inaki, J. Liu and K. Matsuno, Cell chirality: its origin and roles in left-right asymmetric development, *Philosophical Transaction of the Royal Society B*, **371** (2016) 20150403-20150412.
- 3) T. Ishibashi, M. Inaki and K. Matsuno, Statistical validation verifies that enantiomorphic states of cell chirality are determinant dictating the left- or right-handed direction of the hindgut rotation in *Drosophila*, *Symmetry*, **12** (2020) 1991.
- 4) M. Inaki, R. Hatori, N. Nakazawa, R. Okumura, T. Ishibashi, J. Kikuta, M. Ishii, K. Matsuno and H. Honda, Cell chirality drives left-right asymmetric organ twisting, *eLife*, **7** (2018) e32506.
- 5) S. Hozumi, R. Maeda, M. Taniguchi-Kanai, T. Okumura, K. Taniguchi, Y. Kawakatsu, N. Nakazawa, R. Hatori and K. Matsuno, Head region of unconventional myosin I family members is responsible for the organ-specificity of their roles in left-right polarity in *Drosophila*, *Dev. Dyn.*, **237** (2008) 3528-3537.

分子の配座ダイナミクスを基盤とする 純有機液体りん光材料の開発

谷 洋 介*

Development of Purely Organic Phosphorescent Liquid Utilizing Molecular Conformational Dynamics

Yosuke TANI*

Phosphorescence is a fundamental and unique luminescence phenomenon that involves spin-flipping. In particular, metal-free organic room-temperature phosphorescence (RTP) is desirable considering sustainable development. However, the RTP efficiency and the flexibility of the material are in a trade-off relationship. Herein, we aimed to develop purely organic liquid RTP materials based on flexible thienyl diketone scaffold. As a result, liquefaction-induced organic RTP has been achieved for the first time: the crystal is non-emissive while the supercooled liquid exhibits RTP, thus resolving the trade-off relationship.

1. 緒言

りん光は、有機 EL やセンシングに応用される基礎的かつ特異な光機能である。しかし、高効率りん光を示す材料はほとんどが白金やイリジウムを含むレアメタル材料である(図1)。近年、コストや持続可能性の観点から金属元素を含まない純有機分子の室温りん光が盛んに研究されているが、実現には結晶などの剛直な環境が必須と考えられてきた。曲げや引っ張りが加わるフレキシブル材料にも応用可能な、柔らかなりん光材料の開発が望まれているものの、りん光効率と材料の柔軟性は従来トレードオフの関係にあり、その解消は急務であった。

本研究では、室温・大気下で高効率なりん光を示す純有機液体材料の開発に取り組んだ。申請者はこれまで、柔軟な分子骨格「チエニルジケトン」が結晶だけでなくアモルファス固体状態でも高効率な室温りん光を示すことを見出してきた¹⁻³。チエニルジケトンは骨格中央部に3つの連続した単結合が存在し、複数の安定配座をもつ。さらに、それらの配座は大きく異なるりん光特性を有している。そこで、複数の安定配座が混在すること自体が液体化に寄与すること、さらに液体ではその配座変化が許容されることに注目して、種々の誘導体を設計・合成し、高効率りん光の実現を狙った。

2. 主な研究成果の概要：高い速度論的安定性を有する過冷却液体りん光材料の開発

チエニルジケトン骨格に含まれる2つの硫黄原子のうち片方を酸素原子に置換した、非対称ジケトン合成した。このジケトンは合成後に液体として得られたが、数か月後に固化し、室温以上の融点(約60度)をもつことが分かった。驚くべきことにこの分子は、結晶は非発光であるにもかかわらず、過冷却液体状態でのみ室温りん光を示すことが分かった(図2)。これは、純有機りん光には剛直な環境が必須であるという従来の常識を覆すものであり、液体に特異なりん光材料の可能性を世界に先駆けて示すことができた。研究の成果は英国王立化学会の国際誌 *Chemical Science* に掲載され、Inside Front Cover に選ばれた⁴。本成果の要点を3つにまとめ、以下に述べる。

2022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

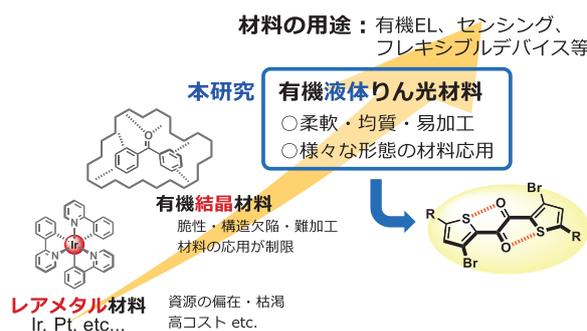


図1 りん光材料の発展と本研究の位置づけ。

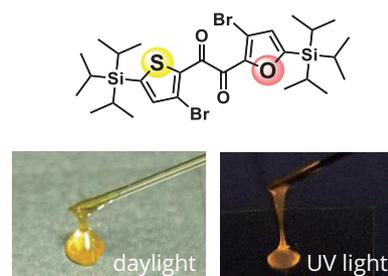


図2 非対称ジケトンの分子構造と過冷却液体の室内光および紫外光下での写真。

①非対称ジケトンの過冷却液体状態は、高い速度論的安定性を有していた。針で刺激する、こするなどの機械刺激を与えても即座に結晶化することはなく、数か月程度は液体状態を保ち、種結晶を液体に接触させてもなお結晶化の進行は遅いことが分かった。一般に液体材料を開発する際は、長鎖分岐アルキル基を導入する例が多い。しかし本ジケトンが有するトリイソプロピルシリル基は、従来液体化を目的に導入されるアルキル基に比べ短い。量子化学計算によると、本分子はその非対称構造に由来し、4つのエナンチオマー対からなる計8種類の安定配座を有することが明らかになった。種々の対照実験の結果、分子構造の対称性および安定配座の数と、過冷却液体の速度論的安定性に相関があることが示唆され、液体材料の設計指針に関して興味深い知見が得られた。

②りん光効率を決定づける物理量のひとつであるりん光速度定数が、希薄溶液中にくらべ、過冷却液体状態で約50倍大きいことが分かった。これは、長鎖アルキル鎖の導入ではなく多配座性を利用した液体化戦略の結果として分子間距離が近づき、外部重原子効果が効果的にはたらいたためと考えられる。実際に動的粘弾性を測定したところ、そのゼロずり粘度は $45 \pm 2 \text{ Pa s}$ と一般的な分子性液体に比べ大きいことが分かり、高密度であることが示された。これは、高密度液体がりん光機能に有利に機能しうることを示す結果として非常に興味深い。本ジケトンが示したりん光量子収率は室温大気下で1%であるが、これは過去に唯一報告されている有機液体材料に比べ100倍近く高効率である。

③単結晶 X 線構造解析の結果、この非対称ジケトンは結晶中でねじれた配座をとっていることが分かった。ジケトン誘導体は配座によって大きくりん光機能に変化するが、このねじれた配座は比較的にりん光効率が低いことが関連研究から分かっている。さらに、結晶中の分子間相互作用の強さは他の誘導体に比べ低いことが分かり、分子の熱失活が抑制できていないことが示唆された。すなわち、本研究で初めて実現された液体に特異的な室温りん光は、液体状態において配座変化が許容されたりん光効率に優れた配座が生じた結果と考えられる (図3)。

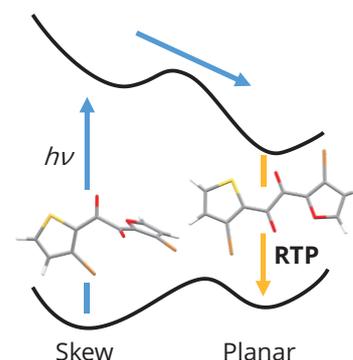


図3 過冷却液体において想定される配座変化。

3. 結言

本研究の結果、上記の非対称ジケトンを含めて5種類のチエニルジケトン誘導体および類縁体で、液体状態で室温りん光を得ることに成功した。うち3種類は過冷却液体であり、2種は熱力学的に安定な液体であった。いくつかの過冷却液体では固液相転移の関連する興味深い刺激応答機能もみられたが、未発表につきその詳細は割愛させていただく。いずれの系でも、多配座性およびその励起ダイナミクスがりん光機能に大きく寄与していることが確認できた。一方、りん光効率の面では、目標とした10%を超える分子を得ることはできず、更なる検討が必要である。

なお、関連する有機結晶の光誘起融解現象を見出し、それに伴うりん光特性の変化によって分子レベルの融解過程を可視化することにも成功している。この研究は、豊田理研スカラールの枠組みにおいて、阪大の五月女らが開発したハイパースペクトルイメージング装置を用いた共同研究として実施した。

謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラール助成によって遂行されました。一部測定では、大阪大学の井上正志教授、浦川理准教授、横小路ありささん、京都大学の齊藤尚平准教授、北鹿渡秀嗣さんにお世話になりました。本研究を共に遂行してくれた小村真央さん、大島祐也くん、および関係各位に心より感謝します。

REFERENCES

- 1) Y. Tani, M. Terasaki, M. Komura and T. Ogawa, Room-Temperature Phosphorescence-to-Phosphorescence Mechanochromism of a Metal-Free Organic 1,2-Diketone, *J. Mater. Chem. C*, **7** (2019) 11926-11931.
- 2) Y. Tani, M. Komura and T. Ogawa, Mechanoresponsive Turn-on Phosphorescence by a Desymmetrization Approach, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 6810-6813.
- 3) Y. Takewaki, T. Ogawa and Y. Tani, Modulating Room-Temperature Phosphorescence-to-Phosphorescence Mechanochromism by Halogen Exchange, *Front. Chem.*, **9** (2022) 812593.
- 4) M. Komura, T. Ogawa and Y. Tani, Room-temperature phosphorescence of a supercooled liquid: kinetic stabilisation by desymmetrisation, *Chem. Sci.*, **12** (2021) 14363-14368. *Selected as an Inside Front Cover.*

ハロゲン系元素を骨格に持つ ナトリウムイオン伝導固体電解質の探索

大野 真之*

Exploration of Halide-based Na-ion Conducting Solid Electrolytes

Saneyuki OHNO*

Solid-state batteries have attracted broad attention as a safer and better-performing alternative to conventional energy storage devices. Toward the commercial applications, it is a prerequisite to have highly conductive solid electrolytes which can establish stable interfaces with other components. Although the main-stream classes of materials for solid electrolytes have been ion-conducting oxides and sulfides, ion-conducting halides have recently emerged as a new class of promising materials. Oxides are chemically and electrochemically stable, but it requires a high-temperature treatment to establish sufficient ion transport pathways. Sulfides are more conductive and processible at room temperature, but their electrochemical stability, particularly oxidation stability, is limited due to sulfur in the structure. Meanwhile, halides possess relatively high ionic conductivity, are mechanically soft like sulfides, and are more stable under oxidative conditions. While highly conductive Li-ion conducting halides have been recently discovered, few materials are known to conduct sodium ions. Motivated by the fact that both lithium-conducting and sodium-conducting oxides and sulfides exist, we explored Na-containing halides and their transport properties to find Na-ion conducting halides.

1. 緒言

1991年に商品として世に出たリチウムイオン電池は、その高いエネルギー密度を武器に世界を変えてきた。しかし車やポータブルデバイスへの利用と普及に伴い、より安全性が問われるようになってきた。特に現行の電池に用いられる電解液は可燃性で、熱暴走を起し爆発的に燃焼する危険がある。そこで台頭してきた次世代蓄電技術が全固体電池であり、その実用へ向けカギとなる部材が電解液の代替となる難燃性固体電解質である¹。リチウムイオン伝導硫化物や酸化物の固体電解質利用に向けた研究が盛んになされてきたが、2018年に塩化物や臭化物もメカノケミカル合成により高いリチウムイオン伝導度を実現できることが示されて以降、ハロゲン化物も新たな材料群として注目されている²。各々の材料群には特徴がある。硫化物系の材料は伝導度が高く、その柔らかさゆえに室温で押し固めることで十分にイオンの伝導パスを取ることが可能であるが、構造中の硫黄の酸化電位が低く電圧印加で容易に電気化学的に分解する。一方で酸化物系材料は酸化耐性が高く、広い電位で安定であるが、酸化物の硬くもろい機械特性故に、成形とイオン伝導パスの確保に高温での焼結プロセスが要求される。この二つの材料の中庸がハロゲン系材料である。高い酸化耐性と室温成形性を保持し、伝導度そのものも硫化物に近い。実際に高電位で動作する正極材料との compatibility も実験的に示されている。

硫化物や酸化物に匹敵するイオン伝導度を持つリチウムイオン伝導ハロゲン化物が台頭する一方で、高い伝導度を持つナトリウムイオン伝導ハロゲン化物は未だ見つかっていない。リチウムとナトリウムの化学的特性に共通項が多いこと、硫化物や酸化物においては高いイオン伝導度を保持するリチウム伝導体・ナトリウム伝導体が共に存在することが知られていることを動機として、本研究ではハロゲン化物中のナトリウムイオン伝導発現へ向けた設計指針の探索を行った。中でも移動カチオンの含有量の多い A_3BX_6 の組成を持つ材料群に着目した。

2. A_3BX_6 型材料群：構造と輸送の相関

A_3BX_6 の組成で表される材料群には様々な構造を持つハロゲン化物が存在する。メカノケミカル法を用いて高いイオン伝導度が観測された Li_3YCl_6 (space group of $P\bar{3}m1$) は六方晶構造を持ち、リチウムイオンは $LiCl_6^{5-}$ 八面体を取り、その間をホップして移動する³。リチウムをナトリウムに置き換えた Na_3BCl_6 においても $NaCl_6^{5-}$ と BCl_6^{3-} が構造構成要素となる。 Na_3InCl_6 の場合には塩素が六方最密構造を取り、 $z = 0.25$ の平面には $NaCl_6^{5-}$ のみ (Na1)、 $z = 0.5$ の面内には

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

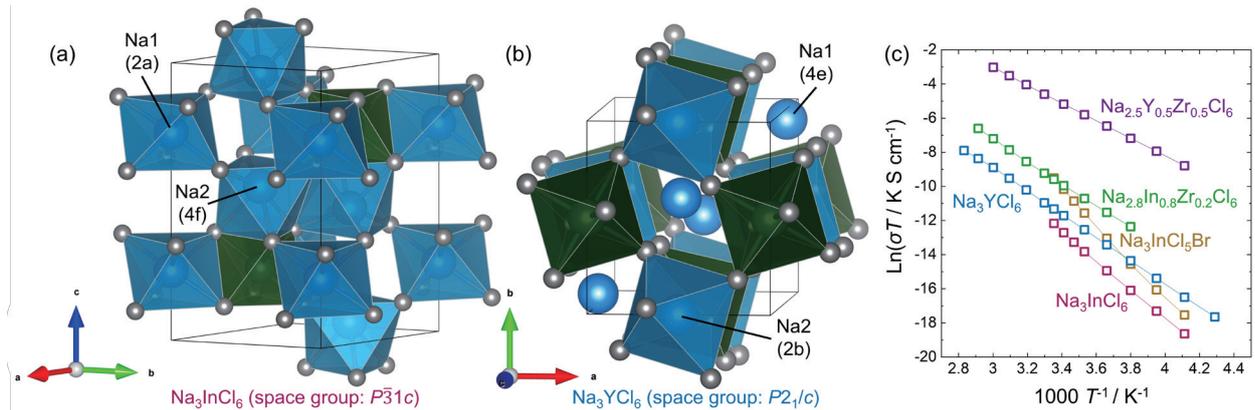


図1 (a) Na_3InCl_6 の結晶構造。(b) Na_3YCl_6 の結晶構造。(c) イオン伝導度のアレニウスプロット。今回探索した系の一部を記載。

NaCl_6^{5-} (Na_2) と InCl_6^{3-} が形成されるよう In と Na が配置される (図 1a 参照)。 Na_3InCl_6 内では Na サイト間の距離が Na_2 - Na_2 間、すなわち $z = 0.5$ の面内方向で最小となる (4.14 Å) ことから、面内での伝導が支配的で面外方向への移動は限定的であると予想される。 Na_3YCl_6 の結晶構造は、大きく歪んだダブルペロブスカイト構造 ($\text{A}_2\text{BB}'\text{C}_6$: $\text{A} = \text{Na}_1$, $\text{B}' = \text{Na}_2$, $\text{B} = \text{Y}$, $\text{C} = \text{Cl}$) と見なすことができる (図 1b)。こちらの構造においては Na サイト間距離は Na_1 - Na_2 間で最も短くなる (4.19 Å) ため、三次元の伝導パスを取ることを予想される。またいずれの構造中も Na サイトは全て占有率が 1 であることから、空孔を介するナトリウムイオン伝導が主なイオン輸送機構である場合、異価元素の導入による空孔形成が伝導向上に効果的であると予測される。実際にメカノケミカル法を用いて試料を合成し、X線回折により構造を確認後、温度依存のインピーダンス測定を用いてイオン輸送を計測した。その結果を図 1c に示す。結晶構造中の Na 伝導パスから予測された通り、 Na_3InCl_6 と Na_3YCl_6 では Na_3YCl_6 がより高いイオン伝導度を示した。更にいずれの系でも、Zr を金属元素に置換して構造中の Na 量を減少させることで伝導が向上したことから、空孔を介した伝導機構が支配的であることが示唆された。測定された輸送の変化は構造変化に基づく予測に従っており、構造輸送相関はハロゲン系固体電解質探索においても強力な設計指針になると言える。

3. 格子ダイナミクスとイオン輸送

結晶構造の静的な変化がイオン輸送に及ぼす効果に加え、近年は格子の動的な変化がイオン輸送に及ぼす影響が取りざたされている⁴。図 2 は、局在するイオン周辺のポテンシャルを調和振動で近似した場合の概念図を示す。伝導イオンとアニオン副格子間の相互作用が弱まると、イオンが感じるポテンシャルは赤から緑へと変化する。その際、隣のサイトへの移動の障壁となっていたバリア (活性化エネルギー) が低下し、それに伴いイオン輸送が向上する。端的に言えばよりやわらかい材料が低い活性化エネルギーを保持しやすい。しかし、構造中の塩素をより分極率の大きな臭素で置換した場合、イオン伝導度の向上は見られるものの、それに伴い活性化エネルギーも増加し、前述の予測に反する結果が得られた。より詳細に結晶構造と格子ダイナミクスの変化を追いかけることで、今後一層結晶構造・格子ダイナミクス・イオン輸送の相関への理解を深めていく。

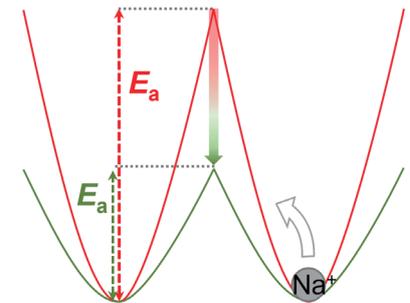


図2 格子ダイナミクス変化がイオン輸送へ及ぼす影響の概念図。

REFERENCES

- 1) S. Ohno, A. Banik, G. F. Dewald, M. A. Kraft, T. Krauskopf, N. Minafra, P. Till, M. Weiss and W. G. Zeier, Materials Design of Ionic Conductors for Solid State Batteries, *Prog. Energy*, **2** (2020) 022001.
- 2) T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki and S. Hasegawa, Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries, *Adv. Mater.*, **30** (2018) 1803075.
- 3) R. Schlem, A. Banik, S. Ohno, E. Suard and W. G. Zeier, Insights into the Lithium Sub-Structure of Superionic Conductors Li_3YCl_6 and Li_3YBr_6 , *Chem. Mater.*, **33** (2021) 327-337.
- 4) T. Krauskopf, S. Muy, S. P. Culver, S. Ohno, O. Delaire, Y. Shao-Horn and W. G. Zeier, Comparing the Descriptors for Investigating the Influence of Lattice Dynamics on Ionic Transport Using the Superionic Conductor $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{Se}_x$, *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (2018) 14464-14473.

新規 II-III-V-VI 族化合物半導体による 長寿命なブライト励起子の創製

板垣 奈穂*

Formation of Long-lifetime Bright Excitons by Novel II-III-V-VI Semiconductor Compounds

Naho ITAGAKI*

Novel II-III-V-VI semiconductors, $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$, have been coherently grown on ZnO substrates. We found that not root-mean-square roughness but “skewness” of the surface height distribution of substrates is an important parameter to obtain high-quality hetero interfaces between well layers and barrier layers of quantum wells and thus to realize long-lifetime bright excitons. Furthermore, we observed sharp peaks from ZnMgO films, which are candidates for barrier layers with wide bandgaps, due to exciton absorption in photo-absorption spectra even at room temperature.

1. はじめに

「光配線」をLSI内に導入する動きが始まっている。電気配線では高速化とともに伝送損失が増大することに加え、LSIの微細化に伴い、配線抵抗・配線間容量による信号遅延や電力消費が無視出来なくなっているためである。伝送損失の小さい光配線に置き換えることで、2桁の高速化と2桁の低消費電力化が可能になる。LSIにおいて、演算・記憶は電子回路により行われるため、光配線化のためには電気信号(E)を光信号(O)に変換する必要がある。そこで注目されているのが、半導体量子井戸内に生成された励起子をキャリアとする新しい原理のE/O変換デバイスである(図1)。既存のE/O変換器では不可能であった小型化と高速化の同時達成が可能となるため、LSI内光配線化のブレークスルーをもたらすと期待される。またこの励起子は、量子ビットとしても注目されている(図1)。大規模集積化から遡って量子ビットの候補を考えたとき、ゲート操作に相互干渉性の低い光が使える励起子量子ビットのメリットは大きい。しかし従来の励起子では「長い寿命」と「高い制御性」の両立が本質的に困難であり、これが上記デバイスの実用化を妨げている。励起子には、光学遷移が許容されたブライト励起子と、光学遷移が禁止されたダーク励起子の2種類があるが、それぞれ寿命と制御性に致命的課題を抱えているからである。

本研究は、II-III-V-VI族からなる新材料 $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$ (以下ZAION)を用いて^{1,2)}、「長寿命なブライト励起子」を実現することを目的としたものである。ZIONはZnOとInNの擬2元型混晶であり、無機材料でありながら30-60 meVの高いエキシトン束縛エネルギーを有するため、室温(25 meV)でのエキシトン生成が可能になる。またZIONの強い圧電性($e_{33} \sim 1 \text{ C/m}^2$)により、量子井戸を形成した際に大きな圧電電界($\sim \text{MV/cm}$)が発生し、電子・正孔の波動関数が空間的に分離する。このためブライト励起子においても長寿命化が可能となる。この室温安定・長寿命ブライト励起子を実現すれば近い将来、高い制御性と長いコヒーレンス時間、室温動作安定性を兼ね揃えた励起子量子ビットや高出力型・励起子トランジスタの作製が可能となるだけでなく、従来ブラックボックスとなっていた「外場による励起子輸送」の機構解明の場をもたらすと期待される。

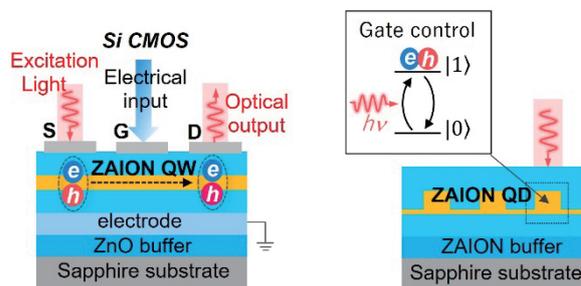


図1 新材料ZAIONを用いた励起子トランジスタならびに励起子量子ビット模式図。

2. 実験および計算方法

量子井戸構造の作製においては高品質結晶成長が前提となる。結晶欠陥は残留キャリアを発生させ、圧電電界を相殺するとともに、励起子の非輻射再結合中心となるからである。そこで本研究では高精度フラックス制御スパッタを用

2022年3月11日 受理

* 豊田理研スカラー

九州大学大学院システム情報科学研究院I&Eビジョナリー特別部門

いることで、化学量論組成 $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$ を有する ZION 膜を形成した。さらにエピタキシャル基板のモフォロジーや極性等の条件を最適化することで、ZION の高品質成膜ならびに障壁層である ZnO 膜との高品質ヘテロ界面の形成を試みた。「外場による励起子輸送」の機構解明については、両極性拡散と不均一電界中での双極子の並進運動が励起子の主な輸送機構であるとの仮説を立て、これを検証した。具体的にはデバイスシミュレータにより励起子トランジスタ内の電界分布を求め、それらを外力がある場合の拡散方程式に代入することで、励起子輸送の記述を試みた。

3. 結果

基板の表面モフォロジーならびに極性の適切な選択により、ZION という 4 元系材料において初めて、原子レベルで急峻な ZION/ZnO ヘテロ界面の形成に成功した。通常、基板の表面形状は高さ分布の二乗平均平方根 (RMS) 粗さで議論されるが、我々は、(RMS の 3 乗で規格化した) 三乗平均である分布の「歪度」が基板上に作製する薄膜品質を決定づけるキーパラメータであることを突き止めた (図 2)。これは、吸着原子のマイグレーションを阻害する基板表面での微小なスパイク成分が、分布の RMS (標準偏差) ではなく歪度に反映されることに起因する³⁾。また ZnO 基板を用いた場合、0 極性面上で高品質膜が得られることが分かった。これは、ウルツ鉱の結晶構造においてアニオンが成長最表面に配置されたときのダングリングボンド数が極性によって大きくことなるためであり、ダングリングボンドの少ない 0 極性面上で吸着 Zn 原子の高い表面移動度が得られるためと考えられる。高分解 TEM 像から ZION 膜の原子間距離を算出したところ、0 極性面上では少なくとも 15 ML までは膜が基板に対してコヒーレント成長しており、励起子長寿命化の鍵であるピエゾ電界が発生していることが示唆された。またワイドギャップ障壁層として検討している ZnMgO の高品質単結晶成長にも成功し、室温での励起子発光を確認した⁴⁾。

次に、励起子トランジスタにおける励起子輸送現象の記述のため、デバイスシミュレーションを用いて電界の値を求め、外力のある場合の拡散方程式に代入することで、励起子の濃度分布を計算した。用いた式を以下に示す。

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{D}{k_b T} \frac{\partial}{\partial x} \left(n \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + G - \frac{n}{\tau} = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (1)$$

ここで n, τ, φ, G はそれぞれ励起子の濃度、寿命、ポテンシャル、生成率である。 D は拡散係数、 $k_b T$ は熱エネルギーである。デバイス内の励起子輸送の定性的な記述には成功したが、一方で定量的には、従来報告されている励起子トランジスタ動作を記述するには至らなかった。今後は励起子の歳差運動も考慮した形でのドリフト速度を求めるなどして、外場による励起子輸送の機構解明を目指す。

4. まとめ

室温安定・長寿命ブライト励起子実現の鍵となる、ZION/ZnO 超高品質ヘテロ界面の実現、ならびに量子井戸層となる ZION 膜のコヒーレント成長に成功した。また ZnMgO において室温での励起子発光を確認した。今後は、励起子トランジスタの室温での動作実証を目指すとともに、ZION 歪量子井戸内の励起子について、量子状態の保存と破壊の機構を Rabi 振動の観測を通して解明する。

REFERENCES

- 1) N. Itagaki, K. Matsushima, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga and M. Shiratani, *Mater. Res. Express*, **1** (2014) 036405.
- 2) N. Itagaki, T. Iwasaki, M. Watanabe and T. Den, *US Patent* 8, **274** (2012) 078.
- 3) R. Narishige, K. Kaneshima, D. Yamashita, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani and N. Itagaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60** (2021) SAAB02.
- 4) D. Takahashi, N. Yamashita, D. Yamashita, T. Okumura, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani and N. Itagaki, *MRS Adv.*, 2022.

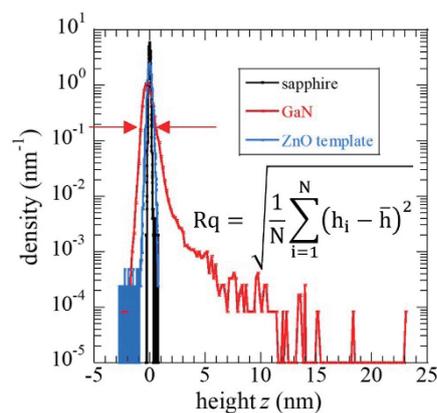


図 2 各種基板の表面高さ分布³⁾。

正確な相同性依存的修復の試験管内再構成による理解

高橋 達郎*

Understanding of Precise Homology-directed Repair through *in Vitro* Reconstitution

Tatsuro TAKAHASHI*

Faithful repair of the genetic material, DNA, is critical for maintaining cells, individuals, and species. The fundamental principle of this process is a specific pairing of nucleobases, known as the Watson-Crick base pairing. Homology-directed repair (HDR) is a DNA repair reaction that heals double-strand breaks of the DNA duplex (DSBs) by restoring ruined genetic information using a DNA segment that carries similar DNA sequences (homologous sequences) as the template. The fidelity of HDR is critical for genetic stability, as HDR between similar but non-identical (divergent) sequences can result in the rearrangement of the genome. Such erroneous HDR is suppressed by rejecting HDR intermediates that carry mismatches of nucleobases. Genetic studies in yeast have shown that this process, called anti-recombination or heteroduplex rejection, depends on the Msh2–Msh6 (MutS α) mismatch recognition complex and RecQ homolog DNA helicase Sgs1. However, mechanistic details and regulation of anti-recombination remain still ambiguous, especially in vertebrates, partly due to the insufficiency of *in vitro* model systems. We have set up a single-strand annealing (SSA) model system in frog egg extracts and identified factors required for vertebrate anti-recombination. In this study, we aimed to reconstitute this reaction in a test tube using purified factors to understand the molecular mechanism of anti-recombination.

1. ツメガエル卵抽出液を用いた抗組換え反応の再現

DNAの相同性によって誘導される修復経路(相同性依存的修復/HDR)は、DNAの相同性を利用してDNAの二重鎖切断損傷を修復する、いくつかの反応経路の総称である。HDRは塩基の相同性を利用して失われた情報を復元する反応であり、基本的に正確性が高い修復機構である。しかしながら、HDRを触媒する「組換え酵素」(Rad51やRad52タンパク質など)は、10%を越える塩基配列不一致を許容する⁽¹⁾。HDRの正確性を保証する機構の実体は、実はミスマッチ応答機構である。この機構は、DNA合成エラーに起因するミスマッチの修正(合成エラー修復)や、類似するが一致しない配列間のHDRを抑制することによるHDR正確性の維持(組換えエラー抑制)など、多様な任務を果たすことが分かっている(図1)。ミスマッチ応答機構は共通してMutS α ミスマッチセンサーによるミスマッチ認識から開始するが、下流の経路は明確に分岐し、合成エラー修復経路ではヌクレアーゼ(DNAを削る酵素)が、組換えエラー抑制経路ではヘリカーゼ(DNA二重鎖を開裂させる酵素)が利用される⁽²⁾。これら二つの反応の分岐メカニズムは不明であり、また組換えエラー抑制については、反応動作の詳細も十分に理解されていない。この大きな原因は、真核生物の組換えエラー抑制反応が、試験管内で再現あるいは再構成されておらず、生化学的解析がほとんど進んでいないことにある。

ツメガエル卵核質抽出液(NPE)は、DNAの複製、修復、クロマチン形成など、さまざまな核内反応を効率よく試験管内で再現する希少な実験系である^(3,4)。我々はこれまでに、NPEを用いて、HDRの経路である一本鎖アニリング経路(SSA)を試験管内再現し、さらにミスマッチ応答機構による類似配列間SSAの抑制も試験管内で再現することに成功した(図2)。さらに我々はこの実験系を用いて、ツメガエルにおける抗組換え反応の動態、制御機構、関与する因子等を解析し、これまで不明であった、脊椎動物における抗組換え反応のDNAヘリカーゼを同定した。本研究では、これらの研究成果を応用し、SSA反応の試験管内での再現と、それをもとにした抗組換え反応の試験管内再構成を試みた。

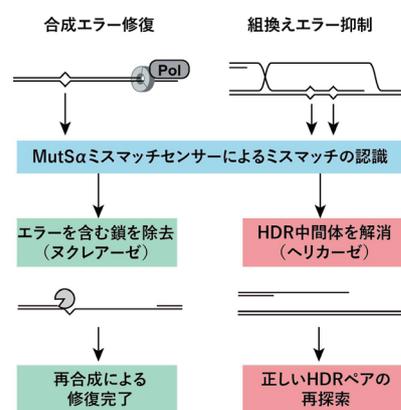


図1 ミスマッチ修復機構によるDNA合成エラー修復と組換えエラー抑制の経路分岐。

2022年3月4日 受理

* 豊田理研スカラー

九州大学大学院理学研究院生物科学部門

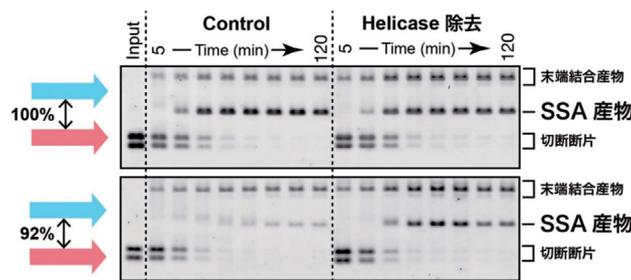


図2 卵抽出液を用いた抗組換え反応の試験管内再現。
 コントロール抽出液では、相同性の低いSSAは抑制される。抗組換え反応を担うDNAヘリカーゼを抽出液から除去すると、この抑制が解除される。

2. ツメガエルタンパク質を用いた抗組換え反応の試験管内再構成

SSAは組換え酵素Rad52によって触媒される反応である。Rad52による一本鎖アニーリング反応は、既にヒトや酵母のタンパク質を用いて試験管内再構成されている。そこで我々は、ツメガエルRad52をクローニング、発現、精製し、先行研究を参考に、アニーリング反応の再構成を行った。図3に示すように、Rad52タンパク質はオリゴDNAのアニーリングを強く促進した。また、この時のアニーリング効率とオリゴDNAの相補性の関係を調べたところ、アニーリング反応は70%の相補性(30%のミスマッチ)を持つオリゴDNAでも観察され、90%の相補性を持つオリゴDNAでは100%の相補性を持つものと同様であった。この結果は、先行研究と一致し、Rad52によるアニーリングは10%程度のミスマッチを許容することを示す。我々はさらに、ツメガエルMutS α 複合体、および抗組換え反応のDNAヘリカーゼを発見、精製し、これをRad52によるアニーリング反応に加え、ミスマッチに依存したアニーリング反応の抑制を検討している。この実験については予備的な検討を終え、系の最適化を進めている段階である。



図3 Rad52組換え酵素による一本鎖アニーリング反応。
 60 merの相補的なオリゴDNA二種を混合し、それぞれコントロールバッファーあるいはRad52タンパク質を加えて反応させた。Rad52の存在に依存してアニーリング産物が形成された。

3. 結論と展望

本研究では、ツメガエル卵抽出液における抗組換え反応の試験管内再現、必要因子の同定、および、それをもとにした抗組換え反応の試験管内再構成の検討を行った。SSAについては、予想通りかなりの配列不一致を許容することが示された。今後、MutS α とDNAヘリカーゼによってアニーリングの正確性を向上させる条件が分かれば、これらの反応の詳細なメカニズム理解につながるだろう。

4. 謝辞

本研究をご支援下さいました公益財団法人豊田理化学研究所に心よりお礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) R. Anand, A. Beach, K. Li and J. Haber, Rad51-mediated double-strand break repair and mismatch correction of divergent substrates, *Nature*, **544** (2017) 377-380.
- 2) N. Sugawara, T. Goldfarb, B. Studamire, E. Alani and J. E. Haber, Heteroduplex rejection during single-strand annealing requires Sgs1 helicase and mismatch repair proteins Msh2 and Msh6 but not Pms1, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101** (2004) 9315-9320.
- 3) Y. Kawasoe, T. Tsurimoto, T. Nakagawa, H. Masukata and T. S. Takahashi, MutS α maintains the mismatch repair capability by inhibiting PCNA unloading, *Elife* (2016) **5**, e15155.
- 4) R. Terui, *et al.*, Nucleosomes around a mismatched base pair are excluded via an Msh2-dependent reaction with the aid of SNF2 family ATPase Smarcd1, *Gene Dev.*, **32** (2018) 806-821.

植物における DNA メチル化変異の遺伝的基盤の探索

佐々木 江理子*

The Genetic Basis of Non-CG Methylation in *Arabidopsis thaliana*

Eriko SASAKI*

The epigenome, in a particular variation of DNA methylation profiles across individuals, has long been of interest as a modifier of the genetic code, with “mutations” reflecting past environments, stochastic events, or genetic regulation. To address this issue, we dissected an inherited epigenetics mark, CHG methylation (H is C, A, or T), using conditional GWAS approaches in *Arabidopsis thaliana*. Our study revealed the genome-wide CHG methylation levels largely share the variation with *de novo* methylation, CHH, and are under the control of major *trans*-modifiers, including the key regulators *CMT2*, *CMT3*, *MIR823A*, and a novel regulator *JMJ26* that specifically regulated RdDM-targeted TEs. These *trans*-modifiers could affect natural variation of transposon activity via interacting with a previously identified modifier of *de novo* methylation.

1. 研究背景と目的

エピジェネティクスとは DNA の塩基配列の変化を伴わない遺伝的な情報であり、DNA による遺伝情報と同様にゲノムを通じて次世代に伝わる。エピジェネティクスはクロマチン構造やゲノムへのアクセスビリティの変化を通じて遺伝子発現を制御し、個体の形質に影響を与えることが知られている。DNA 配列と同様に個体間に多様性が見られることから、ゲノム配列の多様性では説明できない個体間の形質の違いを作り出す新たな機能的な遺伝情報として注目を集めてきた¹⁾。

DNA メチル化は代表的なエピジェネティクス機構であり、DNA を構成する塩基の一つシトシンのメチル基修飾である。植物では CG、CHG、CHH (H は G 以外の塩基) という 3 種類の配列パターンが異なる経路によって修飾、維持されている。ワトソン・クリック鎖に対して対称な CG と CHG 配列は、近傍にあるメチル基が DNA 複製中に相補鎖にコピーされる一方で、非対称な CHH 配列ではメチル基がコピーされず、DNA 鎖の複製後に新たにメチル化修飾を受けることから *de novo* メチル化と呼ばれ、この CHH メチル化修飾の制御経路は、新たな CG や CHG 配列のメチル化修飾にも寄与している。これら DNA メチル化修飾や維持の分子機構の研究が盛んに進められてきた一方で、個体間の DNA メチル化の量的な多様性がいかに作り出されているのかは未解明な点が多い。

私たちは、分子遺伝学的なエピジェネティクス研究が進んでいるモデル植物シロイヌナズナの自然集団を用い (図 1)、正遺伝学のアプローチであるゲノムワイド連関解析 (GWAS) により個体レベルの DNA メチル化量と塩基多型の関連性を解析する事で、個体間の DNA メチル化量の違いを生み出す原因遺伝子座を同定してきた^{2,3)}。特に、遺伝的な影響が大きい CHH メチル化量のバリエーションには、*de novo* メチル化制御経路中の遺伝子座の少数の多型が強い影響力を持つ事が明らかになっている。一方で、これらの塩基変異 (アレル) で説明できるメチル化量の違いは CHH メチル化量の一部 (CHH メチル化バリエーション 10-50%) に限られており、その他の主要決定因子は依然未解明のままである。本研究では、シロイヌナズナの個体間の DNA メチル化量の違い (多様性) を決定するさらなる遺伝的な要因を明らかにし、ゲノムワイドな DNA メチル化量を予測する統計モデルの構築を行なった。

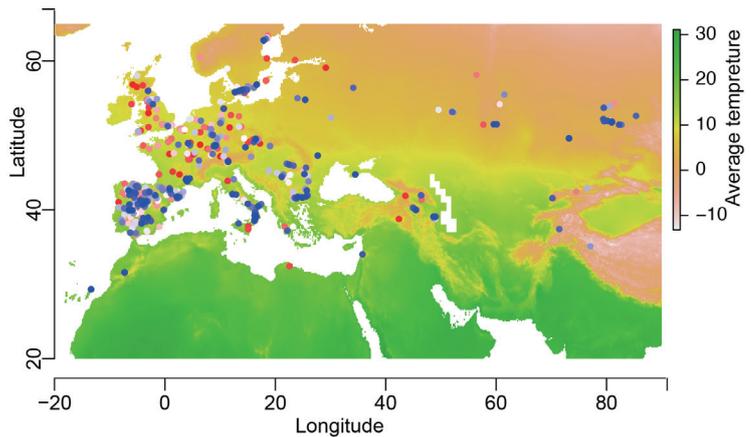


図 1 シロイヌナズナ自然集団に見られる DNA メチル化レベルの多様性。プロットは各系統の自生地とゲノムワイドな DNA メチル化レベル (青: 低, 赤: 高レベルを示す) Kawakatsu *et al.*, (2016) より改編。

2. 世代を超えて引き継がれる DNA メチル化の遺伝的基盤の探索

植物において CHH メチル化は CHG と強い機能的な冗長性を持ち、どちらか一方のメチル化が失われても生長や発生などへの影響は殆ど生じない⁴⁾。私たちは DNA 複製中に複製、維持される CHG メチル化の個体間バリエーションが決定される機構を探索するため、ヨーロッパ集団 774 系統 (温室・長日条件, ロゼッタ葉) のゲノムワイドな DNA メチル化データを用い²⁾、正遺伝的解析を行った。先行研究で示されるように⁴⁾、siRNA 経路によって支配される *de novo* メチル化はユークロマチン領域に点在するトランスポゾン上の CHG メチル化に強い影響を及ぼす。そこで *de novo* メチル化 (CHH) の影響を考慮した条件付き GWAS を行い CHG のみを制御する遺伝的要因を探索したところ、5 遺伝子座が候補として検出された。これらの遺伝子座のうち 4 遺伝子座は、*CHROMOMETHYLASE3* (*CMT3*), *CMT3* を標的とするマイクロ RNA *MIR823A*, *CHROMOMETHYLASE2* (*CMT2*), DNA のヘテロクロマチン化に関わる *MULTICOPY SUPPRESSOR OF IRA1* (*MSI1*) という既知のエピジェネティック制御遺伝子である事が明らかとなった。さらに、残る 1 遺伝子座はヒストン修飾に関わる JMJ ドメインをコードする新規遺伝子であり、機能欠損変異体を用いた実験では、この新規遺伝子が CHG メチル化を特異的に制御する事が確認された。本知見は、これまで世代を超えて自律的に引き継がれる DNA メチル化と考えられてきた CHG メチル化のバリエーションは遺伝的に強い制御下にある事を明らかにした⁵⁾。

3. DNA メチル化レベルの予測モデル

2 の解析から求めたパラメータを用いて CHG メチル化レベルの線形予測モデルを構築し、異なる遺伝的背景を持つスウェーデン自然集団の遺伝子型、DNA メチル化データに適用して予測を行なった。*de novo* (CHH) メチル化レベルと GWAS で検出された SNPs (遺伝子マーカー) を変数として用いたところ、両変数を用いたフルモデルで最も高い予測精度が得られた (図 2A)。特に CHH メチル化量は CHG メチル化の強い予測変数となり、平均気温 10°C という異なる環境で生育させた植物でも予測精度が維持された他、DNA メチル化のパターンがロゼッタ葉と大きく異なる花芽においても予測精度が殆ど変わらない事が明らかになった (図 2A, B)。以上の結果から、CHG メチル化レベルは CHH 依存的な制御を受ける遺伝的形質である事が明らかとなった⁵⁾。

4. 今後の展望

ゲノム解析技術の目覚ましい革新が進む現代においても、ゲノムワイドなクロマチン構造やゲノムへのアクセスビリティの個体間バリエーションを決定する機構には未だ多くの謎が残されている。本研究は、シロイヌナズナ自然集団に見られる DNA メチル化の個体間バリエーションの制御機構の遺伝的基盤を探索し、予測モデルの構築を行うことにより、自然集団に存在するゲノム環境のバリエーションの決定要因の一端を明らかにした。今後は、エピジェネティクスのバリエーションを調節する遺伝構造の進化プロセス、異なる生活史を持つ植物における進化的制約という問いについて、進化遺伝学、比較ゲノミクス、分子生物学などの統合的なアプローチを用いて明らかにしていきたい。

REFERENCES

- 1) J. A. Law and S. E. Jacobsen, *Nat. Rev. Genet.*, **11** (2010) 204-220.
- 2) T. Kawakatsu, S. C. Huang, F. Jupe, E. Sasaki and R. J. Schmitz, *et al.*, *Cell*, **166** (2016) 492-505.
- 3) E. Sasaki, T. Kawakatsu, J. R. Ecker and M. Nordborg, *PLoS Genet.*, **15** (2019) e1008492.
- 4) X. Cao and S. E. Jacobsen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99** (2002) 16491-16498.
- 5) E. Sasaki, J. Gunis, I. Reichardt-Gomez, V. Nizhynska and M. Nordborg, (2022) *BioRxiv*. doi: <https://doi.org/10.1101/2022.02.09.479810>.

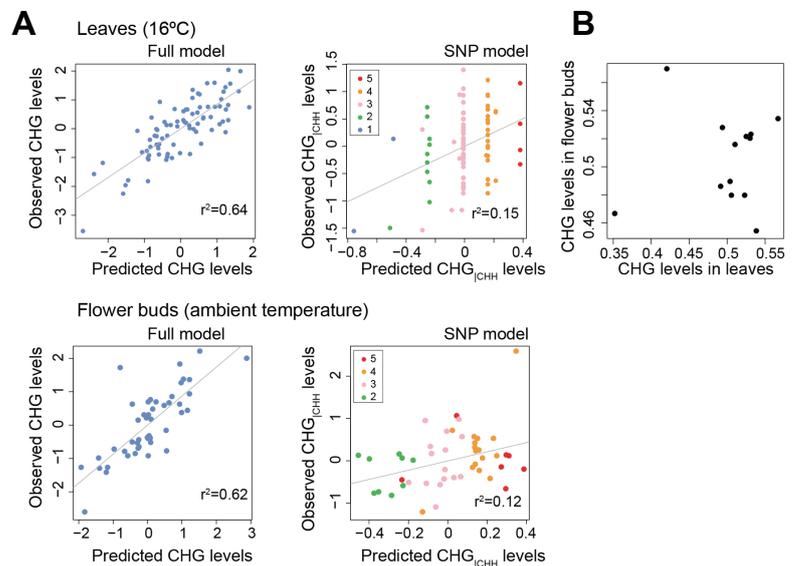


図 2 CHG メチル化レベルの予測. (A) 遺伝子マーカー (SNPs) のみを予測変数に用いた SNP モデル (右) と遺伝子マーカーと CHH メチル化レベルを予測変数に用いたフルモデル (左). SNP モデルでの 1-5 までのプロットカラーは、各系統が有するマーカーの数を示す. CHG|CHH は条件付き CHG メチル化レベル. スウェーデン自然集団 83 系統と温室で育成したヨーロッパ集団 51 系統のデータ²⁾ をモデル評価に用いた. (B) CHG メチル化レベルの組織特異性.

特定課題研究 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（日本大学工学部）

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3回の研究会、学会におけるオーガナイズドセッションを1回開催した。

【活動内容】

第4回研究会（令和3年7月15日 オンライン開催）

今年度最初の研究会においては、今年度の活動方針について議論を行い、ワクチン接種率の向上、感染者数の低下を待ち、実地での研究会を行うことが申し合わされた。また9月に予定されているオーガナイズドセッションの運営方針について打ち合わせを行った。引き続きコアメンバーにより実施していたリチウムイオン二次電池の実験結果、全固体リチウムイオン二次電池における残留応力の計算結果を元に結晶学的な視点と、実際のセル構造に関する視点から議論を行った。特に残留応力計算に用いたセルモデルでは正極は微細構造を考慮しない均一体とし電解質膜厚を500～300nmの範囲としていたが、現実的に要求性能を満たすことが可能な電解質膜厚、また微細構造を考慮した計算を行こととし、その結果に基づいて次回以降議論することとした。

第5回研究会（令和3年12月23日 オンライン開催）

年度末に開催予定の実地で行う研究会の開催について打ち合わせすると共に、第4回研究会以降のリチウムイオン導電体のリチウムイオン導電性に対する等方圧依存性の実験結果、残留応力の計算結果、M&M2021の発表、討論に基づき、議論を行った。等方圧依存性は1950年代から活性化体積という指標を用い議論が行われ、イオン伝導パスにおける鞍点構造から類推することが可能であるとされている。実験結果に基づき鞍点構造に基づき活性化体積を計算した結果、実験結果と乖離があり、鞍点構造に加え、複数のリチウムイオンが同時に伝搬するという伝導経路、形態まで考慮すると実験結果と定性的に一致することが明らかになった。また、微細構造を考慮したモデルに基づく残留応力計算についても議論が行われ全固体リチウムイオン二次電池の報告例に見られる破壊の状態と比較検討が行われた。

第6回研究会（令和4年3月30日 ハイブリッド開催（予定））

令和3年12月時点ではコロナ禍における感染者数が大きく減少していたため、第6回研究会を仙台での現地開催とした。しかし、オミクロン株への置き換えに伴う第6波の到来により、コアメンバーが所属する各大学における制約等により本稿執筆時点でオンラインを併用したハイブリッド開催としている。研究会においては井口によるこの2年間におけるまとめやリチウムイオン導電体におけるリチウムイオン伝導性の等方圧依存性に加え、東北大の鈴木により第一原理計算により各種物性のひずみ依存性の計算例について講演が行われる予定である。

オーガナイズドセッション（令和3年9月15日、16日 オンライン開催）

日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンスにおいて“全固体電気化学デバイス開発における材料力学”というテーマでオーガナイズドセッションを開催した。本学会は当初、名古屋大学東山キャンパスで開催の予定であったがコロナ禍の第5波による感染者数増加によりオンライン開催となった。オーガナイズドセッションにおいては3件の招待講演を含む17件の講演が行われた。東北大の木村からはリチウムイオン導電体において外力による化学ポテンシャル変化の実験的観察とその評価について講演が行われ、九州大学の兵頭からは、基板上に製膜したプロトン導電体薄膜を用い、基板より導入される2%に達する大きな圧縮性ひずみとプロトン伝導性に対する影響について講演が行われた。また、千葉工業大の原より固体酸化物形燃料電池の多孔性電極の微細構造データに基づく有限要素法、ペリダイナミクス解析法による熱応力分布や、亀裂の生成による損傷解析について講演が行われた。それ以外にも固体酸化物形燃料電池、リチウムイオン二次電池を主な対象として残留応力評価、機械特性評価、イオン伝導性に対するひずみ効果、弾性ひずみエネルギーによる化学ポテンシャル評価と多様な発表が行われた。

【成 果】

本特定課題研究は全固体エネルギー変換デバイスにおける力学的作用を材料力学、固体化学、電気化学と異なる立場から検討、議論を行うことを目的とし2020年度から開始した。コロナ禍により従来であれば当たり前に行える対面でのコミュニケーション、人の行き来がほぼ全期間で制限されていたが、急速に普及したオンラインツールを用いることで2年間における特定課題研究における活動を通して研究会6回、学会におけるオーガナイズドセッション1回を行うことができた。

本特定課題研究における具体的な成果として、コアメンバー間の議論を通して、全固体リチウムイオン二次電池における力学的作用の実験的実証、全固体リチウムイオン二次電池に導入される残留応力についての計算機による検証を進めることができた。特に実験的実証においては、異なる結晶構造を持ちリチウムイオン伝導における鞍点構造、伝導経路が異なる3つの導電体のイオン導電率が示す等方圧依存性を比較し、その依存性が鞍点構造と伝搬経路により評価可能であること、またそれぞれの弾性率と一定の相関を持つことを示す事ができ、今後の力学的作用の体系化に通じる知見が得られた。

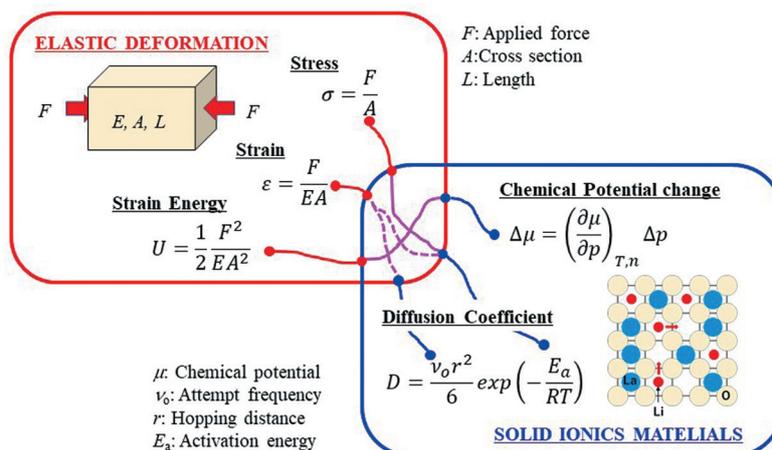


図1 外力がもたらす変形とイオニクス材料における力学的作用の関係

また、研究会を通じて、外力の付与による弾性変形から求められる応力、ひずみ、弾性ひずみエネルギーと固体イオニクス材料における力学的作用の発現については図1に示すように体系的な整理が行えた。弾性ひずみエネルギーの蓄積による化学ポテンシャルの変化、応力によるホッピング時の活性化エネルギー変化、ひずみによる拡散に伴う前置因子や活性化エネルギーと関連する鞍点構造自体の変化という3つの力学的作用が予測され、SOFC、ASSLiB構成材料でも化学ポテンシャル変化が東北大川田、木村らにより、活性化エネルギーは本研究の成果や学習院大稲熊らにより確認されている。これよりプロトン伝導型SOFCのプロトン導電体のようなキャリア導入型のイオン導電体や酸素不定比性を示す酸化物イオン導電体においては、外力の存在下においては化学ポテンシャル変化によるキャリア濃度の変化と活性化エネルギー変化という2つの力学的作用が生じることと予測される。ひずみによる効果はある程度大きなひずみにならないと発現しないと考えられ、その場合、化学ポテンシャル、活性化エネルギーの変化も相応に大きくなるため独立して検討されている例はほとんど見られず、ドイツのJanekらもひずみを導入した多層膜の解析において圧力による活性化エネルギーのみを考慮している。国内においても九州大の兵頭らよりプロトン伝導性薄膜のプロトン導電率におけるひずみ依存性が報告されており、今後、ひずみがもたらす力学的作用においても詳細な検討が進むことが期待される。

【特定課題研究以後の展開】

特定課題研究としての期間は今年度で終了であるが、研究会としての活動は引き続き行うこととしており、特にメンバーに計算科学を用いた研究者らも加えることでひずみの影響についての切り分けなどに取り組んで行きたい。また昨年度に引き続き日本機械学会M&M2022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開催する予定である。

著書リスト (2021年度分)

著者名	出版社	書名	発行年月
Yahachi Saito	Jenny Stanford Publishing	Nanostructured Carbon Electron Emitters and Their Applications	2022
M. Enoki, H. Ohtani	Elsevier Inc.	Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys, F. Caballero, ed. vol. 2, pp. 284-291	2022
Y. Ozaki, C. W. Huck, S. Tsuchikawa, S. B. Engelsen	Springer	Near-infrared Spectroscopy	2021
Y. Ozaki, H. Sato	Wiley-VCH	Spectroscopic Techniques for Polymer Characterization	2021
小島憲道	サイエンス社	化学と地球と現代社会 — 教養としての現代化学	2021
黒田新一	技術情報協会	導電性材料の設計, 導電性制御および最新応用展開 第7章 第2節 導電性材料のキャリア移動のESR法による測定と解析	2021
Masahiro Irie	Wiley-VCH, Weinheim, Germany	Diarylethene Molecular Photoswitches: Concepts and Functionalities	2021
N. Ichikuni, K. Okumura, Y. Iwasawa	World Scientific, Singapore	X-ray Absorption Fine Structure Techniques for Nano-Catalytic Materials, Chapter 8 in Advanced Characterization of Nanostructured Materials (S. K. Sinha, M. K. Sanyal, C. K. Loong, eds.)	2021
M. Palumbo, K. Yamashita, G. Giorgi	Elsevier	Sustainable Strategies in Organic Electronics	2021

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
Y. Saito, K. Asaka	Recent Developments in Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy for Materials Characterization (2021, IntechOpen)	Raman Features of Linear-Carbon-Chain and Multiwall Carbon Nanotube Composites
Yahachi Saito	<i>J. Vac. Sci. Technol. B</i> , 40 (2022) 012803 (6p)	Field ion microscopy images of multilayered graphene and graphene oxide
K. Asaka, K. Yamauchi, Y. Saito	<i>Diamond & Relat. Mater.</i> , 124 (2022) 108907 (5p)	Critical current density for layer-by-layer breakdown of a multiwall carbon nanotube
S. Tanaka, T. Yoshida, K. Watanabe, Y. Matsumoto, T. Yasuike, D. Novko, M. Petrović, M. Kralj	<i>ACS Photonics</i> , 9 (2022) <i>in press</i> , https://doi.org/10.1021/acsphotonics.1c01454	Ultrafast Plasmonic Response Ensured by Atomic Scale Confinement
M. Raczkowski, F. F. Assaad, M. Imada	<i>Phys. Rev. B</i> , 103 (2021) 125137	Local moments versus itinerant antiferromagnetism: Magnetic phase diagram and spectral properties of the anisotropic square lattice Hubbard model
Y. Nomura, M. Imada	<i>Phys. Rev. X</i> , 11 (2021) 031034	Dirac-type nodal spin liquid revealed by refined quantum many-body solver using neural-network wave function, correlation ratio, and level spectroscopy
Masatoshi Imada	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> , 90 (2021) 074702	Resonant Inelastic X-Ray Scattering Spectra of Cuprate Superconductors Predicted by Model of Fractionalized Fermions
Masatoshi Imada	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> , 90 (2021) 111009	Charge Order and Superconductivity as Competing Brothers in Cuprate High- T_c Superconductors
M. Charlebois, J.-B. Morée, K. Nakamura, Y. Nomura, T. Tadano, Y. Yoshimoto, Y. Yamaji, T. Hasegawa, K. Matsuhira, M. Imada	<i>Phys. Rev. B</i> , 104 (2021) 075153	<i>Ab initio</i> derivation of low-energy Hamiltonians for systems with strong spin-orbit interaction: Application to $\text{Ca}_5\text{Ir}_3\text{O}_{12}$
F. Imoto, M. Imada, A. Oshiyama	<i>Phys. Rev. Research</i> , 3 (2021) 033198	Order-N orbital-free density-functional calculations with machine learning of functional derivatives for semiconductors and metals
Y. Yamaji, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Imada	<i>Phys. Rev. Research</i> , 3 (2021) 043099	Hidden self-energies as origin of cuprate superconductivity revealed by machine learning
X. Zhou, W.-S. Lee, M. Imada, N. Trivedi, P. Phillips, H.-Y. Kee, P. Torma, M. Eremets	<i>Nat. Rev. Phys.</i> , 3 (2021) 462	High-temperature superconductivity
N. I. Ayob, T. J. Inagaki, H. Daimon, S. N. Takeda	<i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , 60 (2021) 064004 https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac022a	Empirical potential profile model for subbands with unusual energy separation in Si(111) p-type inversion layer
大門 寛, 桃野浩樹, 松田博之, L. Tóth, 益田 有, 森口幸一, 小粥啓子, 竹内走一郎, 橋本由介, 松下智裕	表面と真空 「マイクロビームアナリシス 技術部会特集号」, 64 (2021) 452-457 DOI: https://doi.org/10.1380/vss.64.452	原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発
S. Takeuchi, Y. Hashimoto, H. Daimon, T. Matsushita	<i>Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena</i> , <i>in print</i>	High-precision atomic image reconstruction from photoelectron hologram of O on W(110) by SPEA-L1

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
H. Ohgi, H. Imamura, T. Sumi, K. Nishikawa, Y. Koga, P. Westh, T. Morita	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 23 (2021) 5760-5772	Two Different Regimes in 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, T. Yamada, K. Fujii, H. Masu, K. Tozaki, T. Endo	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 94 (2021) 2003-2010	Formulation of Diffraction Intensity of Ionic Plastic Crystal and its Application to Trimethylethyl-ammonium bis(fluorosulfonyl) amide
Keiko Nishikawa	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 94 (2021) 2170-2186	The Solution Chemistry of Mixing States Probed via Fluctuations: a Direct Description of Inhomogeneity in Mixing
N. Yoshida, M. Matsugami, Y. Harano, K. Nishikawa, F. Hirata	<i>J.</i> , 4 (2021) 698-726	Structure and Properties of Supercritical Water: Experimental and Theoretical Characterizations
西川 恵子	<i>日本結晶学会誌</i> , 63 (2021) 197-720	ゆらぎで探る溶液の構造 —混合状態の直接表現—
T. Itoh, M. Hiramatsu, K. Kamada, T. Nokami, H. Nakayama, K. Yagi, F. Yan, H.-J. Kim	<i>ACS Sustainable Chem. Eng.</i> , 9 (2021) 14502-14514 DOI: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04971	Dicationic Type Quaternary Ammonium Salts as Candidates of Desiccants for an Air-Conditioning System
H. Sato, H. Shima, Y. Honma, Y. Naitoh, H. Akinaga, T. Nokami, T. Itoh, K. Kinoshita	<i>Appl. Phys. Express</i> , 14 (2021) 084005 DOI: https://doi.org/10.35848/1882-0786/ac15be	Control of the Data-retention Characteristics of Ionic-liquid Conducting-bridge Memory by Designing Device Structures Based on Corrosion Mechanisms
H. Sato, H. Shima, Y. Honma, Y. Naitoh, H. Akinaga, T. Nokami, T. Itoh, K. Kinoshita	<i>Frontiers in Nanotechnology</i> , 3 (2021) 660563 DOI: 10.3389/fnano.2021.660563	Memristors with Controllable Data Volatility by Using Metal Ion Added Ionic Liquids
H. Sato, H. Shima, Y. Honma, Y. Naitoh, H. Akinaga, T. Nokami, T. Itoh, K. Kinoshita	<i>IEEE Access</i> , 9 (2021) 71013-71021 DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3076701	Liquid-Solid Hybrid Memory Device Achieved by Unique Features of Ionic Liquids
矢野君晟, 佐々木紀彦, 伊藤敏幸, 野上敏材	<i>有機合成化学協会誌 (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)</i> , 79 (2021) 839-848	液相電解自動合成によるオリゴグルコサミンの合成
M. Suzuki, T. Orido, A. Takano, Y. Matsushita	<i>ACS Nano</i> , 16 (2022) 6111-6117 DOI 10.1021/acsnano.1c11599	The Largest Quasi-Crystalline Tiling with Dodecagonal Symmetry from a Single Pentablock Quarterpolymer of the AB ₁ CB ₂ D Type
Y. Miyamori, A. Takano, J. Suzuki, Y. Matsushita	<i>ACS Macro Lett.</i> , 10 (2021) 978-983	Triply Helical Domain Formation in Tetrablock Terpolymer/Homopolymer Blends
Y. Doi, A. Takano, Y. Matsushita	<i>Polymer J.</i> DOI 10.1038/s41428-021-00530-x	Preparation and Distorted cylindrical Morphology of Block Copolymers Consisting of Flexible and Semiflexible Blocks
T. Kajita, A. Noro, T. Seki, Y. Matsushita, N. Nakamura	<i>RSC Adv.</i> , 11 (2021) 19012-19020	Acidity Effects of Medium Fluids on Anhydrous Proton Conductivity of Acid-Swollen Block Polymer Electrolyte Membranes
J. Suzuki, M. Suzuki, A. Takano, Y. Matsushita	<i>Macromol. Theory. Simul.</i> , 2021 https://doi.org/10.1002/mats.202100015	Cylindrical Super-Lattice Structures with Three-Contrasts from Pentablock Binary Blends Studied by Monte Carlo Simulation

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
元村優太, 徳永辰也, 恵良秀則, 菖蒲一久, 長谷部光弘, 大谷博司	熱処理	α 鉄中における窒素の粒界偏析に及ぼす合金元素の影響
榎木勝徳, 高橋宏太, 三富崇永, 大谷博司	鉄と鋼	鉄鋼における熱力学物性値の電子論計算とFe-Mo-B三元系理論状態図への応用
A. Saengdeejing, Y. Chen, O. Takeda, M. Enoki, S. Sugimoto, H. Ohtani, A. Taichi	Calphad	Sm-Ti binary thermodynamic database and phase diagram
H. Tanaka, T. Yagasaki, M. Matsumoto	<i>J. Chem. Phys.</i> , 155 (2021) 214502 (12 pages)	On the role of intermolecular vibrational motions for ice polymorphs. III. Mode characteristics associated with negative thermal expansion
M. Matsumoto, T. Yagasaki, H. Tanaka	<i>J. Chem. Phys.</i> , 155 (2021) 164502 (7 pages)	On the anomalous homogeneity of hydrogen-disordered ice and its origin
M. Matsumoto, T. Yagasaki, H. Tanaka	<i>J. Chem. Inf. Model.</i> , 61 (2021) 2542-2546	Novel Algorithm to Generate Hydrogen-Disordered Ice Structures
M. Matsumoto, T. Yagasaki, H. Tanaka	<i>J. Chem. Phys.</i> , 155 (2021) 094502 (7 pages)	Formation of hot ice caused by carbon nanobrushes. II. Dependency on the radius of nanotubes
R. Nakajima, A. Miura, S. Abe, N. Kitamura	<i>Anal. Chem.</i> , 93 (2021) 5218-5224	Optical Trapping — Polarized Raman Microspectroscopy of Single Ethanol Microdroplets: Droplet Size Effects on Rotational Relaxation Time and Viscosity
Y. Sugawara, S. Yamamura, A. D. Pant, M. Kusunoki, H. Yamaguchi, J. Sugiyama, H. Miwa, A. Koda, W. Higemoto, K. Shimomura, E. Torikai, K. Nagamine	<i>KEK-MSL Progress Report</i> 2020, <i>in press</i>	μ SR Analysis of Muon/muonium Dynamics of Protein Components, Peptide, Histidine Related Compounds and Microperoxidase-11
Yukihiro Ozaki	<i>Anal. Sci.</i> https://doi.org/10.2116/analsci.20R008	Infrared Spectroscopy — Mid-infrared, Near-infrared, and Far-infrared/Terahertz Spectroscopy
Y. Ozaki, Y. Morisawa, I. Tanabe, K. B. Beć	<i>Spectrochim Acta, A</i> , https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119549	ATR-Far-ultraviolet Spectroscopy in the Condensed Phase — The Present Status and Future Perspectives
M. Ishigaki, A. Ito, R. Hara, S. Miyazaki, K. Murayama, K. Yoshikiyo, T. Yamamoto, Y. Ozaki	<i>Anal. Chem.</i> , 93 (2021) 2758-2766	Method of Monitoring the Number of Amide Bonds in Peptides Using Near-Infrared Spectroscopy
K. Li, F. Zhou, A. He, R. Guo, X. Li, Y. Xu, I. Noda, Y. Ozaki, J. Wu	<i>Appl. Spectrosc.</i> , 75 (2021) 422-433	Intensity Enhancement of a Two-Dimensional Asynchronous Spectrum Without Noise Level Fluctuation Escalation Using a One-Dimensional Spectra Sequence Change
H. Uematsu, T. Kawasaki, K. Koizumi, A. Yamaguchi, S. Sugihara, M. Yamane, K. Kawabe, Y. Ozaki, S. Tanoue	<i>Polymer</i> , 223 (2021) 123711	Relationship between crystalline structure of polyamide 6 within carbon fibers and their mechanical properties studied using Micro-Raman spectroscopy
P. Pienpinijtham, Y. Kitahama, Y. Ozaki	<i>J. Raman Spectrosc.</i> , DOI: 10.1002/jrs.618, Special issue-invited review	Electric field analysis, polarization, excitation wavelength dependence, and novel applications of tip-enhanced Raman scattering

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
N. Sricharoen, T. Sukmanee, P. Pienpinijtham, S. Ekgasit, Y. Kitahama, Y. Ozaki, K. Wongravee	<i>Analyst</i> , 146 (2021) 3251	MCR-ALS with sample insertion constraint to enhance the sensitivity of surface-enhanced Raman scattering detection
M. Nochi, Y. Ozaki, H. Sato	<i>Spectrochim. Acta Part A</i> , 260 (2021) 119900	Water-induced conformational changes in the powder and film of ϵ -poly (L)lysine studied by infrared and Raman spectroscopy
R. Hara, M. Ishigaki, Y. Ozaki, T. Ahamed, R. Noguchi, A. Miyamoto, T. Genkawa	<i>Food Chemistry</i> , 360 (2021) 129896	Effect of Raman exposure time on the quantitative and discriminant analyses of carotenoid concentrations in intact tomatoes
Y. Morisawa, Y. Higaki, Y. Ozaki	Published as part of The Journal of Physical Chemistry virtual special issue, "125 Years of The Journal of Physical Chemistry": <i>J. Phys. Chem., A</i> , 2021, doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05688	Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation Studies of the Conformational Dependence on the Electronic Structure and Transitions of Cyclohexane, Methyl and Dimethyl Cyclohexane, and Decalin; Effects of Axial Substitutions on the Electronic Transitions
Y. Ozaki, K. B. Beć, Y. Morisawa, S. Yamamoto, I. Tanabe, C. W. Huck, T. Hofer	<i>Chem. Soc. Rev.</i> , 2021, DOI: 10.1039/d0cs01602k	Recent advances in quantum chemical approach in molecular spectroscopy of the condensed phase
M. A. Czarnecki, Y. Morisawa, Y. Katsumoto, T. Takaya, S. Singh, H. Sato, Y. Ozaki	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 23 (2021) 19188	Solvent Effect on Competition Between Weak and Strong Interactions in Phenol Solutions Studied by Near-infrared Spectroscopy and DFT Calculations
K. B. Beć, Y. Ozaki, C. W. Huck	<i>Molecules</i> , 26 (2021) 5212	Anharmonic DFT Study of Near-Infrared Spectra of Caffeine: Vibrational Analysis of the Second Overtones and Ternary Combinations
S. Sil, N. Kuhar, K. Roy, D. Chaturvedi, S. Morita, Y. Ozaki, S. Umapathy	<i>Spectrochim Acta, A</i> , 254 (2021) 119581	Understanding phase transition and vibrational mode coupling in ammonium nitrate using 2D correlation Raman spectroscopy
W. Ji, L. Li, W. Song, L. Sun, B. Zhao, Y. Ozaki	<i>Advanced Optical Materials</i> (2021) 2101866	Hollow Multi-shelled V ₂ O ₅ Microstructures Integrating Multiple Synergistic Resonances for Enhanced Semiconductor SERS
M. K. Hossain, Y. Kitahama, Y. Ozaki	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 23 (2021) 23875	Half-raspberry-like bimetallic nanoassembly: Interstitial dependent correlated surface plasmon resonances and surface-enhanced Raman spectroscopy
S. Singh, M. Majer, M. A. Czarnecki, Y. Morisawa, Y. Ozaki	<i>Applied Spectroscopy</i> , 2021, DOI: 10.1177/ 00037028211052302	Solvent Effect on Assembling and Interactions in Solutions of Phenol: Infrared Spectroscopic and Density Functional Theory Study
P. M. Witkowski, C. Brosseau, Y. Ozaki, A. Królikowska, eds.	<i>Front. Chem.</i> , doi.org/10.3389/fchem. 2021.784735	Novel SERS-Active Materials and Substrates: Sensing and (Bio) applications
L. Zhu, P. Li, H. Sun, X. Han, Y. Xu, X. Wang, B. Liu, Y. Ozaki, B. Zhao	<i>Nanoscale</i> , DOI: 10.1039/d1nr06250f	An investigation of the effect of high-pressure on charge transfer in dye-sensitized solar cells based on surface-enhanced Raman spectroscopy

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
H. Uematsu, K. Sudo, T. Eguchi, A. Yamaguchi, T. Hirata, Y. Koori, H. Yasuda, M. Senga, M. Yamane, Y. Ozaki, S. Tanoue	<i>Composite A</i> , 153 (2022) 106706	Improvement of interfacial shear strength between syndiotactic polystyrene and carbon fiber by Self-localization of acid modified poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) on the surface of carbon fiber
H. Uematsu, K. Mune, S. Nishimura, K. Koizumi, A. Yamaguchi, S. Sugihara, M. Yamane, K. Kawabe, Y. Ozaki, S. Tanoue	<i>Composite A</i> , 154 (2022) 106752	Fracture properties of quasi-isotropic carbon-fiber-reinforced polyamide 6 laminates with different crystal structure of polyamide 6 due to surface profiles of carbon fibers
X.-X. Han, R. S. Rodriguez, C. L. Haynes, Y. Ozaki, B. Zhao	<i>Nature Rev. Methods Prim.</i> , 2022, doi.org/10.1038/s43586-021-00083-6	
E. Proniewicz, M. Starowicz, Y. Ozaki	<i>Langmuir</i> , 38 (2022) 557-568	Determination of the Influence of Various Factors on the Character of Surface Functionalization of Copper(I) and Copper(II) Oxide Nanosensors with Phenylboronic Acid Derivatives
X. Zhang, A. He, R. Guo, Y. Zhao, L. Yang, S. Morita, Y. Xu, I. Noda, Y. Ozaki	<i>Spectrochim. Acta, A</i> , 265 (2022) 120373	A new approach to removing interference of moisture from FTIR spectrum
N. Ueno, M. Takegoshi, A. Zaitceva, Y. Ozaki, Y. Morisawa	<i>J. Chem. Phys.</i> , 156 (2022) 074705, Invited; Special issue; <i>JCP Special Topic on the Chemical Physics of the Electrode–Electrolyte Interface</i>	Experimental verification of increased electronic excitation energy of water in hydrate-melt water by attenuated total reflection-far-ultraviolet spectroscopy
A.-Q. He, Z.-Q. Yu, J. Song, L.-M. Yang, Y.-Z. Xu, I. Noda, Y. Ozaki	<i>Anal. Chem.</i> , (2022) 94 2348-2355	Novel Method for Extracting the Spectrum of a Supramolecular Complex via a Comprehensive Approach Involving Two Dimensional Correlation Spectroscopy, Genetic Algorithm, and Grid Searching
K. Li, F. Zhou, A. He, R. Guo, L. Yang, Y. Zhao, Y. Xu, I. Noda, Y. Ozaki	<i>Spectrochim. Acta, A</i> , 272 (2022) 120968	Random swapping, an effective and efficient way to boost the intensities of cross peaks in a 2D asynchronous spectrum
H. Uematsu, S. Nishimura, A. Yamaguchi, M. Yamane, Y. Ozaki, S. Tanoue	<i>Polym. J.</i> , 2022, https://doi.org/10.1038/s41428-022-00622-2	Growth of polypropylene crystals in the vicinity of carbon fibers and improvement of their interfacial shear strength
S. Singh, Y. Ozaki, M. A. Czarnecki	<i>Spectrochim. Acta, A</i> , 274 (2022) 121077	Association and solubility of chlorophenols in CCl ₄ : MIR/NIR spectroscopic and DFT study
Yukihiro Ozaki	<i>NIR News</i> , 2022, DOI: 10.1177/ 09603360211067093	NIR spectroscopy — What a wonderful world!
E. Mitani, Y. Ozaki, H. Sato	<i>Polymer</i> , 246 (2022) 124725	Two types of C—O…HO hydrogen bonds and OH…OH (dimer, trimer, oligomer) hydrogen bonds in PVA with 88% saponification/PMMA and PVA with 99% saponification/PMMA blends and their thermal behavior studied by infrared spectroscopy
Y. Wang, C. Cheng, R. Ma, Z. Xu, Y. Ozaki	<i>Analyst</i> , DOI: 10.1039/d2an00035k	<i>In situ</i> SERS monitoring of intracellular H ₂ O ₂ in single living cells based on label-free bifunctional Fe ₃ O ₄ @Ag nanoparticles

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
T. Sukmanee, S. Vantasin, H. Gatemala, S. Ekgasit, P. Pienpinijtham, Y. Ozaki	<i>J. Phys. Chem., C</i> , 2022, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10295	3D SERS Imaging of Nanoporous Gold–Silver Microstructures: Exploring the Formation Mechanism Based on Galvanic Replacement Reaction
U. Mizutani, H. Sato, T. B. Massalski	<i>Progress in Materials Science</i> , 120 (2021) 100719-100736	The original concepts of the Hume-Rothery rule extended to alloys and compounds whose bonding is metallic, ionic or covalent or a changing mixture of these
S. Nagatomo, T. Kitagawa, M. Nagai	<i>Biophys. J. (Biophysical Journal)</i> , 120 (2021) 1-12	Roles of Fe-His Bonds in Stability of Hemoglobin: recognition of protein flexibility by <i>Q</i> Sepharose
北川禎三, 長友重紀	分光研究 (<i>Journal of Spectroscopical Society of Japan</i>), 70 (2021) 119-122	「深紫外共鳴ラマン分光法による蛋白質高次構造の解明」
張 紀久夫	固体物理 (アグネ技術センター), 56 , (2021), (9) 461-465; (10) 495-505; (12) 717-722	「誌上セミナー」 電磁応答理論の階層構造：マイクロからマクロへ
Z. Guo, H. Zhang, X. Zhang, M. Doi	<i>Phys. Rev E</i> , 104 (2021) 064802	Oscillating state transition in pinned nanobubbles with coupled fluctuations
C. Zhao, T. Yu, J. Zhou, M. Doi	<i>Langmuir</i> , 37 (2021) 38	Wetting dynamics in a rectangular channel
M. Wu, M. Doi, X. Man	<i>Soft Matter</i> , 17 (2021) 7932-7939	The contact angle of an evaporating droplet of a binary solution on a super wetting surface
M. Seii, T. Harano, M. Doi, Y. Tanaka	<i>Gels</i> , 7 (2021) 94	Competition between osmotic squeezing versus friction-driven swelling of gels
D. A. King, M. Doi, E. Eiser	<i>J. Chem. Phys.</i> , 154 (2021) 244904	Elastic Response of Wire Frame Glasses. I
D. A. King, M. Doi, E. Eiser	<i>J. Chem. Phys.</i> , 154 (2021) 244905	Elastic Response of Wire Frame Glasses. II
X. Man, M. Doi	<i>Macromolecules</i> , 54 (2021) 4626-4632	Swelling Dynamics of a Disk-Shaped Gel
B. Zheng, X. Man, D. Andelman, M. Doi	<i>ACS Macro Lett.</i> , 10 (2021) 498-502	Enhanced electro-actuation in dielectric elastomers: the non-linear effect of free ions
Z. Xu, X. Dai, X. Bu, Y. Yang, X. Zhang, X. Man, X. Zhang, M. Doi, L.-T. Yan	<i>ACS Nano</i> , https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c0887	Enhanced Heterogeneous Diffusion of Nanoparticles in Semiflexible Networks
T. Yu, Q. Sun, C. Zhao, J. Zhou, M. Doi	<i>Soft Matter</i> , 2021, DOI: 10.1039/d0sm01727b	Wetting equilibrium in rectangular channel
T. Kawaguchi, K. Kitagawa, K. Toyota, M. Kozaki, K. Okada, N. Nakashima, T. Yatsushashi	<i>J. Phys. Chem. A</i> , 125 (2021) 8014-8024	Smallest Organic Tetracation in the Gas Phase: Stability of Multiply Charged Diiodoacetylene Produced in Intense Femtosecond Laser Fields
K. Tamejima, C. Mizuta, N. Nakashima, K. Sakota, S. Shinoda, T. Yatsushashi	<i>J. Photochem. Photobiol. A Chem.</i> , 427 (2022) 113853	Reduction and precipitation of aqueous europium (III) under an air atmosphere by near-infrared femtosecond laser pulses
T. Tsuruta, K. Miyake	<i>J. Phys. Commun. -IOPscience</i> , 6 (2022) 015006	Unconventional Non-Fermi Liquid Properties of Two-Channel Anderson Impurities System

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
三宅和正	物性研究 (電子版), 9 (2021) 講義ノート 091201	超伝導の基礎概念 —初等的な理解に向けて— (作成者: 猪崎優喜, 河村省吾, 山田暉馨, 浅香雄哉, 栗島裕大)
Y. Ueda, Y. Kobayashi, M. Itoh	<i>Journal of Solid State Chemistry</i> , 305 (2022) 122685/1-6	Tailoring a new oxyhydride, $\text{CaVO}_{3-x}\text{H}_x$, with ordered hydride anions
N. Baghdadi, N. Salah, A. Alshahrie, A. R. Ansari, K. Koumoto	<i>Ceram. Int.</i> , (2021) 47 6169-6178	The effect of morphological modification on the thermoelectric properties of ZnO nanomaterials
Y. Li, S. Yamamoto, K. Ahmad, Z. Almutairi, K. Koumoto, C. Wan	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 9 (2021) 11674	Localized vibration and avoided crossing in $\text{SrTi}_{11}\text{O}_{20}$ for oxide thermoelectrics with intrinsically low thermal conductivity
Y. Zhao, Y. Gu, P. Zhang, X. Hua, Y. Wang, P.-A. Zong, L. Pan, Y. Lyua, K. Koumoto	<i>Sci. Technol. Adv. Mater.</i> , 22 (2021) 363-372	Enhanced thermoelectric performance in polymorphic heavily Co- doped Cu_2SnS_3 through carrier compensation by Sb substitution
Y. Zhao, Y. Gu, P.-A. Zong, L. Pan, L. Zhang, K. Koumoto, Y. Wang	<i>J. Alloys Compds.</i> , 887 (2021) 161338	High thermoelectric performance of Co-doped Cu_2SnS_3 -attapulgite nano-composites achieved by synergetic manipulation of electrical and thermal transport properties
S. Yin, X. Qian, K. Koumoto, R. Yang, C. Wan	<i>Soft Science</i> , 1 (2021) 9	Control of low dimensionality in flexible hybrid inorganic-organic superlattices
Y. Lei, R. Qi, M. Chen, H. Chen, C. Xing, F. Sui, L. Gu, W. He, Y. Zhang, T. Baba, T. Baba, H. Lin, T. Mori, K. Koumoto, Y. Lin, Z. Zheng	<i>Adv. Mater.</i> , 2021, 2104786	Microstructurally Tailored Thin β - Ag_2Se Films toward Commercial Flexible Thermoelectrics
S. Zhu, Y. Peng, J. Gao, L. Miao, H. Lai, C. Liu, J. Zhang, Y. Zhang, S. Zhou, K. Koumoto, T. Zhu	<i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 12 (2022) 1045-1055	Simultaneous Realization of Flexibility and Ultrahigh Normalized Power Density in a Heatsink-Free Thermoelectric Generator via Fine Thermal Regulation
S. Yin, C. Wan, K. Koumoto	<i>J. Ceram. Soc. Japan</i> , 130 (2022) 211-218	High thermoelectric performance in flexible TiS_2 /organic super- lattices
Y. Wang, Y. Song, K. Song, L. Pan, C. Chen, K. Koumoto, Q. Liu	<i>J. Mater. Sci. Technol.</i> , 117 (2022) 251-258	Enhanced thermoelectric performance of <i>n</i> -type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ via a simple liquid-assisted shear exfoliation
O. Sato, P. Sadhukhan, S.-Q. Wu, J. Long, T. Nakanishi, S. Kanegawa, K. Gao, K. Yamamoto, H. Okajima, A. Sakamoto, M. Baker, T. Kroll, D. Sokaras, A. Okazawa, N. Kojima, Y. Shiota, K. Yoshizawa	<i>Nature Communications</i> , 12 (2021) 4836 – 1-9	Manipulating Electron Redistribution to Achieve Electronic Pyro- electricity in Molecular $[\text{FeCo}]$ Crystals
H. Kamebuchi, S. Tamaki, A. Okazawa, N. Kojima	<i>Membranes</i> , 11 (2021) 400-414	Transparent Ion-Exchange Membrane Exhibiting Intense Emission under a Specific pH Condition Based on Polypyridyl Ruthenium (II) Complex with Two Imidazophenanthroline Groups

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
M. Sugita, I. Kuwano, T. Higashi, K. Motoyama, H. Arima, F. Hirata	<i>J. Phys. Chem. B</i> , 125 (2021) 2308-2316	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」, 94 (2021) 615-627	水チャネル蛋白質の動作機構に関する理論的研究
Y. Yamada, F. Hirata, <i>et. al.</i>	<i>Br. J. Pharmacol.</i> , 178 (2021) 2727-2756	Differential mode of cholesterol inclusion with 2-hydroxypropyl-cyclodextrins increases safety margin in treatment of Niemann-Pick disease type C
Fumio Hirata	<i>J</i> 2021, 4 , 84-85, https://doi.org/10.3390/j4020007	Advance in Molecular Thermodynamics
N. Yoshida, M. Matsugami, Y. Harano, K. Nishikawa, F. Hirata	<i>J</i> 2021, 4 , 698-726, https://doi.org/10.3390/j4040049	Structure and Properties of Supercritical Water: Experimental and Theoretical Characterizations
Fumio Hirata	ArXiv, 2201.08556	Does the second critical-point of water really exist in nature?
平田文男	古田史学会報, 167 (2021)	「壬申の大乱」に秘められた謎を解く一作業仮説
平田文男	日本化学会「化学と教育」, 印刷中	生命における「水」, その構造と機能
T. Suemoto, K. Yamanaka, N. Sugimoto, Y. Kobayashi, T. Otsu, S. Tani, T. Koyama	<i>J. Appl. Phys.</i> , 130 (2021) 025101	Relaxation dynamics of hot electrons in the transition metals Au, Ag, Cu, Pt, Pd, and Ni studied by ultrafast luminescence spectroscopy
T. Suemoto, K. Yamanaka, N. Sugimoto	<i>Physical Review B</i> , 104 (2021) 119905(E)	Erratum: Observation of femtosecond infrared luminescence in gold [<i>Phys. Rev. B</i> , 100 (2019) 125405]
T. Ishimasa, Y.-G. So, M. Mihalkovič	<i>Philosophical magazine</i> , 101 (2021) 2295-2317	Planar defect in approximant: the case of Cu-Al-Sc alloy
富宅喜代一	<i>Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan</i> , 70 (2022) 4	Concerted Progress in Molecular Science and Mass Spectroscopy: A New Approach to Gas-phase NMR Method for Mass Selected Molecular Ions
M. Sanekata, K. Fuke, <i>et al.</i>	<i>Plasma</i> , 4 (2021) 269-280	Dependence of Optical Emission Spectra on Argon Gas Pressure during Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering (MPPMS)
M. Sanekata, K. Fuke, <i>et al.</i>	<i>Plasma</i> , 4 (2021) 239-251	Delayed discharge bridging two sputtering modes from modulated pulsed power magnetron sputtering (MPPMS) to deep oscillation magnetron sputtering (DOMS)
K. Uno, A. Aktalay, M. L. Bossi, M. Irie, V. N. Belov, S. W. Hell	<i>PNAS</i> , 118 (2021) e-2100165118	Turn-on mode diarylethenes for bioconjugation and fluorescence microscopy of cellular structures
Hendra, A. Takeuchi, H. Yamagishi, S. Oki, M. Morimoto, M. Irie, Y. Yamamoto	<i>Adv. Funct. Mater.</i> , 31 (2021) 2103685	Photochemically switchable interconnected microcavities for all-organic optical logic gate
H. Yamagishi, T. Matsui, Y. Kitayama, Y. Aikyo, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, M. Morimoto, M. Irie, Y. Yamamoto	<i>Polymers</i> , 13 (2021) 269	Fluorescence switchable conjugated polymer microdisk arrays by cosolvent vapor annealing

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
H. Chiba, M. Morimoto, M. Irie	<i>Chem. Lett.</i> , 50 (2021) 84-86	Stepwise assembly of ultrathin poly(vinyl alcohol) films on photo-responsive diarylethene crystals
Y. Hirata, M. Matsuo, K. Kurihara, K. Suzuki, S. Nonaka, T. Sugawara	<i>Life</i> , 11 (2021) 1364, https://doi.org/10.3390/life11121364	Colocalization Analysis of Lipo-Deoxyribozyme Consisting of DNA and Protic Catalysts in a Vesicle-Based Protocellular Membrane Investigated by Confocal Microscopy
美宅成樹	<i>CBI学会誌</i> , 9 (2021)	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
DECIGO Collaboration (Kenichi Ueda)	<i>Prog. Theor. Exp. Phys. A</i> , 105 (2021) 2021	DECIGO collaboration, Current status of space gravitational wave antenna DECIGO and B-DECIGO
S. Chen, J. Li, K. Ueda	<i>Applied Physics Express</i> , 14 (2021) 042001	Pulsed azimuthally polarized beam from passively Q-switched rotating Nd:YAG disk laser, Pulsed azimuthally polarized beam from passively Q-switched rotating Nd:YAG disk laser
S. Chen, J. Li, K. Ueda	<i>Appl. Phys. Lett.</i> , 119 (2021) 091103	Generation of Nanosecond Pulsed Azimuthally and Radially Polarized Beams with an Actively Q-Switched Rotating Disk Laser
Y. Nabae, Q. Yuan, S. Nagata, K. Kusaba, T. Aoki, N. Takao, T. Itoh, M. Arao, H. Imai, K. Higashi, T. Sakata, T. Uruga, Y. Iwasawa	<i>J. Electrochem. Soc.</i> , 168 (2021) 014513	<i>In Situ</i> X-ray Absorption Spectroscopy to Monitor the Degradation of Fe/N/C Cathode Catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells
S. Chaveanghong, T. Nakamura, Y. Takagi, B. Cagnon, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, T. Yokoyama	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 23 (2021) 3866-3873	Sulfur Poisoning of Pt and PtCo Anode and Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte fuel Cells Studied by Operando Near Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
S. S. Acharyya, S. Ghosh, Y. Yoshida, T. Kaneko, T. Sasaki, Y. Iwasawa	<i>ACS Catal.</i> , 11 (2021) 6698-6708	Unprecedented Catalysis of Cs ⁺ Single Sites Confined in Y Zeolite Pores for Selective C _{sp3} -H Bond Ammoxidation: Transformation of Inactive Cs ⁺ Ions with a Noble Gas Electronic Structure to Active Cs ⁺ Single Sites
Md. M. Rahman, K. Inaba, G. Batnyagt, M. Saikawa, Y. Kato, R. Awata, B. Delgertsetsega, Y. Kaneta, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa, K. Ui, T. Takeguchi	<i>RSC Adv.</i> , 11 (2021) 20601-20611	Synthesis of catalysts with fine platinum particles supported by high-surface-area activated carbons and optimization of their catalytic activities for polymer electrolyte fuel cells
Yasuhiro Iwasawa	<i>SPRING-8/SACLA Research Frontiers 2020</i> , (2021) 8-11	Recent Progress in Advanced SR Characterization of Fuel Cells at SPRING-8
B. Hu, B. Bharate, J. D. Jimenez, J. Lauterbach, N. Todoroki, T. Wadayama, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa, H. Ariga-Miwa, S. Takakusagi, K. Asakura	<i>J. Phys. Chem. C</i> , doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08393	Abnormal Metal Bond Distances in PtAu Alloy Nanoparticles: <i>In Situ</i> Back-Illumination XAFS Investigations of the Structure of PtAu Nanoparticles on a Flat HOPG Substrate Prepared by Arc Plasma Deposition
V. L. J. Joly, K. Takai, M. Kiguchi, N. Komatsu, T. Enoki	<i>Physical Chemistry and Chemical Physics</i> , 23 (2021) 19209-19218, DOI: 10.1039/d1cp00921d	Anomalous spin relaxation in graphene nanostructures on the high temperature annealed surface of hydrogenated diamond nanoparticles

論文リスト (2021年度分)

発表者	掲載誌	題名
H. Onuma, K. Kubota, S. Muratsubaki, W. Ota, M. Shishkin, H. Sato, K. Yamashita, S. Yasuno, S. Komaba	<i>Journal of Materials Chemistry A</i> , 9 (2021) 11187-11200	Phase evolution of electrochemically potassium intercalated graphite
V. Nandal, R. Shoji, H. Matsuzaki, A. Furube, L. Lin, T. Hisatomi, M. Kaneko, K. Yamashita, K. Domen, K. Seki	<i>Nature Commun.</i> , 12 (2021) 7055	Unveiling charge dynamics of visible light absorbing oxysulfide for efficient overall water splitting
P. R. Varadwaj, H. M. Marques, A. Varadwaj, K. Yamashita	<i>Inorganics</i> , 10 (2022) 1	Chalcogen Bonding in Molybdenum Disulfide, Molybdenum Diselenide and Molybdenum Ditetelluride Dimers as Prototypes for a Basic Understanding of the Local Interfacial Chemical Bonding Environment in 2D Layered Transition Metal Dichalcogenide
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	<i>Int. J. Mol. Sciences</i> , 23 (2022) 1263	Chalcogen Bonding in the Molecular Dimers of WCh_2 (Ch = S, Se, Te): On the Basic Understanding of the Local Interfacial and Interlayer Bonding Environment in 2D Tungsten Dichalcogenides
H. Kusama, M. Kodera, K. Yamashita, K. Sayama	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2022, <i>in press</i>	Insights into the carbonate effect on water oxidation over metal oxide photocatalysts/photoanodes
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	<i>Molecules</i> , 27 (2022) 1487	The Phosphorous Bond, or the Phosphorous-centered Pnictogen Bond: The Covalently Bound Phosphorous Atom in Molecular Entities and Crystals as a Pnictogen Bond Donor

講演リスト (2021年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Y. Saito, Y. Nishina	第61回FNTG総合シンポジウム, Zoomによるオンライン会議	Edge States of Graphene Oxide Observed by Field Emission and Field Ion Microscopy	2021-9
Yahachi Saito	第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム	Edges of Layered MoS ₂ Observed by Field Electron Emission and Field Ion Microscopy	2022-3
齋藤弥八, 仁科勇太	第69回応用物理学会春季学術講演会	グラフェン端の電子軌道を反映する電界電子および電界イオン顕微鏡像の観察	2022-3
松本吉泰, 工藤昭彦	分子科学討論会	バナジン酸ビスマス表面における水の光電気化学酸化反応のマイクロキネティクス	2021-9
Masatoshi Imada	International Conference on Quantum Artificial Intelligence at Shanghai, China (招待講演)	Machine learning methods for quantum many-body solver and experimental-data analyzer in physics	2021-7
今田正俊	科学技術振興機構研究開発戦略センターセミナー (招待講演)	強相関電子物質の多体電子構造と階層的な第一原理計算	2021-9
Masatoshi Imada	7 th International Conference on Superconductivity and Magnetism at Bodrum, Turkey (招待講演)	<i>Ab initio</i> and machine learning studies combined with spectroscopic data on cuprates superconductors as “integrated spectroscopy” — electron fractionalization and superconducting mechanism	2021-10
今田正俊	「富岳」成果創出加速プログラム計算基礎科学連携拠点シンポジウム (招待講演)	物質科学の「富岳」基礎科学課題では実験と連携して何を明らかにしようとしているか? — 分数化, 高温超伝導, 量子流体	2022-1
今田正俊	高温超伝導フォーラム第9回会合	電子分数化と銅酸化物超伝導	2022-3
大門寛, 桃野浩樹, 松田博之, L. Tóth, 益田有, 森口幸一, 小粥啓子, 竹内走一郎, 橋本由介, 松下智裕	日本物理学会 2021年 秋季大会	新しい二次元表示型電子エネルギー分析器 CoDELMAを用いた原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発	2021-9
長谷翼, 森川良忠, 秋光純, 堀金和正, 堀江理恵, 松下智裕, 大門寛, 田口宗孝	日本物理学会 2021年 秋季大会	La _x Sr _{2-x} IrO _{4-y} 中のLa周りの局所構造と非超伝導性	2021-9
Hiroshi Daimon	VVC-21 (the Virtual Vacuum Congress 2021) (Keynote presentation)	Atomic-resolution Holographic Microscopy	2021-10
大門寛, 桃野浩樹, 松田博之, L. Tóth, 益田有, 森口幸一, 小粥啓子, 竹内走一郎, 橋本由介, 松下智裕	2021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 (II)	2021-11
川村聡太, 堀江理恵, 堀金和正, 橋本由介, 田中品貴, 竹内走一郎, 富田広人, 大門寛, 秋光純, 松下智裕	2021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Sr ₂ IrO ₄ の酸素周りの局所構造解析	2021-11

講演リスト (2021年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
川村聡太, 堀江理恵, 堀金和正, 長谷 翼, 橋本由介, 田中晶貴, 竹内走一郎, 富田広人, 森川良忠, 田口宗孝, 大門 寛, 秋光 純, 松下智裕	日本物理学会 第77回年次大会	光電子ホログラフィーによる Sr ₂ IrO ₄ の Ir ³⁺ の 起源の特定	2022-3
松 下 裕 秀	日本ゴム協会年次大会	摂動を与えたブロック共重合体の構造構築 — 周期構造と準周期構造	2021-5
大谷博司, 榎木勝徳	日本金属学会2021年秋期 (第169回) 講演大会	CrFeCoNiM (M = Pd, Pt) 合金の熱力学的性質 の評価	2021-9
榎木勝徳, 大谷博司	日本金属学会2021年秋期 (第169回) 講演大会	クラスター展開法を用いたCantor合金の平均 二乗原子変位の評価	2021-9
大 谷 博 司	国立研究開発法人科学技術 振興機構研究開発戦略 センター (JST-CRDS) 計算科学セミナー	合金状態図の熱力学的計算法の現状と課題	2021-9
大 谷 博 司	日本金属学会関東支部 講習会『水素社会と金属 材料の関係』	状態図解析を用いた金属中の水素の熱力学的 性質の評価	2021-11
大 谷 博 司	日本金属学会東海支部・ 一般社団法人日本鉄鋼協会 東海支部 2021年度 本多光太郎・湯川記念 合同講演会	合金状態図計算法の現在と未来	2021-11
大谷博司, 榎木勝徳	日本金属学会2022年春期 (第170回) 講演大会	ハイエントロピー合金の強度に及ぼす因子の 熱力学的検討	2022-3
榎木勝徳, 大谷博司	日本金属学会2022年春期 (第170回) 講演	FCC-FeにおけるB原子対の固溶状態と拡散挙 動の電子論的考察	2022-3
榎木勝徳, 大澤洋平, 大谷博司	日本鉄鋼協会2022年春季 (第183回) 講演大会	鉄-炭素系マルテンサイトにおける準安定炭化 物の生成過程の熱力学的検討	2022-3
菅 原 洋 子	2020年度 J-PARC/MUSE 成果報告会	μ SR analysis of muon/muonium dynamics of protein components	2021-7
菅原洋子, A. D. Pant, 杉山 純, 幸田章宏, 髭本 亘, 下村浩一郎, 山口 宏, 楠木正巳, 山村滋典, 三輪寛子, 鳥養映子, 永嶺謙忠, 神谷健秀	2021年度量子ビーム サイエンスフェスタ	μ SRによるペプチド結合へのプロトネーショ ンとプロトンダイナミクスの解析	2022-3
Yukihiro Ozaki	SAS-Coblentz-Spectroscopy virtual symposium “Molecular Spectroscopy in Practice: Raman and Infrared Spectroscopy Imaging”, On line	Raman Imaging of Paraffin-Embedded Oral Cancer Tissue	2021-7
Yukihiro Ozaki	SPIE Optics and Photonics, (Hybrid, San Diego OP21-Final-L.pdf)	Chiral discrimination by TERS	2021-8

講演リスト (2021年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Yukihiro Ozaki	11 th ICAVS (International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy), (on-line, Krakow)	Quantum Chemical Approaches in Molecular Spectroscopy of the Condensed Phase — Advances, Challenges, and Perspectives	2021-8
Yukihiro Ozaki	The 18 th International Symposium on Electroanalytical Chemistry (18 th ISEAC), (Hybrid, Changchun, China)	Advances, Challenges and Perspectives of Tip- enhanced Raman Scattering	2021-8
Yukihiro Ozaki	International Conference on Near Infrared Spectroscopy, (On-line, Beijing, China)	(Award lecture) NIR Spectroscopy — What a Wonderful World!	2021-10
Yukihiro Ozaki	Pacificchem, (On-line, Honolulu, Hawaii)	Hydrogen bonding studies by overtones and combinations	2021-12
Yukihiro Ozaki	Pacificchem, (On-line, Honolulu, Hawaii)	ATR-FUV spectroscopy of water and aqueous solutions	2021-12
Yukihiro Ozaki	Pacificchem, (On-line, Honolulu, Hawaii)	SERS and TERS Investigations on Enantioselective discrimination	2021-12
大野公一, 佐藤寛子, 岩本武明	第15回分子科学討論会	新奇ナノ構造の量子化学探索: D6h軸対称多 環炭化水素	2021-9
山口慶吾, 山北佳宏, 大野公一	第15回分子科学討論会	非平面ナノ炭素の低振動数モードにおけるラ マン強度の起源	2021-9
鶴西将也, 上田一貴, 林 聡子, 中西和郎, 大野公一	第48回有機典型元素化学 討論会	4配位カルコゲン化合物の分子内異性化の反応 経路解析	2021-12
K. Tameshima, N. Nakashima, T. Yatsunami	2021 光化学討論会 1P016	Reduction and precipitation of aqueous Europium (III) under air atmosphere by Near-Infrared laser pulse	2021-9
松田晶平, 横山啓一, 矢板 毅, 小林 徹, 中島信昭	2021 光化学討論会 1P087	硝酸溶液における三価アメリシウムの $f-f$ 遷移 を介する多光子励起により誘起される酸化過程	2021-9
西田信彦, 髭本 亘, 伊藤 孝, 森永正彦, 西山佳孝, 大村朋彦, 澤田英明, 小林憲司, 湯川 宏, 吉野正人	日本物理学会 第77回年次大会	鉄希薄合金中の正ミュオンの拡散・捕獲の ミュオンスピン緩和法による研究——鉄鋼水 素脆性理解に向けて	2022-3
三宅和正	日本物理学会2021年 秋季大会 (オンライン)	UTe ₂ の b - c 面内磁場下超伝導相図の理論	2021-9
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会2021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	2021-9
三宅和正	日本物理学会第77回 年次大会 (岡山大学)	スピン軌道——フォノン相互作用により誘起 される非自明な超伝導状態の可能性	2022-3
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会第77回 年次大会 (岡山大学)	$4f^2-Γ_3$ 基底をもつ系における非フェルミ液体 ——フェルミ液体クロスオーバー	2022-3
Kunihiro Koumoto	2 nd Virtual Conference on Thermoelectrics (VCT 2021)	Thermoelectrics — A Dream Technology for Energy Harvesting	2021-7
Fumio Hirata	Pacificchem 2021 Symposium (#67) “Solvation and Biomolecules”	Life Phenomena Woven by Water and Biomolec- ules	2021-12

講演リスト (2021年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Fumio Hirata	Pacificchem 2021 Symposium (#215) "Multiscale methods for modeling macromolecular systems in a complex environment"	Mutiscale Dynamics of Protein Realized by Statistical Mecahnics of Molecular Liquids	2021-12
Fumio Hirata	Sihyun Ham Protein Symposium 2022	Mutiscale Dynamics of Protein Realized by Statistical Mecahnics of Molecular Liquids	2022-1
杉田篤史, 王 俊真, 蒔山拓海, 末元 徹, 浅原彰文, 奥野剛史, 谷峻太郎, 小林洋平	日本物理学会秋季大会 (オンライン)	プラズモニック金ナノロッド構造体におけるフェムト秒時間分解近赤外発光分光	2021-9
杉田篤史, 王 俊真, 室井堅森, 末元 徹, 浅原彰文, 奥野剛史, 谷峻太郎, 小林洋平	日本物理学会 第77回年次大会 (オンライン)	プラズモニック金ナノロッド構造体の偏光分解超高速近赤外発光分光	2022-3
井村敬一郎, 米山祐樹, 安藤秀行, 出口和彦, 山岡人志, 平岡 望, 石井啓文, 石政 勉, 佐藤憲昭	日本物理学会 2021年秋季大会	Zn-Au-Yb準結晶・2/1・1/1近似結晶におけるYb価数の格子定数依存性	2021-9
K. Imura, Y. Yoneyama, H. Ando, K. Sakamoto, S. Yokota, K. Deguchi, H. Yamaoka, N. Hiraoka, H. Ishii, T. Ishimasa, N. K. Sato	MRM2021 Materials Research Meeting	Valence and magnetic singularity/crossover in Tsai-type approximant crystals	2021-12
横山英佐, 富宅喜代一, 他	第82回応用物理学会 秋季学術講演会	深振動マグネトロンスパッタリングのプラズマ発光分光計測	2021-9
實方真臣, 富宅喜代一, 他	第82回応用物理学会 秋季学術講演会	高出力パルスマグネトロンスパッタリングの放電時間解析	2021-9
横山英佐, 富宅喜代一, 他	第69回応用物理学会 春季学術講演会	深振動マグネトロンスパッタリングの発光分光計測とイオン閉じ込め効果の検討	2022-3
Tadashi Sugawara	Organization of the Organic Chemistry Seminars at the University of Lyon (France)	Environment-Sensitive Giant Vesicle-based Model Protocells	2021-6
美宅成樹	CBI学会 「オミックスの原理研究会」	ゲノム配列におけるコード領域の特徴：生物多様性を生み出す原理	2021-10
Kenichi Ueda	HPLSE 2021, Video presentation (Suzhou, China)	Full aperture thermal lens reduction of Heat Capacitive Active Mirror (HCAM) lasers (Plenary talk)	2021-4
S. Kitajima, H. Ogino, S. Tokita, L. Zhaoyang, S. Motokoshi, N. Morio, K. Tsubakimoto, H. Yoshida, K. Fujioka, K. Ueda, R. Kodama, J. Kawanaka	CLEO 2021, Hybrid conference (San Jose, US)	1J/100 Hz cryogenically-cooled Yb:YAG laser amplifier with ink-cladding for the suppression of parasitic lasing, CLEO 2021	2021-5
Kenichi Ueda	MPLP 2021, Hybrid Style (Novosibirsk, Russia)	Full aperture thermal-lens-free HCAM laser by pump and doping control (Invited talk)	2021-8

講演リスト (2021年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
T. Uruga, T. Kaneko, H. Miwa, H. Matsui, T. Yoshida, K. Higashi, O. Sekizawa, T. Sakata, K. Asakura, T. Sasaki, M. Tada, Y. Iwasawa	MRM2021, E-3: Advanced Analysis for Fuel Cell Materials and Technologies	<i>In-situ</i> HERFD-XANES and RIXS measurements of oxygen and sulfur species adsorbed on Pt cathode catalysts in polymer electrolyte fuel cells	2021-12
T. Uruga, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Kaneko, K. Higashi, O. Sekizawa, Y. Iwasawa, H. Miwa, K. Asakura	Pacificchem 2021	<i>In-situ</i> simultaneous HERFD-XANES/XRD measurements of the adsorption species on Pt/C electrocatalysts in polymer electrolyte fuel cells under operating conditions	2021-12
T. Yoshida, Y. Iwasawa, M. Yamashita	日本化学会 第102回春季年会	Heterometallic interaction emerges from resonant inelastic X-ray scattering in luminescent Tb-Pt molecules	2022-3
H. Ariga-Miwa, T. Yoshida, T. Uruga, T. Sasaki, T. Kaneko, T. Sakata, K. Higashi, O. Sekizawa, Y. Iwasawa	日本化学会 第102回春季年会	<i>In situ</i> HERFD-XANES/RIXS measurements of adsorbed oxygen species on Pt/C electrocatalysts in polymer electrolyte fuel cells under operating conditions	2022-3
R. Nomura, Y. Okuda	QFS2021 International Online Conference	Inchworm Driving of ^4He Crystals	2021-8
R. Nomura, Y. Okuda	QFS2021 International Online Conference	Falling of ^4He Crystals in Superfluid	2021-8
安藤恒也	久保記念シンポジウム, コングレスクエア日本橋 3階コンベクションホールD	グラフェンと関連2次元物質における特異な伝導現象	2021-4
安藤恒也	日本物理学会 2021年秋季大会 領域7 カーボンナノチューブの発見30周年記念シンポジウム 「基礎及び応用研究のこれまでと展望」	カーボンナノチューブの連続体模型：後方散乱の消失から潰れまで	2021-9
Tsuneya Ando	NIMS Award 2011 Ceremony and Academic Symposium, NIMS, Tsukuba, Japan	Physics of graphene	2021-11

受賞リスト (2021年度分)

受賞者	組織名・団体名	受賞	受賞月日
齋藤 弥八	公益社団法人日本表面真空学会 マイクロビームアナリシス技術 部会	第26回榊賞 「ナノカーボン材料からの電子 放出に関する先導的研究」	2021年11月4日
榎木勝徳, 大澤洋平, 大谷博司	日本鉄鋼協会	俵論文賞	2022年3月15日
尾崎 幸洋	日本分析化学会	名誉会員	2021年4月
Yukihiro Ozaki	International Council of Near- infrared Spectroscopy	Karl Norris Award	2021年10月18日
土井 正男	日本政府	瑞宝中綬章	2021年4月
Tsuneya Ando	国立研究開発法人 物質・材料研究機構	NIMS Award 2021 「低次元物質の量子物性に関す る理論基盤の構築」	2021年11月17日
安藤 恒也	日本学士院	学士院会員選任	2021年12月13日

;

2022年5月31日 印刷
2022年5月31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

