

Reports of Toyota Physical and Chemical Research Institute

No. 76

2023年5月

公益财团法人 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

公益財団法人豊田理化学研究所 所長あいさつ

2020年豊田理化学研究所創立80周年の大きな節目を機に,豊田家三代に伝わ る想い:豊田佐吉「障子を開けよ,外は広いぞ」,豊田理研創設者豊田喜一郎 「自由研究,基礎学理の確立,開却されがちな分野の重視」,前理事長豊田章一郎 「次代を担うグローバル人材育成 Creation, Challenge, Courage (3C)精神」,を 再確認し,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んできました.昨年 は、それらの新しい制度の運用を開始した「新生豊田理研」初年、ともいうべき 年でした.本年はそれらを全てしっかりと推進してまいります.



玉尾皓平 所長

若手育成「スカラー制度」の主な強化策は、①「異分野若手交流会」参加者間の交流から生まれる「ス カラー共同研究」の選抜・再編を経る最長6年間の継続支援制度の導入、②スカラーの中から特に選ば れた新進気鋭の研究者を支援する「ライジングフェロー制度」の創設です.これらの新制度・強化策に よって、豊田理研スカラーに選ばれることが、これまで以上に若手研究者のキャリアップに効果を発揮 し、ステータスとなることを目指しています.

グローバル若手人材育成のための「海外大学院進学支援制度」の支援対象者「Toyota Riken Overseas Predoctoral Fellow」は4年目を迎える現在までに8人が採択され、オックスフォード大やシカゴ大などで学位取得を目指しています.学位取得まで継続的にしっかり支援し、学位取得後は国際舞台での活躍に期待しています.

世界トップレベルの実績をもつ定年退職教授を支援する「フェロー制度」は「シニアフェロー制度」と 名前を改め、定年退職少し前から支援を開始し、従来の豊田理研@長久手で一人で研究するスタイルから 出身研究機関等での研究継続を数年間強力に支援する方式に大きく舵をきります.現在は新旧制度の過渡 期で、各フェローにとって最適の研究環境として豊田理研と出身研究機関が混在した状況になっていま す.フェローの皆さんには、コロナ禍と制度過渡期が重なり、種々ご不便をおかけしているかとも思いま すが、そんな中でも研究に真摯に取り組んでおられる姿には敬意を表したいと思います.

コロナ禍も3年が経過し,会議やイベントは対面とオンラインのハイブリッド方式のウイズコロナ運 営が定着しましたが,「異分野若手交流会」などは泊まり込み対面方式の良さに異論をはさむ余地はな く,早くコロナ禍が終息し,あるべき姿に戻ることを願ってやみません.

本年も,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・人材ネットワーク構築と新分野創 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》					
銅酸化物高温超伝導体の第一原理計算と統合分光による電子分数化の研究	今	⊞	正	俊	5
小型二次元電子分光器CoDELMAを用いた3D原子配列ホログラフィー顕微鏡の開発	; 大	門		寛	13
核磁気共鳴法で捉える柔粘性結晶相を有するイオン液体の相転移と回転・並進 の関係(試料:ハーbutyl-ハーmethylpiperidinium hexafluorophosphate)	軍動 西	Ш	惠	子	21
ジカチオン性ならびにトリカチオン性リン酸ジメチルイオン液体の調湿機能	伊	藤	敏	幸	29
5元ブロック共重合体が作る二次元12回対称準周期構造の性質	松	下	裕	秀	39
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	47
柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構:氷ⅢとⅣの熱膨張率の異方 非アフィン変形	生と 田	中	秀	樹	55
量子物質と非従来型超伝導	前	野	悦	輝	63
《豊田理研客員フェロー》 遠紫外分光法──新しいσ化学の世界を切り開く	尾	崎	幸	洋	73
化学反応における対称性の破れの理論(13) PSIIの酸素発生サイトの分子システム構造と水挿入およびプロトン放出経路 山ロ 兆・庄 司 光 男・ 磯 部 寛・川 上 貴 資・	⊢ 宮 ・中	5 川 嶋	晃隆	一 人	87
《豊田理研スカラー》					
レドックスフロー電池電極に向けた高表面積で通液可能な炭素モノリスの開発 	岩村	村	振一	-郎	98
スケールに依存する抵抗変動のメカニズム解明と量子デバイスの実証	迫	⊞	將	仁	100
振動強結合によるイオン伝導体の物性改革	福	島	知	宏	102
渦状磁気構造を持つ金属磁性体における電流が駆動する格子ひずみの検証	日	髙	宏	之	104
金属イオンを含む生体由来のイオン液体を用いた生分解性スーパーキャパシタ(の				

研究	山	田	駿	介.	• •	106
マイクロ流路内での物質拡散を促進する運動性触媒材料の開発	渡	邹	花奈	:子.		108
新しい準安定酸化チタンの相転移制御と光・電子デバイス応用	吉	松	公	平.		110
蛍光イメージングによるケイ酸塩鉱物の溶解ダイナミクス評価法の開発	Ш	西	咲	子.		112
PEM型水電解条件下で最適構造を自己選択する卑金属触媒の開発	伊	藤	良	— .		114
主鎖に水酸基を有する生分解性芳香族バイオポリエステルの合成と材料化	榎	本	有希	·子.		116
直感的な遠隔操作ロボット用コンソールの開発と制御	Ξ	浦		智		118
混合原子価単分子スイッチの開発	⊞	中	裕	也.		120
微小なメカノストレスを検知する高分子材料の創製	±	戸	優	志.		122
流れの高精度近似手法と構造最適化に基づく高性能水冷傾斜機能ラティス構造 開発	の 竹	澤	晃	弘.		124
光近接場を介した高効率人工光合成に向けた研究	勝	見	亮	太.		126
静電吸着法による正極活物質/固体電解質/導電助剤の複合化と酸化物系全固 電池の構築	体 引	間	和	浩.		128
酸化物セラミックスにおける不純物粒界偏析・拡散ダイナミクスの微視的機構 解明と粒界拡散の原子レベル制御	の 横	井	達	矢.		130
エアロゾルの飛散防止に適した空気壁の効果が長距離にわたって持続する エアカーテンの開発	高	牟礼	光太	:郎.		132
心拍変動解析を用いたレビー小体型認知症の早期診断AIの開発	藤	原	幸	—.		134
メタ磁性体の三重臨界点近傍における新奇電子輸送現象の探索	浦	⊞	隆	広.		136
2次元金属有機フレームワークにおける強相関現象	張		中	岳.		138
"不均質な"樹脂設計を目指したデジタルパターニングコンセプト	林		幹	大.		140
圧縮ねじり加工を用いた組織制御による高強度アルミニウム合金の高性能化	成	⊞	麻	未.		142
高品質窒化物系混晶半導体薄膜のサブギャップ領域における光吸収・熱発生過 の解明	程 今	井	大	地.		144
相変化材料を活用する効率的な超小型宇宙機システム設計手法に対する研究	宮日	Ξ	喜久	.子.		146
中赤外レーザーによる物質の化学構造に応じた輻射カクロマトグラフィーへ	т	藤	哲	弘.		148

データサイエンスによる液滴微粒化ダイナミクス解明への挑戦 朝 原 誠	150
DDSを指向した樹状型核酸の構築 繰 田 綾	152
メタン生成アーキアの増殖コントロール技術の開発を目指した細胞周期解析法の 確立尾木野 弘実	154
核四極共鳴と光計測の融合技術による信号計測技術の開発	156
奇数原子・偶数π電子系を使った機能性発光を示す13族元素錯体の開発 伊藤 峻一郎	158
コロイドの回転ブラウン運動で探るソフトマテリアル界面での相互作用 柳 島 大 輝	160
スキルミオンブラウニアン素子の作製技術に関する研究後藤 穣	162
柔軟性白金錯体のゆがみ構造に基づく高効率キラル発光材料の開発 川守田創一郎	164
がん細胞で薬剤を放出するpH応答性i-motif修飾脂質キャリアのデザイン 渡 邉 望 美	166
膜脂質組成の改変技術を用いた細胞内取込を促進する高機能エクソソームの開発 安田智一	168
近赤外吸収/発光材料の創出を指向した電子受容性骨格の開発と応用 	170
同軸配置SLMを用いた透過行列測定による散乱体を通したスポット形成 全香玉	172
光刺激応答性によって機械的強度と薬物放出挙動が制御された超分子ゲルの開発 LEE JI HA	174
水素を電子供与体とし窒素酸化物を除去可能な微生物群の探索と応用に向けた検討 末 永 俊 和	176
電子伝達体依存型酵素とポリオキソメタレートを融合した環境調和型触媒の開発 	178
安定反芳香族分子の創出とその特性を生かした機能応用	180
広域誘電泳動集積によるスピンゼーベック発電素子の開発 稲 葉 優 文	182
極性シアノ金属錯体材料の開発と機能開拓	184
試験管内再構成による相同組換え反応正確性制御メカニズムの解明 河 添 好 孝	186

《スカラー共同研究》

スポンジモノリス充填デバイスによる細胞の機械的強度に基づし	いた	細胞]分离	雒分	析法	の開	発		
	加	地	範	王	·久	保	拓	也	193
脂肪族ポリエステルの実践的合成を目指した高活性固定化触媒の	D開	発							
	磯	野	拓	也	・原		直	樹	196
金属錯体を基盤とした一次元状物質の電気物性の実測および予測	則								
	植	村	-	広	・佐	藤	正	寛	200
著書リスト									205
論文リスト									206
講演リスト									214
受賞リスト									218

CONTENTS

«Research Reports»

«Fellow»

First Principles Calculation of Copper-oxide Supercondustors and Electron Fractionalization Studied by Imtegrated Spectroscopy Masatoshi IMADA	5
Development of 3D Atomic Array Holography Microscope Using Small Two-dimensional Electron Energy Analyzer CoDELMA Hiroshi DAIMON 1	.3
NMR Study on Relationship between Rotational/Translational Dynamics and Phase Behavior of an Ionic Liquid with Plastic Crystal Phase: <i>N</i> -butyl- <i>N</i> -methylpiperidinium Hexafluorophosphate	21
Dehumidification Properties of Dicationic- and Tricationic-Dimethylphosphate Ionic LiquidsToshiyuki ITOH 2	29
Structural Feature of Quasiperiodic Tiling with Dodecagonal Symmetry from Four-component Pentablock Polymers 3	;9
Construction of Theoretical Phase Diagram Based on First-principles Calculation and Study on Metastable Substance Formation 4	17
Polymorphism of Ice Arising from Flexible Hydrogen Bonds: Anisotropy in the Thermal Expansivity and the Nonaffine Deformation for Ice IX and II	55
Unconventional Superconductivity and Quantum Materials	53
《Visiting Fellow》	
Far-ultraviolet Spectroscopy — Opening Up New σ ChemistryYukihiro OZAKI 7	'3
《Specially Appointed Fellow》	
Biomolecular Systems Structure, Water Inlet and Proton Release Pathways, in the Oxygen Evolution Complex of PS I I are Revisited Kizashi YAMAGUCHI, Mitsuo SHOJI, Koichi MIYAGAWA 8 Hiroshi ISOBE, Takashi KAWAKAMI and Takahito NAKAJIMA	37
《Toyota Riken Scholar》	
Development of Liquid-passable Porous Carbon Monoliths for Redox Flow Battery Electrodes)8
Mechanism and Quantum Devices of Extraordinary Size Effect)0

Modification of Ionic Conductor by Vibrational Strong Coupling

	. Tomohiro FUKUSHIMA 102
Verification of Electric-current-driven Lattice Distortion in a Magne	etic Metal
with a Vortex-like Magnetic Texture	Hiroyuki HIDAKA 104
A Study on A Biodegradable Supercapacitor Using a Bio-derived Ic	onic Liquid
with Metal Ions	Shunsuke YAMADA 106
Hollow-type Catalytic Materials Containing Mobile Particles to Acc	celerate
Substance Diffusion in Microchannel	Kanako WATANABE 108
Control of Phase Transition in New Titanate for Optoelectronic App	plications Kohei YOSHIMATSU 110
Development of Evaluation Technique for Dissolution Dynamics of	f
Calcium-silicate Minerals by Fluorescence Imaging	Sakiko KAWANISHI 112
Development of Self-determination of Structures on Non-noble Met	tal Catalyst
under PEM Electrolysis Conditions	Yoshikazu ITO 114
Synthesis of Biodegradable Bio-based Aromatic Polyesters Having	Free Hydroxyl
Group	Yukiko ENOMOTO 116
Development and Control of Intuitive Console for Teleoperated Rol	bot Satoshi MIURA 118
Development of Mixed-valence Single-molecule Switch	Yuya TANAKA 120
Design of Functional Polymer Material for Detecting Weak Mechar	10-stress Yuji TSUCHIDO 122
Development of Variable Density Lattice for Effective Liquid Cool	ing Based on
Porous Flow Approximation and Structural Optimization	Akihiro TAKEZAWA 124
Study on Efficient Artificial Photosynthesis Based on Optical Near	Field Ryota KATSUMI 126
Cathode Composites Fabricated by Electrostatic Assembly Method	for Oxide-type
All-solid-state Battery	Kazuhiro HIKIMA 128
Atomic-level Understanding and Controlling of Grain Boundary Se	gregation and
Diffusion Dynamics in Ceramic Materials	Tatsuya YOKOI 130
Development of an Air Curtain Suitable for Blocking Aerosols Emi	tted from
Exhaled Breath	Kotaro TAKAMURE 132
Development of AI Systems for Early Diagnosis of Dementia with	Lewy Bodies Koichi FUJIWARA 134

Search for Novel Electron Transport Phenomena Near the Tricritical Point in

Metamagnets	Takahiro URATA 136
Strongly Correlated Phenomena in 2D Metal-organic Frameworks	Zhongyue ZHANG 138
Development of Digital Patterning Concept for Creation of Inhomo	geneous
Polymeric Materials	Mikihiro HAYASHI 140
Development of the High Strength Aluminium Alloys by Microstru	cture Control
Using Compressive Torsion Processing	Mami MIHARA-NARITA 142
Analysis of the Optical Absorption and Heat Generation Processes	via Sub-bandgap
Energy States in High Crystalline-quality Nitride-based Semicon	nductor Alloy
Thin Films	Daichi IMAI 144
Efficient Micro/Nano Spacecraft System Design Method Utilizing H	Phase Change
Materials	Kikuko MIYATA 146
Midinfrared Optical Force Chromatography Depending on Chemica	al Structure Tetsuhiro KUDO 148
Challenges in Explaining Droplet Atomization Dynamics Using Da	ta Science Makoto ASAHARA 150
Development of Dendritic Nucleic Acids for Nucleic Acid Delivery	7 Aya SHIBATA 152
Establishment of Cell Cycle Analysis Method for the Development	of Growth
Control Technology of Methanogenic Archaea	Hiromi OGINO 154
Development of Signal Measurement Technology Based on the Fus	ion of Nuclear
Quadrupole Resonance and Optical Measurement Techniques	Yui OTAGAKI 156
Functional Luminescent Complexes of Group 13 Elements Based of	n
Odd-atoms/Even-π-electrons Systems	Shunichiro ITO 158
Exploring Interfacial Interactions in Soft Materials Using the Rotati	onal Brownian
Motion of Colloidal Particles	Taiki YANAGISHIMA 160
Research for Fabrication Technology of Skyrmion Brownian Devic	es Minori GOTO 162
High-efficient Chiral Photophysical Properties of the Flexible Platir	num Complexes
Based on their Distorted Structure	Soichiro KAWAMORITA 164
Design of pH-responsive I-motif Coated Lipid Carrier for Cancer T	reatment Nozomi WATANABE 166
Engineering Highly Functional Exosome Promoting Intracellular Up	ptake by
Modifying Membrane Lipid Composition	Tomokazu YASUDA 168
Development of Electron-accepting Unit and its Application for New	ar-infrared

Absorption/Emission Materials	Naoki ANDO 170
Focusing through Scattering Media by Transmission Matrix Measure Co-axial Configuration of SLM	ement Using Xiangyu QUAN 172
Development of Supramolecular Gel with Controlled Mechanical St Drug Release Behavior by Photo Stimulus-Responsive	rength and Ji Ha LEE 174
Exploring for Denitrifying Bacteria Using Hydrogen as an Electron I Investigation of Their Application	Donor and Toshikazu SUENAGA 176
Development of Green Catalysts Based on Coenzyme-dependent En Polyoxometalates	zymes and Takuo MINATO 178
Creation of Stable Antiaromatic Molecules and Applied Functions B Their Inherent Properties	Based on Soji SHIMIZU 180
Development of Spin Seebeck Power Generation Devices by Wide-a Dielectrophoretic Integration	area Masafumi INABA 182
Synthetic and Functional Chemistry of Cyanide-based Polar Materia	ls Ryo OHTANI 184
In vitro Analysis of Regulations of the Fidelity of Homology-directe	d Repair Yoshitaka KAWASOE 186
《Toyota Riken Scholar Joint Research》	
Development of Innovative Porous Organic Crystals Based on Precis Syntheses and Their Functional Evaluation	se Molecular HIGAKI, Taiga YURINO 190 CHI and Toshikazu ONO
Development of a Cell Separation and Analysis Technique Based on	the Mechanical
Strength of Cells Using Spongy Monolith-filled Devices	KAJI and Takuya KUBO 193
Development of High Performance Immobilized Catalysts for Practi Polyesters Synthesis	cal Aliphatic and Naoki HARAGUCHI 196
Measurements and Prediction of Electrical Properties of One-dimens Based on Metal Complexes	sional Materials JRA and Masahiro SATO 200
List of Books	
List of Papers	
List of Presentations	
List of Awards	

銅酸化物高温超伝導体の第一原理計算と統合分光による 電子分数化の研究

今田正俊*

First Principles Calculation of Copper-oxide Supercondustors and Electron Fractionalization Studied by Imtegrated Spectroscopy



Masatoshi IMADA*

We review recent *ab initio* studies on high- T_c superconductivity in copper oxide superconductors. Deriving and using effecive Hamiltonians for a number of copper oxide compounds, and solving them by a state-of-the-art quantum many-body solver enable to show that the *d*-wave superconducting states are correctly reproduced as the ground states. They are severely competing with the charge inhomogeneous states such as a spin/charge stripe in accordance with the experimental indications. The amplitude of the superconducting order parameter and its carrier concentration dependence in the ground state well reproduce the experimental trend. The results further show that the diverse materials dependence is well captured. From the understanding of the materials dependence, we successfully extract the principal component that controls the strength of the superconductivity. We will also clarify how the superconductivity can be enhanced in the present mechanism beyond the existing materials. The *ab initio* solution also offers insights into electron fractionalization, which was recently established in photoemission and resonant inelastic X-ray scattering, The quantum entanglement found in the cuprate superconductors is shown to share a common underlying concept with the quantum spin liquids, which show another type of fractionalization described as the electronic spin splintered into spinon.

1. はじめに

2次元的なペロブスカイト型結晶構造を持つ銅酸化物 に1986年に発見された超伝導は、発見から35年以上を 経て、さまざまな新規な異なる超伝導体がその後発見さ れた現在も、常圧での最高の転移温度を示す点は変わっ ていない.また、その発現機構について研究者間の合意 に達しておらず、議論が続いていることや、新たな基礎 科学の概念が今も生み出され続けており、物質科学の中 心的な未解決課題として活発な研究が続いている点でも 特異な位置を占めている。特に、銅酸化物では超伝導の 転移温度以上の高い温度でも強い電子相関効果を示し, 単純な平均場的な理論が成り立たない. このため強い量 子ゆらぎや量子もつれを正確に評価しながら量子多体問 題を解かないと超伝導相を正しく再現できない点も解明 を困難にする原因となっている. また超伝導相は電荷が 不均一になったり、反強磁性磁気秩序を示したりする状 態と激しく競合しており、この競合を高精度に評価し ないと、物質依存性を正しく理解できない点でも、精

 2023年2月26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 度の高い量子多体系のための計算手法を必要としてい る.

その中にあって、第一原理的に結晶構造を与えるだけ で、任意パラメタを含まずに、個々の物質の個性を反映 した有効ハミルトニアンを導出し、これを高精度の量子 多体計算手法で解いて基底状態を求める研究が近年大き く進展した.またその結果と整合する形で、超伝導を引 き起こす重要な要因として、電子の分数化が生じている ことが見出された.すなわち真空中で素粒子である電子 が、強相関電子系では創発的に分数化(分裂)してお り、分裂によって生じた2種類のフェルミ粒子とその間 の量子トンネリング(混成)によって計算と実験がよく 記述できるという描像が、複数の分光実験の統合解析か ら得られた.本レビューではこの研究の流れの中で、筆 者のグループの最近の成果を中心に要約し、今後の展望 を述べる.

2. 第一原理計算

強相関電子系を取り扱うためにフェルミレベル付近の 少数の自由度だけからなる有効ハミルトニアンを求める 手法は,筆者らが20年ほど携わってきた手法であり³⁻⁵⁾, MACE (multiscale ab inito scheme for correlated electrons)と呼ばれる. 最近これを改良した手法を用い て4種類の銅酸化物の系列の有効ハミルトニアンが導か れた¹⁾. この4つの化合物とは $CaCuO_2$ (最適なキャリア ドーピング濃度での超伝導最高転移温度T_c^{opt}はほぼ110 K), Bi₂Sr₂CuO₆ (同じく $T_c^{opt} \sim 10-40$ K), Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (同じく $T_c^{\text{opt}} \sim 85-100 \text{ K}$),およびHgBa₂CuO₄ (同じく $T_c^{\text{opt}} \sim 90 \text{ K}$) である. これら4つの化合物は、図1に示 されている結晶構造からわかるように、2次元的なCuO2 面を持つ点で共通性があるが、転移温度には上記のよう
 な多様性がある. その原因を探るために, 上記化合物に キャリアをドープした系に対して、実験的に知られてい る結晶構造をもとに、GW法という第一原理電子状態計 算手法を用いて電子のバンド構造を求めてみると図2の ような結果が得られる.フェルミレベル(図2の縦軸の エネルギー0)付近には銅の3d_{x2-v2}軌道と同じ面内の酸 素の2p_σ軌道が強く混成した反結合軌道のバンド(AB 軌道およびABバンドと呼ぶ)が横切っているが、それ 以外のフェルミレベルから離れたバンドは物質によって まちまちである. 常温以下の現象は主にフェルミレベル 付近の励起によって決定されるから, 図2のバンド構造 をもとに、ABバンドがほかのバンドから受ける影響 (繰り込み)を考慮したうえで、まずABバンドだけか らなる単バンドの有効ハミルトニアンを導くことが最初 のステップとなる. その上で得られた有効ハミルトニア ンに対して、強相関電子系では精度に限界があるGW法 を超えて、より精緻な量子多体計算で調べれば、常温以 下での超伝導現象を理解できると期待できる(より精緻 な考察は文献¹⁾を参照). この考え方にしたがって, AB バンドの有効ハミルトニアンがMACEを用いて導かれ た¹⁾. 求められたハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{i} U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} n_{i} n_{j}.$$
(1)

という形で表わされる.i,jは、フェルミレベル近くの AB軌道の電子が存在するCuO₂面上のワニエ軌道の位 置を示す、サイト座標であり、銅原子あたり一つずつの サイトを割り当てる.このサイト座標を使って、サイト i,jに依存するホッピング t_{ij} 、オンサイト相互作用Uおよ びi,jサイト間の相互作用 V_{ij} が物質ごとに第一原理的に 導かれる.ここで $c^{\dagger}(c)$ は第2量子化を用いて表したAB 電子の生成(消滅)演算子である.

このハミルトニアンについて9次近接サイトまでの ホッピングと相互作用をすべて取り込んだうえで,高精 度な量子多体ソルバーとして確立している多変数変分モ ンテカルロ法^{6.7)}を用いて,任意パラメタを含まない4種 の有効ハミルトニアンの基底状態が求められた²⁾.なお 以下では結晶の並進対称性をもとに,距離の順にホッピ





図2 GW法によって得られる4種の銅酸化物のバンド構造¹⁾. 横軸は対称線上をたどった波数,縦軸はeVを単位とするエネ ルギー.黒実線は通常のGGAと呼ばれる手法でのバンド構 造であり,赤点線はそれを改良したGW法によるバンド構造.

ングを t_1 から t_9 ,相互作用も V_1 から V_9 まで番号付けした 記法を用いる.CuO₂面上を動くAB電子の舞台となる 正方格子を表す $L \times L$ のサイズの格子の基底状態につい て,超伝導秩序変数の距離rでの空間相関関数 $P_d(r)$ が図 3に示されている.この図では様々なホール濃度 δ と, 系の一辺のサイズLが異なる場合を一緒にプロットし た.この結果を用いて $L \times L$ の系の遠方で $P_d(r)$ が収束し た値を $\bar{P}_d(L)$ と定義する.Lを増やしながら $L \rightarrow \infty \sim b\bar{P}_d$





(L)を外挿する熱力学極限での収束値を求めた結果が、 CaCuO₂の例について、様々なキャリア濃度の関数とし て図 3 内の挿入図に示されている.ここで $\overline{P}_d^{\infty} = \lim_{L \to \infty} \overline{P}_d(L)$ がゼロでない値を取るということは超伝導長距離 秩序が存在することを意味し、この4種の物質について 実験と一致する結果が得られている.

また熱力学極限での超伝導秩序パラメタ $F_{SC}^{\infty} = \sqrt{P_a^{\alpha}}$ の キャリア濃度依存性が図4に示されている. F_{SC}^{∞} はキャ リア濃度の関数として δ =0.05-0.1付近にピークを持つ ドーム構造を示すことが分かる. δ >0.1では秩序パラメ タは単調減少しており,これは角度分解光電子分光やト ンネル顕微鏡で得られている超伝導ギャップのキャリア 濃度依存性と一致する^{8.9)}.また最適ドープ付近での秩序 パラメタの値 $F_{SC}^{\infty} \sim 0.1$ はミューオンスピン共鳴で得ら れた侵入長から決められた超流動密度¹⁰⁾とよく一致す る.



図4 超伝導秩序パラメタ F_{sc}^{∞} のキャリア濃度 δ への依存性²⁾. グレーのシンボルはサイズ24×24の正方格子での結果. 赤いシンボルは熱力学外挿後の値.

一方この基底状態は電荷とスピンが図5のように不均 ーにストライプ状に並ぶ超伝導秩序を持たない状態と激 しく競合しており,ストライプ状態と10 meV以下(温 度にして数十K程度)のエネルギー差しかないことも示



図5 ストライプ状態の実空間での電荷とスピンの密度分布²⁾.

されており、これも実験で見出されている競合を再現する.

実験結果をよく再現することから、ここで得られた超 伝導状態は現実の化合物をよく表わしていると判断でき るので、現実に即して超伝導がどのように発現し、どの ように制御しうるのかを吟味することが可能になった. 実際に4種の化合物の第一原理ハミルトニアンのパラメ タと得られた超伝導の個性の間の関係を吟味すると、超 伝導秩序の強さ(F[∞]_{SC}の値)が主として無次元量である U/|t₁|によって決まっていることが示された. ここでt₁は 最近接サイト間の電子のホッピングの大きさであり、U は同じサイトにいる電子が感じる有効斥力相互作用であ る. U/lt の値は4種の化合物すべてで7から8の間付近 に集中していて、そう大きな差はないないが、F_{SC}の値 と各化合物のU/lt1の値との関係をプロットしてみると, 図6に示されているように、 F_{SC}^{∞} の値が $U||t_1|$ の値の増大 とともに急激に増大し、U/lt1 が7から8にかけて秩序変 数が敏感に変わることがわかる.すなわち,超伝導を増 幅したければUlltilを増やせばいいことがわかる.

この様子をよりはっきり理解するために、第一原理ハ ミルトニアンを超えて、キャリアドープした $CaCuO_2$ を 出発点にして、相互作用の大きさを自在に変えてみた場 合の F_{SC}^{∞} の大きさが図7に示されている. α がオンサイ



図6 4種類の銅酸化物の超伝導秩序パラメタF_{SC}と第一原理パラメ タ *U*/[*t*₁]の関係²⁾.

ト相互作用Uをスケールするファクターでありξはサイ ト間の相互作用Vを一様にスケールする.いずれも1の ときに第一原理パラメタを再現するようにとっている. 現実物質を超えて、Uのみを変化させる場合(図の青い 丸)はα=1.2すなわち現実物質より20%相互作用を増 やしたときに秩序パラメタは現実物質の1.4倍程度で最 大値となり、一方すべての相互作用を一様に増大させる 場合(図の赤い四角)も相互作用を20%増大させたと きに秩序パラメタが30%程度増大する.またサイト間 相互作用は小さければ小さいほど超伝導が増幅され(図 のオレンジ色の逆三角)、サイト間相互作用を十分小さ く取れれば、秩序パラメタは現実物質の2倍程度まで増 大することがわかる.



図7 第一原理パラメタ $U|t_1|$ をCaCuO₂の場合を出発点 ($\alpha = \xi = 1$) にとり、 $U \epsilon \alpha$ 倍、サイト間相互作用をすべて ξ 倍した場合の 超伝導秩序パラメタ F_{SC}^{∞} .キャリア濃度 $\delta = 0.167$ の例が示さ れている²⁾.

また、現実物質の範囲内では $U/|t_1|$ が大きければ大き いほど F_{SC}^{∞} が大きくなっていたが、仮想的に現実物質を 離れて $U/|t_1|$ をさらに大きくすると F_{SC}^{∞} は減少に転じる. 実際 $U/|t_1|$ が大きすぎると、量子もつれの重要な成分と なる電荷揺らぎを引き起こす励起子状態の揺らぎやスピ ン一重項のゆらぎが抑制されることがこの減少の原因と 考えられる.すなわち量子もつれを最大化する $\alpha \sim 1.2$ および小さな ξ が超伝導を最適化していると理解できる. 現実物質の範囲では超伝導秩序パラメタ F_{SC}^{SC} は $U/|t_1|$ に対 して単調に増大しており、それを超えてさらにU/μ₁|(α) を増大させ、サイト間相互作用を抑えることが超伝導の 最適化につながる. もちろん相互作用の大きさを自在に 変えることは容易ではないし、限度があるが、この結果 は物質設計をする場合の有用な指針となるであろう.

再び現実物質の結果の解析に戻ろう.4物質群すべて について実験的に観測された最適ドープでの転移温度の 最大値*T*_c^{opt}は

$$T_c^{\text{opt}} \sim 0.16 t_1 F_{\text{SC}}^{\infty} \tag{2}$$

という関係式をよく満たしていることが図8のように示 された. 左辺の最適状態での転移温度はエネルギーの次 元を持つ量であり、これが特徴的なエネルギースケール t_1 で決まるのは当然なことであるが、特徴的なエネル ギースケールを t_1 と取るならば、一般にはこれにハミル トニアンのすべてのパラメタとの比で与えられる無次元 量、 $t_n/t_1 (n \ge 2)$ 、 U/t_1 、 $V_m/t_1 (m \ge 1)$ の多変数関数 $\tau(t_n/t_1,$ U/t_1 、 $V_m/t_1)$ を用いて $T_c^{opt} = t_1\tau(t_n/t_1, U/t_1, V_m/t_1)$ と表わさ れる. ところがこの多変数の中で、最適転移温度は主に $U/|t_1|$ のみに依存する無次元な量である秩序パラメタ F_{SC}^{∞} に比例していると考えると調べたすべての4物質がうま く表せるというわけである. 再び $U/|t_1|$ が超伝導を制御 する主要成分であるのがわかる.



図8 T_c^{opt} ~ 0.16 t₁F_{sc}^{sc} をもとに第一原理パラメタt₁と秩序パラメタ の計算値F_{sc}^{sc}から得られるT_cと最適ドーブでの実験値T_c^{opt}の比 較.紫のシンボルが計算予測²⁾.黒シンボルが実験値。Bi2201 とBi2212については計算予測のエラーバーは、結晶構造の実 験測定の不定性に由来する.すなわち銅を取り囲む酸素のう ち頂点酸素と呼ばれる原子の位置が実験的にはっきり特定で きておらず、その不定性を反映して、有効ハミルトニアンの パラメタ、特にUに不確定性があることを考慮したことがエ ラーバーの原因であり、結晶構造が特定されていれば計算の エラーバーは図のものよりはかなり小さい.

超伝導の実現にとって必要なクーパー対の形成には電 子間の引力が必要とされる.これについての知見を得る ためにエネルギーのキャリア濃度依存性が図9に示され ている.全エネルギーの平均値は(a),(b)に示されて いるように下凸な曲線となるがこれは熱力学的安定性に とって必要なふるまいである.一方Uに比例する局所相



図9 CaCuO₂の全エネルギー E_{tot} (a, b) とUに比例するオンサイト 相互作用エネルギー E_v (c, d) の δ 依存性²⁾. (b, d) は δ に線形 な関数Fを差し引いて、変化を見やすくしてある. 全エネル ギーは δ に対して下凸であり、熱力学的安定性が保証されて いるが、 E_v は上凸であり、局所引力を示している.

互作用 E_{u} の平均値は (c), (d) に示されているように上 凸な曲線となる.したがって局所エネルギーを δ の関数 ついて展開すると $E_{u} = E_{0} + a\delta + b\delta^{2} + \cdots$ で定義される bが負であることを意味する.bの項はキャリア間の有 効相互作用をあらわすからb<0は引力を意味する.こ の引力の原因はモット絶縁体および極過少ドープ域では キャリアがインコヒーレントであり,電子が大きな衣を 着ている(すなわち自己エネルギーが大きい)がキャリ アドープが進むにしたがって,急速にかつ非線形にコ ヒーレントになる(すなわち自己エネルギーが減少し, 局所的な相互作用効果が減って通常のフェルミ液体に近 づく)ことを反映しており,いわゆるモットネスと言わ れる強相関状態からキャリアドープによって急速に局所 相互作用エネルギーが減少するためと解釈できる.

3. 電子の分数化

このように局所エネルギーが上凸のカーブを描くと, 局所的には上凸の山の両側(過少ドープ域と過剰ドープ 域)に双安定な構造が生まれる(これは局所的に相分離 による電荷不均一を生む傾向といってもよい). そのと き双安定な二つの領域の励起をあらわすフェルミオンの 生成(消滅)演算子をそれぞれ過剰ドープ域で c[†], (c), 過少ドープ域で d[†], (d) とすれば,簡単にモデル化して次 のような2成分フェルミオン模型が成り立つ.

$$H = \sum_{k,\sigma} \left[\varepsilon_c(k) c_{k,\sigma}^{\dagger} c_{k,\sigma} + \varepsilon_d(k) d_{k,\sigma}^{\dagger} d_{k,\sigma} + \Lambda(k) (c_{k,\sigma}^{\dagger} d_{k,\sigma} + \text{H.c.}) \right]$$

$$+ \sum_{ij} (v_c(r_{ij}) n_{ci} n_{cj} + v_d(r_{ij}) n_{di} n_{dj} + v_{cd}(r_{ij}) n_{ci} n_{dj})$$

$$(3)$$

ここで $\varepsilon_c(k)$ と $\varepsilon_d(k)$ はそれぞれcフェルミオンとdフェル ミオンのエネルギー分散であり、 $\Lambda(k)$ はこれら2つの フェルミオンの混成項である.ま v_{c} , v_{d} , v_{cd} はそれぞれ cとc,dとd,cとdの間の相互作用であり、 n_c , n_d はcとdの数演算子である.もしも v_{cd} が v_c , v_d , Λ より大きければ この系はcとdが棲み分けて実空間で電荷不均一なスト ライプ状態などが安定になり、一方 Λ のほうが大きけれ ば、cとdが混成して混成ギャップが生じる.この混成 ギャップは銅酸化物超伝導体で知られている擬ギャップ とみなすことができる.このハミルトニアンは電子のcとdへの分数化を表すもっとも簡単な現象論的なハミル トニアンである.

さらに超伝導相を平均場的にあらわすために異常項を 導入し、その場合はcとdの間の相互作用効果を小さい と置いて無視すると

$$H = \sum_{k,\sigma} \left[\varepsilon_c(k) c^{\dagger}_{k,\sigma} c_{k,\sigma} + \varepsilon_d(k) d^{\dagger}_{k,\sigma} d_{k,\sigma} + \Lambda(k) (c^{\dagger}_{k,\sigma} d_{k,\sigma} + \text{H.c.}) + (\Delta_c(k) c^{\dagger}_{k,\sigma} c^{\dagger}_{-k,-\sigma} + \Delta_d(k) d^{\dagger}_{k,\sigma} d^{\dagger}_{-k,-\sigma} + \text{H.c}) \right],$$

$$(4)$$

が得られる.このハミルトニアンから得られる*c*フェル ミオン(通常の準粒子的な成分と見なせる)のグリーン 関数は

$$G_{c}(k,\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{c}(k) - \Sigma^{\operatorname{nor}}(k,\omega) - W(k,\omega)},$$
(5)

であり,ここで超伝導電子の寄与を表す異常自己エネル ギーと正常電子の寄与を表す正常自己エネルギーはそれ ぞれ

$$W(k,\omega) = \frac{\Sigma^{\text{ano}}(k,\omega)^2}{\omega + \varepsilon_c(k) + \Sigma^{\text{nor}}(k,-\omega)^*},$$
(6)

と

$$\Sigma^{\text{nor}}(k,\omega) = \frac{\Lambda(k)^2(\omega + \varepsilon_d(k))}{\omega^2 - \varepsilon_d(k)^2 - \Delta_d(k)^2},\tag{7}$$

である. ここで異常自己エネルギーそのものは

$$\Sigma^{\text{ano}}(k,\omega) = \Delta_c(k) + \frac{\Lambda(k)^2 \Delta_d(k)}{\omega^2 - \varepsilon_d(k)^2 - \Delta_d(k)^2} \,. \tag{8}$$

と求められる.2成分フェルミオン模型では超伝導相で 異常自己エネルギーにも正常自己エネルギーにも同じエ ネルギーのに顕著なピークが生じるがグリーン関数では その寄与が相殺して消えることが示されている¹¹⁻¹³⁾.一 方異常項におけるこのピークが高温超伝導を生む原因で あることも示されている.グリーン関数では相殺するた めに,光電子分光やトンネル分光のような通常の分光実 験手段でこのピークを直接観測することは困難である が、機械学習により角度分解光電子分光の実験データか らこのピークが抽出された^{14,16)}. ピークの出現とグリー ン関数での相殺は、分数化に特有な性質であり、これを 同定できるということは、分数化の証拠である.

しかし角度分解光電子分光にはバックグラウンド、ノ イズ、測定領域限界などがあり、機械学習の結果が100% 確実であるということはできない、そこで、分数化をよ り厳格に検証するために、全く異なる分光実験手段であ り、励起子のダイナミクスを観測できる共鳴非弾性X線 散乱(RIXS)では、分数化がどのような帰結をもたら すのかを予測した.この予測にあたっては,角度分解光 電子分光 (ARPES) の実験から得られた電子スペクト ル関数の知見と、その機械学習から得られる電子のグ リーン関数の構造を再現するように、分数化を記述する 2成分フェルミオン模型のパラメタをフィットして用い た. すなわちARPESとRIXSの統合解析を行なったこ とになる. その結果, 分数化が生じる場合, X線で観測 可能なc成分が常伝導相と超伝導相では異なるため、超 伝導相になったときにフェルミレベル以下で占有されて いる電子のうちのc成分が増大することを反映して,超 伝導相でRIXSで観測される励起子共鳴ピークが10%程 度増大することを図10のように予測した^{15,16)}.この予測 は台湾のNSRRCにあるRIXS測定施設で検証され、予 測に一致して分数化が顕著と考えられる最適ドープのサ ンプルでは超伝導転移温度以下で10%程度の励起子 ピークの増大が図11のように観測され、過ドープ域では 増大が見られないという結果が得られた. これは分数化 が起きていることをさらに証拠立てるものとなっている.

まとめと展望:第一原理計算による物質に即した個性の理解とそれを貫く普遍概念としての分数化の統一描像へ

量子スピン液体において、スピン励起が分数化しスピン 1/2のスピノンによる記述がスピン液体のギャップレスなディラック分散型の励起を生み、分子性結晶である dmit塩の性質をよく説明することが第一原理計算により示されている^{18,19)}.またこれより前に、より簡単な理論 模型である正方格子上の J_1 - J_2 ハイゼンベルク模型でも、スピノンへの分数化を支持する結果が得られ^{19,20)}.今回 の電子の分数化は一見これとは全く別のものに見える が、よく吟味して見るとそこには共通性が見えてくる.図12は2つのサイトに上向きスピンの電子、下向きスピンの電子を1つずつ配置する仕方(ヒルベルト空間)の すべてである4つの状態の重ね合わせを表わしている が、 $a_3 = a_4 = 0$ であれば基本的に $a_1 = -a_2$ となってシングレットの量子もつれとなり、量子スピン液体の要素となる.一方 $a_1 = a_2 = 0$ の場合は励起子の成分の量子もつれ



図10 電子分数化があるときのRIXSによる励起子共鳴ピークの超 伝導相での増大の予測.分数化が生じているときだけ,超伝 導相(SC)になると常伝導相(Normal)に対して励起子ピー クが増大する¹⁷⁾.



図11 RIXSで観測した励起子共鳴ピークの温度依存性.分数化が 期待される最適ドープサンプル(赤シンボル)のときだけ超 伝導転移温度以下でピーク強度が増大し,分数化が生じない 過ドーブ域では増大が見られない¹⁷⁾.

を表わし,励起子の成分として隠れているダークフェル ミオンdが、「モットネス」に起因して生じる.図12に 示した4つの束縛状態から電子が解き放たれて実空間全 体に広がった準粒子(cフェルミオン)はダークフェル ミオンdとは異なる励起であり、電子の分数化が生じる が、cとdとの間には量子トンネリングが生じる(すな わち混成する).このようにして量子スピン液体に見ら れるシングレットの量子もつれと励起子や準粒子の量子



図12 モット絶縁体における量子スピン液体と高温超伝導体における電子の分数化の両方を包含した量子もつれの全体像を、2 サイト2電子の張るヒルベルト空間という要素で表わした模式図. a₁とa₂による1次結合は量子スピン液体の要素となるシングレットによる量子もつれを生み、a₃とa₄による1次結合は電荷揺らぎを生む励起子束縛状態による量子もつれを生む. さらに2サイトではなく多数のサイトでは、この励起子の束縛状態に含まれるフェミオンと、実空間に広がった運動量空間で局在した準粒子とが相互に、ある寿命で移り変わって混成し(量子トンネルし)、より高度な量子もつれを生む. もつれは、より広いヒルベルト空間の一部として表現され、包括的なひとつながりの量子もつれの異なった側面 を担うことになる.

強相関電子系の第一原理計算は困難を極めていたが, 最近になって,鉄系超伝導体²¹⁾と銅酸化物超伝導体^{1,2,22)} を含む強結合超伝導体や,分子性結晶の量子スピン液体 の解明¹⁸⁾で次々と成功するようになってきた.パラメタ を含まない第一原理計算による化合物の結晶構造だけに 基づく物性の個性を定量的に理解できるようになって初 めて,超伝導や量子スピン液体のような現象を生み出す 機構の普遍的側面を暴き出すことができるようになる. 一方で,その際に,第一原理ハミルトニアンの含む多く のパラメタをそのまま量子多体ソルバーで解いた結果 は,ある意味ブラックボックスであり,その本質はわか りにくい.そこでより簡単化されたモデルを用いてそこ に隠れている物理を抽出することが有効となり,実験と の比較が容易になる.

現象論的な2成分フェルミオン模型を第一原理ハミル トニアンから直接導出し,第一原理ハミルトニアンのパ ラメタから2成分フェルミオン模型のパラメタを求める ことはこれからの課題である.一方,2成分フェルミオ ン模型のパラメタを,角度分解光電子分光のスペクトル データへのフィッティングから推定することは可能と なった^{12,15)}.さらにその確度を上げるために,RIXSや トンネル分光とその準粒子干渉のような異なる分光実験 手段と組み合わせる研究も始まっている.機械学習で分 光実験データを統合解析する統合分光研究においても, これを直接第一原理ハミルトニアンおよびその計算結果 と組み合わせる前に,2成分フェルミオン模型のような 本質を捉えた扱いやすい模型を介して,統合解析するこ とがまずはこれからの課題である.

謝 辞

ここに述べたレビューの主要部分はMichael Schmid, Jean-Baptiste Morèe,山地洋平,平山元昭,野村悠佑, Di-Jing Huang,藤森淳,吉田鉄平,井戸康太,三澤貴宏, 吉見一慶,各氏との共同研究と有益な議論をもとにして おり,ここに感謝する.ただしこの報告の内容の責任は 筆者に帰する.

文 献

- J.-B. Morèe, M. Hirayama, M. T. Schmid, Y. Yamaji and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **106** (2022) 235150.
- 2) M. T. Schmid, J.-B. Morèe, Y. Yamaji and M. Imada, arXiv:2303.06672.
- F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 195104.

- M. Imada and T. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn., 79 (2010) 112001.
- 今田正俊, 三宅 隆, 固体物理, 46 (2011) No. 7, pp. 351;46 (2011) No. 10, pp. 499;47 (2012) No. 3, pp. 113;47 (2012) No. 10, pp. 469;48 (2013) No. 10, pp. 515;49 (2014) No. 8, pp. 473.
- D. Tahara and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn., 77 (2008) 114701.
- 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.
- K. Tanaka, W. S. Lee, D. H. Lu, A. Fujimor, T. Fujii, Risdiana, I. Terasaki, D. J. Scalapino, T. P. Devereaux, Z. Hussain and Z.-X. Shen, *Science*, **314** (2006) 1910.
- J. Alldredge, J. Lee, K. McElroy, M. Wang, K. Fujita, Y. Kohsaka, C. Taylor, H. Eisaki, S. Uchida, P. Hirschfeld and J. Davis, *Nat. Phys.*, 4 (2008) 319.
- Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, P. Mulhern, T. M. Riseman, D. L. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, G. Xiao, V. Y. Lee, B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler and X. H. Yu, *Phys. Rev. Lett.*, **62** 2317 (1989).
- S. Sakai, M. Civelli and M. Imada, *Phys. Rev. Lett.*, **116** (2016) 057003; *Phys. Rev. B.*, **94** (2016) 115130.
- 12) M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn., 90 (2021) 111009.
- 今田正俊, 豊田研究報告2020, https://www.toyotariken.jp/ wp-content/uploads/report73_089-1-1.pdf.
- 14) Y. Yamaji, T. Yoshida, A. Fujimori and M. Imada, *Phys. Rev. Research*, **3** (2021) 043099.
- 15) M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn., 90 (2021) 074702.
- 16) 今田正俊, 豊田研究報告2021, https://www.toyotariken.jp/ wp-content/uploads/report74_059.pdf.
- 17) A. Singh, H. Y. Huang, J. D. Xie, J. Okamoto, C. T. Chen, T. Watanabe, A. Fujimori, M. Imada and D. J. Huang, *Nat. Commun.*, **13** (2022) 7906.
- K. Ido, K. Yoshimi, T. Misawa and M. Imada, *npj Quantum Mater.*, 7 (2022) 48.
- 19) 今田正俊, *豊田研究報告*2022, https://www.toyotariken.jp/wp-content/uploads/Toyota-Report_No.75_021.pdf.
- 20) Y. Nomura and M. Imada, Phys. Rev. X, 11 (2021) 031034.
- 21) T. Misawa and M. Imada, Nat. Commun., 5 (2014) 5738.
- 22) T. Ohgoe, M. Hirayama, T. Misawa, K. Ido, Y. Yamaji and M. Imada, *Phys. Rev. B*, **101** (2020) 045124.

小型二次元電子分光器CoDELMAを用いた3D原子配列 ホログラフィー顕微鏡の開発

大 門 寛*

Development of 3D Atomic Array Holography Microscope Using Small Two-dimensional Electron Energy Analyzer CoDELMA

Hiroshi DAIMON*

ing IA *大門 寛



"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. Therefore, the objective of this study is to combine a newly developed compact two-dimensional electron spectrometer (CoDELMA) with a compact scanning electron microscope to produce a "3D atomic array holography microscope" that can easily visualize 3D atomic arrays anywhere, thereby popularizing two-dimensional electron spectroscopy. The newly developed CoDELMA is the world's only high-energy-resolution two-dimensional electron spectrometer capable of analyzing the angular distribution of emitted electron with a high-resolution energy width of less than $\Delta E = 0.5$ eV at a kinetic energy of 600 eV, which is optimal for holography, over a wide three-dimensional angle of $\pm 50^{\circ}$ at once. It measures the energy spectrum of electrons excited by the electron beam of the SEM and measures the two-dimensional angular distribution of only Auger electrons and energy-loss electrons emitted from the atom of interest. This angular distribution is a hologram, and the three-dimensional atomic arrangement around the target atom can be reconstructed. By FY2021, the assembly of CoDELMA was completed, and the energy spectrum of scattered electrons excited by SEM electrons was successfully measured, and the angular distribution was successfully measured using an angular jig. In FY2022, we succeeded in measuring the Kikuchi pattern hologram, which is the angular distribution of emitted elastically scattered electrons, and analyzing the 3D atomic arrangement of the sample crystal from its holographic transformation. We also succeeded in suppressing the magnetic field, which had been an obstacle to Auger electron measurements. In the future, we will obtain Auger electron holograms to enable stereoscopic observation of atomic arrangement around the target element.

「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、そこで、本研究では、新しく開発している小型二次元電子分光 器(CoDELMA)と小型走査電子顕微鏡とを組み合わせて、どこでも簡単に3D原子配列が見える「3D原子配 列ホログラフィー顕微鏡」を作製し、二次元電子分光を普及することを目的とした.新しく開発している 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、ΔE = 0.5 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、±50°という広い立体角に渡って一度に2次元的に分析できる世界唯一 の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電子のエネルギースペクト ルを測定し、着目原子から放出されたオージェ電子やエネルギー損失電子だけの二次元放出角度分布を測定す る. この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 きるようになるため、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高性能の分析電子顕 微鏡が提供され、材料開発ラインでの現場評価が可能になる。2021年度までにCoDELMAの組み上げが完成 し、SEM電子で励起された散乱電子のエネルギースペクトルの測定に成功し、角度ジグを用いた角度分布の測 定に成功していた. 2022年度には、弾性散乱電子の放出角度分布である菊池パターンホログラムの測定に成功 し、そのホログラフィー変換から試料結晶の3D原子配列の解析に成功した.オージェ電子測定の障害になって いた磁場の抑制にも成功した.今後はオージェ電子ホログラムを取得し、着目元素周りの原子配列立体視を可 能にする.

2023年3月8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

日本の産業の持続的な発展のためには、得意分野であ る材料とデバイス作製における優位性を伸ばしていく必 要がある.そのためには、その開発現場で日々に発生す る問題点を解決したり、オリジナリティのある材料開発 の指針を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とデバイス開発 を可能にすることが必要である.本研究開発では、これ まで不可能であった「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3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」 を開発する.

2. 従来の分析の問題点と3D原子配列 ホログラフィー顕微鏡のメリット

従来の分析の問題点と、「3D原子配列ホログラフィー 顕微鏡」の開発によってもたらされるメリットを図1に まとめた. 材料開発とデバイスにおける問題解決には、 ナノ領域の物質の組成と原子配列を測定し、その領域の 物質を特定する必要があるが、従来は一台で見たい領域 の物質を特定できる装置は存在しなかった. 従来の手法 を図1の左側にまとめた. ナノ組織の形状はSEM(走 査電子顕微鏡)で、組成分析はEDX(エネルギー分散型 X線分析)で、結晶系はEBSD(電子後方散乱回折)で、 原子配列は見たい領域をFIB(集束イオンビーム)で切 り出してTEM(透過電子顕微鏡)で観測するというよう に、それぞれ別の装置で分析しているため、多大な時間 と労力がかかっている. また、TEMで得られる原子像 は一個の原子の像ではなく、奥行き方向に原子が10個 程度重なった像であり、3次元の原子配列を2次元に投 影したものになっていて、3次元の原子配列は得られな いことに注意する必要がある.一つのナノ領域の「相」 (組成と原子配列構造)を特定するだけでも解析に一日 以上かかるため、種々の組織が混在しているときには、 それぞれのナノ領域ごとに「相」を特定して分布をみる (マッピングする)ことは不可能である.装置価格も合 計数億円する高価なものである.

「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」は、図1の右上 に描いたように、小さなSEMと小型二次元電子分光器 (CoDELMA)を組み合わせたものである.SEMにより ナノ組織の形状はそのまま見えるし、組成分析はAuger やEELS(電子エネルギー損失分光)スペクトルから得 られ、結晶系は弾性散乱のパターンである菊池パターン から得られ、Auger電子などの角度分布をホログラ フィー変換して3次元の原子配列を得ることができる. このように「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」では 一台で「相」の特定に必要なすべての情報が得られるた め、短い時間で個々のナノ領域の「相」を特定してマッ ピングすることが可能になる.装置価格も高性能機でも 3千万円、ナノ分析をしない装置なら500万円程度で作 ることができるため、一般市民にまで広く普及すること が期待できる.

さらに、「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」では、 従来は不可能だったドーパントなどの孤立原子の周りの 原子配列を解析することができる.新機能材料のナノ領 域の組織には、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ナノ組織微結晶の格子のど こにどのように入っているかを知ることが性能向上に とって非常に重要である.ドーパントは周期性を持たな いために通常の構造解析手法であるX線回折が使えず、



図1 ナノ組織分析における従来の問題点と3D原子配列ホログラフィー顕微鏡のメリット.

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、そのため、ドーパントのサイトにつ いて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」^{1.2)}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」")を2020年に出版した. 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 常の細い放射光ビームは数ミクロン程度までが限界で、 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 「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」では、ナノ領域の 「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格段に優位 に促進されることが期待できる.

SEMの空間分解能は、その電子ビームの太さで決ま る.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、現在は試料周りの空 間を広くとっているためWDが7mm程度と大きく、 オージェ電子収量を高めるために加速電圧を2keVく らいまで下げているため、現在のところ500nm程度 の太さとなっている.SEMの加速電圧を5keVにあげ ると100nmが得られていて、WDや配置を最適化す ればカタログ値である10nmのビーム径が得られるは ずである.

3. ホログラム測定に必要な分析器の性能

実空間の原子配列像は、単純に言えば放出電子の2次 元角度分布(ホログラム)のフーリエ変換になってい る. したがって, 実空間の原子配列構造 (x, y, z) を3次 元的に精度よく再生するためには、逆空間(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、ある程度 のk_の範囲を含む角度分布が必要である。例として、表 面垂直方向から±30°という広さの範囲のホログラムを 考える. 運動エネルギーが600 eVのとき, (k_x, k_y)の最 大値は6.3 Åなので面内方向の原子像のボケ2π/6.3 = 1.0 Åが原子間距離よりも小さいため, 面内方向では隣の原 子と区別できる.しかし、k_の範囲は1.7 Åしかないの で,面直方向の原子像のボケは3.7 Åにもなって隣の原 子像とつながってしまい、原子像が得られないことにな る. 面直方向の原子像のボケを1.0 Åにするためには. 表面垂直方向から±60°という広さのホログラム測定が 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というメリットが ある.Si中のAsの解析例⁸⁾では,Asの内殻光電子スペ クトルに見られる3つの異なる価数のAsについて、そ れぞれの光電子ホログラムを解析した結果、最も結合エ ネルギーの大きなAs成分は活性であり、置換サイトに 入っていることが明らかになった. その他の成分は不活 性サイトであり、その一つは空孔(V)周辺にAsが集ま るAs,V型と呼ぶクラスター構造を有していることが分 かった.特筆すべきは、不活性Asサイトの構造が解明 され,これを活性化させるための具体的な方策(Bとの 共ドープ)が第一原理計算を駆使して提案された⁹⁾こと である. このような高度な解析を行うためには、約1eV くらいの化学シフトを選別できる高いエネルギー分解能 が必要であり、600 eVの運動エネルギーの時に0.5 eV の分解能を得るには、1/1200の分解能が必要であること がわかる.

4. 他の分析器とCoDELMAの比較

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ΔE/E = 1/1200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,±50°という広 い立体角に渡って一度に2次元的に分析できる世界唯一 の2次元電子分光装置である.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.図2では,これまでホログラフィー測定 に用いられていた2次元分析器および最近話題の2次元



図2 これまでホログラフィー測定に用いられていた2次元分析器 (DIANA, DA30, RFA) および最近話題の2次元分析器 Momentum MicroscopeとCoDELMAの比較.

分析器 Momentum Microscope と CoDELMA を比較した.

DIANA (Display-type Spherical Mirror Analyzer)¹⁰ は、最初に自ら発明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、±60°に渡る広い立体 角の放出角度分布が一度に取れるため、大変効率が良 く、これまで多数のホログラムの測定に活躍してきた¹¹⁾. しかしながら、エネルギー分解能が1%程度であるため、 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.

DA30 (Scienta Omicron Co.)¹²は1°×±15°という広 い取り込み角を持つ市販の分析器であり,エネルギー分 解能が高いのがメリットである.しかしながら,取り込 み立体角が小さいため,±60°に渡る広い立体角のホログ ラムを得るには試料の角度を少しずつ変化させながら測 定を繰り返すことになり,2日程度の長い時間が必要で あるというデメリットがある.

RFA¹³は最近発明されたもので,±49°に渡る広い立体 角の放出角度分布が一度に取れ,エネルギー分解能も 1/1100と高いものである.最近の光電子ホログラフィー の測定にはこの分析器が用いられている.ただし,エネ ルギー分析の原理が阻止グリッドによるハイパスフィル ターであるため,着目電子よりも高い運動エネルギーを 持つ電子がバックグラウンドになる.したがって,浅い 内殻準位の光電子には適しているが,深い内殻準位は電 子線励起のオージェ電子には用いられないというデメ リットを持っている.

Momentum Microscope¹⁴⁾はSPECS社などから市販さ れており、数十eVまでなら±90°という全立体角に渡る測 定を一度に行えるということで話題の分析器である. 試 料と入口レンズの間に20 kVという高電圧をかけて、放 出電子を加速して細いビームにして分析している.ただし、ホログラフィーに適したエネルギーの600 eVでは加速が不十分となり、角度範囲が14°程度に小さくなってしまうので、ホログラフィー測定には向いていない.

CoDELMA¹⁵⁾は、図2右上に示すように、減速比可変 広角対物レンズ VD-WAAEL¹⁶⁾と投影レンズ (Projection Lens)の間にエネルギー分析器(Energy Analyzer)を 入れたものである. VD-WAAELと投影レンズだけでも ある程度のエネルギー分解能の分析器が実現する¹⁷⁾が. エネルギー分析器を入れたほうが全ての角度で一様に高 エネルギー分解能のパターンが取れるというメリットが 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2に集束する作 用がある. VD-WAAELは, 試料から±50°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±50°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 ルギー幅の電子だけのホログラムを, ±50°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、透過率は小さくなるので、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に減速できるため,このような一段の分析器で高いエネルギー分解能を得ることができる.

この分析器では、着目するエネルギーの電子だけのパ ターンが得られ、RFA のように高いエネルギーの電子が バックグラウンドとなってシグナル測定を邪魔すること がない.したがって、電子線励起でのオージェ電子ホロ グラムを測定することが可能であり、放射光を用いずに ホログラフィー測定が可能であるというメリットがあ る. 放射光の実験では、申請して採択されて実験するま でに時間がかかり,現場ですぐに実施できないという問 題があるが、「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」な ら、開発現場でいつでもホログラフィー測定が可能であ るというメリットがある. また, 放射光のビームは最近 は数十µmまで絞れてきているが、ナノサイズに絞ると 強度が弱くなり、ホログラフィー測定には適さなくなる. 電子線は強いままナノサイズまで絞れるので、「3D原子 配列ホログラフィー顕微鏡」なら、ナノ領域のホログラ フィー測定が初めて可能になるというメリットがある.

5. 昨年度までの「3D原子配列 ホログラフィー顕微鏡」の成果

この装置は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.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,などを行って 測定ができるように準備した.令和3年度までに次の成 果が得られている.

●SEM像の取得に成功した.

- ●SEMの電子銃を改造し、加速電圧2 keVの時に500 nm, 5 keVの時に100 nmの分解能のSEM像が得ら れることを確認した.
- ●電子の散乱スペクトルの取得に成功し、弾性散乱ピークのエネルギー幅が設計通りであることを確認した。
- ●角度測定ジグを用いて、±50°の二次元放出角度分布が 一度に測定できることを確認した.
- ●ホログラフィー解析については、1995年に測定して あった価数選択ホログラムについてホログラフィー解 析を行い、結果を論文に発表した¹⁸⁾. 0.1Å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.

6.磁場の抑制

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1mG(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属している 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.

図3に昨年までの「3D原子配列ホログラフィー顕微 鏡」の写真を示す. 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磁 場を抑制し,さらに図3の円形ヘルムホルツコイルを併 用して磁場を抑制している.



図3「3D原子配列ホログラフィー顕微鏡」の写真.

図4のグラフの緑丸は、二重のµメタルシールドのみ による磁場の抑制結果であり、入り口と出口、および VD-WAAELとエネルギー分析器の間、エネルギー分析 器と投影レンズの間で100 mG程度の磁場が残っている ことがわかる.

そこで、ピンク丸で示した磁場を作るヘルムホルツコ イルを併用することにより、黒丸のように、入り口と出 口以外の分析器領域全体に渡って磁場を1mG程度に小 さくすることに成功した.



図4 分析器内の磁場.



実測データ:Incident Ek = 2000 eV, Detection Ek = 1980 eV, $\pm 50^{\circ}$ cone, EBSD, Kikuchi Pattern Sample Bi₂Se₃.



実測データを3回対称操作して作成したホログラム. ±60°の範囲が 見えている.

Bi₂Se₃の構造モデルから計算した ホログラム.

図5 Bi₂Se₃試料からの菊池電子ホログラムの(a) 実測パターン,(b) 3回対称作成したホログラム, (c) シミュレーションで得られたホログラム.

しかしながら, 試料のところに強い磁場が残っている ために, 弾性散乱ピークよりもエネルギーの低いオー ジェ電子が測定できないという問題があった. そこで, 今年度に新しい大型のヘルムホルツコイルを追加して抑 制した結果, 図4の赤丸のように, 試料のところの磁場 も抑制することに成功した.

7. 菊池電子ホログラフィーの測定と解析

図5(a)に、Bi₂Se₃試料に2 keVの電子を照射して、 エネルギー分析器で1980 eVの電子を選別してスクリー ン上に投影して得られた菊池電子ホログラムの実測パ ターンを示す.帯状に見えているのが菊池バンドであ る.Aで示したところでは、3本の菊池バンドが60°ご とに交わっていて、3回対称の晶帯軸であることがわか る.この試料は分析器の軸に対して30°傾けて設置して あり、このAの方向が試料表面垂直の方向である.Bで 示したところでは、4本の菊池バンドが45°ごとに交 わっていて、4回対称の晶帯軸であることがわかる.こ の試料では、Bi原子の周りに6個のSe原子が正八面体 を作って取り囲んでおり、Biから一つのSeを見る方 向がBの方向になっている.AとBの開き角は54.7°で ある.つまり、このパターンは、表面垂直から60°程度 の領域までが一度に測定できていることを示している. 図5(b)は、(a)のパターンをAの位置を中心にして 120°ずつ回転して足し合わせるという3回対称操作をし て作成したホログラムである.表面垂直方向から±60° のホログラムが得られていることがわかる.図5(c)は、 Bi₂Se₃の構造モデルからシミュレーションして得られた ホログラムである.A,Bの晶帯軸や、それらを結ぶ菊池 バンドが再現されている.

図5(b)のホログラムをホログラフィー変換して得ら れた実空間の原子配列を3D表示したものを図6(a)に 示す.中心の赤丸の周りに3次元的に原子が並んでいる 様子がわかる.ホログラムが菊池パターンであるため, 中心の電子放出原子はBiの場合とSeの場合の両方があ り,ここで得られた原子配列は,Biの周りの原子配列と Seの周りの原子配列を足したものになっている.ただ し,このBi₂Se₃の結晶構造は、図6(b)に示したように, Bi原子の周りのSe原子の正八面体と同じようにSe原子 の周りをBi原子が正八面体で取り囲んでいるため、どち らの原子の周りも同じような構造になっている.図6(a) で再生された原子位置は、それらの平均位置と非常に良 い一致を示していて、Bi₂Se₃の結晶構造を3次元的に解 析することに成功した.詳しい定量的な解析結果は、論 文にて発表を行う.

Bi

Se





図6(a) 図5(b)のホログラムをホログラフィー変換して得られた実空間の原子配列(3D表示),
 (b) Bi₂Se₃の結晶構造.

18

8.まとめ

上記のように,豊田理研で目的としていた「3D原子 配列ホログラフィー顕微鏡」は,装置としては完成し, 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 であることを実証することができた.

しかしながら,現在までに得られているホログラムは 菊池パターンホログラムであるため,結晶構造は3次元 的に得られているが,着目元素の周りの3D原子配列と いう目的はまだ達成されていない.これまでは試料付近 の磁場のために,エネルギーの低いオージェ電子の観測 が難しかったためである.図4で示したように磁場の抑 制に成功したので,今後はオージェ電子ホログラムの取 得を進め,着目元素の周りの3D原子配列解析が可能で あることを実証していく.

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、玉尾皓平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, 宮下政則氏には, 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

- H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn., 87 (2018) 061001. DOI: 10.7566/JPSJ.87.061001
- 2) H. Daimon, Jpn. J. Appl. Phys., 59 (2020) 010504.
- URL: http://en.3d-activesite.jp/, https://kaken.nii.ac.jp/ja/ grant/KAKENHI-AREA-2604/.
- Selected Topics in Applied Physics "Frontier of active site science: new insights on material functions", eds. H. Daimon, K. Hayashi, T. Kinoshita and K. Tsutsui, Jpn. J. Appl. Phys., 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年7月.

- "3D Local Structure and Functionality Design of Material", eds. H. Daimon and Y. Sasaki, 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年8月.
- K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, et al., Nano Lett., 17 (2017) 7533-7538.
- K. Tsutsui and Y. Morikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 59 (2020) 010503, https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab603e.
- 10) H. Daimon, Rev. Sci. Instrum., 59 (1988) 545.
- F. Matsui, T. Matsushita and H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn., 87 (2018) 061004, https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.061004.
- https://scientaomicron.com/en/Instruments/Electron-Analysers/DA30-L-8000.
- T. Muro, T. Ohkochi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara and T. Matsushita, *Rev. Sci. Instrum.*, 88 (2017) 123106.
- C. Tusche, A. Krasyuk and J. Kirschner, *Ultramicroscopy*, 159 (2015) 520-529.
- H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth, Y. Masuda, K. Moriguchi, K. Ogai and H. Daimon, *Journal of Electron Spectroscopy* and Related Phenomena, 264 (2023) 147313.
- H. Matsuda, L. Tóth and H. Daimon, *Review of Scientific Instruments*, **89** (2018) 123105, https://doi.org/10.1063/ 1.5043317.
- H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth and H. Daimon, *e-Journal* of Surface Science and Nanotechnology, 18 (2020) 1-5.
- S. Takeuchi, Y. Hashimoto, H. Daimon and T. Matsushita, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 256 (2022) 147177, https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022. 147177.

核磁気共鳴法で捉える柔粘性結晶相を有する イオン液体の相転移と回転・並進運動の関係 (試料: N-butyl-N-methylpiperidinium hexafluorophosphate)

西川 惠子*

NMR Study on Relationship between Rotational/Translational Dynamics and Phase Behavior of an Ionic Liquid with Plastic Crystal Phase: *N*-butyl-*N*-methylpiperidinium Hexafluorophosphate



*西川 恵子 フェロー

Keiko NISHIKAWA*

N-butyl-*N*-methylpiperidinium hexafluorophosphate, $[C_1C_4pip]PF_6$, is an ionic liquid with a plastic crystal (PC) phase. Being $[C_1C_4pip]PF_6$ as a sample, we measured the temperature dependences of longitudinal and transverse relaxation times (T_1 and T_2) for the nuclides of ¹H and ¹⁹F using a low-frequency pulse NMR systems to investigate the dynamics of the phase transition between crystalline, plastic crystalline, and liquid phases. T_1 and T_2 reflect mainly the rotational and translational dynamics of ions, respectively. Since hydrogen atoms and fluorine atoms are included only in cations and only in anions, respectively, we can obtain separate information on their dynamic behaviors. In the phase transition between the PC and the liquid, the temperature-dependence curve of ¹H- T_1 is smoothly connected, from which the same rotational motion of the cation in both phases is concluded. The curve of ¹⁹F- T_1 also indicates the same conclusion for the rotational motion of the anion. The temperature-dependence curves of ¹H- T_2 and ¹⁹H- T_2 jump from phase to phase, indicating translational motion in different modes in each phase. Not only in the PC phase but also in the crystalline phase, we observed the appearance of a translationally mobile component. We conclude that surface or interfacial melting is taking place in the phases.

N-butyl-*N*-methylpiperidinium hexafluorophosphate, $[C_1C_4pip]PF_6$ は、柔粘性結晶 (PC) 相を有するイ オン液体である. $[C_1C_4pip]PF_6$ を試料として、低周波パルスNMR装置を用いて¹Hと¹⁹Fの縦緩和時間 と横緩和時間 ($T_1 \ge T_2$)の温度依存性を測定し、結晶相、柔粘性結晶相、液相間の相転移のダイナミク スを調べた. $T_1 \ge T_2$ は、それぞれ主にイオンの回転と並進のダイナミクスを反映している. 水素原子は 陽イオンにのみ、フッ素原子は陰イオンにのみ含まれるため、それぞれの動的挙動に関する情報を個別 に得ることができる. PCと液体の間の相転移では、¹H- T_1 の温度依存性曲線が滑らかにつながっている ことから、両相で陽イオンの回転運動が同じであると結論づけられる. ¹⁹F- T_1 の曲線からも陰イオンの回 転運動について同じ結論が導かれる. ¹H- T_2 と¹⁹H- T_2 の温度依存性曲線は、相ごとに飛びが有り、それぞ れの相で異なるモードの並進運動をしていることがわかる. PC相だけでなく結晶相でも、並進運動する 成分の出現が観測された. 結晶相及びPC相の中で、表面または界面融解が起こっていると結論づけた.

1. はじめに

柔粘性イオン性結晶(IPC)は、イオンの配向秩序は 融解しているが重心は秩序化しているイオン性物質の相 と定義される.通常、球形に近いイオンが激しく回転し ているか、大きく乱れている.当初、物理化学者や物性 研究者は、構成粒子が分子である柔粘性結晶(PC)を 液体と通常の結晶の中間状態として注目し、多くの基礎 的な研究が行われてきた.¹⁻⁵⁾ 最近では, PC相を持つイオン液体 (IL) が多数発見されている. これらはIPCとして,特に電解質の材料科学からますます注目されている.⁶⁻¹⁴⁾

IPCの回折パターンは、構成イオンの回転や乱れにより、少数の回折ピークと散漫散乱が同時に出現し、それ ぞれ結晶相と液相の特徴を反映している.そのため、秩 序結晶のようにはIPCの構造を機械的に解析することが できない.最近,我々は、統計的な観点から球対称とみ なせるイオンからなるIPCの逆格子点での回折強度を定

²⁰²³年2月15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

式化し,¹⁵⁾ その解析手法をILやIL前駆体中のIPCの構造 研究に拡張することに成功した.¹⁶⁾

粉末結晶回折パターンから得られる情報は, IPCの各 イオンについて統計的に平均化された静的な情報であ る.次の段階として、動的挙動に注目する.イオン液体 の動的挙動は、比較的遅いダイナミクスが支配的である ことが知られている. 核磁気共鳴(NMR)分光法は, 物質の再配向ダイナミクスを調べるのに適した方法であ る.特に、縦緩和時間や横緩和時間(T₁, T₂)は、比較的 遅いダイナミクスが支配的である粘性液体やガラス状固 体の物質のダイナミクスや分子間相互作用に関する貴重 な情報を与えてくれることが多い.17-19) これまでも.¹H. ¹⁹F, ¹³CのNMRで, 分子の再配向ダイナミクスや並進拡 散が調べられているが, $^{20-23)}$ T_1, T_2 データを用いてイオン 液体の相転移を論じた報告はほとんどない. これに対 し, 我々のグループでは, 主に¹Hの T_1, T_2 を測定するこ とにより,いくつかのイオン液体の液体と結晶の間の相 転移時のダイナミクスを研究してきた.²⁴⁻³⁰⁾

本研究では、液体相、PC相、結晶相の間の相転移ダ イナミクスに注目するために、PC相を持つILを試料と して選択した. N-butyl-N-methylpiperidinium hexafluorophosphate ([C₁C₄pip]PF₆) は, 図1に示すような化 学構造を持つ試料であり、ILとしてはあまりポピュラー な試料ではないが、PC相を持つILやILのプロトタイプ の多くが融点以前もしくは融点で分解してしまうのに対 し、液相を持つ試料である.また、最近、粉末結晶の回 折パターンからPC相の構造が決定されており,¹⁶⁾本研 究の動的構造との関連で議論するのに便利である.T」と T₂はそれぞれ主に回転運動と並進運動を反映しているた め、それぞれのダイナミクスに関する情報を個別に得る ことができる. また、水素原子とフッ素原子はそれぞれ 陽イオン $[C_1C_4 pip]^+$ と陰イオン PF_6^- にのみ含まれている ので、¹Hと¹⁹F緩和時間の測定により、陽イオンと陰イ オンのダイナミクスに関する情報を別々に得ることがで きる.



図1 [C₁C₄pip]PF₆の構造.

IPCのNMRの先行研究としては,池田らによるもの がある.³¹⁻³⁴⁾ 彼らの系統的な研究は,ILが注目される前 に行われたためか,PC相そのものに主に関心が集まっ ていた.サンプルは異なるが,二次モーメントや¹H-*T*₁, ¹⁹F-*T*₁データに関する彼らの結果と本研究の結果との関 連性についても議論する.

2.実 験

[C₁C₄pip]PF₆は,研究室で合成した[C₁C₄pip]Brと NaPF₆(和光)をメタセシスすることで調製した.

[C₁C₄pip]PF₆の相挙動を知るために,DSC8239 (RIGAKU社製)の熱量計を用いて示差走査熱量測定 (DSC)実験を実施した.

¹H共鳴周波数25 MHzのMu25パルスNMR装置(日本電子製)と¹⁹F共鳴周波数23.52 MHzの装置(日本電子製)を用いて,緩和時間, $T_1 \ge T_2$, FID信号を測定した. 低い共鳴周波数を選択したため,化学シフトによる信号の分離が小さく, $[C_1C_4pip]^+ \land 1 \land 2 \lor 0$ H原子とPF₆ $\land 1 \land 2 \lor 0$ F原子の全体的なダイナミクスを観測している. T_1 値は, 180°–90° 反転回復パルスシーケンスを用いて求めた. T_2 の測定は,液相はCurr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)法を,PC 結晶相と結晶相はSolid echo法を用いて行った.³⁵⁾

3. 結果と議論

3.1. 相 変 化

本題のNMR実験結果を理解するために、まずDSCの 結果に基づいて[C₁C₄pip]PF₆の相挙動について概説す る. 試料を370 Kまで加熱すると、試料は完全に溶融し た. 図2は190~370 KのDSC軌跡であり、冷却過程で は349 Kと287 Kに、昇温過程では324 Kと354 Kにそ れぞれ2つの発熱ピークと2つの吸熱ピークが観測され た. この結果から、[C₁C₄pip]PF₆は高温側からPhase I とPhase II という2つの結晶相を持つことがわかった. 一般にイオン液体は過冷却相変化を起こしやすく、冷却 過程での変化の温度は実験条件によって異なる. そのた め昇温過程のデータがより本質的であり、融点は354 K、Phase II からPhase I への相転移温度は324 Kである と決定される.



図2 グリセリンの¹H- T_1 と¹H- T_2 の温度変化.

最近行った[C_1C_4 pip]PF₆の粉末X線回折パターンの解 析で, Phase I は空間群 P63/mmcの逆 NiAs型構造の IPC 相, Phase II は通常の規則結晶であることを明らかにし た. さらに,構成イオンの対称性とイオンの位置するサ イトから要請される対称性の詳細な考察から, Phase I に ついては、 $[C_1C_4pip]^+$ は少なくとも2軸の周りを自由に 回転している必要があり、対称性の高い PF_6 は平衡位置 の周りを自由に回転または秤動運動していると結論付け た.¹⁶⁾

3.2. 水素核の T₁と T₂

プロトン間の双極子緩和機構では,*T*₁と*T*₂は次のよう に記述できる.^{36,37)}

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} \left[J(\omega) + 4J(2\omega) \right]$$
(1)

および

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{20r^6} [3\tau_c + 5J(\omega) + 2J(2\omega)], \qquad (2)$$

ここに γ は磁気回転比, hはディラック定数, rはプロトン間距離, τ_c は相関時間である.スペクトル密度関数 $J(\omega)$ は次のように記述される.

$$J(\omega) = \tau_{\rm c} / (1 + \omega^2 \tau_{\rm c}^2). \tag{3}$$

粘性液体の¹H-*T*₁と*T*₂の温度依存性の典型例として, グリセリンの挙動を図3に示す.1/*T*₂値は τ_c と正の相関 のため,*T*₂は単純に温度が下がると減少する.1/*T*₁は, $\omega\tau_c \ll 1$ の領域(早い運動領域)では τ_c と正の相関を持 ち, $\omega\tau_c \gg 1$ の領域(遅い運動領域)では1/ τ_c に比例す る.その結果,相の(*T*₁ vs.温度)の曲線は,グリセリ ンの例で示されるように,高温領域では正,低温領域で は負の傾きを持ち,最小値は $\omega\tau_c = 0.62$ である.³⁷⁻³⁹⁾相 転移を持つ試料では,各相転移温度で*T*₁,*T*₂値の不連続 な変化が観測される.



図3 [C₁C₄pip]PF₆の示差走査熱量(DSC)曲線. 試料は5 mK/sの掃引速度で370 Kから190 Kまで冷却,その後370 Kまで昇温.

粘性液体では、一般に双極子—双極子緩和機構が支配 的である.この機構では、図3に示すように、高温領域 (すなわち $\omega \tau_c \ll 1$ の領域)において $T_1 \ge T_2$ の値はかなり

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{T_2} \approx \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{2r^6} \tau_{\rm c} \,. \tag{4}$$

また,双極子—双極子緩和では,分子の再配向運動と分子内運動が T_1 の値に寄与する主要な運動であり,並進運動は主に T_2 の値に寄与する.^{35,40)}

H原子は陽イオン[C_1C_4pip]⁺にのみ含まれるため, ¹H の情報は陽イオンのダイナミクスに関係するものであ る.まず, ¹H- T_1 の挙動に注目する.温度の関数として 測定された T_1 値を,図4に冷却過程と加熱過程について それぞれ青い曲線と赤い曲線で示す.図に示すように, 2つの曲線の違いは過冷却領域でのみ観察された.つま り,冷却過程・加熱過程に関わらず,同じ相内では T_1 値 は同じであることがわかる.加熱過程の変化は,冷却過 程の変化よりも過熱などの非平衡相変化を起こしにくい ため,より本質的であると判断される.したがって,以 降の議論では,過冷却状態の議論で必要な場合を除き, 加熱過程の T_1 値のみを示し,使用する.これは, T_2 値に ついても同様である.



図4 [C₁C₄pip]PF₆の¹H-T₁の温度依存性. 青の四角は冷却過程,赤の開いた円は昇温過程.

 $[C_1C_4pip]^+$ の T_1 (開いた赤丸)と T_2 (閉じた赤丸)の 振る舞いの温度依存性を概観するために、図5に加熱過 程での値を $\ln(T_1$ または T_2)vs. 温度の形でプロットした.

まず、¹H- T_1 の温度依存性について述べる(図4,図5 参照). T_1 の曲線は324 Kでわずかに不連続な変化が見ら れ、これはPhase II → Phase Iの転移に相当するが、Phase I→液相の曲線は354 Kで滑らかにつながっている.これ はPhase II と Phase I の間に回転運動の差があり、Phase I と液相の間には無いことを示唆している.一般にIPCで は、イオンの重心は規則正しい格子を形成しているが、 その配向が乱れていたり、イオンが回転運動していると 認識されている.最近、粉末結晶X線回折データの構造 解析で明らかにしたように、Phase I はIPC相であり、 [C_1C_4 pip]⁺イオンは少なくとも2軸の周りを回転運動し ている.¹⁶ Phase I ↔液体状態の相転移点での¹H- T_1 曲線



図5 [C₁C₄pip]PF₆の¹HのT₁ (開いた赤円) とT₂ (閉じた赤円). 縦軸は対数スケール.緑の三角は, Phase II および Phase I に 現れた柔らかい成分のT₂.

が滑らかに繋がることから、Phase I での[C₁C₄pip]⁺イオ ンの回転ダイナミクスは液体状態とほぼ同じであると考 えられる.Phase II は単結晶が得られていないため、回 折データに基づく構造解析は行われていない.しかし、 粉末結晶X線回折データの複雑なパターンから、Phase II は通常の規則正しい結晶であると考えられる.¹⁶⁾Phase I と Phase II の相転移における*T*₁曲線の不連続な変化は、 それぞれの相におけるイオンの回転ダイナミクスの違い を反映している.Phase II では陽イオンはもはや完全に 自由に回転することができないと考えられる.

次に、¹H- T_2 の挙動について説明する. T_2 の温度依存 性は図5の赤丸で示した通りである. T_2 を決定する際、 自由誘導減衰(FID)信号を注意深く観察したところ、 硬い成分(FIDの速い減衰, T_2 が小)と柔らかい成分 (FIDの遅い減衰, T_2 が大)の二つの緩和機構が存在す ることが判明した.硬い成分の T_2 値は結晶の T_2 値に対応し、図5の閉じた赤丸で示されている.柔らかい成分 の T_2 値は緑色の三角形で示されている.¹⁹Fの T_2 にも同 様の現象が見られるので、¹Hと¹⁹Fの柔らかい成分の緩 和機構については、後の3.4節で議論する.

 T_2 は全領域で 1/ τ_c と正の相関があり、並進運動がそ の値に反映される. Phase I → Phase I → 液体の各相転 移点では、 T_2 の値は不連続に変化し、並進運動の形態 が各相で異なっていることがわかる. [C₁C₄pip]PF₆の Phase II における T_2 の値は、イオン液体の通常の結晶相 である Br塩の[C₄mim]⁺,^{24,27)} Br塩の[C₃mim]⁺,²⁴⁾ Br塩 の[C₂mim]⁺,²⁴⁾ [FSA]塩の[C₁C₄pip]⁺の値³⁰⁾ とほぼ同じ 大きさである. これは、[C₁C₄pip]⁺イオンの並進運動が Phase II で概ね固定化されていることを示している. し かし、値のオーダーはほぼ同じであるが、本試料の [C₁C₄pip]⁺の T_2 値は温度の上昇とともに特徴的に増加し ていることに注目される. この傾向は、ごく微量ではあ るが,一部の陽イオンの並進運動が通常の規則結晶相に 存在し,温度上昇に伴い一部の陽イオンが動きやすく なっていることを示す. Phase I (IPC相)では,液相ほ どではないものの,かなり大きな並進運動が存在するこ とが示された.一般にIPC相では,イオンは格子点を飛 び越えるような運動をすると予想される.このT₂のデー タは,この予想を裏付けている.

3.3. フッ素核の*T*₁と*T*₂

¹⁹Fの核スピンは1/2なので、¹Hで用いた式 (式 (1)-式 (4)) がそのまま適用される. 図6では、¹⁹Fの T_1, T_2 の温度依存性をそれぞれ開いた赤丸、閉じた赤丸で示し た.フッ素原子は陰イオンのみに含まれるため、 T_1 は主 に陰イオンの回転運動の温度依存性を、 T_2 は主に並進運 動の温度依存性を示している.



図6 [C₁C₄pip]PF₆の¹⁹FのT₁ (開いた赤円)とT₂ (閉じた赤円). 縦軸は対数スケール.緑の三角は, Phase II および Phase I に 現れた柔らかい成分のT₂.

まず、 T_1 の温度依存性に注目する.陽イオン(¹Hデー タ)の場合と同様に、phase I→液相の転移点において曲 線が滑らかにつながっている.つまり、陰イオンはIPC 相(phase I)と液相で同様の自由回転運動をしているこ とが予想される.phase II→phase Iの転移点では、 T_1 の 不連続な変化を考慮すると、phase IIの PF_6 イオンは異 なる回転運動様式になると想像される.それは平衡位置 を中心とした秤動的な運動と予想される.陰イオンの回 転運動は、平衡点での全体的な回転運動と秤動的な運動 の2種類しかない.この運動モードの切り替えは、相転 移点で起こる.¹H- T_1 とは異なり、Phase IIにおける¹⁹F- T_1 の変化は温度の上昇に伴い単調に増加する.これは、 この領域では陰イオンの回転モードが1つだけ存在する ことを示している.

液体の曲線に滑らかに接続する phase I の¹⁹F- T_1 曲線の 最小値は phase I 領域で約348 K に位置する.この温度で の PF₆イオンの全回転の相関時間 t_c は23 ns と見積もら れる. 図4および図5に示すように, 陽イオンの場合, いくつかの運動モード寄与が重なっているため, ¹H-*T*₁ 曲線の極小点は明確ではないが, それでも全体の回転運 動の極小点はphase I領域にあると思われる. この仮定 が正しければ, 陽イオンと陰イオンはPhase I領域でほ ほ同じ回転相関時間(~20 ns)で運動しているはずであ る.

図6の¹⁹F-T₂(赤の閉じた円)は、¹H-T₂と同様に、各 相転移点での不連続な変化を示している.このことか ら、陰イオンの並進運動の形態は相ごとに異なり、高温 相でより活発であると結論される.

3.4. 自由誘導減衰(FID)信号における2つの成分

相転移のダイナミクスを別の角度から調べるために, パルスNMRの自由誘導減衰(FID)信号について調べ た.FID信号とは,励起パルスを印加した直後に現れる 磁化の横方向成分である.

励起パルスをx軸方向に印加すると、t=0での横磁化 $M(0) = M_0$ がy軸方向に現れる。 M_0 はz軸方向の平衡磁 化であり、磁化は時間の経過とともにゼロの平衡状態ま で減衰していく、t後の磁化、 $M_y(t)$ は次のように表され る.³⁵⁾

$$M(t) = M_0 \exp(-t/T_2).$$
 (5)

¹H- T_2 と¹⁹F- T_2 の測定では、どちらのFID信号も2つの 成分から構成されている。横緩和時間が、硬い T_2 と柔ら かい T_2 の2成分からなる場合、FID信号は以下のように 表される.

$$M(t) = (1 - x)M_0 \exp(-t/T_{2,\text{hard}}) + x M_0 \exp(-t/T_{2,\text{soft}}),$$
(6)

ここに*x*は柔らかい成分の比率である.減衰の速い信号 が硬い成分,遅い信号が柔らかい成分に相当する.

異なる相のFID信号の様子を具体的に示すために,図 7(a) に¹Hの333 Kと313 KでのM(t)をそれぞれ赤と青 のカーブで示した.333 Kでは試料はPhase Iとして存 在し、313 Kでは、Phase IIとして存在する.図7(b) はM(t)の対数表示である.各相のM(t)は2つの成分か ら構成されていることがわかる.黒線は減衰の速い(硬 い)成分,緑線は減衰の遅い(柔らかい)成分に対応す る.

図5では、¹H- T_2 の硬い成分と柔らかい成分の値を、 それぞれ赤の閉じた丸と緑の開いた三角で示した.また、¹⁹F- T_2 のハード成分とソフト成分の値を、¹H- T_2 と同じ記号で図6に示した.¹H、¹⁹Fともに、液体状態ではM(t)信号の成分は1つだけである.融点では、Phase Iの¹Hと¹⁹Fの両方の柔らかい成分が、液体状態で閉じた赤丸で示されたそれぞれの成分につながっている.



図7 (a) 自由誘導減衰 (FID) 信号.赤の曲線は333 K (柔粘性結 晶相)のデータ,青の曲線は313 K (結晶相)のデータ.

(b) (a) のデータの対数表示. 313 Kのデータは、グラフを 見やすくするために下へ平行移動. 2つのカーブは、それ ぞれ減衰の早い成分(黒)と遅い成分(緑)を持つ.

今回の試料[C_1C_4 pip]PF₆では、硬い成分(T_2 が小)に 対して、温度の上昇とともに柔らかい成分(T_2 が大)が 増加する現象が見られる.¹H- T_2 に関しては、柔らかい 成分の比率(x)の温度依存性を図8に示した、柔らか い成分が自由な並進運動を特徴とする液体状の成分を、 硬い成分が通常の結晶を示している.これは、硬い成分 の T_2 値がこれまで測定したイオン液体の秩序結晶の T_2 値と同じオーダーであること、^{24,27-30}および柔らかい成 分の T_2 値が融点における液体の T_2 と滑らかにつながっ ていることからも結論付けられる.

図8に示すように、柔らかい成分は通常の結晶状態 (Phase II) で既に存在し、Phase Iへの相転移に向けて



図8¹H-T₂における柔らかい成分の割合.

ゆっくりと増加するが、その割合は数%以下である. Phase Iでは、温度の上昇とともに比率が急激に増加し、 融点で1.0に達し、液体状態となる. Phase II における比 率曲線の起伏は意味がなく、比率の値が非常に小さいた めに起こる解析誤差であると考えられる.

図5,図6のソフト成分の値(緑の三角形)に着目し てみよう.240 K以下では存在比が低いが、結晶領域で もphase Iまで徐々に増加する. phase Iの柔らかい成分 は結晶中の T_2 値と液体中の T_2 値の中間である. T_2 値は 主に目的元素を含む各イオンの並進運動が反映されてい る.以上をまとめると、ソフト成分の出現は、カチオン と陰イオンがそれぞれ単独ではなく、共同して起こる動 的現象であると考えられる.可能性としては、結晶の表 面や界面で起こる表面融解や界面融解が考えられる. イ オン液体の結晶状態において、表面または界面融解が起 こりやすいことは既に報告した.41) 結晶の表面または界 面において、一部の陰イオンとカチオンは対になって融 解し並進運動を開始するが,この運動は通常の液体にお ける運動よりも自由度が低いと予想される.別のイオン 液体の結晶ではあるが、超高感度熱測定から表面または 界面融解の可能性が報告されている.⁴¹⁾ NMR-T₂の観察 から得られた最初の知見であると思われる.

池田らは, $T_1 \circ M(t)$ を測定したところ, ¹H- T_1 に2つの 成分が存在することを見出した.³³⁾ 彼らの試料は (CH₃)₃ HBF₄で, 温度の低下とともに液体→Phase I→Phase II→Phase IIのように変化する. $T_1 \circ M(t)$ で発見された 2つの成分は, Phase IIの温度領域で発見されたもので ある. 一方, IPC相であることが確実なPhase Iでは, 1 成分のみであった. 前述したように, T_1 は主に回転運動 を反映している. Phase Iで T_1 成分が1つしかないとい うことは, Phase Iの T_1 が液体中の T_1 と連続的につな がっている, つまり, Phase Iの回転運動が融解してい ることを意味していると思われる. このことから, 我々 のソフト T_2 モードは並進運動の融解前現象を, 池田らの ソフト T_1 モードは回転運動の融解前駆現象を捉えている と言える.

3.6. 活性化エネルギー

相関時間_{*t*c}は, Arrhenius 方程式に従う.

$$\tau_{\rm c} = \tau_{\rm a} \exp\left(E_{\rm a}/RT\right),\tag{7}$$

ここで、 E_a は活性化エネルギーである. τ_c は緩和率 $1/T_1$ に比例するので、 $\tau_c \omega \ll 1$ の極端先鋭化条件を満たす温度領域では、対応する運動の E_a を見積もることができる.

 $[C_1C_4 pip]^+$ の回転運動を反映する¹Hデータについて は、 T_1 測定を行った2つの温度領域を選択した.一つは 353–393 Kの領域で、ここから $E_a = 30$ kJ/molが得られ た.この値は、液相での陽イオンの回転運動全体の活性 化エネルギーに相当すると思われる.もう一つは173– 183 Kの温度領域で、ここから*E*_a = 4.9 kJ/molが得られた.このエネルギーは、メチル基の回転活性化エネルギーに対応すると思われる.中間領域では、¹H-*T*₁値のプロットが極小値を通過した後、単純な双極子緩和の挙動から外れ、わずかな振動を伴ってほぼフラットになることから、いくつかのモードの寄与が重なっていると考えられる(図4および図5参照).この温度領域での*T*₁挙動を特徴づける候補は、ブチル基の部分運動とピペリジニウム環の環運動であると考えられるが、その活性化エネルギーは推定できない.

PF₆の回転運動を反映する¹⁹Fに関しては、2種類の回 転モードに対する活性化エネルギーを得ることができ る.一つは347–373 Kの領域で18.9 kJ/molであり、こ の値は液体状態のPF₆の自由回転の活性化エネルギーに 対応するものであろう.もう一つは、183–313 Kの領域 から5.8 kJ/molである.この値は、秩序結晶相における PF₆の平衡位置の周りの秤動運動の活性化エネルギーに 対応すると考えられる.PF₆の運動のモードは単純であ るため、モードの割り当てと活性化エネルギーの決定が 可能である.

4. 結 論

 $[C_1C_4pip]PF_6 を試料として,低周波パルスNMR装置$ $を用いて¹H及び¹⁹F核種の<math>T_1, T_2$ の温度依存性を測定した.

PC相と液相間の相転移において、¹H- T_1 の温度依存曲線は滑らかに繋がり、両相における陽イオンの回転運動は同じであると結論づけられる.また、¹⁹F- T_1 の曲線も陰イオンの回転運動について同じ結論を示している.一方、¹H- T_1 、¹⁹F- T_1 ともに、結晶相とPC相の間の相転移にジャンプが存在する.これは、陽イオンと陰イオンそれぞれの回転モードが2つの相で異なっていることを示している.¹H- T_2 と¹⁹F- T_2 の温度依存曲線は相ごとにジャンプしており、各相で陽イオンと陰イオンがそれぞれ異なるモードで並進運動していることを示している.

PC相だけでなく,結晶相においても,¹H- T_2 ,¹⁹F- T_2 と もに,液体の¹H- T_2 ,¹⁹F- T_2 と滑らかに繋がる柔らかい成 分の出現が確認された.このことから,相の表面または 界面融解が起こっていると判断した.

このように、PC相を持つ試料では、PC相はもちろん、結晶相でも活発なイオン移動が見られる。それらを 捉えるには、NMR緩和時間測定が最適であると結論づけられる。

文 献

- 1) J. Timmermans, J. Phys. Chem. Solids, 18 (1961) 1.
- 2) I. Nitta, Z. Krist., 112 (1959) 234 and referenced cited therein.

- 3) W. J. Dunning, *Phys. Chem. Solids*, **18** (1961) 21 and referenced cited therein.
- S. Seki, *Chemistry and Chemical Industry*, **15** (1962) 1226 (in Japanese) and referenced cited therein.
- 5) L. A. K. Sravery, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13** (1962) 351 and referenced cited therein.
- D. R. MacFarlane, J. Huang and M. Forsyth, *Nature*, 402 (1999) 792.
- D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 957.
- J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 2056.
- 9) J. M. Pringle, Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 1339.
- H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle and M. Forsyth, *Trends Chem.*, 1 (2019) 126.
- 11) J. Hwang, K. Matsumoto, C.-Y. Chen and R. Hagiwara, Energy Environ. Sci., 14 (2021) 5834.
- 12) L. Jin, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Janikowski, M. Armand, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Energy Envion. Sci.*, 7 (2014) 3352.
- H. Yamada, Y. Miyachi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and M. Yoshizawa-Fujita, *Electrochim. Acta*, **303** (2019) 293.
- D. Al-Masri, R. Yunis, A. F. Hollenkamp and J. M. Pringle, *ChemElectroChem*, 7 (2020) 4118.
- 15) K. Nishikawa, T. Yamada, K. Fujii, H. Masu, K. Tozaki and T. Endo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94** (2021) 2003.
- K. Nishikawa K. Fujii, T. Yamada, M. Yoshizawa-Fujita and K. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.*, 803 (2022) 139771.
- R. Dong, Y. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 41 (2002) 115.
- 18) C. A. Angell, Chem. Rev., 90 (1990) 523.
- D. Bankmann and R. Giernoth, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 51 (2007) 63.
- J. H. Antony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid and W. R. Carper, *ChemPhysChem*, 4 (2003) 588.
- J. H. Antony, J. H. Mertens, T. Breitenstein, A. Dölle, P. Wasserscheid and W. R. Carper, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 255.
- 22) W. R. Carper, P. G. Wahlbeck and A. Dölle, *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 6096.

- 23) S. H. Chung, R. Lopato, S. G. Greenbaum, H. Shirota, E. W. Castner Jr. and J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4855.
- 24) M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **12** (2010) 2959.
- 25) T. Endo, S. Widgeon, P. Yu, S. Sen and K. Nishikawa, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 054307.
- 26) T. Endo, H. Murata, M. Imanari, N. Mizushima, H. Seki and K. Nishikawa, J. Phys. Chem. B, 116 (2012) 3780.
- 27) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki and K. Nishikawa, J. Phys. Chem. B, 116 (2012) 3991.
- 28) T. Endo, H. Murata, M. Imanari, N. Mizhisima, H. Seki, S. Sen and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **117** (2013) 326.
- 29) M. Imanari, K. Fujii, T. Mukai, N. Mizushima, H. Seki and K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 8750.
- Y. Shimizu, Y. Wachi, K. Fujii, M. Imanari and K. Nishikawa, J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 5710.
- 31) H. Ishida, T. Takagi and R. Ikeda, Chem. Lett. (1992) 605.
- 32) U. Ishida, T. Iwachido and R. Ikeda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96 (1992) 1468.
- 33) H. Ishida, N. Hayama and R. Ikeda, *Chem. Lett.* (1992) 1333.
- 34) H. Ono, R. Seki and R. Ikeda, H. Ishida, J. Mol. Structure, 345 (1995) 235.
- 35) T. C. Farrar and E. D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Introduction to Theory and Method, Academic Press, New York 1971.
- N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73 (1948) 679.
- 37) I. Solomon, Phys. Rev., 99 (1955) 559.
- 38) L. J. Burnett and S. B. W. Roeder, J. Chem. Phys., 60 (1974) 2420.
- 39) A. Friedrich, A. Dolle and M. D. Zeidier, *Magn. Reson. Chem.*, **41** (2003) 813.
- K. Hayamizu, S. Tsuzuki and S. Seki, J. Phys. Chem. A, 112 (2008) 12027.
- 41) K. Nishikawa, K. Fujii, Y. Hashimoto and K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020) 20634.

ジカチオン性ならびに トリカチオン性リン酸ジメチルイオン液体の調湿機能

伊藤敏幸*

Dehumidification Properties of Dicationicand Tricationic-Dimethylphosphate Ionic Liquids

Toshiyuki ITOH*



We synthesized dicationic- and tricationic-dimethylphosphate ionic liquids and investigated their dehumidification capability (DC). The DC values of these salts were extremely high and showed more than 13 to 20-fold higher values compared to that of anhydrous $CaCl_2$ powder. In particular, bis(124-triazolium)C3 bis(dimethylphosphate) displayed the highest DC which was the record among the desiccant materials to date. On the other hand, the equilibrium water vapor pressure (Pv) of aqueous solutions of these salts showed a very low temperature dependance; the Pv values at 50°C of these salts, i.e., 80% (w/w) aqueous solutions, were only 2 or 3-fold higher than those at 25°C. In particular, the ΔPv_{50-25} of 1,1,4-trimethyl-4-(2-trimethylammonio)ethyl)piperazine-1,4-diium tris(dimethylphosphate) (HM-PipC2) was only 4 hPa. The results indicated that bis(imidazolium)-, bis(124-triazolium)-, or tricationic quaternary ammonium-

dimethylphosphate salts might work as extremely powerful desiccant materials.

1. はじめに

省エネは観点を変えれば創エネと同等の価値を持ち. 省エネルギー技術の開発は現代社会にとり大きな意義が ある. なかでも省エネエアコンの開発が求められてい る。エアコンの普及は社会が豊になるにつれて加速度的 に増大し、現在世界で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 現代社会の重要課題の一つになっている. 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、しかも現行のコンプレッサー式空調機 に較べて20%以上の省電力運転が可能とされている²⁻⁸⁾. ところが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 が不可欠であり高価な製品となっており、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℃以下の融点を持つ溶融塩で あり,分子液体,液体金属に続く第3の液体と呼ばれ, 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

2023年2月13日 受理

鳥取大学名誉教授,理学博士

る機能が知られている.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 空調機用の調湿材となると期待されている. 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(Brennecke則)¹¹⁾. イオン液体 $([C_1 mim][Cl] \approx [C_1 mim][BF_4] (\boxtimes 1, Im : R^1, R^2 =$ Me)を液式調湿空調機の調湿材に使用する試みが2011 年に報告され¹⁵⁾、これを契機に多くの研究が行われるよ うになった¹⁵⁻²⁶⁾.これまでに調湿機能を調べられてきた イオン液体を構成するカチオンとアニオンの例を図1に 示す. 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 (Im) 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イオンと容易にカルベ ン錯体を形成するために金属腐食性を示すことが知ら れ²⁷⁾,その吸湿力も必ずしも十分ではなかった.一方, Feyeconが第4級アンモニウム塩 (QA) であるコリ 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¹⁷⁾. Muらはテトラブチルホスホニウムカチオン($[P_{4444}]$) とアミノ酸アニオン (AA) 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た²⁶⁾.これらのイオン液体 は比較的金属腐食性が低く吸湿性も高いが、残念ながら

^{*}豊田理化学研究所フェロー

専門分野: 有機合成化学(イオン液体,フッ素化学)



 図1 吸湿性能が報告されているイオン液体 (RX)の構成カチオン (R⁺) とアニオン (X⁻).

イオン液体の安定性に難点があった. 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, トリブチル(メチル)ホスホニウムカチオン([P_{1,4,4,1}]) 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且つ高い吸湿性を示すことを見 いだし²⁸⁾,さらに,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])が優れた調 湿作用を持ち金属腐食性が低いことを明らかにした²⁹⁾. 昨年度はジカチオン性ならびに環状第4級アンモニウム カチオン(図1, Di-QA, Pip, Mor)のリン酸塩が優れ た調湿機能を持つことを明らかにした^{30,31)}.

このような経緯を踏まえ,アニオンはジメチルリン酸 アニオンに固定し,ジカチオン,トリカチオンと組合わ せた新しいイオン液体を合成し,その吸湿性能を調べた 結果について報告する^{32,33)}.

2. イオン液体の吸湿性を支配する因子

昨年度の研究でジカチオン性第4級アンモニウム (di-QA) のジメチルリン酸塩が, 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すことを明 らかにした^{30,31)}.アニオンをジメチルリン酸に固定した 場合,吸湿能はカチオン構造に大きく依存し,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³⁰⁾.また,80質量%水溶液におけ る平衡水蒸気圧の温度変化を調べたところ,低温におい ては大差がないが,高温時の平衡水蒸気圧はカチオン構造に大きく依存することがわかった.液式調湿空調機の 調湿材では,冷房と除湿のために外気と接触させる.こ の結果,水蒸気を吸収したイオン液体は,加温して外気 と接触させて今度は外気に水蒸気を渡すことで乾燥状態 に戻す.従って,低温で大きな吸湿性を有することに加 えて,高温時と低温の平衡水蒸気圧の差(ΔPv₅₀₋₂₅)が 大きいイオン液体のデザインが求められている.

そこで、検討すべきイオン液体のカチオン構造のデザ イン指針を得るために、カチオン構造による ΔPv_{50-25} の 違いを熱力学的な観点から考察した.図2は大きな吸湿 性を示した3種のジカチオン性第4級アンモニウム=ビ スリン酸ジメチル(HMC2,HMC3,HMC6)の80質量 %水溶液について、飽和水蒸気圧の温度変化を測定して 水蒸気発生の活性化エネルギー E_a とその頻度因子(A_0) を求めたグラフである.3種の水溶液の E_a はいずれも51 kJ/molと同一であり、 ΔPv_{50-25} 値が大きいHMC3では A_0 値が大きく、 ΔPv_{50-25} 値がほぼ同じであるHMC2と HMC6に較べて2~3倍の A_0 値を示した.なお、グラフ 内に示した近似式の R^2 は決定係数でありデータと近似 式の相関を示し、 $R^2 = 1$ は完全近似を示す.



HMC2: ΔPv_{50-25} =145 hPa, *E*_a=51 kJ/mol, *A*₀=3x10¹⁰ HMC3: ΔPv_{50-25} =322 hPa, *E*_a=51 kJ/mol, *A*₀=9x10¹⁰ HMC6: ΔPv_{50-25} =150 hPa, *E*_a=51 kJ/mol, *A*₀=4x10¹⁰

 図2 ジカチオン性第4級アンモニウム=ビスジメチルリン酸 80%水溶液の飽和水蒸気圧の温度変化(20℃~50℃) のArrhenius Plot.

次に比較のため1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (Bmim)と1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (Emim) リン酸ジメチル塩について80%水溶液について各温度



Binin: $\Delta Pv_{50-25}=46$ hPa, $E_a=38$ kJ/mol, $A_0=8\times10^7$

図3 2種のイミダゾリウム=ジメチルリン酸80%水溶液の飽和水 蒸気圧の温度変化(20℃~50℃)のArrhenius Plot.

における飽和水蒸気圧を測定し、これら水溶液における *E*_aと*A*₀を求めた(図3).

ジカチオン性第4級アンモニウム=ビスリン酸ジメ チルと同様にEmimの E_a 値は37 kJ/mol, Bmimでは38 kJ/molと両者で大差がなく,一方, ΔPv_{50-25} 値の大きい Bmimの A_0 値はEmimの2.7倍となり,ジカチオン性第 4級アンモニウム塩HMC2, HMC3,およびHMC6と同 様の傾向が認められた.

なお、筆者は簡易な実験装置で水蒸気圧を測定してい る. 平衡水蒸気圧については実験結果の再現性を以前に 確認した^{30,31)}. そこで今回、飽和水蒸気圧測定において も実験再現性を確認するために、純水を使用して飽和水 蒸気圧の温度変化を調べてArrhenius Plotを作成したと ころ、日本機械学会の報告値と良く一致した(図4). 従って、簡易装置で測定した実験結果であるが、図2、 図3での結論は十分信頼できると考えられる.

 A_0 値は頻度因子であり、図2及び図3の実験結果はイ オン液体水溶液の温度による水蒸気圧変化をカチオン構 造の違いで考察できることを示唆している.しかし、 HMC2とHMC6には明らかに大きな構造の違いがある にも係わらず $\Delta Pv_{50-25} \delta A_0$ 値も酷似している. E_a 値は第 4級アンモニウム塩がイミダゾリウム塩よりも大きく、 25℃の水蒸気圧(Pv_{25})に関してはイミダゾリウム塩が 大きな値を示すが、50℃(Pv_{50})の水蒸気圧は第4級ア ンモニウム塩の方が大きく、 A_0 値が Pv_{50} の支配要因



図4 純水の飽和水蒸気圧の温度変化(20℃~50℃)の Arrhenius Plot.

であると考えられた. そこで, PM3計算でHMC2, HMC3, HMC6の安定構造を探ったところ, これらの第 4級アンモニウムカチオンには安定コンフォーマーが多 数存在し,各コンフォーマーのエネルギー差が小さいた め,HMC2とHMC6のカチオン構造の違いによる水蒸 気圧変化を議論することが難しいと考えられた. そこ で,今回,より単純な構造を取ると期待される環状カチ オンを両端に持つ2種のジカチオン性ジメチルリン酸塩 を合成し,その調湿性を調べることにした. さらに比較 のために,3種のトリカチオン性第4級アンモニウム= ジメチルリン酸塩 (OM-C2C2, OM-C3C3, HM-PipC2) も合成してその調湿性を調べることにした(図5).



図5 吸湿性能を検討したイオン液体構成カチオンとアニオン.

ジカチオン性およびトリカチオン性ジメチル リン酸塩イオン液体の吸湿特性

ジカチオン性ミダゾリウム塩とジカチオン性トリアゾ リウム塩について、各々カチオン間のメチレン鎖が異な るイオン液体を各々2種ずつ、イミダゾリウム塩(Bis (MeIm)C3と (Bis(MeIm)C6), 1,2,4-トリアゾリウム塩 (Bis(124-Tz-1)C3およびBis(124-Tz-1)C6)) を合成し て吸湿性能を比較した. さらに第4級アンモニウム塩に ついては、トリカチオンのリン酸ジメチル塩3種(OM-C2C2, OM-C3C3, およびHM-PipC2) を合成して吸湿 性能を調べたところ、これらのジカチオン性、トリカチ オン性のジメチルリン酸塩は極めて強力な吸湿性を有す ることがわかった(図6).特にジカチオン性イミダゾ リウム塩および1.2.4-トリアゾリウム塩の吸湿力は極め て大きく、無水塩化カルシウムと比較するとモル当たり で13~20倍、グラムあたりでも3~5倍の吸湿性を示 し、モル当たり吸湿速度も無水塩化カルシウムの7~18 倍を示した. なかでも124-トリアゾリウム塩が優れた吸 湿性を示し、昨年度の研究で最高水準の吸湿性を示した HMC6³⁰⁾の2倍以上の吸湿性を示した.この化合物の吸 湿性能は吸湿性化合物として世界最高レベルと考えられ る. イミダゾリウムカチオンの場合, Bis(MeIm)C6は モノカチオンであるEmimの4倍の吸湿性を示し、単純 にカチオン数が増加した以上の吸湿性を示した(図6). 前述したようにイミダゾリウム塩イオン液体の吸湿能 力においては、アニオンが同じ場合はカチオンサイズ が小さい方が大きな吸湿性を示すことが知られている

(Brennecke則). 実際にモノカチオンのイミダゾリウム =ジメチルリン酸塩イオン液体はBrennecke則に従うが (図6左, EmimおよびBmim), ジカチオン性ではこの 傾向が逆転し, 第4級アンモニウム塩³⁰⁾と同様スペー サーのメチレン鎖が長くなると吸湿性が増加し, スペー サーのメチレン鎖部分が塩の吸湿性に大きな影響を及ぼ すことがわかった.

一方,124-トリアゾリウム塩においてはC3の方がC6 よりも吸湿性が大きく,鎖状のトリカチオンの場合は3 種ともほぼ同等のDCを示し,その吸湿性能はジカチオ ンHMC6³⁰⁾と同等であった(図6).このように吸湿性 能はカチオン-アニオン対の数に必ずしも依存しないこ とが明らかになった.

次に、これらのイオン液体の80%水溶液について平 衡水蒸気圧の温度変化を測定した。25℃と50℃におけ る平衡水蒸気圧の測定結果を図7に示す。図7における 破線は現行の調湿材である塩化リチルム30質量%水溶 液の平衡水蒸気圧を示している。

これらのイオン液体水溶液は1-エチル-3-メチルイミ ダゾリウム=ジメチルリン酸(Emim)よりも吸湿力が 強いことを反映し、ジカチオン性、トリカチオン性イオ ン液体のいずれも25℃においてEmimよりも低い平衡水 蒸気圧を示し、その多くが現行の調湿材である塩化リチ ルム30質量%水溶液よりも低い平衡水蒸気圧を示した (図7(a)).興味深いことに、これらジカチオン性、ト リカチオン性イオン液体の水溶液は温度を上げても平衡 水蒸気圧が上がらず、高温(50℃)における平衡水蒸気



図6 ジカチオン性およびトリカチオン性リン酸ジメチル塩の吸湿性能^{32,33)}.
 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。


 図7 イオン液体80 質量%水溶液の平衡水蒸気圧 ((a):25℃, (b):50℃).

圧が著しく低いことがわかった(図7(b)).前述したよ うに低温(25℃)と高温時(50℃)における平衡水蒸気 圧差(ΔPv50-25)が大きいほど吸湿したイオン液体を乾 燥状態に容易に戻すことができる.従って、低温時にな るべく平衡水蒸気圧が低く(図7(a)の破線より下の平 衡水蒸気圧を示す),高温時に平衡水蒸気圧が大きいイ オン液体(図7(b)における破線より大きな平衡水蒸気 圧を示す)が空調機用の調湿材として好ましい. ところ が、今回合成したジカチオン性ならびにトリカチオン性 塩は、低温時の平衡水蒸気圧が低いため接触させた外 気から湿気を吸収する能力は高いものの、50℃における 平衡水蒸気圧が著しく低いことがわかった.従って乾燥 状態に再生することが困難と思われる. なかでもトリカ チオンHM-PipC2では25℃と50℃の平衡水蒸気圧差 ΔPv50-25 はわずか4 hPaしかなく、このイオン液体はひ とたび水蒸気を捕捉すると容易に水蒸気交換を起こさな いことが示唆される.

今回合成したジカチオン性,およびトリカチオン性ジ メチルリン酸塩イオン液体は,水溶液として液式調湿空 調機用の調湿材として使うには難点があるが,これらの イオン液体は中性であり,従来の乾燥剤であるシリカゲ ル,5酸化2リン(P₂O₅),無水塩化カルシウムなどを凌 駕する優れた脱水剤や防湿剤になると期待される.

4.まとめ

吸湿性のイオン液体水溶液の飽和水蒸気圧と温度との 関係から、水蒸気圧発生における活性化エネルギー E_a は同種類のカチオンでは同等の値を示し、一方、水蒸気 圧は頻度因子 A_0 に大きく依存し、カチオン側鎖の構造で 決まることがわかった.

次に、アニオンをジメチルリン酸に固定し、ジカチオ ン性イミダゾリウム塩および1,2,4-トリアゾリウム塩に ついてカチオン間のメチレン鎖長が異なるイオン液体を 各々2種ずつ合成し、吸湿性能を調べた結果、無水塩化 カルシウムと較べるとモル当たりで13~20倍という極 めて強力な吸湿性を示すことがわかった.

さらに、トリカチオン性第4級アンモニウム塩のリン 酸ジメチル塩3種の吸湿性を調べたところ、強力な吸湿 性があることがわかったが、その値はジカチオン性第4 級アンモニウム塩と同等であり、ジカチオン性イミダゾ リウム塩および1,2,4-トリアゾリウム塩に較べると劣る ことがわかった.

今回合成したイオン液体は、いずれも平衡水蒸気圧の 温度変化が少なく、水蒸気吸収力は大きいが、ひとたび 水蒸気を捕捉すると容易に水蒸気交換を起こさないこと が示唆される.

最終年度はイオン液体のカチオンの構造が吸湿性に変 化を及ぼす機構を詳細に調べる予定である.

5.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) を使用し,重 クロロホルム (CDCl₃) もしくは重水 (D₂O)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.高分解能質量分析 (HRMS) はThermo Fisher Scientific EXACTIVE mass spectrometerを使用して測定した.

5.1. ジカチオン性イミダゾリウムおよびトリアゾリ ウム=ジメチルリン酸塩の合成

5.1.1. 1,1'-(hexane-1,6-diyl)bis(3-methylimidazol-3ium) bis(dimethylphosphate) (Bis(MeIm)C6)³²⁾の合成: ジムロートコンデンサーと100 mL円筒型滴下ロートを 装着した500 mL三口ナスフラスコに水素化ナトリウム (NaH) (8.14 g, ca. 60% in Mineral oil, 204 mmol) をは かり取り,アルゴン置換したのち,室温で脱水ヘキサ

ン (10 mL) を加えて攪拌後に静置して上澄みを取り除 き鉱物油成分を除いた(2回).ついで、室温で脱水テト ラヒドロフラン (THF) 100 mLを加えて懸濁液とし、こ れに0℃で1*H*-imidazole (13.20 g, 194 mmol)の脱水 THF (50 mL) 溶液を1時間かけて滴下し、滴下終了後室 温で1時間攪拌した.なお、この過程で水素ガスが発生 するため、発生した水素ガスを逃がす必要がある.この 溶液中に1,6-dibromohexane (26.10 g, 107 mmol)の脱 水THF (50 mL) 溶液を室温で30分かけて滴下し, 滴下 終了後70℃で24時間撹拌した.室温まで放冷後に0℃で 氷片1.0gを加えて5分撹拌し、ついで無水硫酸ナトリウ ムを加えて室温で30分撹拌したのち、固形物を濾過 して除き、ロータリーエバポレータで溶媒を除くと黄色 油状物が得られた.筆者の使用している真空ポンプの性 能では直接 Claisen 蒸留精製が困難であったため、小分 けしてKugelrohr 蒸留を行い, 1,6-di (1H-imidazol-1-yl) hexane(bp 196℃/4.8 hPa, Kugelrohr)を無色油状物とし て収率78%(18.10 g, 83 mmol) で得た:¹H NMR(80 MHz, CDCl₃) δ1.30-1.48 (4H, m), 1.50-1.94 (4H, m), 3.88 (4H, t, J = 6.4 Hz), 6.98 (2H, d, J = 4.8Hz), 7.17 (2H, d, J = 4.8 Hz), 7.54 (2H, s) ; ¹³C NMR (20 MHz, CDCl₃) δ26.1, 31.0, 46.9, 119.0, 122.0, 129.4, 137.1 ppm.

ジムロートコンデンサーを装着した100 mL二口フ $\overline{7}$ $\overline{7}$ $\overline{1}$ \mathcal{C} 1,6-di (1*H*-imidazol-1-yl) hexane (4.05 g, 18.6 mmol)をとり、室温でリン酸トリメチル (5.71 g, 40.8 mmol)を室温で加え、アルゴンガス雰囲気下125℃で 24時間攪拌した. 室温まで放冷後に脱イオン水 (50 mL) を加えて溶解し、水層をヘキサン(1回)、ジエチルエー テル(2回)洗浄したのち活性炭1.5gを加えて50℃で1 時間攪拌した.活性炭を濾過して除いた水溶液を凍結乾 燥,次いで真空ポンプで5時間減圧(50℃,7.4 hPa)乾 燥し、粘稠な淡黄色油状物としてBis(MeIm)C6 (9.23 g, 18.5 mmol) を収率97%で得た:¹H NMR (80 MHz, D₂O) δ1.21-1.40 (4H, m), 1.68-1.93 (4H, m), 3.49 (6H, s), 3.62 (6H, s), 3.87 (6H, s), 4.16 (4H, t, J =7.2 Hz), 7.38–7.47 (4H, m), 8.68 (2H, brs) ; ¹³C NMR (20 MHz, D₂O) δ24.9, 29.1, 35.7, 49.4, 52.7, 53.0, 122.2, 123.6, 135.9 ppm ; HRMS (ESI) C₁₄H₂₄N₄²⁺ 248.2002/ 124.1001 ; found 124.0966 (Z = +2) ; HRMS (ESI) calcd for $C_2H_6O_4P^-$ 125.000382 ; found 124.9995 ; Mp (DSC) -45.4°C (Tg).

同様の方法で1,1'-(propane-1,3-diyl) bis (3-methylimidazol-3-ium) bis (dimethylphosphate) (Bis (MeIm) C3)³²⁾ を合成した: ¹H NMR (80 MHz, D₂O) δ 2.36–2.72 (4H, m), 3.50 (6H, s), 3.63 (6H, s), 3.93 (6H, s), 4.34 (4H, t, *J* = 6.4 Hz), 7.45–7.58 (4H, m), 8.82 (2H, brs); ¹³C NMR (20 MHz, D₂O) δ 29.8, 35.9, 46.4, 52.7, 53.1, 122.2, 124.1, 136.3 ppm ; HRMS (ESI) $C_{11}H_{18}N_4^{2+}$; 206.15322/ 103.07661, found 103.0752 (Z = +2) ; HRMS (ESI) calcd for $C_2H_6O_4P^-$ 125.000382 ; found 124.9995 ; Mp (DSC) -43.0°C (Tg).

5.1.2. 4,4'-(hexane-1,6-diyl)bis(1-methyl-1,2,4triazol-1-ium)bis(dimethylphosphate)(Bis(124-Tz-1) C6)³²⁾の合成:ジムロートコンデンサーと100 mL円筒 形滴下ロートを装着した500 mL三口ナスフラスコにナ トリウムメトキシド (NaOMe) (10.50 g, 194 mmol) をはかり取り、アルゴン置換したのち脱水メタノール (85 mL) を室温で加えて溶解した. これに0℃で1H-1,2,4-triazole (12.78 g, 185 mmol) の脱水メタノール (50 mL) 溶液を1時間かけて滴下し, 滴下終了後室温で 1時間攪拌した. ついで1,6-dibromohexane (24.83 g, 102 mmol)の脱水メタノール(50 mL)溶液を30分か けて滴下し, 滴下終了後70℃で24時間環流した. 放冷 後にロータリーエバポレータでメタノール溶媒を除き, 残渣に酢酸メチル50mLを加えると臭化ナトリウムが析 出した. 析出した臭化ナトリウムを濾別し, 濾液をロー タリーエバポレータ, ついで真空ポンプで減圧乾燥 (50°C, 5.0 hPa) を行うと、1,6-di(1H-1,2,4-triazol-1-yl) hexane (19.13 g, 87 mmol) が白色固体として定量的に 得られた:¹H NMR (80 MHz, CDCl₃) δ 1.28–1.55 (4H, m), 1.61-2.11 (4H, m), 4.22 (4H, t, J = 6.4 Hz), 7.98(2H, s), 8.12 (2H, s) ; ¹³C NMR (20 MHz, CDCl₃) δ25.7, 25.9, 49.5, 143.0, 152.0 ppm.

ジムロートコンデンサーを装着した100 mL一口フラ ス コ に 1,6-di (1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)hexane (19.13 g, 87 mmol) をとり、リン酸トリメチル(24.32 g, 174 mmol) を室温で加え、アルゴンガス雰囲気下で120℃、24時間 攪拌した.室温まで放冷後,水(100 mL)を加えて溶 解したのちジエチルエーテルで3回洗浄し、得られた水 溶液に活性炭1.5gを加えて50℃で1時間攪拌した.活 性炭を濾取したのち,水溶液を凍結乾燥し,次いで真空 ポンプで減圧乾燥(50℃, 3.5 hPa, 5時間)したところ Bis(124-Tz-1)C6(43.0g, 87.2 mmol) が褐色固溶体と して収率92%で得られた:¹H NMR(80 MHz, D₂O) δ1.10-1.60 (4H, m), 1.79-2.05 (4H, m), 3.51 (6H, s), 3.64 (6H, s), 3.98 (6H, s), 4.42 (4H, t, J = 7.2 Hz), 8.81 (4H, s), 9.75 (4H, s) ; ¹³C NMR (20 MHz, D₂O) δ24.8, 27.9, 34.0, 52.3, 52.8, 53.1, 142.5, 145.5 ppm ; HRMS (ESI) $C_{12}H_{22}N_6^{2+}$ 250.19068/125.09534 ; found 125.1900 (Z = +2); HRMS(ESI) calcd for C₂H₆O₄P⁻ 125.000382 ; found 124.9995.

1,3-dibromopropane と 1*H*-1,2,4-triazole を出発体に 使用して,同様の方法で4,4'-(propane-1,3-diyl)bis(1methyl-1,2,4-triazol-1-ium)bis(dimethylphosphate)(Bis (124-Tz-1)C3)³²⁾を暗褐色油状物として得た. $\begin{array}{l} (\text{Bis}(124\text{-}\text{Tz}\text{-}1)\text{C3}) : {}^{1}\text{H} \ \text{NMR} & (80 \ \text{MHz}, \text{D}_2\text{O}) {}^{1}\text{H} \\ \text{NMR} & (80 \ \text{MHz}, \text{D}_2\text{O}) \ \delta 3.14\text{-}3.67 \ (2\text{H}, \text{m}), \ 3.47 \ (6\text{H}, \text{s}), \ 3.60 \ (6\text{H}, \text{s}), \ 3.86 \ (6\text{H}, \text{s}), \ 4.55 \ (4\text{H}, \text{t}, \textit{J}=7.2 \ \text{Hz}), \\ 8.83\text{-}8.90 \ (4\text{H}, \text{brs}) \ ; {}^{13}\text{C} \ \text{NMR} \ (20 \ \text{MHz}, \text{D}_2\text{O}) \ \delta 22.7, \\ 34.1, \ 48.7, \ 52.7, \ 52.9, \ 145.7 \ \text{ppm} \ ; \ \text{HRMS} \ (\text{ESI}) \\ \text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_6^{2+} \ ; \ 208.1437/104.007185, \ \text{found} \ 104.0106 \ (\textit{Z}=+2) \ ; \ \text{HRMS} \ (\text{ESI}) \ \text{calcd for} \ \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{P}^- \ 125.000382 \ ; \\ \text{found} \ 124.9995. \end{array}$

5.1.3. $N^{\prime}, N^{\prime}, N^{\prime}, N^{2}, N^{2}$ -pentamethyl- N^{2} -(2-(trimethylammono)ethyl)ethane-1,2-diaminium tris(dimethylphosphate) (OM-C2C2) の合成: ジムロートコンデンサーを 装着した200 mL二ロナスフラスコに N^{l} -(2-(dimethylamino)ethyl)- N^{1} , N^{2} , N^{2} -trimethylethane-1,2-diamine (14.2 g, 82.2 mmol) をとり、これにリン酸トリメチル (38.0 g, 271 mmol) を室温で加えた. その後, アルゴ ンガス雰囲気下で100℃,24時間攪拌すると淡褐色の水 飴状ゲルとなった. 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砕してよく混合し、上澄みのへ キサンをデカントで除いた.次いでジエチルエーテルを 加えて同じ操作で洗浄した(2回). ロータリーエバポ レータ, ついで真空ポンプ(60℃, 8.8 hPa, 5 h)で溶媒 を除去するとOM-C2C2(47.8 g, 80.5 mmol) がクリー ム状の粉末として得られた:¹H NMR(80 MHz, ppm, D_2O) $\delta 0.94$ (3H, t, J = 5.6 Hz), 1.20–1.92 (4H, m), 2.88 (2H, t, J = 6.0 Hz), 3.38 (3H, s), 3.51 (3H, s), 3.64 (3H, s), 3.97 (2H, t, J = 5.6 Hz), 4.77 (2H, t, J =5.6 Hz), 4.21 (3H, s), 4.34 (4H, t, J = 6.4 Hz), 8.40 (2H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, D₂O) δ 50.4, 51.3, 52.6, 52.9, 53.0, 57.3, 58.1 ppm ; ESI-MS m/z (M⁺) calcd for $C_{12}H_{32}N_3^{3+}$ 218.25977 : 72.7533 (1/3), found 72.753 (Z = +3), m/z (X⁻) calcd for $C_2H_6O_4P^-$ 125.0004, found 125.000.

同様の方法で N', N', N', N^2, N^2 -pentamethyl- N^2 -(2-(trimethylammono) ethyl) ethane-1,2-diaminium tris (dimethylphosphate) (OM-C3C3)³²⁾および1,1,4-trimethyl-4-(2-trimethylammonio) ethyl) piperazine-1,4-diium tris(dimethylphosphate) (HM-PipC2) を合成した.

 $\begin{array}{l} (HM\mbox{-PipC2}):\ ^1\mbox{H}\ NMR\ (80\ MHz,\ D_2O)\ \delta 2.05\mbox{-}2.98 \\ (4H,\ m),\ \ 3.15\ \ (9H,\ s),\ \ 3.45\mbox{-}3.60\ \ (8H,\ m),\ \ 3.59 \\ (3H,\ s),\ \ 3.59\ \ (9H,\ s),\ \ 3.70\ \ (9H,\ s)\ ;\ \ ^{13}\mbox{C}\ NMR\ \ (20\ MHz,\ ppm,\ D_2O)\ \delta 46.0,\ 50.3,\ 51.4,\ 52.9,\ 53.4,\ 53.6, \end{array}$

53.8, 61.4, 61.9 ppm ; ESI-MS m/z (M^+) calcd for $C_{12}H_{30}N_3^{3+}216.24411$; 72.08137 (1/3), found 72.082 (Z = +3), m/z (X^-) calcd for $C_2H_6O_4P^-$ 125.0004, found 124.9994.

OM-C2C2, OM-C3C3, HM-PipC2 いずれも合成直後 後はクリーム色から白色の粉末として得られたが,いず れも潮解性が極めて大きく,平衡水蒸気圧測定のために 一度水溶液にすると凍結乾燥と真空乾燥を繰り返しても 粉末には戻らず無色水飴状となった.

5.2. 第4級アンモニウム塩の吸湿性能試験³⁰⁾

5.2.1. 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80%以上になったことを確認後に含 水紙を取り除き,手早く秤量したイオン液体が入った シャーレをポリ袋に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.吸湿性能は 湿度の減少値(Δ%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ム%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) について吸湿能と吸湿 速度を算出した. さらに, 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6).

5.2.2. イオン液体水溶液の飽和水蒸気圧ならびに平 衡水蒸気圧測定試験:200 mL二口ナスフラスコにサン プル溶液10.0 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.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5℃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した. ついで、水浴を65℃まで約15分程度かけて昇温し、サ ンプル水溶液について2℃間隔で水蒸気圧を測定した (図8).

本測定系の信頼性を検証するため、モデル実験として 純水の飽和水蒸気圧を測定し、日本機械学会から提供さ れた水の水蒸気圧データと共にArrhenius Plotを作成し



図8 飽和水蒸気圧測定装置.

た(図4).両者は良く一致しており,簡易装置ながら 信頼できる測定値が得られることがわかった.

今回合成したイオン液体については80質量%,60質 量%,40質量%水溶液について昨年度の報告^{30,31)}と同 様の装置で平衡水蒸気圧を測定し,平衡水蒸気圧の評価 には80質量%水溶液の測定結果を使用した.

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. 2章のイオン液体の吸湿性を支配する因 子を熱力学観点から考えるアイデアに関しては当研究所 大門寛フェローに貴重なご助言を頂いた. 高分解能質量 分析とDSCによる融点測定については鳥取大学工学部 野上敏材教授,博士前期課程学生である鎌田健太郎氏に 御世話になった. ここに記して謝意を表したい.

献

文

- 1)「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. Shirkhan, 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.
- 10) 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.
- 12) Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang and T. Mu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 12252-12262.
- 13) 河野雄樹, 牧野貴至, 金久保光央, *The Chemical Times*, **4** (2017) 20-23.
- 14) 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.
- Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, 31 (2011) 2722-2777.
- 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.
- Y. Luo, S. Shao, F. Qin, C. Tian and H. Yang, *Solar Energy*, 86 (2012) 2718-2724.
- G. García, M. Atilhan and S. Aparicio, J. Phys. Chem. B, 119 (2015) 5546-5557.
- M. T. Zegenhagen, C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn and F. Ziergler, *Energy Procedia*, **70** (2015) 544-551.
- 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.
- 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) 伊藤敏幸, 豊田理化学研究所研究報告第75号 (2022) 49-57.
- 32)「調湿材および装置」;発明者:伊藤敏幸,井上 僚,安藤 達弥,池上周司;公益財団法人豊田理化学研究所,ダイキ ン工業株式会社;特願2022-101625;2022年6月29日.
- 33)「調湿材および装置」;発明者:伊藤敏幸,井上 僚,安藤 達弥,池上周司;公益財団法人豊田理化学研究所,ダイキ ン工業株式会社;特願2022-129089;2022年8月12日.

5元ブロック共重合体が作る二次元12回対称準周期構造の性質

松 下 裕 秀*

Structural Feature of Quasiperiodic Tiling with Dodecagonal Symmetry from Four-component Pentablock Polymers

Yushu MATSUSHITA*

Block polymers are known to form various self-assembled structures, among them assembly of cylinders or rods in matrix phases give two-dimensional periodic/aperiodic tiling patterns as their cross-sectional views. Most of them are periodic patterns including Archimedean tiling (AT), moreover aperiodic patterns have also been found in several types of molecules. Recently, quasicrystalline tiling with dodecagonal symmetry have been discovered for a single molecule of the AS_1IS_2P type (A: poly(4-vinylbenzyldimethylamine), S: polystyrene, I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)), whose molecular weight is 149 kg/mol and the asymmetric factor $\gamma (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ is 0.93. Its tile size, ca. 60nm, is the largest among the material ever investigated. In this report, the stability and the feature in the symmetry of the quasicrystalline state was explored by preparing various kinds of binary blends from three AS_1IS_2P molecules with different γ , while keeping ϕ_A , ϕ_I , ϕ_P constant. It has been found that the blend system predominantly reveals quasicrystalline tiling with dodecagonal symmetry, whose triangle/square ratio is close enough to the theoretical value, $4/\sqrt{3} \neq 2.31$ covering fairly wide window, $0.80 \leq \gamma \leq 1.00$. However, it was also clarified that locally the system can show three types of "symmetry", i.e., 4-fold, 6-fold and 12-fold symmetry in terms of the six basis vectors applied for every side of triangles/squares, whose degree of phason strain is different one another.

非相溶成分から構成されるブロック共重合体では、濃厚系あるいはバルク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4成分5元ブ ロック共重合体から発見された12回対称準結晶構造の安定性と辺ベクトルの対称性について詳細に検討 した。これまでの研究で5元共重合体単体から準結晶状態が発見されていることから、その試料の周辺 を詳細に探索した。試料はアニオン重合法により合成された3種の4成分5元共重合体AS₁IS₂P(A: poly (4-vinylbenzyldimethylamine, S: polystyrene), I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)) である。こ れらはいずれも両端ブロックA, Pの体積分率に関しては対称であり、これらに隣接するS₁, S₂の長さの比 $\gamma(=\phi_{S1}/\phi_{S2})$ を変えたものである。透過型電子顕微鏡(TEM)とX線小角散乱(SAXS)による詳しい 構造観察の結果、 $0.80 \le \gamma \le 1.00$ の広い範囲で Δ/\Box 比ηがη = $4/\sqrt{3} = 2.31$ となり、12回対称準結晶タイ リングの基本条件を満たしていることが判明した。さらに詳しくタイリングの性質を調べたところ、比 較的狭い範囲に限れば基底ベクトルの存在比は4回対称(90度おきに等確率)、6回対称(60度おきに等 確率)、及び12回対称(30度おきに等確率)の特徴を有し、フェイゾン空間上の歪の程度が異なるタイ リング様式が存在することが明らかになった。

1. はじめに

異種高分子成分が共有結合により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、ホモポリマ一同士が非平衡状態で

2023年2月14日 受理

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

示すµmオーダーのマクロ相分離構造と対比され、伝統 的にミクロ相分離構造と呼ばれる.これらの共重合体の ように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AB2成分系では、A/B比に応じ て球状海島構造(三次元周期)、柱状・棒状構造(二次元



39

*松下 裕秀 フェロー

^{*}豊田理化学研究所フェロー

周期), 二相共連続構造(三次元周期), 交互ラメラ積層構造(一次元周期)と系統的に変化する事が知られる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 度の組成の時に見られる六方充填柱状ドメイン構造であ る¹⁾.成分AとCが組成上対等のABC3成分系では、対 称性維持のため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 る点は共通している.一方,3成分共重合体の三種の高 分子成分を1点で結んだ星型共重合体では、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、加えてドメイン界面上に結合点がなく界面が平面に 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順次直接表 れ⁸⁻¹²⁾, それらのパターンの多くは周期タイリングとし て知られるアルキメデスタイリングとして整理されてい る¹³⁾. 2021年度までの*S*₁*IS*₂*P*4元共重合体および*AS*₁*IS*₂*P* 5元共重合体に関する研究からこれまで未発見だった 3.12.12タイリングおよび3.3.3.3.6 (34.6) に極めて近い 周期構造が得られ、アルキメデスタイリングマップはほ ぼ埋め尽くされている.5元共重合体から準結晶タイリ ングが発見されたことから、本研究ではこれら周期タイ リングを超え、AS₁IS₂P5元共重合体が作る準結晶タイリ ングの性質について詳細に検討した.

1. 試料の調製および構造観察

4成分共重合体の構成成分としては、電子顕微鏡観察, X線回折実験の双方でコントラストがつけやすいことを 重要視し、重合条件も加味してpoly(4-vinylbenzyldimethylamine) (A), polystyrene (S), polyisoprene (I), poly (2-vinylpyridine) (P)を選んだ. A, 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 AS_1IS_2P とする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を呈さないので、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. 試料の化学的な分子構造を図1に示す. 試料



A: poly(4-vinylbenzyldimethylamine) S: polystyrene, l: polyisoprene P: poly(2-vinylpyridine)

図1 AS₁IS₂P型4成分5元ブロック共重合体の分子構造.

は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,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3種の5元共重合体の分子特性を表1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>A相>P 相のようにコントラストをつけることが可能である。も う一つはジョウドブタンによる蒸気染色であり、この 染色法ではP相とA相を選択的に浮かびあがらせるこ とができる. 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BL-40XUステーションに装備された小角 散乱装置のマイクロビームモードを使用した. マイクロ ビーム測定では、試料を厚さ5-10µm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3m, ビームサ イズ直径5µmおよび10µm, 露光時間1~2秒の条件で 波長0.154 nmのX線を照射した.

3. 結果と考察

3.1. 5元共重合体の周期・準周期構造

図2に5元共重合体 AS_1IS_2P 3種の構造を比べる.図2-(a) 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

Volume fraction^b $\mathbf{M}_{\mathbf{n}}^{a}$ M_w/M_n^{\prime} Sample code $\gamma = \phi_{S1} / \phi_{S2}$ (kg/mol) А S_1 T S_2 Ρ AS, IS, P-4 149 0.121 0.269 0.196 0.287 0.127 1.04 0.93 0.200 0.358 0.130 AS,IS,P-5 165 0.126 0.186 1.04 0.56 0.371 0.127 0.185 0.193 0.124 1.05 AS,IS,P-6 1.94 172

表1 3種の4成分5元ブロック共重合体の分子特性

^aDetermined by GPC-MALS and ¹H NMR. ^bEstimated from ¹H NMR.

^cMeasured from GPC chromatograms calibrated with PS.



図2 5元共重合体のTEM像.

(a) AS₁IS₂P-5, (b) AS₁IS₂P-4, (c) AS₁IS₂P-6. (a), (b), (c) 中の平行四辺形,長方形は単位格子, (d), (e), (f) は, (a), (b), (c) に対応する構造模式図と構造内の分子形態模式図.

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、Pに対しては配位数6である。P (灰)を結べば3⁶ ATタイリングになり、I(黒)ドメイ ンを結べば3.6.3.6 ATになる。図2-(b)はAS₁IS₂P-4(γ = 0.93)が示す構造である。Pに対するIの配位数が5で あり、特種な構造ではあるがTEM上に黄色で示した大 きな単位格子を選ぶことができ、周期構造である。

これらに対して、図2-(c) はAS₁IS₂P-6 (γ=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)-(c) に対応する構造模式図を,格子の対 称性を高めて(d)-(f) 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6,5,4と系統的に減っている.配位数 6,4の場合は比較的単純な周期構造であるが,配位数5 の場合は少し複雑な(3.3.4.3.4) ATと呼ばれる周期構 造である.ユニットセルを黒の太枠で書いてあるが, (a),(c) では容易に書けることに対して(b) ではドメイ ンの大きさを超えた大きさを持つことが特徴である.

この $AS_{I}IS_{2}P-4$ ($\gamma = 0.93$) が示す構造を詳細に観察したところ、図2-(b) のような周期構造よりも周期がみられない構造の方が優勢であることが分かった. 図3にはその一例を示す¹⁵⁾. 図3-(a) はTEM上でP(灰) ドメインを結び、三角の集合体を中心とする12角形や4角の連続体など特徴的な配置に色付けしたものである. 明らかに結晶格子ではなく、単位胞を書くことはできない. 図



図3 (a) *AS*₁*IS*₂*P*-4 (*S*₁/*S*₂ = 0.93) 単体の広域TEM像, (b) TEM のFTパターン, (c) X線小角散乱像.

3-(b) はこのTEMのフーリエ変換像であり、図3-(c) は X線小角散乱像である.図3-(b)の像は、図3-(a)上の タイルの歪からもわかるように、試料作成時に生まれる 大きな応力などに起因して像が歪んでいるが、図3-(b) と図3-(c)の両者は12個の回折点を持ち、本質的にはよ く一致した特徴を持っている.3角/4角タイルに注目し て比を調べると319/140 = 2.28 であり12回対称準結晶の 理論値4/ $\sqrt{3}$ = 2.31 に近い^{16,17)}.また参考として図2-(b) では比が401/200 = 2.01 となり、3.3.4.3.4構造の特徴が 顕われている.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 nm (= $2\pi \sqrt{2 + \sqrt{3}}/\sqrt{3} q^*$)とも概ね 一致する¹⁸⁾.これまでに知られるすべての物質から作ら れる準結晶の中では一番大きなものである.

3.2. 5元共重合体二様ブレンドの構造

前項で12回対称準結晶がこの5元共重合体から得られ る事が判明したので、次にこの構造の安定性と性質につ いて詳細に検討する.図4には、広義には準結晶の近似 結晶ともみなされる3.3.4.3.4構造と、△/□ランダムタ イグの様子を比べる¹⁹⁾.両者を比較すると、図4-(a)の 3.3.4.3.4 タイリングと比べて図4-(b) では△—△, □— □の連続体が多いことが特徴である. 図2-(e) 中のドメ イン配置および共重合体の鎖の形態と図4-(b)の多角形 配置を見比べると△—△の連続体では橙色(Aドメイ ン)と青(Iドメイン)の距離が近くS₁が窮屈になり, 逆に□--□の連続体では、これらドメインは遠くなって S」が伸ばされやすく、双方とも形態エントロピーを失 う. これらを回避して狭い空間には短いS1鎖を, 広い空 間には長いS1鎖を持つ分子の比率が上がると、形態エン トロピー損失を少しでも解消することができると考えら れる. そこで、 AS_1IS_2P-4 ($\gamma = 0.93$) に対して AS_1IS_2P-5 $(\gamma = \phi_{S1}/\phi_{S2} = 0.56), AS_1IS_2P-6 (\gamma = 1.94)$ を混ぜ込む分 子設計をした.表2は二種の二様ブレンドの特性を示 す. γの値は0.73から1.33まで広く分布している.

Sample code							
(ASISP-n/ ASISP-m_X/Y)	А	S _{1ave}	Ι	S _{2ave}	Р	$\gamma_{\rm ave}$	
45_90/10	0.12	0.26	0.20	0.29	0.13	0.89	
45_80/20	0.12	0.25	0.19	0.30	0.13	0.84	
45_70/30	0.12	0.25	0.19	0.31	0.13	0.80	
45_60/40	0.12	0.24	0.19	0.32	0.13	0.76	
45_50/50	0.12	0.23	0.19	0.32	0.13	0.73	
	А	S _{1ave}	Ι	S _{2ave}	Р		
46_90/10	0.12	0.28	0.19	0.28	0.13	1.00	
46_80/20	0.12	0.29	0.19	0.27	0.13	1.07	
46_70/30	0.12	0.30	0.19	0.26	0.13	1.15	
46_60/40	0.12	0.31	0.19	0.25	0.13	1.24	
46_50/50	0.12	0.32	0.19	0.24	0.13	1.33	

表2 5元共重合体二様ブレンドの特性



図4 △と□からなる (a) 3.3.4.3.4周期タイリング (△/□比 2) と (b) ランダムタイリング (△/□比 約2.31) C. Duan, et al., Macromolecules, **51** (2018) 7713.

このように設計した試料の構造の一例を図5に示す. 試料は45 90/10でγ=0.89である. 広域にわたり2種 (赤と橙色で表示)の12角形要素と□の連続体(紫 連 続数2-4)が規則なく広がっている. 2000を超える△/ □数比ηはη = 1672/723 ≑ 2.31となり、12回対称準結晶 の必要条件を満たしている.図5-(c)にはX線小角散乱 二次元回折パターンが示してあり、少々歪んでいるが 12個の回折点が見られる.図5-(b)は図5-(d)で示した 基底ベクトルをあてはめ、水平に最も近いものを0度、 以下ベクトルが30度おきと仮定してTEM像に重ねたタ イリングである. 各々900-1050本ほどの辺ベクトル は、90度ごとに存在確率がほぼ等しいことが分かる. これは12回対称ながら、内部に4回対称性を有してい ることを示したもので、真のランダムタイリングと比 べてフェイゾン歪は大きいことを反映している²⁰⁻²²⁾. 45_90/10以外の他のブレンド系, 46_90/10 (γ=1.00), 45 80/20 (y = 0.84), 45 70/30 (y = 0.80) でも広範囲 にわたってTEM像を解析すると、いずれもn ÷ 2.31を ほぼ満たし45_90/10と同様に4回対称性を示すことが 分かっている.

次に、もう少し局所的なタイリングに焦点を当てる. 図6には46_90/10 (γ = 1.00) ブレンドのTEM上への △/□タイリング及び色付けと基底ベクトルへの割り付 けを示している. ここでも△/□比ηはη = 544/235 ≑ 2.31を満たしている.一方、基底ベクトルの存在比を見 ると60度おきに出現数が等しくなる6回対称性の特徴を 持っていて、フェイゾン歪は4回対称のものより小さい こともわかる.

さらに図7には45_70/30 (γ = 0.80) ブレンドが示し たTEM像を解析した結果を載せる.ここでも図7-(a) より \triangle /□比は η = 308/133 \doteqdot 2.3₂となっている.図7-(b) に示した辺ベクトルを読み取ったところ、6方向(12方 向)の基底ベクトルの存在数もほぼ等しいことから、 図5及び図6のブレンドよりも尚ランダムタイリングに 近い配置をとっていることが分かり、フェイゾン歪もよ り小さいことを示唆させる.歪のレベル解析のため、図



(a) TEM上への△/□タイリング、(b) 基底ベクトル6方向の色分け、(c) はマイクロSAXS回折パターン、
 (d) 基底ベクトル、(e) 基底ベクトルの出現数.



図6 5元共重合体プレンド、46_90/10の
 (a) △/□タイリング (η = 544/235 ≒ 2.31) と(b) 6本の基底ベクトルの分布および(c) その出現数.

7-(c) には画像解析の上で,回転と伸長・収縮操作を 行った像を示す.正三角形/正方形タイリングに近いも のが得られ,現在この図を基にフェイゾン歪の性質の解 析を進めている.

4.5元共重合体の構造構築のまとめ

以上述べてきたように、すべての成分が非相溶な4成 分共重合体では一つの成分(ここではS)のマトリック ス中に3種の高分子種のミクロドメインを配置させる方 法で、優劣の関係から周期タイリングを超えて準周期タ





イリングが作り出されることを突き止めた.本研究で試 料として用いている*AS*₁*IS*₂*P* 5元共重合体は両端A,Pの 体積分率を常に等しく保ちγ = *S*₁/*S*₂も1近傍であること から,組成に関してはほぼ対称な系である.一方,成分 間の相互作用の大きさは,末端鎖AがSにもIにも親和 性が高いのに対して²³⁾,PはSともIとも親和性が低く て大きな反発力を示す⁵⁾.この組成対称,相互作用非対 称の関係が丁度都合よくバランスをとり,準周期タイリ ングを示したと考えられる.前項3で示したように,△/ □比は広い組成範囲で12回対称準結晶の必要条件を満 たしており,さらにフェイゾン歪に注目すると,その多 くは4回対性を示しつつ生成条件がわずかに異なると6 回対称・12回対称性を持つランダムタイリングに極め て近い配置も実現することが判明した.

5. その他の研究活動

本稿で扱ったものと同じ分子である*AB₁CB₂D*型の対称 組成を持つ5元共重合体から,分子中央の*B₁CB₂*が作る Gyroid骨格のネットワークの[100]方向に交互にA,Dの 螺旋が配置された複合構造が構築されることをモンテカ ルロシミュレーションにより示した.また著しい非対称 組成を持つAB二元共重合体(A/B = 0.1/0.9)では,従 来BCC型の球状ミセル構造とされてきた領域において, 長いB鎖の末端は切頂八面体(Kelvin14面体)の外殻の 位置に優先的に配置されていることを同様のシミュレー ションで明らかにした.そのほかにも,特徴的な構造を もつ環状高分子や環状高分子/線状高分子混合物が表す 粘弾性に関する共同研究も行った(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、北原綾音氏(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、TEM像 撮影については鈴木教友氏(豊田理研)の、画像処理 については太田充彦氏(同)の全面支援を受けた、両 氏に感謝する次第である.また、X線小角散乱実験は、 Spring-8施設の共同利用実験としてBL-40XUを用いて 行われたものである(2022A1073,2022B1141).マシ ンタイムの割り付けなどにご尽力いただいた関口博史 氏、実験サポートをしてくださった青山光輝氏にこの機 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.
- M. W. Matsen and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 2660.
- 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.
- A. Guliyeva, M. Vayer, F. Warmont, A.-M. Faugère, P. Andreazza, A. Takano, Y. Matsushita and C. Sinturel, ACS Macro Lett., 7 (2018) 78.
- C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecules*, 26 (1993) 2171.
- S. Sioula, N. Hadjichristidis and E. L. Thomas, *Macromolecules*, 31 (1998) 8429.
- A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera and Y. Matsushita, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 43 (2005) 2427.
- K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **39** (2006) 9402.

- K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera and Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 195502.
- B. Grunbaum and G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, Freeman, 1987, Chap. 2.1, pp. 63.
- M. Suzuki, J. Suzuki, A. Takano and Y. Matsushita, ACS Macro Lett., 10 (2021) 359.
- M. Suzuki, T. Orido, A. Takano and Y. Matsushita, ACS Nano, 16 (2022) 6111.
- 16) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) 1951.
- D. Levine and P. J. Steihardt, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) 2477.
- 18) P. Stampfli, Helv. Phys. Acta, 59 (1986) 1260.
- 19) C. Duan, M. Zhao, Y. Qiang, L. Chen, W. Li, F. Qiu and A.-C. Shi, *Macromolecules*, **51** (2018) 7713.
- 20) P. W. Leung and C. L. Henley, Phys. Rev. B, 39 (1989) 446.
- C. Xiao, N. Fujita, K. Miyasaka, Y. Sakamoto and O. Terasaki, *Nature*, 487 (2012) 349.
- 22) T. Ishimasa, S. Iwami, N. Sakaguchi, R. Oorta and M. Mihalkvic, *Phil. Mag.*, 95 (2015) 3745.
- 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

Hiroshi OHTANI*

The purpose of this study is to construct a theoretical phase diagram based on the first-principles calculation, and to establish a technique to calculate the relative stability which the objective phase has for other phases as well as to obtain a methodology to overcome the metastability. Our previous studies have revealed that the theoretical phase diagrams composed mainly of the compounds reproduce the experimental results approximately well, but that a slight variation of the energies around a few kJ/mol may influence the phase equilibria. For the origin of this energy fluctuation, many factors such as anharmonic lattice vibration, magnetic state (especially, ferromagnetism of magnetic element, paramagnetism, etc.), solid solution effect in compound, vibration entropy effect of solid solution, and evaluation method of configuration entropy of liquid phase should be considered. In this fiscal year, the author noticed the contribution of vibrational entropy is quite small in the system where the interaction between dissimilar atoms is small, and that the theoretical phase diagram shows comparatively good agreement with the experimental phase diagram. On the other hand, in a system with large interaction, the contribution is relatively large, which has a large effect on the equilibrium between solid solution phase and liquid phase.

本研究は第一原理計算に基づく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ている.これまでの 研究により,化合物から構成される理論状態図は実験結果を概ね良く再現するが、数kJ/mol前後のエネ ルギーのわずかな変動が相平衡を左右する場合があることが明らかになった.このエネルギー変動の起 源としては、非調和格子振動、磁性状態(特に磁性元素の強磁性、常磁性など),化合物の元素固溶効 果、固溶体の振動エントロピー効果、液相の配置エントロピーの評価方法など多くの要因が考えられる. そこで今年度はこの中から固溶体の振動エントロピーの寄与に注目し、いくつかの二元系合金を例とし て検討を加えた.その結果、異種原子間の相互作用が小さな系では振動エントロピーの寄与は小さく、 理論状態図は実験状態図と比較的良好な一致を示すことが明らかになった.一方相互作用が大きい系で はその寄与は大きく、これが固溶体と液相との平衡に大きな影響を及ぼしていることがわかった.

1. はじめに

まず本研究の背景について述べる.図1は状態図に関 する論文数の変化を示したもので,緑は実験状態図,赤 は計算によって状態図を構成した論文である¹⁾.1970年 代初頭に単純な熱力学モデルから状態図を計算する CALPHAD法²⁾が提唱されたことによって,確かに計算 状態図に関する論文数の増加が見られた.しかし2000 年頃には計算状態図研究そのものも含めて,その傾向に

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

陰りが見られる. その後2011年に米国で材料ゲノムプ ロジェクト(Materials Genome Initiative)が始動し, 広い意味での状態図研究に関心が向けられて論文数も一 時的に増えたが,最近はそのブームも沈静化して論文数 の減少が見られる. このようにこの分野の研究は国内外 を問わず低調になってきており,領域を担う人材の確保 が難しくなっている状況がこの図より明らかである. こ の憂うべき現状には,状態図を作成するための実験には 多くの時間と仕事量が必要であるにも関わらず,その労 力の割に業績が上がらないという切実な研究者事情も反 映されている. そこで本研究グループでは,手間のかか

フェロー

*大谷 博司

²⁰²³年2月17日 受理

^{*} 豊田理化学研究所フェロー



図1 合金状態図研究に関わる論文数の推移.

る実験を介さずに状態図を計算できる新たな研究手法の 開発に挑んできた.著者は豊田理化学研究所における テーマとしてこの実績を引き継ぎ,一切のフィッティン グパラメータを用いずに,原子番号だけから有限温度の 理論状態図を計算する手法を確立することを掲げてい る.本報告ではこのような新しい状態図計算法の現在の 到達点と今後の課題についてまとめる.

2. 理論状態図の計算方法

本研究で理論状態図を計算する際に用いた手法の概要 を図2に示した.目的の合金系に出現する安定,準安定 相の予測を行うために,遺伝的アルゴリズムによって基 底状態で出現する相を予測し,その生成エネルギーを計 算した³⁻⁵⁾.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,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行ってい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、基底構造の探索を効率 的に行うことができる手法である.

次にこれらの規則構造(化合物)や固溶体,液体の有限温度での自由エネルギーを計算する.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



図2 理論状態図の計算手法の概要.

るため、有限温度における状態図を構成するためには自 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⁶⁰. この方法は化 合物の自由エネルギー計算に適用した. 一方後者につい ては、多数の規則構造について計算された凝集エネル ギーを様々な大きさのクラスターで展開し、クラスター 変分法⁷⁰で有限温度の固溶体の自由エネルギーを決定し た.

液体については、第一原理分子動力学法によってその 熱力学量を計算した.しかし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と、そのエントロピーの積 分が発散する点がかねてより指摘されていた.最近この 問題に対して、原子振動の状態密度分布を気体成分と固 体成分に分離することで発散を抑えるtwo-phase model⁸が提案された.そこで、本研究ではこの手法に 基づいて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全エントロピーを評価 した.一方エンタルピー項は、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した.

このようにして有限温度での自由エネルギー空間が評価されれば、その凸包、いわゆる convex hull を求める ことで、安定相ばかりでなく準安定状態の相平衡も計算 することができる.このような一連の計算は極めて煩雑 であるため、本年度はこの計算プロセス全体を自動化で きる工夫をした.具体的にはそれぞれの計算段階をグラ フィカルユーザーインターフェースによってまとめ、一 連の処理をバッチ形式で流せるようにした.これによっ て理論状態図まで画像として出力できるモジュールを開 発した.さらに理論状態図の結果に加えて、相平衡や熱 力学量などの実験値を入れて状態図を計算できるモ ジュールも,先行研究が開発したモジュール⁹⁾をベース にして作成した.これにより状態図計算に必要な熱力学 量をCALPHAD法の記述に従って再評価し,熱力学 データベースとして書き出すことも可能になった.この ような本年度の成果により,理論状態図と実験状態図の エネルギー的な差異を検討できる土台が構築された.

3. 計算結果と考察

昨年度に引き続き,本年度はこの計算手法を用いて有 限温度におけるいくつかの合金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.

3.1. 主として化合物から相平衡が構成される合金系

相平衡の大半が化合物により構成される合金系の計算 結果の一例として、図3(a) および図3(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 Fe-Mo-B三元系の理論状態図¹⁰⁾とCALPHAD法を用い て解析した計算状態図¹¹⁾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された. 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MoB₄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、FeB2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 ギーを微小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、できるだけ差を縮めることが 今後の検討課題となることを指摘した.

3.2. 固溶体や液相を含む合金系

前項の結果より,化学量論組成を有する金属間化合物 によって相境界が構成されている合金状態図の場合は, 理論状態図と実験結果がかなり良く一致していることが 確認された.したがって,たとえば酸化物をはじめとす



図3 Fe-Mo-B三元系 (a) 理論状態図, (b) 実験値を熱力学的に解析した CALPHAD 法による計算状態図^{10,11)}.



図4 Cu-Si二元系 (a) 実験状態図, (b) 理論状態図.

る無機化合物の状態図では、この手法を適用した有限温 度の相平衡は実験結果を良好に再現することが期待され る.しかし、合金系ではこのような化合物ばかりでな く、元素を相互に固溶した固溶体の存在が相平衡を大き く左右する. そこで次に, このような固溶体や液相が関 与する理論状態図の検討を行った.計算の対象は三元系 ではなく、その基本となる二元系状態図とした. 実際三 元系状態図では、その構成要素となる二元系状態図が確 定していれば、理論状態図と実験状態図の違いはほとん ど解消される. ここでは、はじめにCu-Si二元系につい て考えた.この二元系の実験状態図は図4(a) に示した ように液相, fcc, hcp, bcc, diaの各固溶体, 金属間化合 物である $\gamma, \varepsilon, \eta, \delta$ 相から構成されていて、Cu側に様々 な相の出現が見られる.一方,図4(b)の理論状態図で は全体の形状は再現されているものの, γ , η , δ , bcc 固溶 体が出現せず、不変系反応温度にも違いが見られる.

そこで実験的に調査されている相平衡を再現するため に、各相の自由エネルギーをどの程度変化させる必要が あるかを検討することにした.このために、相境界や熱 容量、生成エントロピーなどの熱力学量の実験結果に一 致するように、各相の自由エネルギーをマルコフ連鎖モ ンテカルロ法⁹⁾によって無制限に変化させて、その違い を検証した.図5は理論値を変化させながら相境界や熱



図5 理論値を変化させながら実験結果(相境界,熱力学量)にフィッ ティングさせたCu-Si系状態図.

力学量の実験値にフィッティングさせた状態図であり, まだ細かな違いはあるものの全体的には実験結果によく 一致していると考えられる.図6(a)に理論計算による 1073 Kにおける各相の自由エネルギー,図6(b)に実験 値を再現できるようにした場合の自由エネルギーを示し た.これらの図からわかるように,エネルギーの相対的 関係にはほとんど違いは見られない.例えばγ相の生成 自由エネルギーで比較すると,両者の間の差異はわずか 1.63 kJ/mol程度であり,ほとんどの相のエネルギー差 は1 kJ/mol未満である.これは通常私たちが経験的に体



図6 1073 Kにおける Cu-Si 二元系各相の自由エネルギー (a)純粋な理論状態図の場合,(b)実験値を考慮した状態図の場合.

感している第一原理計算における精度の限界に近い.したがって、2章に示したそれぞれの段階での第一原理計 算手法は良い精度で自由エネルギーを評価しており、相 互の手法間に矛盾はないと判断される.

3.3. 実験結果と計算値の間の差異の原因について

これまでの考察により、化合物だけでなく固溶体、液 相の自由エネルギーにも数kJ/molオーダーのエネル ギーの差異が見られることが明らかになった. 例えば第 一原理計算に含まれるBorn-Oppenheimer 近似や零点振 動の影響、さらに交換相関相互作用への経験的パラメー タの導入などのいくつかの仮定によって、第一原理計算 といえども1 kJ/mol 程度の誤差は含まれることは経験的 にわかっている. また第一原理計算の精度以外にも、非 調和格子振動、磁性状態(特に磁性元素の強磁性、常磁 性など). 化合物の元素固溶効果. 固溶体の振動エント ロピー効果、液相の配置エントロピーの評価方法など、 本研究手法におけるいくつかの課題が指摘できる. しか しこれらの多くはケースバイケースで作用している可能 性があり、全ての系や相に対して常に同じように働いて いるとは限らない. したがって多くの要因が複雑に作用 しているエネルギーの差異の起源を整理し、最も確から しい理論状態図を提示することが本研究の喫緊の課題で ある.

そこで本年度はこれらの要因のうち,自由エネルギー への寄与が大きいと考えられる固溶体の振動エントロ ピー効果について考察した.振動エントロピーは異種原 子間の相互作用エネルギーの大きさと関連し,相互作用 が強い系では純物質を基準とした場合に比べて合金化に よる振動エントロピーは相対的に小さくなることが予想 される.そこで本研究では相互作用の小さい系として Cu-Ti二元系,引力的相互作用の大きい系としてFe-Si二 元系を選択して理論状態図を構成し,振動エントロピー の寄与について考察することにした.

3.3.1. Cu-Ti二元系

Cu-Ti二元系の理論状態図と熱力学的解析による計算 状態図の比較を図7に示した.図7(a)は熱力学的解析 を行った計算状態図であり,これは実測値に基づく計算 結果であるので実験結果を代表するものと考えてよい. 一方(b)の理論状態図は全て2章に示した第一原理的手 法で構成したものであるが,(a)のCALPHAD法によ る計算状態図と比較すると,Cu-rich領域でhcp固溶体 が出現するなどの違いはあるものの,実験結果にかなり よく一致する結果となっている.この原因を振動エント ロピーの観点から考えると,Cu-Ti二元系は異種元素間 の相互作用が比較的弱く,固溶体の振動エントロピーが 純物質のそれと大きな違いがないため,固体内ではその 影響を考慮しなくても相応の自由エネルギー状態が得ら れたものと考えられる.

3.3.2. Fe-Si二元系

Fe-Si二元系の熱力学的解析による計算状態図と理論 状態図の比較を図8に示した.(a)の熱力学的解析を 行った計算状態図を(b)の理論状態図と比較すると, 特にbcc固溶体と液相の平衡が大きく相違していること がわかる.

そこで、はじめにそれぞれの相における第一原理計算 による熱力学量を検討した.液相では1073 Kにおける 生成エンタルピーが組成中央部付近で約-8.2 kJ/mol程 度であったが、fccとbccでは-7.2 kJ/mol前後、hcpで は-9.1 kJ/molでほぼ一致することがわかった.このよ うな傾向は、固液が共存する液相線温度近傍では一般に 観察される現象である¹²⁾.2章で述べたように、液相の 熱力学量は第一原理分子動力学法、固相についてはクラ スター展開・変分法とそれぞれ異なる手法で計算してい るが、このような異なる計算方法での結果がほぼ一致す ることから、液相における相互作用に基づく熱力学量に 関してはほぼ正確に導出されていると考えられる.一方



図7 Cu-Ti二元系 (a) CALPHAD法による計算状態図, (b) 理論状態図.



クラスター展開・変分法では、純物質を除いて振動エン トロピーの効果が取り入れられていないため、これが固 液平衡における実験値との大きな乖離の原因である可能 性が指摘できる.

そこで次に Special Quasirandom Structure (SQS)¹³⁾を 用いて振動エントロピーの効果を取り入れ、固定した組 成でのランダム固溶体の熱力学量を計算することにし た.この方法は、単一でランダムな微視的構造を用いて 不規則固溶体の熱力学的な物性を第一原理計算によって 導出するものであり、ランダム構造の動径分布関数など との比較から多くの無秩序構造が提唱されている. 図9 にbcc構造のSQSの例を示した. このような構造をFe-Si二元系の異なる組成において作成し、2章に示した方 法で有限温度(1500 K)での純物質基準の振動エントロ ピーを計算した結果を図10に示した.この図には液相 や化合物相における計算値も示されているが、bcc 固溶 体ではそれらと同等かやや絶対値の大きい振動エントロ ピーの寄与があることがわかった.この振動項をfccや hcp相にも導入し、自由エネルギーを再計算した結果が 図11である. 振動エントロピーの寄与によりbcc 固溶体 の自由エネルギーは組成中央部で7kJ/mol前後も上昇し、 液相の自由エネルギーにほぼ匹敵するエネルギー状態と



図9 SQSによる不規則bcc構造の例.



図10 1500 K における Fe-Si 二元系 bcc 固溶体の振動エントロピー の計算結果 (赤丸).

なる. さらにこの結果からFe-Si二元系の理論状態図を 再計算した結果を図12に示した. 図8(b) に比べて固液 平衡温度が大きく低下し,実験状態図に近い結果が得ら れていることがわかる. これはわれわれのこれまでの考 察からの予想を上回るエネルギー差であり,相互作用の 大きな系においてはこの振動項を考慮することが理論状 態図の計算において必要であることが明らかになった.

このように理論状態図と実験状態図の相違において, 特に異種原子間の相互作用の強い合金系では固溶体の振 動状態を考慮することが重要である.そこで今後は,こ の振動項を与えられた温度や組成に対して効率的にエネ ルギー計算に取り入れる手法について考察していく予定 である.

4.まとめ

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.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,



図11 1500KにおけるFe-Si二元系各相の自由エネルギー (a)純粋な理論状態図の場合、(b)格子振動エントロピーを考慮した場合.



図12 格子振動エントロピーを固溶体に対して考慮したFe-Si二元 系理論状態図.

第一原理計算を基盤とした理論状態図の構築方法の確立 とその課題の抽出に関する検討を行っている.これまで の研究によって,第一原理計算を基盤に評価した自由エ ネルギーには数kJ/mol前後のわずかなエネルギー変動 があり,これが状態図の相平衡に大きな影響を与えるこ とが明らかになっている.この原因としては第一原理計 算そのものの計算精度以外にも,非調和格子振動の影響 や磁性状態,元素固溶効果,固溶体の振動エントロピー の寄与,液相の配置エントロピーの評価方法など多くの 要因が考えられる.本年度はこれらの要因のうち,本研 究でこれまで考慮していなかった固溶体における振動エ ントロピーをSQSにより評価し,相互作用の強い合金 系ではこの効果がきわめて顕著であることを明らかにし た.今後はこの複雑な計算をより効率的かつ迅速に行え る手法についても検討していく.

図13は現在までに明らかにされてきた状態図の数の 統計である¹⁾. 三元系として調べられている状態図の総 数はおよそ3万3000前後,代表的な80元素から構成さ



(出典 http://paulingfile.com/index.php?p=home)図13 これまでに明らかにされてきた三元系状態図の内訳¹⁾.

れる三元系の数に対して見ると約40%が部分的にせよ 明らかになっていることになる.これは必ずしも悪い数 ではないが、実際にその全容が明らかにされている系は これよりもずっと少なく、おそらく5%以下であると考 えられる.これは広大な物質探索空間に関する知識を 我々はまだ手に入れていないことを意味している.この 無限の物質空間を最大限に活用し、それを実用材料の開 発に結びつける道筋を迅速に見つけ出す新たな方法論の 創成が本研究の遂行により期待される.

謝 辞

本研究は東北大学多元物質科学研究所の榎木勝徳博士 と共同で行なっているものです.またここに示した多く の計算結果は東北大学大学院工学研究科博士課程に在籍 する鈴木昂生氏(JX金属株式会社)により行われたも のです.この研究へのお二人の多大の貢献と有益な議論 に心から感謝いたします.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.

参考文献

- 1) http://paulingfile.com/index.php?p=physical%20properties #statisticsより再描画し引用.
- N. Saunders and A. P. Miodownik, "CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide", Pergamon, Oxford, 1998.
- A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys., 124 art. (2006) 244704.
- A. R. Oganov, A. O. Lyahov and M. Valle, *Acc. Chem. Res.*, 44 (2011) 227.
- A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes and Q. Zhu, Comp. Phys. Comm., 184 (2013) 1172.
- S. Iikubo, H. Ohtani and M. Hasebe, *Mater. Trans.*, **51** (2010) 574.

- 7) R. Kikuchi, Phys. Rev., 81 (1951), 998.
- S.-T. Lin, M. Blanco and W. A. Goddard, J. Chem. Phys., 119 (2003) 11792.
- 9) ESPEI: https://espei.org/en/latest/
- M. Enoki, K. Takahashi, S. Mitomi and H. Ohtani, *ISIJ* International, **60** (2020) 2963.
- 高橋宏太,石川恭平,藤岡政昭,榎木勝徳,大谷博司,鉄 と綱,106 (2020) 310.
- 12) 大谷博司,陳 迎,多田羅尚子,セラミックス, 37 (2002) 529.
- A. Zunger, S-H. Wei, L. G. Ferreira and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.*, 65 (1990) 353.

柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構: 氷ⅢとIXの熱膨張率の異方性と非アフィン変形

田中秀樹*

Polymorphism of Ice Arising from Flexible Hydrogen Bonds: Anisotropy in the Thermal Expansivity and the Nonaffine Deformation for Ice IX and III



Hideki TANAKA*

We explore anisotropic characters in the thermal expansivities of hydrogen-ordered ice IX and III. The free energies of these ice forms are calculated to obtain the lattice constants for tetragonal unit cell and the thermal expansivities at various thermodynamic conditions in the framework of quasi-harmonic approximation taking account of anisotropic nature. The thermal expansivities are also examined by applying a thermodynamic relation. Both calculations suggest that ice III and IX exhibit a negative thermal expansion along the *a*-axis but have a positive one along the *c*-axis at low temperatures. It is found that nonaffine deformation is essential in calculating the lattice constant. We also find that the nonaffine deformation is represented by the shift of the minimum energy positions in the potential manifold of hydrogen-ordered ice along a limited number of the normal mode coordinates, which is irrelevant to the system size. These modes become unstable against an applied strain so that the potential minimum moves along those normal coordinates. The unstable modes are all symmetry-preserving modes and the spacegroup symmetry is an invariant under displacement. The number of the unstable modes in ice IX is 8 while it is 1 in ice VIII.

水素秩序型氷IXとその水素無秩序型氷IIの氷の自由エネルギーから、準調和近似を用いて正方晶単位 格子の格子定数と異方性を考慮した熱膨張率を計算した.また、熱力学的な関係式を用いてGrüneisen パラメータと弾性係数からも熱膨張率を得た.低温の氷IIとIXは、a軸方向に負の熱膨張をc軸方向には 正の熱膨張を有することが示された.この氷IIとIXの熱物性の理論計算には、非アフィン変形が不可欠 である.また、非アフィン変形は、配置空間中のポテンシャル多様体における最小エネルギー位置が、 少数の基準振動座標に沿ってシフトすることによって得られることを見いだした.これらのモードは歪 みに対して不安定になり、ポテンシャル最小の位置がこれらの基準座標に沿ってアフィン変換された構 造から移動する.これらの不安定モードはすべて結晶対称性を保存するモードで、空間群はこれらの基 準座標に沿った変位に対して厳密に不変である.氷IXの不安定モードは8個、水素秩序氷IIの不安定 モードは1個であることも明かになった.

1. はじめに

氷Ⅲは、水の相図において、液体の水および氷Ⅰh、Ⅱ、 Vとの相境界に囲まれた小さな領域を占めている¹⁻⁴⁾. 氷区は氷Ⅲの水素秩序型で、氷Ⅱの安定領域に現れる準 安定相である⁵⁻⁷⁾.氷Ⅲと区は正方晶であり、複雑な ネットワーク構造を持っているが、これは中圧領域の氷 多形に共通している.氷区は、300 MPa程度で安定相で ある氷Ⅱが出現しないよう氷Ⅲを冷却したときに得ら れ,準安定である.この転移の体積変化は異方的に起こる.すなわち,水素秩序化によってa軸方向の格子定数 aは増加し, c軸方向の格子定数cは減少する⁸⁾.

氷IXは氷Ⅲの水素秩序型と信じられてきた⁹⁻¹⁰.しかし、その後の研究により、氷Ⅲは完全な無秩序型でも、また氷IXは完全な秩序型でもないことが分かっている¹¹⁻¹². 氷ⅢとIXの線熱膨張率はかなり異方的であると期待される。氷ⅢとIXの間の相変化では、上記の相転移では遅いダイナミクスのために、熱膨張率が明確ではない可能性がある⁵⁰.これらの氷の熱膨張率を調べるには、純粋な熱膨張と相転移の遅いダイナミクスを区別できる理論研究が有用である。

²⁰²³年2月13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

これまでに我々は、様々な氷多形の熱膨張率を理論 的に計算し、低圧氷の負の熱膨張率の起源を調べてき た¹⁴⁻¹⁶⁾.すなわち、負のGrüneisenパラメータの原因を 明らかにし、それが等方的な格子における負の熱膨張率 をもたらすことを示した.また、氷皿のわずかな歪みに 対しても水分子が再配列(非アフィン変形)することが 正確な熱物性を得るための重要なステップであることを 見出した.この場合の計算は、*a*-と*c*-格子定数の等方的 スケーリング、すなわち、比*cla*を固定して行われてい た¹⁴⁾.しかし、実際には*a*と*c*軸は独立に変化する.本 研究では、静水圧下での2つの格子定数*a*と*c*の両方に 対して、その自由エネルギーを最小化することにより求 める.また、氷皿と区の熱的性質の計算における非ア フィン変形の大きさとその方向について議論する.

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、TIP4Pファミリーの一つで、液体 の水と氷の両方のシミュレーションに最も適している TIP4P/iceモデルにより記述する¹⁷⁾. GenIceツールを用 いて、水素位置無秩序の氷Ic(1000水分子)、Ⅲ(768 分子)、№(1024分子)をそれぞれ100配置、また水素 位置秩序の氷Ⅲ(1152分子)とIX(768分子)を生成し た¹⁸⁻¹⁹⁾.

氷IXには,結晶学的に異なる2つの分子位置が存在す る.氷IXとⅢの単位格子は正方晶で,12個の水分子か らなる.近傍4分子と結合した氷IXの分子を図1に,相 互作用エネルギーと水素結合エネルギーを表Iに示す. 低エネルギーの分子は,ほぼc軸に平行な水素結合によ り相互に結合している.

図2は、氷Ⅲ, IX, Icについて、O-O距離が0.35 nm以 下の水分子の対の分布を、対相互作用エネルギーに対し て示したものである。氷Ⅲ(IX)が氷Icと異なる顕著な 特徴の一つは、通常の水素結合強度~20 kJ mol⁻¹よりも



Fig. 1 Crystalline ice IX structure. The lower and higher energy molecules are represented by spheres colored blue and yellow. Light blue, dark blue, and orange pipes correspond to hydrogen bond energy of -30.0, -30.2, and -21.0 kJ mol⁻¹, respectively.

Table I. The interaction (binding) energies in kJ mol⁻¹ of the two types of molecules (lower and higher) in ice IX and the hydrogen bond energies in each type denoted as HB_1 to HB_4 at 0 K and 300 MPa with the TIP4P/ice model.

type	Binding	HB_1	HB ₂	HB ₃	HB ₄	
low	-138.7	-30.0	-30.0	-30.2	-21.0	
high	-136.6	-30.2	-30.2	-21.0	-21.0	



Fig. 2 Pair interaction energy distributions of ice Ic (green), III (red), and IX (blue) for molecular pairs separated by distances less than 0.35 nm. Molecular arrangement in each ice is optimized to have minimum potential energy with the lattice constants obtained from MD simulations at temperature 150 K and pressure 100 MPa for ice Ic and 300 MPa for ice III and IX.

弱いあるいは他の分子と反発し合う近接分子対が存在す ることである.氷Ⅲの水素位置の無秩序化は,水素結合 と非水素結合の両方のエネルギー分布を広げている.

2.2. 氷の自由エネルギー

 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、最小相互作用エネルギー $U_q(V, N_w)^{20)}$,振動自由エネルギー $F_v(T, V, N_w)^{21)}$,水素無 秩序から生じる残余エントロピー $S_r(N_w)^{22}$ という3項か らなる、自由エネルギー $A(T, V, N_w)$ は、これらの和とし て次のように与えられる、

$$A(T, V, N_w) = U_q(V, N_w) + F_v(T, V, N_w) - TS_r(N_w)$$
(1)

Paulingによる近似的な残余エントロピーの値は, $k_B \varepsilon$ Boltzmann 定数として²³⁾,

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

である. 微小振幅の振動では, 振動の自由エネルギーは 調和振動子の集まりで表され, 量子力学的な分配関数か ら次のように計算される.

$$F_{\nu}(T, V, N_{w}) \sim k_{B}T \left\langle \sum_{j} \ln \left\{ 2 \sinh\left(\frac{hv_{j}}{2k_{B}T}\right) \right\} \right\rangle.$$
(3)

ここで、hはPlanck定数、 v_j はj番目のモード振動数を 表し、〈・・・〉で示される平均は、水素無秩序氷の場合、 生成された配置に対して取られたものである.振動数 v_j は、 $\mathbf{K} = \mathbf{m}^{-1/2}\mathbf{H}\mathbf{m}^{-1/2}$ (**H**は分子間相互作用のHessian行 列、**m**は質量テンソル)を対角化して得られる¹⁴.

2.3. 準調和近似(QHA)による異方性熱膨張率

格子定数は氷 Ic のような立方晶と同じ方法で計算され る.ここでは、温度 Tと圧力 $p_i = -\tau_{ij}$ (応力テンソルの*j* 番目の法線成分)により変化しうる正方格子であって、 独立な各格子定数 $l_i を考え、また圧力は静水圧とする。$ 氷 IIや IC のような正方晶の独立定数を<math>a, cとすれば、体 積 $V ta^2 c$ である。このような結晶では、以下の関数をaとcに対して最小化する。

$$A(T, V_0, e_{11}, e_{33}, N_w) + (p_1[1 + e_{11}] + p_2[1 + e_{22}] + p_3[1 + e_{33}])V_0 = A(T, a, c, N_w) + 2p_1aa_0c_0$$
(4)
+ p_3a_0^2 c

ここで, *e_{jj}*は歪みテンソルの*j*番目の法線成分であり, せん断歪みは考慮しない.これは以下の連立方程式に還 元される.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right) + 2p_1 a c = 0 \tag{5a}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right) + p_3 a^2 = 0. \tag{5b}$$

線熱膨張率は,自由エネルギーを最小化する格子定数の 温度依存性から求められる.

2.4. 熱膨張率の熱力学的関係

線膨張率は,熱力学的な関係から別の方法で計算される. 個々の格子定数 $l_i(a, c)$ に対する熱膨張率は,Grüneisen パラメータ γ_j ,弾性コンプライアンス s_{ij} ,および格子サイズー定の熱容量 C_v とのあいだに,以下の関係がある²⁵⁾.

$$\begin{aligned} \alpha_{i} &= \left(\frac{\partial \ln l_{i}}{\partial T}\right)_{p} = -\sum_{j} \left(\frac{\partial \ln l_{i}}{\partial p_{j}}\right)_{T,p'} \left(\frac{\partial p_{j}}{\partial T}\right)_{l'} \\ &= \sum_{j} \frac{l_{i}}{V} \left(\frac{\partial \ln l_{i}}{\partial p_{j}}\right)_{T} \left(\frac{\partial^{2}A}{\partial T \partial l_{j}}\right)_{l_{i}} = \frac{C_{V}}{V} \sum_{j} s_{ij} \gamma_{j}. \end{aligned}$$
(6)

Grüneisenパラメータは調和結晶に対しては容易に計算 されて

$$\gamma_{j} = -\frac{l_{j}}{V} \left(\frac{\partial^{2} A}{\partial T \partial l_{j}} \right)_{l} = -C_{V}^{-1} \sum_{k} C_{k} \frac{\partial \ln v_{k}}{\partial \ln l_{j}}$$

$$= -C_{V}^{-1} \sum_{k} C_{k} \frac{\partial \ln v_{k}}{\partial e_{jj}}$$
(7)

のようになる. ここで v_k は, k番目の調和振動数である. 弾性コンプライアンスsのij成分は以下のように与えられる.

$$s_{ij} = -\left(\frac{\partial \ln l_i}{\partial p_j}\right)_{T,p}.$$
(8)

ー般に弾性コンプライアンスsは, 歪み*e*_{jj}に対する自由 エネルギーの変化から以下のように求める²⁵⁾.

$$\mathbf{s}^{-1} = \frac{1}{V} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11}^2} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{22}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{33}} \\ \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{22}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{22}^2} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{22} \partial e_{33}} \\ \frac{\partial^2 A}{\partial e_{11} \partial e_{33}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{22} \partial e_{33}} & \frac{\partial^2 A}{\partial e_{33}^2} \end{pmatrix}$$
(9)
$$- \begin{pmatrix} -p_1 & p_1 & p_1 \\ p_2 & -p_2 & p_2 \\ p_3 & p_3 & -p_3 \end{pmatrix}.$$

結晶の熱容量は、各振動モードの熱容量 C_k の和 ($C_v = \sum_k C_k$)として得られる. また C_k は振動数 v_k を用いて

$$C_{k} = k_{B} \frac{\left(\frac{hv_{k}}{k_{B}T}\right)^{2} \exp\left(\frac{hv_{k}}{k_{B}T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{hv_{k}}{k_{B}T}\right) - 1\right]^{2}}.$$
(10)

のように与えられる.

2.5. 非アフィン変形のエネルギー

氷IcのGrüneisenパラメータの数値計算では、分子座 標の一様なスケーリングのみによりほぼ正確に得られ る.一方、氷IIでは一様なスケーリング後の構造緩和が 必要である¹⁴⁾. 歪みが加えられると、分子の位置と配向 は、一様にスケーリングされる (アフィン変換)だけでな く、エネルギー的に安定な構造に再配置される (非ア フィン変形)²⁶⁾.アフィン変換からの変位 $\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \lambda}$ は、Hessian の逆行列 \mathbf{H}^{-1} と並進と回転座標に共役な一般化力 $\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \lambda'}$ を 用いて、以下のように書ける.

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \lambda} = -\mathbf{H}^{-1} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{r} \partial \lambda} = \mathbf{H}^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \lambda} .$$
(11)

ここで Φ は分子間相互作用である. \mathbf{H}^{-1} は基準振動の2 乗を成分とする対角行列 $\Lambda_d \ge \Lambda_d$ を得るためのユニタ リー行列Uにより表される $\mathbf{T} = \mathbf{m}^{-\frac{1}{2}}$ Uを用いて以下のよ うに書き直される²⁶.

$$\mathbf{H}^{-1} = \mathbf{T} \boldsymbol{\Lambda}_d^{-1} \mathbf{T}^t. \tag{12}$$

非アフィンエネルギー ΔU_n は小さな歪み $\lambda = e_{11} + e_{22} + e_{33}$ に対して

$$\Delta U_n = -\frac{\lambda^2}{2} E_n = -\frac{\lambda^2}{2} \sum_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_i}{\partial \lambda}$$

$$= -\frac{\lambda^2}{2} \frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial \lambda} \mathbf{H}^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \lambda} = -\frac{\lambda^2}{2} \sum_{j=1}^{6N-3} E_{nj}$$
(13)

のように表される.

3. 結果および考察

3.1. 氷ⅢとⅣの格子定数

化学ポテンシャルとともに得られる格子定数の温度依存性を図3に示す.この格子定数の理論計算は、氷区からⅢへの転移の際にa軸が収縮しc軸が膨張するという実験結果と一致する⁸⁾.無秩序化によってc軸が大きく膨張してa軸の収縮より優勢となり、体積が増加する.この際に、歪みが分子の位置や配向に影響を与え、その位置が歪みによって単純に変化する(アフィン変換)だけでなく、各単位格子で大きな再配列が起こる(非アフィン変形).無秩序化に伴うa軸の収縮は、量子自由エネルギーからのみ得られる.



Fig. 3 Lattice constants *a* and *c* of ice IX (solid curves) and ice III (dotted curves).

3.2. 熱膨張率

格子定数の温度依存性から算出した静水圧 300 MPa での氷区の熱膨張率 α を図 4 にプロットした. c軸方向 の α_c は0~200 Kの温度範囲では常に正である. 体積熱 膨張率 α_v は,低温では α_c による正の寄与が α_a による負 の寄与を超えるために正である. 300 MPaの氷区の負の α_a は95 K付近で正に転じ,0.1 MPaの氷Ic (~60 K) よ り少し高い.これらの熱的挙動は実験からも得られてお り, α_a は45 K以下で負となる²⁷⁾.熱力学的関係から得 られた熱膨張率は,ここには示していないが,QHAか ら得られた熱膨張率とよく一致している.

3.3. 低温での異常の原因となるポテンシャル面

氷IXにおいて、アフィン変換によって生じた低温での 異常がどのモードに由来し、また非アフィン変形によって どのように部分的に解消されるかを調べる.そのために、 氷IXのポテンシャル多様体において、各基準座標に沿っ たポテンシャル面を計算する. *j*番目の $q_j = Q_j \sqrt{k_B T_0}/(2\pi v_j)$, $(-1 \le Q_j \le 1)$ で与えられる基準座標に沿ったポ テンシャル面は、以下により得られる.



Fig. 4 Grüneisen parameter γ_a and γ_c times the mode heat capacity at constant volume, C_{γ} , for ice IX by way of affine, nonaffine, and partially (T: translation, R: rotation) nonaffine deformation.

$$\mathbf{R}_{j} = \mathbf{m}^{-\hat{\mathbf{z}}} \mathbf{U} \mathbf{q}_{j} + \mathbf{R}_{0}, \qquad (14)$$

ここで、 \mathbf{R}_0 は平衡位置での分子座標を表す. パラメータ T_0 は200 Kに固定する.

図5(a),(b)は、51 cm⁻¹の振動数を持つ基準座標に 沿ったポテンシャル面を、歪みによる非アフィン変形 (実線)とアフィン変換(破線)の場合に示した.a軸方 向に伸びると曲率が大きくなり、負のGrüneisenパラ メータと一致する.他のモードも0-100 cm⁻¹の間の振 動数領域で同様の異常な性質を持つ.この範囲は、氷Ic とIhの負の熱膨張率領域とほぼ重なっている.非アフィ ン変形(実線)はアフィン変換による変化をある程度打 ち消している.水素位置の乱れによって、ポテンシャル 面への影響はやや不明瞭になるが、図5(c)に示すよう に、一般的な性質はそのまま残っている.図5(d)のよ うに低圧氷Icでは全く異なり、アフィン構造と非アフィ ン構造の区別は殆どない.

3.4. 歪みの非アフィンエネルギーと不安定モード

氷IX(氷IIIも)では非アフィン変形が重要な役割を 担っている.非アフィン変形の大きさは、「非アフィン エネルギー」によって定量化できる.これは、ある歪み 下で完全に緩和した非アフィン構造のエネルギーと、対応するアフィン構造のエネルギーとの差として定義され る.非アフィンエネルギーは、ポテンシャルエネルギー の差として直接か、式(13)に従って間接的に計算され る.

水素結合以外の分子対が非アフィンエネルギーに寄与 しているため、歪み下での非アフィンエネルギーと水素 結合強度の間に明確な関係は見いだせない、その代わ り、式(13)の振動モードに沿った非アフィンエネル ギーから、ある歪みによってポテンシャル面がどのよう



Fig. 5 Potential surfaces of ice forms for affine (dotted) and nonaffine (solid) structures. (a) ice IX under strain along the *a*-axis, $e_{11} = e_{22} = \pm 0.01/2$ (green: no strain, blue: elongated, red: contracted), (b) ice IX under strain along the *c*-axis, $e_{33} = \pm 0.01$ (blue: elongated, red: contracted), (c) ice III under strain along the *a*-axis, $e_{11} = e_{22} = \pm 0.01/2$ (blue: elongated, red: contracted), (d) ice IC under isotropic strain, $e_{11} = e_{22} = \pm 0.01/3$ (green: no strain, blue: elongated, red: contracted).

に変化するかを調べることができる.非アフィン変形 は、式(11),(12)に従えば、ポテンシャル多様体におけ る最小エネルギー位置がいくつかの基準座標に沿ったシ フトによって表される.これらのモードは歪みに対して 不安定であるため、ポテンシャル最小値の位置はこれら の基準座標に沿ってアフィン変換された構造から変位す る.

前節と同様の手順で歪み下の氷区のポテンシャル面に 関して, 歪みのある場合と無い場合を図6に示す. 図6 (a) は-4 ≤ Q_i ≤ 4における歪みに対する安定モードの典 型的なポテンシャル曲面である. a軸とc軸方向の何れ の歪みの影響も小さく, それぞれのエネルギー曲面は完 全な放物線状である. ほぼ全ての基準座標に対しても図 6(a) の曲線と同様である. 図6(b) は, 非アフィンエネ ルギーに寄与するモードの代表的なポテンシャル面であ る. 基準座標に沿ったポテンシャル面は, 歪みのない状 態 (e=0) では の二次曲線であるが, 歪みを加えると 基準座標上の最小位置が移動し, エネルギーの最小値は 低下する. このエネルギー減少が非アフィンエネルギー の起源である. 他のモードの大部分は非アフィンエネル ギーの低下に寄与しない. 事実, 歪みに対して不安定な モードの数は, 氷IXでは8個, 氷IIでは1個である. こ れらの数は単位格子数n_eには無関係であって, エネル ギー減少はn_eに比例し, 移動する基準座標位置は√n_eに 比例することから, 非アフィンエネルギーは示量変数で あることがわかる. したがって, これらはフォノン分散 関係におけるΓ点での光学モードである.

個々のモードに対する式(13)の非アフィンエネル ギー係数Eniの大きさを、水素秩序氷区と皿について図 7に示す.非アフィンエネルギーに実質的に寄与してい るモードはごくわずかであることがわかる.また、水素 無秩序氷Ⅲ,Ψ,Icのポテンシャル面も調べた.氷Icには 明確な非アフィンエネルギーを持つモードは実質的に存 在しない.氷Ⅲでは、そのようなモードの数は系のサイ ズに依存し、非常に多くなる.氷区との違いは、水素無 秩序によって個々の振動モードのparticipation ratioが変



Fig. 6 Potential energy surface against a specific normal coordinate under no strain (green), strain along the *a*-axis (blue, $e_{11} = e_{22} = \pm 0.01/\sqrt{2}$), and strain along the *c*-axis (red, $e_{33} = \pm 0.01$) for (a) stable mode, (b) unstable modes. Solid lines: e > 0, dotted lines: e < 0.



Fig. 7 Nonaffine energy coefficient against vibrational frequency for ice IX (blue: *a*-axis, red: *c*-axis), VIII (light blue: *a*-axis, magenta: *c*-axis), III (green), Ic (orange), VII (purple) with a strain. The density of state of intermolecular vibrations for ice IX (black line) is drawn.

化していることに対応する¹⁸⁾.しかし、ほとんどの振動 モードにおいて、非アフィン変形によるエネルギー減少 の大きさは、氷区よりも氷Ⅲの方がずっと小さい、氷Ⅲ のモード数が多いことは、個々の基準座標に沿った非ア フィンエネルギーの減少を補い、氷Ⅲの全非アフィンエ ネルギーは氷区のそれと同程度になる.

それらの不安定モードの基準座標を調べた結果,非ア フィンエネルギーに関連するすべての基準モードが対称 性保存モードであることが分かった.すなわち,氷IKに おいて空間群が不変である対称性保存モードは8個であ り,これらは全て不安定モードでもある.

相互作用ポテンシャルの観点から非アフィン変形を探 索することも有効である.これは、ポテンシャルエネル ギーをクーロンとLennard-Jones (LJ) の寄与に分解す ることによって行う. つまり, クーロンとLJ相互作用 のQ=0の場合からの変化を計算する. すべてのモード を調べたが, 図8では104 cm⁻¹(対称性保存)と84 cm⁻¹(対称性非保存)の2つのモードだけを比較してい る.

両方のモードのポテンシャル面(クーロンとLJの 和)はほぼ等価であり、2本の緑の曲線が重なってい る. クーロン相互作用もLJ相互作用も、対称性保存 モードではQ=0に対して反対称であるが、対称性非 保存モードではQ=0に対してほぼ対称になる. この ような反対称性は、すべての対称性保存モードで観測 されるが、どの対称性非保存モードにも認められな い.



Fig. 8 Total (green), Coulombic (blue) and LJ (red) components of the potential energy surfaces plotted against specific normal coordinates for modes of frequency 104 cm⁻¹ (solid lines, symmetry-preserving) and 84 cm⁻¹ (dotted lines, symmetrybreaking).

4. 結

論

水素秩序氷区とその水素無秩序氷Ⅲの熱膨張率,およ び2つの氷の間の転移における格子定数の変化を,QHA と熱力学的関係から調べた.QHAは,氷Ⅲから区への 転移時にa軸が膨張しc軸が収縮するという実験的な測 定を再現した.格子定数から求めた両氷の異方的な熱膨 張率は,熱力学的関係式から求めた値と一致し,対応す るGrüneisenパラメータや弾性定数と関連づけることが できた.両計算何れによっても,氷Ⅲと区は低温ではa 軸方向に負の熱膨張を示すが,低温でもc軸方向には正 の熱膨張を持つ.これらの膨張率は,熱力学的関係式を 介して自由エネルギーの歪みに対する変化を計算する際 に,アフィン変換だけを用いると著しく減少する.非ア フィン変形の導入は,氷Ⅲと区の弾性定数の理論計算に おいては不可欠である.

非アフィンエネルギーの大きさは、歪み下のアフィン 構造と完全な緩和構造とのポテンシャルエネルギーの差 として定義される.非アフィンエネルギーが、個々の基 準座標に関連したエネルギー減少の寄与に分解されるこ とを示した.非アフィン変形は、ポテンシャル多様体に おける最小エネルギー位置が、限られた数の基準モード 座標に沿ってシフトすることによってあらわされること がわかった. これらのモードは歪みに対して不安定であ る. ポテンシャルエネルギー最小の位置は, 歪みを加え たときにこれらの基準座標に沿って移動する.不安定 モードの数は、氷区では8個、氷皿では1個である.こ れらの数は分子数とは無関係であるため, Γ点での光学 モードである.不安定モードは全て対称性を保つモード であり, 空間群対称性はこれらの基準座標に沿った変位 に対して不変である.氷IXの非アフィン変形の大きさと 重要性は、氷皿の場合とは大きく異なっている.

謝 辞

本研究を進めるにあたり、松本正和准教授(岡山大 学)と矢ケ崎琢磨准教授(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 提供の支援を受けた.さらに、氷IKの熱膨張率の異方性 に関する情報を提供して頂いた参考文献14の匿名の査 読者の一人に感謝する.

参考文献

- B. Kamb and A. Prakash, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct.* Crystallogr. Cryst. Chem., 24 (1968) 1317.
- V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- 3) C. G. Salzmann, J. Chem. Phys., 150 (2019) 060901.

- M. Millot, F. Coppari, J. R. Rygg, A. Correa Barrios, S. Hamel, D. C. Swift and J. H. Eggert, *Nature*, 569 (2019) 251.
- 5) E. Whalley, J. B. R. Heath and D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 2362.
- K. Nishibata and E. Whalley, J. Chem. Phys., 60 (1974) 3189.
- Minceva-Sukarova, W. F. Sherman and G. R. Wilkinson, J. Mol. Struct., 115 (1984) 137.
- J. D. Londono, W. F. Kuhs and J. L. Finney, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 4878.
- G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson and E. Whalley, J. Chem. Phys., 43 (1965) 2384.
- E. Whalley and D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 43 (1965) 2148.
- S. J. La Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb and A. Prakash, J. Chem. Phys., 58 (1973) 567.
- W. F. Kuhs, C. Lobban and J. L. Finney, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7 (1998) 1141.
- C. Lobban, J. L. Finney and W. F. Kuhs, J. Chem. Phys., 112 (2000) 7169.
- H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, 151 (2019) 114501.
- H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, J. Chem. Phys., 152 (2020) 074501.
- H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, 155 (2021) 214502.
- 17) J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández and C. Vega, J. Chem. Phys., **122** (2005) 234511.
- M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, J. Comput. Chem., 39 (2018) 61.
- M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, J. Chem. Phys., 155 (2021) 164502.
- F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev. A*, 25 (1982) 978.
- 21) A. Pohorille, L. R. Pratt, R. A. LaViolette, M. A. Wilson and R. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987) 6070.
- 22) J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys., 1 (1933) 515.
- 23) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 57 (1935) 2680.
- 24) H. Tanaka, J. Chem. Phys., 108 (1998) 4887.
- D. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (Wiley, New York, 1972).
- 26) A. Lemaitre and C. Maloney, J. Stat. Phys., 123 (2006) 415.
- 27) Communication with one of the anonymous reviewers for ref. 14. According to the comment, α_a obtained from the experiment is negative below 45 K.

量子物質と非従来型超伝導

前野悦輝*

Unconventional Superconductivity and Quantum Materials

Yoshiteru MAENO*



*前野 悦輝 フェロー

Conventional superconductivity is carried by spin-singlet *s*-wave electron pairs. In contrast, the superconductivity of the ruthenium oxide Sr_2RuO_4 is a typical example of "unconventional superconductivity". Despite extensive research efforts using ultra-pure single crystalline samples, the full picture of its superconducting state has not been elucidated. In 2019, there was an important development that shook the research results over the previous 25 years, and since then, new research results have begun to appear one after another. The main purpose of this research is to continue supplying high-quality single crystals suitable for worldwide collaborative research on ruthenium oxide superconductivity, and to provide decisive results from our own group to clarify its superconductivity. Solving this problem will surely bring new techniques and perspectives to general understanding of unconventional superconductivity. Furthermore, using the uniaxial-pressure device developed in this research, we will conduct research on inducing and controlling new electronic functions in quantum materials.

従来型の超伝導はスピン一重項s波の電子対がになう.ルテニウム酸化物Sr₂RuO₄は「非従来型」の超 伝導体の典型であるが,純良な単結晶試料を用いた様々な実験手法を駆使しての研究にもかかわらず, いまだにその超伝導状態の全容は解明されていない.2019年にそれまで25年間の認識を揺るがす重要な 展開があり,その後,新たな研究成果が次々に出始めている.我々はルテニウム酸化物超伝導の世界的 な研究推進に適した純良単結晶の供給を続けるとともに,超伝導解明に決定的な事実を見出して最終的 な決着に貢献することを目指している.この問題の解決は,一般の非従来型超伝導の理解にも新たな手 法や視点をもたらすに違いない.また,この研究で開発した一軸圧力装置を用いて,他の量子物質の新 電子機能を誘起・制御する研究も進めている.

1. はじめに

近年,先端機能性材料をになう物質群として「量子物 質」という言葉がしばしば用いられる.これは量子力学 特有の効果が顕在化した物質群をさし,超伝導体,強相 関電子系,スピン・軌道相互作用の顕著な系,トポロジ カル物質など広範にわたる.本研究では量子物質の典型 例である超伝導体の中で,電子同士のクーロン斥力の効 果が顕著な強相関電子系でうまれる「非従来型」である 層状ルテニウム酸化物 Sr₂RuO₄の超伝導状態の解明を軸 とした活動を進めた.

量子物質の電子状態を制御するパラメターとして,温度,磁場,等方的な静水圧などが,元素置換やゲート電 圧などと共に用いられてきた.一軸性の圧力およびそれ に伴う歪については,最近,ピエゾ素子を用いた画期的 な一軸圧力装置が考案されて新たな研究展開を生んで いる.図1に示すSr₂RuO₄では一軸性の圧力印加に

2023年2月13日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

京都大学名誉教授, Ph.D

豊田理研--京大連携拠点連携拠点教授

よって、バンド構造が質的に変化するリフシッツ転移 (Lifshitz transition)が起こり、超伝導性も大きく変化 する.我々はこの性質に着目して、Sr₂RuO₄の超伝導 が、これまでの分類での「非従来型」をも超える枠組み の「異なる原子軌道間の電子対形成」による可能性の判 定・検証を目指している.それと同時に、量子物質の中 で、近年注目されているトポロジカル物質の示す超伝導 についても、物質開発と一軸圧力効果を駆使した研究を 行う.今年度は、新しい研究室の立ち上げを集中的に行 うとともに、これらの研究に着手した.



図1 銅酸化物高温超伝導体 (La, Ba)₂CuO₄とルテニ ウム酸化物超伝導体 Sr₂RuO₄に共通の結晶構造.

層状ルテニウム酸化物Sr₂RuO₄(図1)の超伝導は 1994年の発見¹⁾以来,電子相関の強い典型的な非従来型 の超伝導体として25年間以上にわたって継続して活発 な研究が行われてきた²⁻⁴⁾. 銅酸化物や鉄系の非従来型 超伝導体では高温での常伝導状態も特異な性質を示す が、それらと対照的に、Sr₂RuO₄の常伝導状態は典型的 なフェルミ液体金属で、図2に示すように3つのd電子 軌道に由来する3つのフェルミ面(バンド)の実験・理 論は緻密なレベルで一致する⁶. しかしながら,純良単 結晶試料による実験データの集積にも関わらず、超伝導 状態は長年未解決である⁴⁾.最近までは電子対(クー パー対)のスピンがS=1で時間反転対称性を破る (Time Reversal Symmetry Breaking, TRSB), スピン三 重項カイラルp波状態が有力な候補であった. ところが 2019年にスピン三重項電子対の根拠であった核磁気共 鳴(NMR)の実験に技術的問題が判明し、根本的な見 直しが必要となった^{7.8)}.また一軸圧力の印加で超伝導 転移温度が倍増し(図3)⁹⁻¹¹⁾,超伝導転移温度T_cと時 間反転対称性破れの転移温度T_{TRSB}とが分裂することも 明らかになった (図 4)¹²⁾.

これらからS=0のスピン一重項カイラルd波状態が有 力となる.しかしその場合,層状物質なのに同じ面内で 運動する電子同士の対ができないことになり,深刻な矛 盾も生じる.最終的解決に向けて,現在,新たに激動的 な研究展開が始まっている.この問題の最終的解決に向 け,一軸圧力下での超伝導状態の特性を上部臨界磁場や 核磁気共鳴などの測定からつぶさに明らかにすることか ら本質的な情報を引き出すべく研究を進めている.



図2 (左) Sr₂RuO₄の3つの擬2次元的フェルミ面 (α, β, γ) の実験 結果⁵⁾と,(右) 最新の理論結果⁶⁾.同じバンド(例えばγ面)で も d_{xy}軌道成分(赤)以外に,(d_x, d_{yz}) 軌道成分(青)が対角 (Γ-X) 方向には約50%,水平(Γ-M)方向でも約15%も含まれる.

2. ルテニウム酸化物の超伝導状態: 「非従来型」を超えるのか

2.1. 現在の未解明課題:非従来型を超える超伝導とは

これまでの伝統的枠組みでは,超伝導状態はスピンー 重項s波の「従来型」,スピンー重項d波やスピン三重項 p波・f波などの「非従来型」に分類されてきた.(スピ



図3(上)「Hicks型」のピエゾ素子一軸圧力装置と、交流磁化率 コイル、試料の取付概念図.(下)超伝導転移温度は、一軸性 歪によって倍増し、更なる圧縮歪で低下する⁹⁻¹¹⁾.



図4 一軸圧印加でSr₂RuO₄の超伝導転移温度が倍増するだけでなく、二つの超伝導相に分裂する¹²⁾.

ン・軌道相互作用を踏まえて,空間部分はd波やp波な どよりも,偶パリティ・奇パリティの分類がより正確で ある.)また,「エキゾチック超伝導状態」として,「軌 道強磁性」に対応する軌道カイラル状態,「スピン強磁 性」に対応するノンユニタリー状態,空間変調を伴う FFLO状態 (2.2で述べる),強磁性体近接効果などで重 要となる奇周波数状態などをこの枠組みのなかで拡張的 に組み込んで理解されてきた.

Sr₂RuO₄の超伝導は,擬スピン一重項カイラル状態との解釈が現在有力で,秩序変数となる超伝導エネルギー ギャップの波数k依存性が $\Delta(k) = \Delta_0 k_z (k_x + ik_y)$ のカイラ ルd波状態が有力候補である.しかしこの状態では $k_z = 0$ のとき秩序変数が0になり,層状物質なのに面内で運動 する電子(フェルミ速度 $v_{Fz} = 0$)同士の対ができない不



図5「非従来型を超える超伝導状態」の位置づけ、スピン対称性・空間対称性に加えて、複数の電子 軌道から電子対が構成される場合は軌道対称性も重要な要素となる。

自然さがある.では、これまでの「非従来型」超伝導の 枠を超えた、異なる原子軌道間での電子対による超伝導 ならどうだろうか?同じバンド(フェルミ面)上でも 軌道{*d_{xx}*, *d_{yx}*, *d_{xy}*}の異なる電子間のクーパー対が形成さ れる場合、そのような状態が安定となる可能性はある. 実際のフェルミ面に基づく理論からは、そのようなスピ ン三重項・偶パリティ・軌道間一重項状態が有望である (図 5)¹³⁾.この可能性を実験的にどのように検証できる のかが課題となる.その判定・検証を行うことは、一般 の超伝導の理解にも新たな視点を与える点で学術的に大 いに意義があるだけでなく、超伝導全体の枠組みに重要 な変革をもたらす可能性がある.

2.2. 電子対スピンの状態

核磁気共鳴(NMR)の高周波パルスによる過熱の問題が明らかになり^{7.8)},十分低エネルギーのパルスを用いての再測定を進めた結果,Sr₂RuO₄では空間変調のない外部磁場のもとで,電子スピンの分布が空間変調する 特異な超伝導状態が生じることを観測した¹⁵⁾.

通常の超伝導状態をになう電子対の合成運動量はゼロ となる. 一方. 1964年にFuldeとFerrell. 1965年にLarkin とOvchinnikovが独立して、電子対の合成運動量がゼロで なく、その結果として秩序変数が空間変調する超伝導状 態が磁場中で安定化することを予言した. このFFLO状 態と呼ばれる超伝導状態は, 実現に必要な磁場が高いこ とや極めて高純度な結晶が必要とされることから、長年 の研究にもかかわらず未解明な部分も多かった.特に, 空間変調している証拠をとらえることは困難であった. 我々は核磁気共鳴法の大きな利点のひとつである. 原子 核位置ごとの磁化率を検出する手法を用いて、Sr₂RuO₄ の超伝導状態に1次元的な空間変調が起きていることを 明らかにした(図7).この超伝導状態では、流体のま まで電子スピンに濃い部分と薄い部分が発現することか ら、液晶の分野でいうスメクティック状態が超伝導スピ ンにおいて実現しているといえる.

この状態が実現しているのは図8の磁場-温度相図に 示す通り、磁場をRuO2面(*ab*面)に正確に平行にかけ た場合の上部臨界磁場付近の領域である. 今後は、 NMRナイトシフトの温度変化の異方性から、スピン三



図6 スピン対称性とパリティ(空間反転対称性)に加えて,軌道間電子対の対称性(②,③)を導入した電子対 の模式的表現.図ではスピン三重項・軌道一重項の偶パリティ状態の例を表す.ここで例示した[5,3]と [6,3]との組み合わせ[5,3]+*i*[6,3]でカイラル状態となる¹³⁾.



図7 FFLO状態の簡単なイメージ図と予想されるNMRスペクトル¹⁵⁾. (左)常伝導状態での電子と電子スピンのイメージ図.(中央)一般的な超伝導状態でのイメージ図.超伝導状態では磁化率が減少し、それに伴いNMRスペクトルの位置が変化する.(右)FFLO状態における電子と電子スピンのイメージ図.スピン濃度が空間的に振動し、結果としてNMRスペクトルが「2本角」形状を示す.Sr₂RuO₄ではこの特徴を持つピーク分裂を観測した.



図8 層状酸化物超伝導体Sr₂RuO₄の磁場・温度相図¹⁵⁾. 面に平行な磁場のもと、秩序変数が空間変調するFFLO状態 の出現領域を示す.

重項・軌道間一重項の「擬スピン一重項状態」(図5) と従来の「スピン一重項」との実験的判別ができないも のか,スピン磁化率に対する理論¹⁴⁾とも比較して検討す る.

2.3. 「Hicks型」の一軸圧力印加装置

ここで、本研究を進めるうえでの重要なツールとなる 「Hicks型」のピエゾ素子一軸圧力装置(図3)の特徴に ついて少し詳しく述べる.測定試料に圧力・歪を加える 方法として、オイルや粉末など圧力媒体中の試料に等方 的な圧力を印加する静水圧装置が広く用いられている. 一方、一軸性の圧力・歪を加える方法としては、板バネ ーピストン型や、ピエゾ素子の表面に薄い試料を接着す る方法などが用いられるものの、試料面に均質に圧力を かける困難さや、大きな歪が得られない等の技術的問題 から、広くは用いられてこなかった.ところが最近、共 同研究者のHicks博士らがSr₂RuO₄の研究を進める目的 で画期的な一軸圧力装置を考案した¹⁰⁾.この装置ではピ エゾ素子積層ユニットをピストンにして試料に大きな歪 を発生させる(図3上). この新しい「Hicks型」の一軸圧力装置の技術的,科 学的特徴をあげる.

- 大きな格子変形、および低温でのin-situ圧力印加と 制御が可能:長いピエゾ素子積層ユニットの変位を 試料結晶に伝達するため、非常に大きな歪が可能と なる.試料結晶の典型的大きさは露出部分の長さ1~ 2 mm、断面が0.2×0.4 mm²である.Sr₂RuO₄単結晶 では、歪~1%(一軸圧力~1 GPaに相当)まで試料 破壊なく測定が行える.また、印加電圧を変えるだ けで低温でもin-situの圧力制御ができ、圧縮だけで なく伸長歪も加えられる.
- 2. 試料が露出した状態での測定が可能: 圧力容器中に 試料を入れる静水圧装置と異なり, 試料が露出して いるため, 角度分解型光電子分光, ラマン分光, 磁 気光学カー効果などの光学実験や, 走査型トンネル 顕微鏡などのプローブにも適用できる.
- 3. 薄片結晶や接合素子,薄膜試料にも適用できる:壊れやすい結晶や超伝導接合素子に一軸圧を印加するには、薄片・薄膜試料を接着した基板ごと圧縮することが有効である.我々は主にこの方法を採用している.
- 4. 結晶構造および電子状態の対称性を変化できる:一軸圧印加の最も重要な特徴は、結晶構造とそれに付随する電子状態の「対称性」の変化を狙い撃ちできることである. Sr₂RuO₄の超伝導転移温度の倍増現象を伴うフェルミ面の次元変化はその典型例といえる.一軸圧力で結晶構造・電子状態の対称性が変わると、液晶のような電子ネマティック状態の誘起や、トポロジカル状態のオン/オフ制御など、物質の新たな性質を引き出すこともできる. 我々は秩序変数が液晶のような方向性を持つネマティック超伝導状態の3方向の超伝導ドメインを一方向に揃えることにも成功した^{16,17)}. このように僅かな一軸性変形でも元の対称性と大きく異なる状態が発現する可能性がある.



 図9 角度分解光電子分光で明らかになった、一軸圧印加での Sr₂RuO₄のフェルミ面の再構築(リフシッツ転移)¹⁸⁾.
 薄片結晶を接着した基板が熱収縮率の違いで圧縮する.

2.4. 一軸性歪による超伝導転移温度の増大とリフシッ ツ転移

Sr₂RuO₄のバンド構造のM点には、フェルミ準位より 6 meV程度高いエネルギーに、 γ バンド上端に伴う電子 状態密度のピークがある。静水圧ではこの基本構造は変 化しないが、一軸圧力ではその2点(図9のM₂点)だ けがフェルミ準位をよぎる「リフシッツ転移」が誘起さ れる¹⁸⁾.超伝導転移温度 T_c が1.5 Kから3.5 Kにまで増 大する現象は、この電子状態密度の発散的上昇に呼応し ている¹¹⁾. 転移温度の倍増現象はすでに1998年にRu金属が共晶析出したSr₂RuO₄で観測されていたが¹⁹⁾, そのメカニズムも同様の歪によると考えられる.また,ミュオンスピン回転の実験からは,一軸圧印加で T_c と時間反転対称性の破れる T_{TRSB} が分裂することも明らかになった(図4)^{12,20)}. ところが一軸圧下での比熱には低温側での転移に伴う異常は検出されていない²¹⁾. 転移の分裂はカイラルd波状態を決定づける証拠となるため,ミュオン以外の方法での実験的検証が必要な段階である.

これらの研究遂行に必須となる純良単結晶は赤外線加 熱のイメージ炉を用いて育成する²²⁾.多くの実験では結 晶試料に直接一軸圧を印加するが,その用途に単結晶棒 の長軸が必要な結晶主軸に揃った単結晶を育成するノウ ハウも得ている.

2.5. 一軸圧力印加の手法開発と実験

ー軸圧で超伝導転移温度が倍増する現象には、ピエゾ 素子ー軸圧力装置の開発を含めて当初から我々も直接寄 与してきた⁹⁾.本研究では新しい手法として、角度分解 光電子分光によるリフシッツ転移の検証(図9)での手 法を参考にして、Sr₂RuO₄の結晶小薄片を基板に接着剤 で張り付けて結晶の破壊を防ぎ、低温では0.6%以上の 収縮歪を達成した(図10).Sr₂RuO₄の表面の大きさが (0.5×0.5) mm²以下の薄片試料の結晶方位もラウエ回折 写真から精確に決定できる.一軸圧力印加での状態変化 を超伝導特性の面内異方性から明らかにする実験を遂行







図10(上) ピエゾ素子を用いた一軸圧力装置.赤線で囲った中央部に試料がある.(右上)クォーツ結晶基板に接着したSr₂RuO₄結晶薄片(0.3×0.2 mm²).(右下)ピエゾ素子に室温で100Vを印加する前後での結晶の変位.赤・青はそれぞれ右・左方向への変位を表す.



図11(左)希釈冷凍機に取り付けた一軸圧装置.ベクトル・マグネットによって精確に方位制御した磁場中での超伝導性を測定する. (中・右)一軸圧印加によるSr₂RuO₄の超伝導転移温度*T*_cの変化. ヘリウム3冷凍機を用いた予備実験の結果. 自己インダクタン ス変化ΔLが示す超伝導転移温度は,ピエゾ素子電圧とともに上昇するが,300 Vを境に急激に超伝導性が失われていく.この電 圧付近でリフシッツ転移が起こっていると解釈できる.

中で,新研究室で図11に示すようなリフシッツ転移での*T*cの極大を示すデータが出始めている.

3. トポロジカル物質の超伝導

量子物質の代表例であるトポロジカル物質は、電子の 波動関数が様々な対称性に基づくトポロジカル不変量を 持つ物質である.Sr₂RuO₄の超伝導も、電子対の角運動量 が時間反転性を破るカイラル状態であれば、トポロジカ ル超伝導に分類される.我々はトポロジカル絶縁体にキャ リアドープした超伝導体で、結晶の回転対称性を自発的 に破るネマティックなトポロジカル超伝導が現れること を明らかにしており²³⁾、上でも触れたがそのネマティック 分域構造を一軸圧印加で制御することにも成功した¹⁶.

最近,我々が超伝導を発見したCaSb₂は,非共型(nonsymmorphic)の結晶対称性(この場合,平行移動とその 移動軸周りの回転で系が不変となる)によって「ディラッ ク線ノード金属」というトポロジカル状態にある²⁴⁻²⁸⁾. 静水圧の印加で超伝導転移温度が上昇したのち減少する という異常なふるまいを示すが,その原因は未解明であ る(図12)²⁶⁾.この超伝導単結晶試料の様々な結晶軸方 向に一軸圧を印加して,トポロジカル性のスイッチング と超伝導性の変化を明らかにする研究にも着手してい る.この物質の結晶は比較的柔らかく,自立式の一軸圧 力の印加には耐えられないので,上で述べた基板に接着 した結晶試料に間接的に歪を加える方法で実験を行う.

4. まとめと展望

層状ルテニウム酸化物 Sr₂RuO₄の超伝導状態の謎を解 明するためには、一軸性歪による超伝導性の変化を詳し く調べることが重要で、これまでの「非従来型」超伝導 の枠を超える状態である可能性も視野に研究を進めてい る.時間反転対称性破れ(TRSB)の転移を複数の方法 で検証するための共同研究にも取り組んでいる.まず一 軸圧下でのNMR磁気緩和率1/T₁の温度変化から予想さ れるギャップ構造の変化を敏感に検出できるため、京 都大学の石田憲二教授のグループとRuの核四重極共鳴 (NQR) での研究を進めている.また、TRSBを直接検 出する磁気光学カー効果ではカリフォルニア大学アーバ イン校(UCI)のJing Xia教授のグループと、さらに準 粒子トンネル効果でTRSBに伴って発生するゼロバイア ス・コンダクタンス・ピークの観測を名古屋大学の柏谷 聡教授のグループと共同で進めている.

ルテニウム酸化物超伝導体の研究から生まれたピエゾ 素子一軸圧力装置は,等方的な静水圧印加と異なり,一



図12(左) CaSb₂の結晶構造²⁴⁾,(中央)フラックス法で育成した結晶試料,
 (右)静水圧印加による超伝導転移温度の変化²⁶⁾.



方向への歪で結晶の対称性をその場で変化できるため, 質的に新しい電子状態も創り出せる.この装置を用いた 研究は,超伝導,磁気転移,強誘電転移,金属-絶縁体 転移,トポロジカル転移の誘起やスイッチングなど,電 圧で量子物質の機能を制御する新しいアプローチとなる 期待が持てる.

謝

辞

本稿の内容は多くの方々との共同研究の成果である. なかでも、米澤進吾、石田憲二、Giordano Mattoni,池田 敦俊、松原匠矢、金城克樹、北川俊作、Clifford Hicks、 Vadim Grinenko, Andy Mackenzieの各氏に感謝したい. また、TRiKUCの設立にあたりお世話いただいた玉尾皓 平所長をはじめとする豊田理化学研究所の関係各位、北 川進副院長をはじめとする京都大学高等研究院の関係各 位に感謝したい.

文 献

- Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, *Nature*, **372** (1994) 532. DOI: 10.1038/372532a0
- A. P. Mackenzie and Y. Maeno, *Rev. Mod. Phys.*, **75** (2003) 657. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.657
- Y. Maeno, S. Kittaka, K. Ishida, Nomura, S. Yonezawa and K. Ishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81 (2012) 011009. DOI: 10.1143/ JPSJ.81.011009
- A. P. Mackenzie, T. Scaffidi, C. W. Hicks and Y. Maeno, *npj Quantum Materials*, 2 (2017) 40. DOI: 10.1038/s41535-017-0045-4
- Y. Maeno, M. Rice and M. Sigrist, *Physics Today*, **54** (2001)
 42. DOI: 10.1063/1.1349611
- A. Tamai, M. Zingl, E. Rozbicki, E. Cappelli, S. Riccò, A. de la Torre, S. McKeown Walker, F. Y. Bruno, P. D. C. King, W. Meevasana, M. Shi, M. Radović, N. C. Plumb, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, C. Berthod, H. U. R. Strand, M. Kim, A. Georges and F. Baumberger, *Phys. Rev. X*, 9 (2019) 021048. DOI: 10.1103/PhysRevX.9.021048
- A. Pustogow, Y. Luol, A. Chronister, Y.-S. Sul, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, N. Kikugawa, S. Raghu, E. D. Bauer and S. E. Brown, *Nature*, 574 (2019) 72. DOI: 10.1038/s41586-019-1596-2
- K. Ishida, M. Manago, K. Kinjo and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn., 89 (2020) 034712. DOI: 10.7566/JPSJ.89.034712
- C. W. Hicks, D. O. Brodsky, E. A. Yelland, A. S. Gibbs, J. A. N. Bruin, M. E. Barber, S. D. Edkins, K. Nishimura, S. Yonezawa, Y. Maeno and A. P. Mackenzie, *Science*, 344 (2014) 283. DOI: 10.1126/science.1248292
- 10) C. W. Hicks, M. E. Barber, S. D. Edkins, D. O. Brodsky and A. P. Mackenzie, *Rev. Sci. Instrum.*, 85 (2014) 065003. DOI: 10.1063/1.4881611

- A. Steppke, L. Zhao, M. E. Barber, T. Scaffidi, F. Jerzembeck, H. Rosner, A. S. Gibbs, Y. Maeno, S. Simon, A. P. Mackenzie and C. W. Hicks, *Science*, **355** (2017) eaaf9398. DOI: 10.1126/science.aaf9398
- V. Grinenko, S. Ghosh, R. Sarkar, J.-C. Orain, A. Nikitin, M. Elender, D. Das, Z. Guguchia, F. Brückner, M. E. Barber, J. Park, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, J. Bobowski, T. Miyoshi, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, H. Luetkens, C. Hicks and H.-H. Klauss, *Nature Physics*, **17** (2021) 748. DOI: 10.1038/s41567-021-01182-7
- 13) H. G. Suh, H. Menke, P. M. R. Brydon, C. Timm, A. Ramires and D. Agterberg, *Phys. Rev. Res.*, **2** (2020) 032023(R). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.032023
- 14) Y. Fukaya, T. Hashimoto, M. Sato, Y. Tanaka and K. Yada, *Phys. Rev. Res.*, **4** (2022) 013135. DOI: 10.1103/PhysRev Research.4.013135
- K. Kinjo, M. Manago, S. Kitagawa, Z. Q. Mao, S. Yonezawa, Y. Maeno and K. Ishida, *Science*, **376** (2022) 397. DOI: 10.1126/science.abb0332
- 16) I. Kostylev, S. Yonezawa, Z. Wang, Y. Ando and Y. Maeno, *Nature Commun.*, **11** (2020) 4152. DOI: 10.1038/s41467-020-17913-y
- I. Kostylev, S. Yonezawa and Y. Maeno, J. Appl. Phys., 125 (2019) 082535. DOI: 10.1063/1.5063729
- 18) V. Sunko, E. A. Morales, I. Marković, M. E. Barber, D. Milosavljević, F. Mazzola, D. A. Sokolov, N. Kikugawa, C. Cacho, P. Dudin, H. Rosner, C. W. Hicks, P. D. C. King and A. P. Mackenzie, *npj Quantum Materials*, 4 (2019) 46. DOI: 10.1038/s41535-019-0185-9
- Y. Maeno, T. Ando, Y. Mori, E. Ohmichi, S. Ikeda, S. Nishizaki and S. Nakatsuji1, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 3765. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3765
- 20) V. Grinenko, D. Das, R. Gupta, B. Zinkl, N. Kikugawa, Y. Maeno, C. W. Hicks, H.-H. Klauss, M. Sigrist and R. Khasanov, *Nature Commun.*, **12** (2021) 3920. DOI: 10.1038/ s41467-021-24176-8
- 21) Y.-S. Li, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. S. Gibbs, C. W. Hicks, Y. Maeno, J. Schmalian, M. Nicklas and A. P. Mackenzie, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **118** (2021) e2020492118. DOI: 10.1073/pnas. 2020492118
- 22) J. S. Bobowski, N. Kikugawa, T. Miyoshi, H. Suwa, H.-S. Xu, S. Yonezawa, D. Sokolov, A. P. Mackenzie and Y. Maeno, *Cond. Matter*, 4 (2019) 4010006. DOI: 10.3390/condmat4010006
- 23) S. Yonezawa, K. Tajiri, S. Nakata, Y. Nagai, Z. Wang, K. Segawa, Y. Ando and Y. Maeno, *Nature Phys.*, **13** (2017) 123. DOI: 10.1038/NPHYS3907
- 24) A. Ikeda, M. Kawaguchi, S. Koibuchi, T. Hashimoto, T. Kawakami, S. Yonezawa, M. Sato and Y. Maeno, *Phys. Rev. Materials*, 4 (2020) 041801(R). DOI: 10.1103/Phys RevMaterials.4.041801

- 25) H. Takahashi, S. Kitagawa, K. Ishida, M. Kawaguchi, A. Ikeda, S. Yonezawa and Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **90** (2021) 073702. DOI: 10.7566/JPSJ.90.073702
- 26) S. Kitagawa, K. Ishida, A. Ikeda, M. Kawaguchi, S. Yonezawa and Y. Maeno, *Phys. Rev. B*, **104** (2021) L060504. DOI: 10.1103/PhysRevB.104.L060504
- 27) A. Ikeda, S. R. Saha, D. Graf, P. Saraf, D. S. Sokratov, Y. Hu, H. Takahashi, S. Yamane, A. Jayaraj, J. Sławińska, M. B. Nardelli, S. Yonezawa, Y. Maeno and J. Paglione, *Phys. Rev. B*, **106** (2022) 075151. DOI: 10.1103/PhysRevB. 106.075151

付章.豊田理研--京大連携拠点の立ち上げ

豊田理研フェローの新規制度のテストケースとして、 京都大学高等研究院との連携研究拠点(豊田理研・京大 連携拠点, Toyota Riken-Kyoto Univ. Research Center: TRiKUC)の研究施設を立ち上げて,最先端研究を行う 環境を構築した(図13).連携拠点TRiKUCに必要な単 結晶育成装置,分析装置,低温実験装置等を移設・導入 して研究室を整備した.また,特定助教として若手研究 者を2名雇用し,目的の研究を遂行する体制を築きつつ ある. C.-W. Chuang, S. Souma, A. Moriya, K. Nakayama, A. Ikeda, M. Kawaguchi, K. Obata, S. R. Saha, H. Takahashi, S. Kitagawa, K. Ishida, K. Tanaka, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, S. Yonezawa, J. Paglione, Y. Maeno and T. Sato, *Phys. Rev. Materials*, 6 (2022) 104203. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.6.104203



図13 豊田理研—京大連携拠点(TRiKUC)の新しい実験室. 左端からヘリウム3冷凍機と測定システム,精密磁化測定シ ステム(QD社, MPMS),粉末X線回折装置,ラウエ装置,各 種電気炉,右端は2台の単結晶育成用フローティングゾーン 炉(FZ炉).

遠紫外分光法 — 新しい σ 化学の世界を切り開く

尾 崎 幸 洋*

Far-ultraviolet Spectroscopy — Opening Up New σ Chemistry

Yukihiro OZAKI*



This review is concerned with the recent progress of ATR-far-ultraviolet (ATR-FUV) spectroscopy. ATR-FUV spectroscopy was established about 15 years ago by our group and has been used extensively in various fields of chemistry. In this review I discuss ATR-FUV and quantum chemical calculation studies of electronic structures of cyclic alkanes such as cyclohexane, methyl- and dimethyl cyclohexane, and decalin. Methyl cyclohexane shows a stronger ATR spectrum than cyclohexane. ATR-FUV spectra of equatorial and axial conformations of methyl cyclohexane are significantly different from each other probably because its HOMO-2 orbit destabilizes by 0.16 eV in the axial conformation. ATR-FUV spectroscopy and ultraviolet-resonance Raman spectroscopy have been used to explore the electronic structure and structure of four kinds of saccharides. It was found that amide I, II, and II bands of *N*-acetyl-D-glucosamine and *N*-acetyl-D-galactosamine are strongly resonance enhanced with their amide π - π^* transitions.

この報告はATR-遠紫外(far-ultraviolet)(ATR-FUV)分光法の最近の進歩に関するものである.ATR-FUV分光法は筆者らのグループによって確立され、今では多くの化学の分野で用いられている.今報告 では筆者らが最近行った二つの研究について述べる.最初の研究は環状アルカンに関するものである. この研究ではシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンの電子構造、 遷移,配座依存性などについて調べた.equatorialとaxial配座のmethyl cyclohexaneのスペクトルはか なり異なる.これはおそらくaxial配座でHOMO-2軌道が0.16 eV不安定化するためであろう.ATR-FUV分光法と紫外共鳴ラマン分光法を用いて4種類の糖の電子状態や構造の研究が行われた.*N*-acetyl-D-glucosamineと*N*-acetyl-D-galactosamineのアミドI,Ⅱ,Ⅲバンドはアミド基のπ-π*遷移と強く共鳴す ることが分かった.

1. はじめに

これまで非常に難しかった凝集相の遠紫外(Far-ultraviolet, FUV)領域(120–200 nm, 6–10 eV)の吸収ス ペクトルの測定が,全反射吸収法(Attenuated Total Reflection : ATR)を導入することにより,化学の広範 囲な分野で行われるようになった¹⁻⁷⁾.FUV光は,その 波長領域からもわかるように、ほかの光と比較して非常 に大きい光子エネルギーをもつ光である(Fig.1)¹¹.こ のFUV光は、 π 電子や σ 電子を含む多様な電子の遷移や 分子結合の開裂エネルギーに対応しており、ほぼすべて の物質はFUV光を強く吸収する^{1.3)}.しかし、これまで 凝集相におけるFUV領域の吸収スペクトルの測定はあ まり行われなかった.その理由には、固体や液体がこの 領域にきわめて強い吸収帯を示すこと、分光器を真空に

2023年2月19日 受理

*豊田理化学研究所客員フェロー

関西学院大学名誉教授,大学フェロー,理学博士

専門分野:分子分光学 — 基礎とその物理化学,分析化学への 応用

									Wa	velength	1/nm	
	800		400	3	00	20	00				120	
NIR	NIR Visible			(UV)	Deep Ultraviolet (DUV)			Far Ultraviolet (FUV)				
	2		-1-	4		6		8		10		
									Photo	n Energ	y/eV	

Fig. 1 The wavelength or photon energy region of visible, ultraviolet (UV), deep-ultraviolet (DUV), and far-ultraviolet (FUV) light.

引く必要があること,目立った実用的応用が見当たらないこと,などがあった¹⁻⁷⁾.

そこで筆者らは、上記の問題点を解決するためにATR 法をFUV領域に導入した(ATR-FUVの装置について はおもに文献1-3に詳しく解説)¹⁻³⁾. ATR法を用いる と、プリズム表面から数十ナノメートルの深さに滲みだ した光を観測することになるので、非常に薄いセルを用 いた吸収スペクトルの測定と等価になる. このATR-FUV法を用いることで、大方の物質の固体、液体状態の FUV域における電子スペクトルを測定することができ る. このようにして筆者らは全く新しい電子分光学の分
野を切り開いた¹⁻¹⁹⁾. そしてATR-FUV法は、アルカン、 環状アルカン、アルコール、アミドなどの凝縮相中での 電子遷移や電子状態の研究^{10,11,18)}のみならず、水^{8,9)}、水 溶液^{8,9)}、表面吸着水^{9c)}、イオン液体¹³⁾、電解液^{13,17)}、液体 界面^{9c)}の研究や金属ナノ粒子修飾に伴う酸化チタンの電 子状態および光触媒活性の研究¹²⁾、ポリマー^{11b,14a,17)}、 カーボンナノ材料¹⁴⁾、生体物質¹⁹⁾など広範囲な化学の分 野に用いられつつある¹⁻¹⁹⁾.まさに新しい σ 化学の世界 を切り開きつつあると言っても過言でない、ATR-FUV 分光法の特色・利点を以下にまとめる¹⁻⁷⁾.

- ①水やアルカンのような、200-380 nmの紫外領域にはまったく吸収を示さない多くの物質がFUV領域には強い吸収を示す.したがって、FUV領域は、電子遷移、電子状態について非常に多くのユニークな知見を与える.
- ②水素結合や分子間相互作用の変化は電子状態の変化 に敏感に反映されるため、FUV分光法は水、水溶 液、有機、無機、生体物質の水素結合や分子間相互 作用の研究に適する。
- ③水は155 nm付近にきわめて強いピーク(このピー クの吸光度は赤外域に観測されるOH伸縮振動によ るピークの吸光度より大きい)を与える.しかもこ のピークが水の温度,pH,水和などにきわめて敏 感なため,水や水溶液の構造解析,分析,界面化 学,溶液化学の研究に向いている.実際,FUV分 光法は,水分子の電子状態やカチオン,アニオンの 水分子の第一電子遷移 ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$)への影響の研究,さ らには半導体洗浄液やミネラルウォーター,湧き水 の分析など幅広く用いられている.
- ④ATR-FUV分光法は数十nmの領域の極表面分光法 として有効である.

例えば多角入射 ATR-FUV 法による界面水の水素 結合の研究,タンパク質の吸着の研究,ポリマーの 極表面の研究,電気化学界面の研究などが行われて いる.

本稿では筆者が豊田理化学研究所客員フェローとして 行ったATR-FUV分光法を用いた環状アルカンの電子状 態の研究とATR-FUV分光法と紫外共鳴ラマン散乱分光 法を用いた糖の電子状態,構造の研究について述べる.

ATR-FUV分光法を用いた液体環状 アルカンの電子状態の研究

森澤と筆者らはATR-FUV分光法と量子化学計算法を 用いて液相のn-アルカン,枝分かれアルカンの電子スペ クトル,電子遷移,電子状態の研究を行ってきた¹⁰⁾. n-アルカンの電子スペクトルは150 nm付近にσ-Rydberg 遷移によるバンドを示す.このバンドの強度は鎖状アル カンの長さが長くなるとともに強くなり,また長波長シ フトする.これらの強度増大,長波長シフトの結果は, 量子化学計算によって説明された¹⁰⁾.

森澤らはTD-DFTやSAC-CI法を用いて液相でn-アル カン,枝分かれのアルカンの電子構造や遷移を詳しく調べ た¹⁵⁻¹⁹⁾. n-アルカンの150 nm付近のバンドはHOMO-2 からRydberg 3p,のものであると分かった¹⁰⁾. 被占及び 非占軌道のエネルギー差は炭素原子の数が増えるにつ れだんだん小さくなっていった. それにより, 150 nm のバンドの長波長シフトはHOMO-1の不安定化と Rydberg 3p,の安定化によるものであると分かった.

森澤と筆者らはこのアルカンの研究をシクロヘキサ ン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、 デカリン、アダマンタンの研究へと発展させた¹⁸⁾.σ電 子の電子状態を解明することは、反応解析への足掛かり となる.また環状アルカンの電子状態の解明は、薬理活 性の研究へとつながる可能性がある.

2.1. ATR-FUV分光法と量子化学計算法を用いたシク ロヘキサンのメチル化によるσ電子状態の変化 についての研究

シクロヘキサンについては、σ結合の超共役や配座の 安定性、Axial、Equatorialの位置や環のCH₂基のヘテ ロ原子、ヘテロ置換基への置換についての研究がこれま でに行われてきている²⁰⁻²²⁾.本研究ではシクロヘキサン の置換、電子構造、遷移、配座依存性やメチルシクロヘ キサンの2つの異性体(Equatorial と Axial)及びジメチ ルシクロヘキサンの6つの異性体、*cis*-及び*trans*-デカリ ンを ATR-FUV 分光と量子化学計算から調べた.

Fig.2(a) に液体シクロヘキサンのATR-FUVスペクト ルを示す. それをKK変換して得たEスペクトル, その 二次微分スペクトルを**Fig.2**(b), (c) にそれぞれ示す¹⁸⁾. 二次微分スペクトルから、154と162 nmに吸収が確認さ れる. Fig. 3(a), (b) はシクロヘキサンの最安定構造であ る椅子形配座に対するTD-DFT計算によるシミュレー ションスペクトルとシクロヘキサンのHOMOおよび HOMO-2の等密度電子分布である. このスペクトルから 電子遷移の帰属を行った. 振動子強度の大きな順に帰属 を行うと、短波長側の吸収ピークがHOMO-2軌道から Rydberg 3pz軌道への電子遷移,長波長側のショルダー がHOMO軌道からRydberg 3p_x軌道またはRydberg 3p_y 軌道への電子遷移に起因する吸収であることが分かっ た¹⁸⁾. また,長波長側の遷移をT1,短波長側の遷移を T2と命名した.ATRスペクトルについてT1と帰属した 162 nmの吸収は、シミュレーションスペクトルで151.4 nmに計算される遷移に比べて非常に小さな強度である.

2.2. 液体のメチルシクロヘキサンのAxial 及びequatorial 配座とATRスペクトル

メチルシクロヘキサンの構造のエネルギー計算から, Equatorial 配座はAxial 配座よりも1.6 kcal/mol安定であ





ることが報告されている²³⁾. それに従い本研究では帰属 はEquatorialのみから行った. TD-DFT法の振動計算に より算出した各配座における熱補正加味の自由エネル ギー (ΔG)の値を eq.1 に代入して 298.15 K での存在率 を求めると.

$$\exp\left(-\frac{\Delta G(\text{Axial}) - \Delta G(\text{Equatorial})}{RT}\right) \quad (\text{eq.1})$$

Axial 配座は全体の1/1000であった. このAxial 配座の 不安定性の原因として、これまでは、メチル基がAxial位 に置換するとC3,C5位のAxial水素と反発するため、メ チル基自体が不安定となるからという立体構造の視点か らの説明がなされていた.本研究ではATR-FUVスペク トルと量子化学計算を用いて, Axial 配座の不安定化の 原因について調べた. Fig. 4(a), (b), (c) は, 液体のメ チルシクロヘキサンのATRスペクトル, ε スペクトル, その二次微分スペクトルをシクロヘキサンのそれらと比 較したものである¹⁸⁾. 両者のスペクトルは, いずれも互い によく似ていた. メチルシクロヘキサンのスペクトルを シクロヘキサンのスペクトルと比べると、短波長側の吸 収ピークは僅かに長波長シフトしたが、長波長側のショ ルダーは殆ど変化しなかった (Fig. 4(c)). Fig. 5(a), (b) はそれぞれメチルシクロヘキサンのAxial 配座と Equatorial 配座のシミュレーションスペクトルである¹⁸⁾. シミュレーションスペクトルから帰属すると、シクロヘ キサン同様, 短波長側の吸収はT2, 長波長側の吸収は T1の遷移に起因するものであるとわかった¹⁸⁾. また. Axial 配座のシミュレーションスペクトル (**Fig. 5**(a)) は、Equatorial 配座(Fig. 5(b)) 及びシクロヘキサンの もの(Fig. 3(a))とは形が大きく異なっていることが注 目される. この原因について、HOMO付近の被占軌道 のエネルギー及び電子の分布 (Fig. 6) から, 置換基が Axial位に入ることでHOMO-2軌道が0.16 kcal/mol不 安定化するためであると結論付けた¹⁸⁾



Fig. 3 (a) A simulation spectrum of cyclohexane by TD-DFT calculation. (b) Isodensity surfaces of HOMO and HOMO-2 of cyclohexane.





ジメチルシクロヘキサンとデカヒドロナフタレン(デカリン)によるC-Hσ軌道のエネルギー変化の実証

環反転では、Axial 配座と Equatorial 配座の変換が起 こるが、cis体とtrans体の変換は起こらない.また、メ チルシクロヘキサンのAxial-Equatorialのエネルギー差 から、ジメチルシクロヘキサンにおいて各メチル基は Equatorial-Equatorial、またはAxial-Equatorialの配座で 存在すると結論付けた¹⁸⁾.ジメチルシクロヘキサンの6



Fig. 5 Simulation spectra of axial (a) and equatorial (b) positions of methyl cyclohexane by TD-DFT calculation.



Fig. 6 Isodensity surfaces of HOMO, HOMO-1, and HOMO-2 of axial and equatorial positions of methyl cyclohexane.



Fig. 7 Structure of cyclohexane, methyl cyclohexane (axial and equatorial positions), dimethyl cyclohexane (cis-1,2-, 1,3-, and 1, 4-, trans-1, 2-, 1, 3-, and 1, 4-) and cis- and trans-decalin.



Fig. 8 (a) ATR spectra, (b) ε spectra, and second derivative spectra of the ε spectra of *trans*-1,2 and *cis*-1,2 dimethyl cyclohexane.



Fig. 9 Simulation spectra of cis-1,2- and trans-1,2-dimethyl cyclohexane by TD-DFT calculation.

160

Wavelength/nm

140

0.0

180

種類の異性体をFig.7に示す. Fig.8(a)-(c) はそれぞれ cis-1,2-及びtrans-1,2-ジメチルシクロヘキサンのATRス ペクトル, εスペクトルとその二次微分スペクトルを示 す. cis-1,3-及びtrans-1,3-, cis-1,4-及びtrans-1,4-ジメチ ルシクロヘキサンに関してはref.18を参照のこと. Fig.9 はcis-1.2-及びtrans-1.2-ジメチルシクロヘキサンのシ ミュレーションスペクトルである¹⁸⁾. それらから帰属す ると、cis-1.2-ジメチルシクロヘキサンではT1(153 nm), trans-1,2-ジメチルシクロヘキサンではT2 (148 nm) 及びT1 (154 nm) 遷移であると帰属された. cis-1,2-ジメチルシクロヘキサンにおけるT2遷移は, trans 体のものに比べて5 nm ほど長波長側に計算されており, ATRスペクトルでは長波長側の遷移に重なって観測さ れたと思われる. この原因に関して分子構造の観点か ら、メチルシクロヘキサン同様、Axial位に置換基が 入ったことによるものだと結論付けた¹⁸⁾.

デカヒドロナフタレン(以下,デカリン)はシクロへ キサン環2つから構成される多環式アルカンである (Fig. 7). デカリンには4α及び8α位の水素の方向について cis 体と trans 体が存在する (それぞれ, endo 体, exo 体とも呼 ばれる). Fig. 10(a)-(c) はデカリンのATR スペクトル, εスペクトルとその二次微分スペクトルを示す. trans-デ



Fig. 10 (a) ATR spectra, (b) ε spectra, and second derivative spectra of the ε spectra of *trans*- and *cis*-decalin.

カリンは*trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンと, *cis*-デカ リンは*cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサンとスペクトルが 似ている. **Fig. 11**に示すシミュレーションスペクトルで は, *cis*-デカリンのT2遷移は*trans*-デカリンのそれと比 較して,長波長シフトしていることが分かる. このこと はATRスペクトルにおいて, *trans*-デカリンでは154 nm に確認された吸収が*cis*-デカリンでは確認されず,代わ りに164 nmの吸収が僅かながら増大していることが観 測される.



Fig. 11 Simulation spectra of *cis*- and *trans*-decalin by TD-DFT calculation.

まとめると、シクロヘキサンでは154 nmに吸収ピーク、162 nmにショルダーが確認された(Fig. 3(a)).量 子化学計算の結果から、154 nmのピークがT2、162 nm のショルダーがT1遷移に帰属されることが分かった. メチルシクロヘキサンでは、各吸収バンドに関してシク ロヘキサンより強度の強いATRスペクトルが得られた. また、コンフォマーの観点から、equatorial配座とaxial 配座ではスペクトルが大きく異なることが、量子化学計 算からも明らかとなった.この原因は、HOMO-2軌道 が0.16 eV不安定化したためであると考えられる.NBO 解析から、置換基がAxial位に入ることで全体のVicinal な相互作用が1.30 kcal/mol減少することを見つけた. このことを、ジメチルシクロヘキサン及びデカヒドロナ フタレンの*cis*体及び*trans*体を用いて実験的に観測する ことに成功した.

FUV分光法と紫外共鳴ラマン散乱分光法を 用いた糖の電子状態,構造の研究

筆者らは最近、イタリアElettraのシンクロトロンラマ ングループ(Rossi et al.)と波長可変紫外光源を用いて 種々の生体物質の紫外共鳴ラマンスペクトルの研究を

行っている.この研究の目的は、ATR-FUV分光法と紫 外共鳴ラマン分光法を組み合わせて、糖、脂質、タンパ ク質、糖タンパク質などの生体分子の電子状態、分子構 造の研究を行うことである. ATR-FUV分光法を用いる ことにより、生体分子の145-300 nmの領域の電子スペ クトルの測定が可能になり、電子状態、電子遷移の研究 ができる.またこの情報を用いて紫外共鳴ラマン散乱測 定に適した励起波長を選択することができる.一方,紫 外共鳴ラマン散乱を測定することにより、生体分子の発 色団部分(例えばタンパク質のアミド基やチロシン,ト リプトファン残基など)の構造,電子状態を調べること ができる.また、タンパク質の二次構造やタンパク質-核酸相互作用なども調べることができる. 紫外共鳴ラマ ン散乱の励起波長依存性の研究から、電子遷移に関する 知見やATR-FUVスペクトルのバンドの帰属に関する情 報を得ることも可能である、このように二つの分光法を 用いると生体分子の電子状態、電子遷移、構造、相互作 用に関して包括的は研究ができる可能性がある.

紫外共鳴ラマン分光法は1970年代からその研究は行われているが、これまでは主にレーザー光源を用いて、 ペプチド、タンパク質、核酸などの生体分子の構造の研 究に用いられてきた^{24.25)}.糖や脂質の共鳴ラマン散乱の 測定例はない.本研究の新規性は、i)ATR-FUV分光 法と紫外共鳴ラマン分光法を組み合わせて生体分子の構 造や電子状態を研究すること、ii)波長可変のシンクロ トロン放射光を用いること、ii)始めて糖の共鳴ラマン スペクトルを測定すること、である²⁵⁾.この日本—イタ リア共同研究は、FUV測定は近畿大学理工学部の森澤 研究室で,紫外共鳴ラマンの測定はイタリアのElettraの Rossiらのグループの研究室で行われた. Fig. 12は ElettraのEBL10.2-IUVSのビームラインの連続放射光 紫外共鳴ラマン散乱測定システムを示す^{24,25)}. 200–280 nmの励起光が使用可能である.

本研究では4種類の糖のATR-FUVスペクトルと紫外 共鳴ラマンの励起波長依存性を測定し、糖の構造や190 nm付近のバンドの帰属を明らかにすることを目的とし \hbar^{26} . Fig. 13(a) \hbar D-glucose, D-galactose, N-acetyl-Dglucosamine (GlcNAc), D-galactose, N-acetyl-D-galactosamine (GalNAc) のFUV-DUV (deep ultraviolet) 吸収 スペクトルを示す²⁶⁾. 主なバンドの帰属は,~140 nm; σ -Rydberg (CH₂, CH₃), ~170 nm ; n-Rydberg ($I - \bar{T}$ ル結合), ~190 nm; π - π * amide である. Fig. 13(a) の挿 図を見ると、galactoseは205 nm付近に弱いバンドを示 すことが分かる. GlcNAcとGalNAcは195 nm付近にア ミド基の π - π *遷移による吸収を示す. この π - π *遷移によ るバンドのバンド幅は, GalNAcの方がGlcNAcより広 い. Fig. 13(b) にFig. 13(a) の二次微分スペクトルを示 す. GalNAc, GlcNAcいずれも188と193 nmにバンド を示すが、GalNAcはさらに199 nmにもバンドを示す. 森澤らは量子化学計算を行った. その結果, GalNACと GlcNACでよく似た電子遷移、電子スペクトルになって いるものの、アミド基とピラン環の混ざり方が異なる結 果が得られた、これについてさらに考察を深める必要が ある.

Fig. 14(a), (b), (c), (d) は, それぞれglucose, galactose, GlcNAc, GalNAcの可視励起 (785 nm) のラマン



Fig. 12 Synchrotron-based ultraviolet resonance Raman spectra measurement system at Elettra, Italy (EBL10.2-IUVS beam line).



Fig. 13 (a) ATR-FUV spectra in the 145–300 nm region of glucose, galactose, GlcNAc and GalNAc. Inset, Enlargement of the 160–250 nm region of the ATR-FUV spectra of glucose and galactose. (b) Second derivative spectra of GlcNAc and GalNAc.



Fig. 14 The 785-nm excited Raman spectra of the saccharides aqueous solutions. (a) glucose, (b) galactose, (c) GlcNAc, and (d) GalNAc.

スペクトルである²⁶⁾. これらのスペクトルは非共鳴のラ マンスペクトルである. Glucose と galactose のスペクト ルは全体的によく似ているが、1063 cm⁻¹に共通して観 測されるバンドは、C-O伸縮振動によるものである. 1500–1200 cm⁻¹に観測されるバンドはCH₂とCH₂OH変 角振動によるものである. 1650 cm⁻¹のブロードなバン ドは、水の変角振動である. 1200-900 cm⁻¹の領域は Glucoseとgalactoseでかなり異なっている. この領域に はC-O, C-C伸縮振動が数多く観測される. この領域が 両者のスペクトルで大きく異なるのは、C-4 OH 基の配 向が異なることによる. GlcNAcとGalNAcのスペクト ルは1200-900 cm⁻¹の領域のC-O, C-C伸縮振動による



Fig. 15 Raman spectra of (a) GlcNAc and (b) GalNAc aqueous solutions excited with 213, 226, 250, and 785 nm.

バンドの他に、アミド基によるバンドが1640 cm⁻¹ (ア ミド I) と1400–1250 cm⁻¹ (アミド II) に観測される.

Fig. 15(a), (b) は、それぞれGlcNAcとGalNAcのラ マンスペクトルの励起波長依存性(213, 226, 250, 785 nm)を示す²⁶⁾. 両者のスペクトルは明確な励起波長依 存性を示す.例えば、1565 cm⁻¹のバンドは、785 nm励 起ではほとんど観測されないが、213, 226 nm励起で非 常に強くなる. このバンドはアミド II に帰属され、アミ ド基の π - π * 遷移に共鳴しているものと思われる.アミド Iによる1645 cm⁻¹のバンドは226 nm励起でかなり強 くなり、213 nm励起ではかなり弱くなる.アミド I と アミド II の相対強度は213と250 nmで逆転する.同じ アミド基によるバンドでも励起波長超依存性ははっきり と異なるという点は興味深い.共鳴の仕方に違いがある ことを示している.950 cm⁻¹のバンドは、励起波長が短 くなるにつれ、その強度が弱くなった.950 cm⁻¹のバ ンドは、アミド V によるものと考えられる.**Fig.16** は GlcNAc と GalNAc の1652, 1565, 1488, 1382, 1326 cm⁻¹



(O) 1326 cm⁻¹ (\times) 1382 cm⁻¹ (\diamondsuit) 1488 cm⁻¹ (\Box) 1565 cm⁻¹ (\triangle) 1652 cm⁻¹

Fig. 16 Relative intensities of the bands at (○) 1326 cm⁻¹, (×) 1382 cm⁻¹, (◇) 1488 cm⁻¹, (□) 1565 cm⁻¹, and (△) 1645 cm⁻¹ with excitation wavelengths of 213, 226, and 250 nm for (a) GlcNAc aqueous solution and (b) GalNAc aqueous solution.

のバンドの励起波長依存性を示す²⁶⁾. 多くのバンドが 226 nm励起で最も強くなったが, 1488 cm⁻¹のバンドは 213 nm励起で最も強くなった. Fig. 15と Fig. 16の結果 は, 180-210 nmの領域に対称性の異なる何本かの電子 遷移が存在し, これらの遷移の前期共鳴に対する感受性 が異なるものと考えられる. 共鳴のメカニズムについて は励起波長依存性のさらなる解析や量子化学計算のさら なる進歩が必要である.

Fig. 17(a), (b) はそれぞれ Glucose と Galactose 水溶液 (1M) のラマンスペクトルの励起波長依存性 (213, 226, 250, 785 nm) を示す²⁶⁾. 主にC-O, C-C 伸縮振動のバン ドが観測される 1300–1000 cm⁻¹の領域のバンドの強度 は励起波長によってほとんど変化しない. 一方, CH₂変 角振動によるバンドが観測される 1500–1300 cm⁻¹の領 域のバンドの強度ははっきりと変化する. Glucose, Galactose いずれも 226 nm 励起で強度が最も強くなり, はっきりした励起波長依存性が見られるが, Glucose で 特に顕著である (**Fig. 17**(a)). **Fig. 13**(a) の挿図から明ら かなように, 180–230 nm の領域には Glucose, Galactose いずれも弱いバンドが観測される. 1500–1300 cm⁻¹の バンドが213, 226, 250 nm の励起で強くなるのは, CH₂ のバンドがこれらの遷移に共鳴するからであると考えら れる.

以上のように、今回の4種類の糖のATR-FUVスペク トル、紫外励起ラマンスペクトルの励起波長依存性の研 究から、以下のような興味深い研究結果が得られた²⁶⁾. i) GlcNAcとGalNAcは195 nm付近にアミド基の π - π^* 遷移による吸収を示す.この π - π *遷移によるバンドのバ ンド幅は、GalNAcの方がGlcNAcより広い. ii) 森澤ら は量子化学計算を行ってGalNACとGlcNACはよく似た 電子遷移、電子スペクトルを示すが、アミド基とピラン 環の混ざり方が両者で異なることを明らかにした. iii) アミドⅠ, アミドⅡ, アミドⅢは異なる励起波長依存性 を示した. これらのアミドのバンドの励起波長依存性の 結果は、おそらく180-210 nmの領域に対称性の異なる 何本かの電子遷移が存在し、これらの遷移の前期共鳴に 対する感受性が異なるものと考えられる.特に興味深い のは、アミドⅠとアミドⅡの相対強度が226 nm励起を 境に逆転することである. iv) GlucoseとGalactoseの CH₂変角振動によるバンドが観測される 1500-1300 cm⁻¹ の領域のバンドの強度が明確な励起波長依存性を示し た. 励起波長依存性は、Glucoseで特に顕著である. 180-230 nmの領域にはGlucose, Galactose いずれも弱いバン ドが観測される.1500-1300 cm⁻¹のバンドが213,226, 250 nmの励起で強くなるのは、CH2のバンドがこれら の遷移に共鳴するからであると考えられる.



Fig. 17 Raman spectra of (a) glucose and (b) galactose aqueous solutions excited with 213, 226, 250, and 785 nm.

さらに研究を進めるために、より詳細な励起波長依存 性の研究,量子化学計算のさらなる進展が望まれる.

謝 辞

本報告のうちATR-FUV法による環状アルカンの研究 は、近畿大学の森澤勇介准教授と檜垣優吾院生との共同 研究である.ATR-FUV法と紫外共鳴ラマン分光法を用 いた糖の研究は関西学院大学の佐藤英俊教授、橋本剛佑 助教、近畿大学の森澤勇介准教授、イタリアElettraの Barbara Rossi博士との共同研究である.共同研究者に 感謝する.

参考文献

- 1) Y. Ozaki and S. Kawata, eds., "Far- and Deep Ultraviolet Spectroscopy," Springer (2015).
- a) Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata and N. Higashi, Appl. Spectrosc., 66 (2012) 1;b) N. Higashi, A. Ikehata and Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instruments.*, 78 (2012) 103107.
- Y. Morisawa, I. Tanabe and Y. Ozaki, Advances in Far-Ultraviolet Spectroscopy in the Solid and Liquid States, in *"Frontiers and Advances in Molecular Spectroscopy,"* (ed J. Laane), Elsevier, pp. 251-286.
- 4) Y. Ozaki and I. Tanabe, Analyst, 141, 3692 (2016).
- 5) a) Y. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 92 (2019) 629; b) 尾崎 幸洋, Mol. Sci., 14 (2020) A0114.
- Y. Ozaki, K. B. Bec, Y. Morisawa, S. Yamamoto, I. Tanabe, C. W. Huck and T. S. Hofer, *Chem. Soc. Rev.*, **50** (2021) 10917.
- Y. Ozaki, Y. Morisawa, I. Tanabe and K. B. Bec, Spectrochim. Acta A, 253 (2021) 119549.
- a) A. Ikehata, N. Higashi and Y. Ozaki, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008), 234510; b) A. Ikehata, M. Mitsuoka, Y. Morisawa, N. Kariyama, N. Higashi and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 8319.
- 9) a) T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa and Y. Ozaki, J. Phys. Chem. A, 117 (2013) 2517; b) T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa and Y. Ozaki, J. Phys. Chem. Lett., 6 (2015) 1022; c) T. Goto, K. B. Bec and Y. Ozaki, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017) 21490.
- a) Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011) 562 ; *b*) Y. Morisawa, S. Tachibana, M. Ehara and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 11957;
 c) Y. Morisawa, S. Tachibana, A. Ikehata, Fukuda, M. Ehara and Y. Ozaki, *ACS Omega*, **2** (2017) 618.
- a) Y. Morisawa, M. Yasunaga, R. Fukuda, M. Ehara and Y. Ozaki, J. Chem. Phys., **139** (2013) 154301;b) Y. Morisawa, M. Yasunaga, H. Sato, R. Fukuda, M. Ehara and Y. Ozaki, J. Phys. Chem. B, **118** (2014) 11855.

- 12) a) I. Tanabe and Y. Ozaki, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 2117; b) I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 7749; c) I. Tanabe, T. Ryoki and Y. Ozaki, *RSC Adv.*, **5** (2015) 13648.
- 13) a) I. Tanabe, A. Suyama, T. Sato and K. Fukui, Analyst,
 143 (2018) 2539; b) I. Tanabe, A. Suyama, T. Sato and K. Fukui, Anal. Chem., 91 (2019) 3436; c) M. Imai, I. Tanabe,
 A. Ikehata, Y. Ozaki and K. Fukui, Phys. Chem. Chem. Phys., 22 (2020) 21768.
- 14) a) K. B. Bec, Y. Morisawa, K. Kobashi, J. Grabska, I. Tanabe, E. Tanimura, H. Sato, M. J. Wojcik and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 8859; b) K. B. Bec, Y. Morisawa, K. Kobashi, J. Grabska, I. Tanabe and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 28998.
- 15) a) N. Ueno, T. Wakabayashi, H. Sato and Y. Morisawa, J. Phys. Chem. A, **123** (2019) 10746.
- Y. Morisawa, E. Tanimura, M. Ehara and H. Sato, *Appl. Spectrosc.*, 75 (2021) 971.
- N. Ueno, M. Takegosi, A. Zaitceva, Y. Ozaki and Y. Morisawa, J. Chem. Phys., 156 (2022) 704705.
- Y. Morisawa, Y. Higaki and Y. Ozaki, J. Phys. Chem. A, 125 (2021). DOI: 10.1039/d0cs01602k
- 19) K. Hashimoto, Y. Morisawa, M. Tortora, B. Rossi, Y. Ozaki and H. Sato, *Appl. Spectrosc.* (2022). DOI: 10.1177/ 00037028211070835
- 20) I. V. Alabugin, J. Org. Chem., 65 (2000) 3910.
- D. S. Ribeiro and R. Rittner, J. Org. Chem., 268 (2003) 6780.
- 22) I. V. Alabugin, G. dos Passos Gomes and M. A. Abdo, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., 9 (2019) e1389.
- 23) F. A. L. Anet, C. H. Bradley and G. W. Buchanan, J. Am. *Chem. Soc.*, **93** (1971) 258.
- 24) B. Rossi, C. Bottari, S. Catalini, F. D'Amico, A. Gessini and C. Masciovecchio, Synchrotron based UV Resonant Raman scattering for material science, in "*Molecular and Laser Spectroscopy*", Vol. 2 (eds. V. P. Gupta and Y. Ozaki), Elesevier, (2020) pp. 447-478.
- 25) B. Rossi, et al., Synchrotron based UV Resonance Raman Spectroscopy for Polymer Characterization, in "Spectroscopic Techniques for Polymer Characterization. Methods, Instrumentation, Applications", (eds. Y. Ozaki and H. Sato), Wiley-VCH, (2021) pp. 183-225.
- 26) K. Hashimoto, F. Matroodi, B. Rossi, Y. Morisawa, Y. Ozaki and H. Sato, *to be submitted*.

化学反応における対称性の破れの理論(13) PSIIの酸素発生サイトの分子システム構造と 水挿入およびプロトン放出経路再訪

Ш	\square		兆*1,*5,*6	庄	司	光	男* ²
宮	Л	晃	*2	磯	部		寛 ^{*3}
Ш	上	貴	資 ^{*4,*6}	中	嶋	隆	人*6



*山口 兆 元フェロー

Biomolecular Systems Structure, Water Inlet and Proton Release Pathways, in the Oxygen Evolution Complex of PSII are Revisited

Kizashi YAMAGUCHI^{*1,*5,*6}, Mitsuo SHOJI^{*2}, Koichi MIYAGAWA^{*2}, Hiroshi ISOBE^{*3}, Takashi KAWAKAMI^{*4,*6} and Takahito NAKAJIMA^{*6}

Large-scale QM(380 atoms)/MM computational results for the oxygen evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII) are revisited in relation to recent SFX XFEL experiments at about 2.0 Å resolution revealing biomolecular systems structure, water inlet and proton release pathways in the S₂ and S₃ states of the Kok cycle for water oxidation. The hydrogen-bonding networks consisted of key water molecules W1-W27 around the CaMn₄O_x cluster are preserved throuout the Kok cycle, indicating that the notation of W1-W27 based on the high-resolution (HR) XRD structure in the S₁ state is reliable enough to understand subtle structural differences such as dynamical motion of W16 in the S₂ and S₃ states. Early QM/MM computational results for water insertion process in the S₂ to S₃ transition were found to be compatible with available SFX XFEL results.

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 $CaMn_4O_x$ (x=5,6) クラスターの分子・電子・スピン構造やプロ トン移動異性体などを詳細に検討し、クラスター周辺の 水素結合ネットワーク構造なども解析し水挿入経路やプ ロトン放出経路などの分子システム構造を考究してき 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=0~4)の反応プロセスで進行することが 判明している.²⁾本シリーズで解説してきたようにS₀~ S₃状態における中間体の分子構造や結晶構造の解明を目 的として高分解能(High Resolution; HR) X線構造解析 (X-ray Diffraction; XRD) 法³⁾, 低ドーズ (Low Dose; LD) XRD⁴⁾, X線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser; XFEL)⁵⁻¹⁰⁾を使用したSFX (Serial Femoto-

*5大阪大学量子情報・量子生命研究センター

second Crystallography)法、X線発光分光 (X-ray Emission Spectroscopy : XES)¹⁰⁾法などを用いた研究が進展 している.最近のSFX XFEL実験⁵⁻¹⁰⁾はS₂およびS₃状態 におけるCaMn₄O₅クラスター周辺の水素結合ネットワー クなどの分子システム構造を解明した.その結果、S₁ → S₂ → S₃状態の遷移に伴う分子システム構造変化が明ら かになり水の反応サイトへの挿入経路や水分解で生成し たプロトンの放出経路¹¹⁻¹³⁾に関する重要な構造情報が得 られることになった.本稿ではHR XRD³⁾,LD XRD⁴⁾, SFX XFEL実験⁵⁻¹⁰⁾によるPSIIの分子システム構造解明 に関連してPSIIの酸素発生サイト (OEC)のQM/MM 計算結果¹¹⁻¹⁷⁾を再訪し、S₂及びS₃状態での分子システ ム構造について考察し、S₂からS₃状態への遷移に伴う 水分子挿入経路やプロトン放出経路について紹介する.

2. PSIIの酸素発生部位の生体分子システム構造

2.1. CaMn₄O₅クラスター周辺の水分子の発見と汎用名 本シリーズの(9)¹⁸⁾及び(10)¹⁹⁾で紹介してきたように 天然光合成の太陽光を利用する水分解酸素発生反応サイ ト(OEC)は生体分子システム構造とも呼ぶべき多層構 造¹⁵⁾より構築されている.一般に理論計算はOECのよ うに多自由度系でもHR XRD実験により局所的安定構

²⁰²³年2月27日 受理

^{*1}豊田理化学研究所元フェロー

^{*2}筑波大学計算科学研究センター

^{*3} 岡山大学異分野基礎科学研究所

^{*4}大阪大学理学研究科

^{*6}理化学研究所計算科学センター

造が実測されればその構造の精密化11-13)に大変有効に使 用できる (最近のreview 参照²⁰⁾). 特に, 現状の構造解 析実験³⁻¹⁰⁾では水素原子が見えていないので本シリーズ で紹介して来たように種々のプロトン化異性体の構造最 適化を実行し、実験結果と比較検討することにより該当 する構造を特定することが可能である. 実際, 量子化学 理論的にはHDFTレベルの計算でもCaMn₄O₅クラス ターの構造最適化が可能であり、"歪んだ椅子構造"と 称されるHR XRD構造³⁾を精密化することが可能であっ た. QM計算で得られた最適精密化構造¹¹⁻¹³⁾はその後X 線損傷のないLD XRD⁴⁾, SFX XFEL 実験結果による S₁ 構造²¹⁾とよく対応することが判明し、理論計算の有効性 も実証された(本シリーズの(6)参照²²⁾). さらに, BS HDFT法は近似射影によりCaMn₄O₅クラスターにおけ る Mn 間有効交換相互作用 (J) の解析に有効に適用され た. さらに,得られたJ値を含むSpin Hamiltonianを厳 密対角化することにより、スピン多重度間のエネルギー レベルやスピン分布などのEPR実験結果の解析²⁰⁾に有 効であることが判明した(本シリーズの(10)参照¹⁹⁾).

OECの多階層連結計算¹⁵⁾の次の段階はCaMn₄O₅クラ スター周辺の水素結合ネットワークとシステム構造の解 明であった.前述のように約2.0 Åの分解能を持つHR XRD構造³⁾では水素原子の位置は未だ見えないので,水 分子の酸化状態であるO²,OH⁻, H₂Oの実験的識別は不 可能な状態であった.そこで,HR XRD構造³⁾で判明し たCaMn₄O₅クラスター構造のみならずその周辺の水素 結合ネットワークの構造の精密化も重要となったので QM/MM計算を実行した.¹¹⁻¹³⁾ そのため,QMモデルに CaMn₄O₅クラスターの第二配位圏に存在するアミノ酸 残基や水分子(27個)を取り込むQM(380原子)モデル を構築し,さらにその周り(18 Å範囲)の蛋白場をMM (AMBER)モデルで取り込み,その外側(30 Å範囲)も MMで考慮する三層モデル¹⁵⁾を構築した.HR XRD構 造³⁾には結晶化に使用したグリセロールも取り込まれて いるので水分子に置き換える必要があった.構造最適化 はQM/MM (AMBER)レベル¹¹⁻¹³⁾で実行し,外側の蛋 白場はHR XRD構造³⁾に固定することにより実行した (本シリーズの(5)²³⁾参照).水素原子を露に考慮した結 果,水素結合ネットワークにおける酸素-酸素距離のみ でなく,酸素-水素原子間距離,酸素-水素-酸素間結 合角度などの最適化構造値が判明した.^{11-13, 18, 19, 23)}図1 にQM/MMレベルの計算結果の概念図を示した.残念な がら,LD XRD実験⁴⁾や最近のSFX XFEL実験^{5-10, 24)}で もPSIIのOECでの水素原子の水素結合系の詳細に関す る実験情報が未だ得られていないが関連物質の水素結合 系と比較しても妥当な結果といえよう.

我々のQM/MM計算¹¹⁻¹³⁾はHR XRD構造³⁾により解明 された分子システム構造に立脚して得られた結果なの で、その精密化構造はKokサイクルのS₁状態²⁾に対応す る.一方、最近のSFX XFEL実験^{5-10,24)}によりS₂および S₃状態に対応する分子システム構造が解明されている. 従って、これらの実験結果を比較検討することによりKok サイクル²⁾における水素結合ネットワーク構造の変化が 理解される.現在までに報告されているPDBファイルよ り、観測されている水分子の数が異なり、CaMn4O5クラ スター周辺の水分子の汎用名も種々の論文^{8-10,11-13)}で異 なるので、Kokサイクル²⁾の統一的理解のためにまず水 素結合ネットワークの比較検討から始める.HR XRD実 験³⁾により観測された水分子の命名を表1にまとめた.

すでに、HR XRD構造³⁾では特にMn4に配位している 水分子にW1,W2と、Caイオンに配位している水分子に W3,W4と汎用名が与えられている.HR XRD構造³⁾は 始めて実験的にPSIIにおける水分子の位置を解明したの で、図1に示したようにCaMn₄O₅クラスター周辺の重



図1 HR XRD³⁾実験により解明され, Large-scale QM (380 atom)/MM¹¹⁻¹³⁾計算により精密化された OEC における CaMn₄O₅ クラスター周辺の水素結合ネットワーク構造と構成水分子の汎用名.

化学反応における対称性の破れの理論(13) PSIIの酸素発生サイトの分子システム構造と水挿入およびプロトン放出経路再訪

Table 1 Comparisons of the notations of water molecules around the CaMp.O. cluster in OEC of PSII

3WU2 ^{a)}	Suga	Tanaka	QM/MM ^a	XFEL ^{e)}	Connections ^{<i>a</i>}		
509 (605)	557 (516)	655 (652)	5	24	W2, W3, W6, W19		
567 (501)	510 (591)	635 (615)	6	23	W5, W7, Phe182		
564 (567)	570 (528)	515 (545)	7	25	W3, W6, Tyr161, Glu189		
621 (608)	559 (518)	515 (532)	8	21	W9, Asp61, Lys317		
609 (513)	560 (519)	542 (579)	9	22	W2, W8, Cl1, Asn181		
597 (609)	601 (561)	575 (569)	10	26	O ₍₁₎ , W4, W20, W21		
511 (542)	567 (525)	534 (506)	11	19	O ₍₄₎ , W16, Asp61, Ser169		
593 (540)	564 (522)	532 (528)	12	40	W13, W14, Asp61		
553 (541)	596 (557)	627 (630)	13	42	W12, W14, Glu65, Asn335 (BB)		
586 (561)	604 (602)	556 (583)	14	41	W12, Glu65, Lys317, Glu312		
531 (598)	578 (575)	587 (516)	15	60 (59)	Cl1, Lys317 (BB)		
633 (1086)	665 (1060)	714 (1100)	16	20	W11, W17, Glu354		
605 (528)	542 (619)	563 (548)	17	48	W16, W18, Asp61 (BB)		
516 (507)	546 (621)	553 (557)	18	49	W17, Ala336 (BB), Eigen Complex		
572 (550)	556 (515)	568 (593)	19	62	W5, Ser169 (BB), Gly171 (BB)		
508 (597)	547 (622)	574 (604)	20	27	W10, W24, Asp342 (BB)		
623 (624)	588 (549)	636 (619)	21	28	W10, W4, W22, Gln165, Asn296		
562 (596)	543 (508)	610 (631)	22	29	W21, W23		
576 (514)	536 (615)	512 (563)	23	30	W20, W22, Glu189 (BB)		
555 (569)	503 (584)	662 (663)	24	32	W20		
506 (546)	634 (532)	560 (540)	25	—	His337, Asn350 (BB)		
505 (619)	603 (563)	592 (600)	26	43	Cl2, Leu341 (BB)		
605 (1028)	674 (1069)	743 (1178)	27	47	Cl2, Gly352 (BB)		

^{*a*}Number of waters of A(B(a)) by HR XRD in ref. 3, ^{*b*}Number of waters of A(B(a)) by SFX XFEL in ref. 21, ^{*c*}LD XRD in ref. 4, ^{*d*}QM/MM in ref. 13, and ^{*e*}SFX XFEL in ref. 7.

要な水分子にも命名を拡大してW5-W27と汎用名を付 与した.¹¹⁻¹³⁾ 一方, BerkeleyグループはS₃状態のSFX XFEL実験結果⁷⁻¹⁰⁾に基づき数多くの水分子に異なる汎 用名を付与したが,我々の以前の結果¹¹⁻¹³⁾と比較すると 表1に示すように完全に1:1の対応関係が判明した.こ の結果,S₁からS₃状態への遷移に伴って水素結合ネッ トワーク構造が大きくは変動せずに保存されているこ とが理解される.LD XRD実験⁴⁾はHR XRD実験³⁾より 数多くの水分子を検出しているが,表1に示すように CaMn₄O₅クラスター周辺の水素結合ネットワークには 変化が観測されていない.さらに,菅らのS₁状態および S₂状態でのXFEL実験結果^{21,24)}でも殆ど同じ結論が得ら れている.このようにCaMn₄O₅クラスター周辺の水素 結合ネットワークは堅固である.

Kok サイクル²⁾のS₂, S₃状態では表1のW16に相当す る水分子が岡山²⁴⁾およびBerkeley⁷⁻¹⁰⁾両グループのSFX XFEL実験では見えなくなることが報告されている.し かし,W16以外には大きな構造変化が観測されないので S₁状態での水分子の汎用名W1-W27がKokサイクル²⁾に 共通に使用可能であることが理解される.一方,Berkeley グループ⁷⁻¹⁰⁾の命名ではW5-W18に相当する部分が無く, W19から始まっているのでW1-W4の汎用名³⁾とは直接 繋がらなく,S₃状態ではW5-W18が見えなくなっている との錯覚を与える可能性がある.例えば,我々の命名¹¹⁻¹³⁾ のW5,W6,W7,W8,W9,W10,W11,W16はBerkeley グループの命名⁷⁻¹⁰⁾ではW24,W23,W25,W21,W22, W26,W19,W20となっている.さらに,Berkeleyグ ループはプロトン付加を援用してSFX XFEL実験の構 造精密化法⁷⁻¹⁰⁾の精度を向上させているのでプロトン位 置に注意を要する.

図1に示すようにW1-W27はCaMn₄O₅クラスター周辺に存在する反応場の形成に極めて重要な役割をしている.表1にはW5-W27に連結している水分子やアミノ酸残基¹¹⁻¹³⁾をまとめてある.前述のようにO₍₄₎-W11(W19)-W16(W20)-W17(W48)(括弧内はBerkeleyグループの命名)と連結する水素結合ネットワーク構造のなかでS₁からS₂への遷移によりW16に動的構造変化が起こっていることは注目される.この周辺ではシアノバクテリアの場合にはAsp87が存在する(図2参照)が,植物ではAlaに置換されていることが解っており何らかの関連が有るように思われる.



図2 本稿で紹介したQM(226原子)/CPCMおよびQM(282原子, 青色で示したアミノ酸残基を含む)/CPCM計算に使用したモ デルの概念図.^{38,55)}

2.2. CaMn₄O₅クラスター周辺の水素結合ネットワーク

HR XRD構造の分解能³⁾では水素原子が見えないので CaMn₄O₅クラスター周辺の水素結合ネットワークに関し てもQM(380原子)/MM法による構造最適化¹¹⁻¹³⁾が必須 であった.そのため、HR XRD構造³⁾に水素原子を付加 して水素結合系を構築しQM(380原子)/MM法による OECの分子システム構造最適化を実行した.¹¹⁻¹³⁾構造最 適化した酸素--酸素距離は実測値とよく対応しており、 構造最適化した酸素--水素原子間距離,酸素--水素--酸 素間結合角度なども多くの水素結合系の実験と比較して も妥当な結果であった.しかし,重原子間距離(O…O) が実測値と計算値で0.2 Å以上異なる水素結合ペアも幾 つか見られた.一方,最適化された重原子間距離(O…O) が2.70Åより短くなる強い水素結合ペアも存在した.こ のように、QM(380原子)/MM(AMBER) 法による構造 最適化¹¹⁻¹³⁾は水素結合ネットワークの解析、精密化など に有効であった.

HR XRD構造³⁾で判明したCaMn₄O₅クラスターのMn4 サイトには図1に示すように水分子W1,W2が配位して おり、Caイオンには水分子W3、W4が配位している、 QM/MM計算で精密化¹¹⁻¹³⁾したこれらの水分子に連結し ている水素結合ネットワーク構造を表現するために重要 な水分子に汎用名を付けることになり、まず図1に示し たようにW2とW3に連結している水をW5とし、W5, W3に連結している水をそれぞれW6,W7とするとW3, W5, W6, W7 はループを形成していることが理解され る.一方,W1はAsp61アニオンと強い水素結合を形成 しているので、Asp61とW2を連結している水を図1に 示したようにW8,W9と命名することにした.¹¹⁻¹³⁾さら に、CaMn₄O₅クラスターのO₍₁₎,O₍₄₎サイトに水素結合し ている水をW10, W11と命名した. W7はTyr161のOH 基およびGlu189のC=O部位と水素結合を形成してい る. このように、数多くの水分子の中でもW5-W11は CaMn₄O₅クラスターの第二配位圏を連結し、かつ安定 化している重要な水分子といえよう.11-13)

2.3. 水挿入経路(WPI)の解明

本シリーズの(5)²³⁾で紹介したようにHR XRD構造³⁾ とそれに基づくQM/MM計算¹¹⁻¹³⁾は水の挿入経路およ び生成するプロトン放出経路を解明した.まず図1より O₍₁₎サイトと水素結合を形成しているW10にはW20, W21が水素結合しているが,これらの水はQM部分に 含め,ループを形成しているW22,W23,さらにチャン ネルA, B, C^{3.25)}と連結しているW24はMM部分に含め ることになった.この結果W10,W20-W23により形成 される五員環は水供給を可能にする役割をすると予想さ れた.実際,チャンネルA, B, Cには結晶化剤として使 用したグリセロール分子が取り込まれていることよりこ れらの構造は水挿入経路(water inlet pathway [WIP]) と同定された.^{3,11-13)} 図1よりPSIIのOECではW24 → W20→W10→W21→W4→W3→W5→W2→W9→W8 と水素結合ネットワークが形成されている.WIPはW10 がO₍₁₎に配位していることを強調して,O₍₁₎チャンネル とも称される.⁸⁻¹⁰⁾ 最近のBerkeleyグループによるSFX XFEL実験⁷⁻¹⁰⁾は水分子の温度因子の解析からO₍₁₎チャ ンネルがWIPであると結論しており,我々の結果と一 致している.^{3,11-13)}

2.4. プロトン放出経路 (PRP I-III) の解明

HR XRD構造³⁾とQM(380原子)/MM計算¹¹⁻¹³⁾よりプ ロトン放出経路-I (proton release path [PRP] I) とし て, W2, Asp61, 塩素1 (Cl1) からCaMn₄O₅クラスター の安定化に寄与する表在性蛋白質PsbOに至る経路が特 定された. PRP IではAsp61に連結してプロトン放出に 寄与している3個の水が重要であるのでW12,W13,W14 と命名した. さらに, Cl1に配位してその固定化に寄与 している水の重要性に鑑みW15と命名した. PRP Iは HR XRD構造³⁾に基づきD1およびD2チャンネル³⁾と命 名されたが、最近ではそのかわりにCl1の重要性を強調 してCl1-I, Cl1-IIチャンネルという名称⁷⁻¹⁰⁾も使用され るようになっている. 残念ながらQM(380原子)/MM計 算¹¹⁻¹³⁾ではこれらのチャンネルにある水分子(W36-W44) をQM(380原子) 部分に含めることは不可能であ り、MM部分で考慮することになった. さらに、PsbO 領域に近くなると観測される水分子の数もPDBにより 異なってくるので詳細な検討が必要である. 最近のSFX XFEL実験¹⁰⁾より実際にS₂からS₃状態の遷移過程で Asp61, 水分子 (W12, W13, W14), Glu65の周辺でプロ トン移動に関与する構造変化が観測されており、PRP I (Cl1チャンネル)の帰属¹⁰⁻¹³⁾を支持している.また, FTIR 実験^{26.27)}や理論計算²⁸⁾により PRP I (Cl1 チャンネ ル)における分子システム構造の動的変化の研究が研究 されているが本稿では割愛する.

HR XRD構造³⁾とQM(380原子)/MM計算¹¹⁻¹³⁾より図 1に示すようにAsp298から表在性蛋白質PsbVに至る プロトン放出経路II (PRP II) も解明および確認されてい るが、当時の計算機レベルではこの水素結合系をQM部 分に取り込む事はできず、MM部分にW45-W50として 考えることになった. PRP II経路でもPsbVの領域に近 づくとSFX XFEL実験で観測される水分子の数には揺 らぎが見られる.^{7-10,24)} PRP II経路によるプロトン放出 はHR XRD実験²⁹⁾などで検討されているが本稿では詳 細を割愛する.このようにPSIIのOECには少なくとも 本稿で紹介するように3種類のプロトン放出経路が確認 されているのでOECは種々の状況に対応できる柔軟な システム構造を持つように思われる.

PSIIのOECにはO₍₄₎-W11から伸びる水素結合ネット ワークも存在するので,それを形成している水をW16,

W17, W18と命名し、この経路をプロトン放出経路Ⅲ (PRP Ⅲ) および格納経路 (proton storing path [PSP]) と命名することにした.¹¹⁻¹³⁾図1に示したようにAsp61 はPRPIとRRPIIを連結している重要なアミノ酸残基で ある. PSPの命名はS1状態のHR XRD構造ではPRPⅢ のW18に連結する4個の水分子(W31, W32, W33, W34) が直接PsbUに連結していないので, Eigen complexを 形成してプロトンの格納機能を持つ可能性を示唆してい たからである (本シリーズの (10) の図 5 参照¹⁹⁾). PRP Ⅲ にはO(4)サイトの重要性を強調してO(4)チャンネルとい う名称も使用されている. 特に, SFX XFEL 実験^{7-10,24)} により、S1からS2への遷移の過程でW16が見えなくな ることが判明している.この原因には幾つかの解釈が提 案されている。例えばW16が回転木馬(carousel)機構 に基づき反応サイトの方に移動するという提案があ る.^{30,31)} さらに, S₂状態ではW2の脱プロトン化がおこ り, そのプロトンがO₍₄₎サイトに移動する. あるいは Eigen complex に格納される結果, W16 周辺の水素結合 が弱まりその回転運動が可能となるというモデルも提案 されている.³²⁾表2によりSer169はW11と強い水素結 合しておりW16の回転木馬(carousel)機構による移動 を抑制している可能性がある(図2参照).

図1に示したようにCl2の周りにもループを形成している5個の水分子が存在するがQM(380原子)/MM計 算¹¹⁻¹³⁾ではW26,W27はQM部分に取り込み,W28, W29,W30はMM部分に含めざるを得なかった.Cl2は His337がプロトン化している場合に電荷の中和に大き

X-Y H-bonds	$R(X-Y)^{a)}$	$R(X-Y)^{b)}$	$R(HY)^{b)}$	$A\left(X\text{-}HY\right)^{^{b)}}$
W1-Asp61	2.72	2.61	1.62	170
W1-Ser169 (BB)	2.77	2.79	1.81	173
W2-W5	2.75	2.67	1.70	166
W3-W7	2.75	2.89	1.92	170
W3-W5	2.92	2.81	1.88	160
W4-Tyr161	2.87	2.72	1.74	175
W6-W5	2.78	2.71	1.73	170
W6-W7	2.86	2.74	1.76	1.78
W7-Tyr161	2.62	2.77	1.80	168
W7-Glu189	2.75	2.69	1.72	169
W8-Asp61	2.66	2.69	1.71	165
W8-W9	2.72	2.67	1.67	173
W9-W2	2.93	2.61	1.61	172
W10-O ₍₁₎	2.67	2.73	1.76	166
W10-W4	3.02	2.97	2.05	158
W11-O ₍₄₎	2.50	2.67	1.68	176
W11-Asp61	2.72	2.65	1.67	169
Ser169-W11	2.73	2.69	1.71	174
W16-W11	2.76	2.79	1.83	166
W16-W17	2.71	2.73	1.75	169
W17-Asp6 1 (BB)	2.72	2.75	1.79	166

^{*a*)}The observed distances by HR XRD³,

^{b)}the optimized values by UB3LYP-D3/def2-TZVP.

く寄与し、その周辺のW26-W30はHis337のプロトン 化に寄与している可能性がある. さらに, W25はプロト ン化したHis337の安定化に寄与している.一方,図1 に示したようにCl2の周辺にはE1, E2チャンネルも存在 するがW26やPRPⅢ水素結合ネットワークで直接連結 されている状態ではない.^{3, 13, 33)} このように, QM(380 原子)/MM計算¹¹⁻¹³⁾では最重要なW1-W27までを考慮 し、残りのW28-W51はMM部分で考慮することになっ たが、HR XRD構造³⁾に立脚してPSIIのOECの分子シ ステム構造を理解するのに有効であった.しかし、構造 解析に使用される結晶生成法や結晶化剤が文献^{3.4,5-10,24)} により異なり、観測されている水の数も異なるのでO(5) サイトから15Å以上遠い領域での水分子の数には揺ら ぎが見られる.O(5)原子はW2との水素結合によりPRPI (Cl1-I, Cl1-II)のネットワークと連結しているが、その 前面にはVal185が存在し疎水的環境が形成されてい る.¹¹⁻¹³⁾現状の実験結果^{3,4,5-10,24)}から判断する限り, PSII のOECの分子システム構造は水分解Kokサイクル²⁾で 保存されているので少なくともHR XRD^{3,33)}構造に基づ き命名されたW1-W4と同様にW5-W34に関しても共通 に使用可能であり、反応機構解明34-38)に有効であること が理解される.このように、HR XRD構造³⁾に基づく Large-scale QM/MM計算¹¹⁻¹³⁾は水素原子付加により CaMn₄O₅クラスターの周辺の最重要水分子群の命名と 水素結合ネットワークの構造をS1状態で解明したが、こ の結果はS₂, S₃状態^{7-10, 24)}でも共通に使用可能であるこ とが判明した.

3. 水素結合ネットワークの理論計算再訪

上記のようにOEC周辺の配位構造³³⁻³⁸⁾はその機能発 現に大変重要である.実際,本シリーズ(12)¹⁾で考察し たようにS1状態でのQMモデルを103原子から226原子 まで拡張した場合の最適化構造を求めると、103原子モ デルではSFX XFEL実験結果と比較すると微妙に異なる が226原子モデルにまで拡張すると良く整合することが わかった.37) しかし、図2に示したように今回構造変化 を指摘したW16に関係するアミノ酸残基群を考慮すると QMモデルのサイズは282原子に増加した. そこで, QM (282原子) モデルに基づいてUB3LYP-D3/def2-TZVP 法で本シリーズ(12)¹⁾で紹介したように構造最適化を実 行したところCaMn₄O₅クラスターのS₁状態における4 種類の構造異性体の最適化構造はそれぞれQM(226原 子) モデルで得られた構造と殆ど同じであった. これら の計算ではMMモデルではなくCPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) 法で周辺の環境場の効果 を取り込んでいる.従って、CaMn₄O₅クラスターの3次 元構造の最適化の目的にはOM/MM法の近似としてOM (226原子)/CPCMモデルの使用が最小限可能であるこ

とが判明した.この結果は本シリーズ¹⁷⁻¹⁹⁾で紹介してきた計算結果の信頼性を示すものである.

しかし、W16の周辺の水素結合ネットワークの構造 最適化の目的にはモデルを13個の水を含むQM(282原 子)に拡張してOM(282原子; def2-TZVP基底)/CPCM モデルにより構造最適化を実行する必要があった.³⁸⁾得 られた水素結合構造距離を表2にまとめた. 最適化され た重原子間 (O…O) 距離をみるとW1-Asp61, W8-Asp61 の水素結合ペアが、さらにO(4)サイトと連結するW11に 関係する3本の水素結合ペアも大変強固であることが理 解され、初期のQM(380原子; Lanl2DZ基底)/MM計算 結果¹¹⁻¹³⁾と整合する結果が得られた.表2よりS₁状態 ではW11-W16-W17の水素結合鎖に異常がみられない. 従って、実験および理論計算はシアノバクテリアのPSII のOECでは S_1 から S_2 状態に遷移した場合にW16の周 辺で動的構造変化が生じることを示唆している. 今後, QM/MM/MD計算³⁹⁾による動的機構の検討が期待され る.

4. S₂からS₃への遷移過程の理論的研究 4.1. 水挿入過程の実験および理論的研究

Kokサイクル²⁾での酸素発生には2個の水分子の挿入 が必要である.種々の実験結果からS₂状態からS₃状態 への遷移で大きな構造変化が起こるので水分子挿入が起 こる可能性が指摘されて来た.すでに、磯部らはHR XRD構造の発見³⁾直後の2012年にS₂状態において上記 2中間体が可能であることをQM/CPCM法による構造最 適化により指摘し、さらに水分子が挿入された種々のS₃ 中間体の構造最適化を実行していた.^{35,40,41)}本シリーズ (7)⁴²⁾で紹介したように2016年になってBerkeleyグルー プがSFX XFEL実験よりS₃状態でも水が挿入されてい ないという論文⁴³⁾を発表し、QM計算結果^{40,41)}とは異な る結果となった.一方、2017年に岡山グループがSFX XFEL実験(2.3 Åの分解能)⁶⁾よりS₃状態で水が挿入さ れ,挿入された水の酸素原子(O₍₆₎)とO₍₅₎との距離が1.5 Åと大変短くすでに酸素--酸素結合が生成していること を示唆した.しかし、筆者らは酸素--酸素結合が生成し ているとCaMn₄O₅クラスターのS₃状態でも価電子状態 が(3443)に低下しEXAFSやXESの実験結果と整合し ないことを指摘した.⁴⁴⁾ CaMn₄O₅クラスターは強相関電 子系なのでスピン・電荷・軌道・プロトン移動異性体の4 個の自由度の視点から総合的に判断する必要があった.²⁰⁾ さらに, SFX XFEL実験の分解能が2.3 Åであることを 考慮すると短いO(6)-O(5)間距離に実験誤差が含まれてい る可能性があり、少なくとも1.9Å程度には伸びている 可能性を指摘し未だ酸素--酸素結合は生成していないこ とを指摘した.⁴⁴⁾ その後 (2018, 2019年) のSFX XFEL 実験結果の進展^{7-10,24)}は本シリーズ (9)¹⁸⁾, (10)¹⁹⁾で紹介 したので本稿では省略する.

4.2. 水挿入過程のQM/MM計算

PSIIのS2からS3状態への遷移の過程で水がどのよう に挿入されるかに関しては幾つかのシナリオが考えられ る.⁴⁰⁻⁴⁸⁾ XRD構造³⁾とQM(380原子)/MM計算結果¹¹⁻¹³⁾ より水挿入経路に前述のWIP(O(1)チャンネル)が同定 されたので、最初の水の挿入段階で反応サイトに挿入さ れる水はCaMn₄O₅クラスター内に存在すると仮定する ことが可能であった.この視点では図1に示したように Caイオンに配位しているW3が挿入される水分子と考え るのが自然である.すでに、本シリーズ (7)⁴²⁾で磯部ら により検討された可能なS3中間体のQM/CPCM計算結 果は紹介した.従って、次の段階ではCPCMではなく MMで蛋白場を露に考慮する必要がある. そこで、本稿 では庄司らが2015年に図3に示すようにW3が反応サ イトに挿入される反応過程を,蛋白場を考慮したQM/ MM計算⁴⁵⁾により追跡した結果を紹介する.図3では反 応開始構造をP680ラジカルカチオンへの一電子移動



図3 QM/MM計算⁴⁵⁾によりKokサイクルにおけるS₂→S₃遷移で解明されたGlosed-cubane (left(L)-opened) および Open-cubane (right(R)-opened) 型水分子 (W3) 挿入経路で形成される中間体および遷移状態の概念図.

(OET) によりTyr161-O•ラジカルが生成し、CaMn₄O₅ クラスターの状態は未だRight-open (Open cubane) S₂ 状態に取っている(この状態を開始状態0と表現する). PSIIのOECではTyr161-O・ラジカルからW7-W6-W5-W2-PRP-Iとその反対側にPRP-IIのプロトン放出経路が 存在する.¹¹⁻¹³⁾ そこで, 左側からW3が挿入される場合 には0構造がまずLeft-open (Closed-cubane) 構造 (この 構造を1とする)³⁴⁾に構造変化する必要がある.この変化 のための遷移状態(T^{0.1})活性化エネルギーは図4に示 すように13.3 kcal/molと計算され、1は0に比較して3.9 kcal/mol不安定であることがわかる.1からCaイオンに 配位していたW3がMn4に配位した構造(この状態を2 と表現する)に変化するT^{1,2}活性化エネルギーは小さ く、2は1と比較して6.6 kcal/molも安定である.次に、 2の構造でW3からW3-W5-W2とプロトン移動反応が 起き,生成したOHアニオンがMn4に配位した構造(こ の状態を3と表現する)に移行する遷移状態(T^{2,3})活 性化エネルギーは14.3 kcal/molと計算され、3は2と比 較して5.4 kcal/mol不安定である.3の構造ではOHアニ オンの酸素原子とCaイオンの距離が短く、配位構造を 保持している. さらに, 3の構造では(3444)価数状態が 安定で、Tyr161-O• ラジカルにOET させて(4444) 状態 を生成しても逆電子移動して元に戻ることがわかった. 次に、Mn4に配位しているOHアニオンからO(5)サイト にプロトン移動反応が起き、それに伴いRight-open (Open cubane) な構造(この状態を4と表現する) に構 造変化し、さらにTyr161-O・ラジカルへのOETも可能 になり(4444)価電子状態に移行することがわかった.こ のプロセスは0状態からみて15.4 kcal/molの活性化エネ ルギー (T^{3,4}) を必要とするかなり複雑な反応なので詳 細は省略する,4で生成したTyr161-OアニオンにW2か らプロトン移動してS₃状態S_{3abca}-OH中間体(5)が得ら れる.45)



図4 QM/MM計算⁴⁵⁾によりKokサイクルにおけるS₂→S₃遷移で 解明されたClosed-cubane (left(L)-opened) およびOpencubane (right(R)-opened) 型水分子(W3) 挿入経路で形 成される中間体および遷移状態のエネルギーダイアグラム (kcal/mol).

一方,右側からW3が挿入される場合には,Left-open (Closed-cubane) 構造への構造変化が必要なく, まず W3がMn1の近傍に移動した中間体(この状態を-1と 表現する)が形成される.-1の構造でも酸素--Caイオ ン間の距離は短くは配位状態に変化はない、次に、挿入 されたW3からO(5)へのプロトン移動反応が起き、生成 したOHアニオンがMn4に配位した構造(この状態を -2と表現する)が形成される.このプロセスは-1状態 からみて20.6 kcal/molの活性化エネルギー(T^{3,4})を必 要とするかなり複雑な反応なので詳細は省略する.次 に、-2構造のO(5)HからW2 (=OH) へのプロトン移動 反応によりの-3中間体が得られるがこの構造は左側経 路で形成された4の構造と同じである. -2から-3に至る 遷移状態 (T^{-2.-3}) 活性化エネルギーは18.2 kcal/molと 計算され、右側経路で最大である.4(-3)から5への変 化は右側経路でも同じである. このように、QM/MM計 算結果⁴⁵⁾ではS₂からS₃状態へ遷移に伴う水の挿入過程 の活性化エネルギーは左右の経路で大きくは異ならない と言えよう、また、プロトン放出は図1のPRP IIが機能 している可能性もあることがわかる.27)

水挿入過程に関しては上記以外にも幾つかの可能性が あるが本稿では詳細は省略する.^{30,31,41)}例えば、2015年 当時 Siegbahnの理論計算⁴⁶⁾がすでに発表されており、 Mn4 に挿入された水からW2へのプロトン移動反応が O₍₅₎サイトの前面に新しく挿入された水分子を媒介にして 起こる機構が提案されていた.しかし、HR XRD構造³⁾や QM(380原子)/MM計算結果¹¹⁻¹³⁾でO₍₅₎サイトの前面に はVal185分子が存在し、そこに水分子を新しく挿入す ることは出来ないことが判明していたので、Siegbahn 機構⁴⁶⁾にはモデル設定において無理があることを指摘 し、上記のように異なる機構を提案することになった. PSIIのように複雑な反応系では理論計算のみで全てを予 想するのは困難であり、実験と理論の共同^{20,32)}が不可欠 であるといえよう、すでに、石北は光合成系の酸化還元 電位の計算に関係してこの点を強調している.⁴⁷⁾

4.3. 相対安定性再訪

本シリーズ $(12)^{11}$ で示したように S_3 状態での水の挿入 過程で生成した $S_{3abca}(R)$ -OH (Mn1にOH が挿入した 構造) と $S_{3abca}(L)$ -OH (Mn4にOH が挿入した構造) の エネルギー差をQM(103原子)/CPCMモデルに基づき DLPNO CCSD (T₀)/CPCM計算により検討すると後者 の方が少し安定であった.しかし,QM(226原子) モデ ルに拡大しDLPNO CCSD (T₀)/CPCM計算を実行する と前者の方が9.9 kcal/mol安定であることが判明し,実 在系に近いモデルの重要性が判明した.さらに、同計算 では $S_{3abca}(R)$ -OH構造 (Mn-hydroxide) はプロトン移動 異性体であるMn-Oxyl構造よりも13.1 kcal/mol安定で あった.従って、 S_3 状態で最も安定な中間体は絶対零度 ではopen-cubane (R)型のMn-hydroxideであると結論される.⁴⁸⁾ この結果はPSIIのOECに関する極低温での測定結果であるEPR実験結果と整合する(本シリーズ(12)¹⁾参照). BerkeleyグループのXFEL実験結果^{5,7-10)}から判断すると高熱性シアノバクテリアではその蛋白場の効果により室温でも右側挿入経路(Open-cubane構造)が優先することがわかる.さらに、最近のDLPNOCCSD(T_0 /CPCM計算結果では生成した中間体もMn-hydroxide($O_x = OH^-$)の成分が多いことが結論される.⁴⁸⁾ この結果はXES実験によるS₃状態での価電子状態(4444)とも矛盾しない.

5. おわりに

本稿で再訪したようにS1状態のHR XRD結果に基づ くLarge-scale QM/MM¹¹⁻¹³⁾計算により予想されたW1-W27より構成される水挿入経路やプロトン放出経路は 最近のS₂, S₃状態のSFX-XFEL^{7-10, 24)}の実験結果と整合 していることが判明した. さらに, 最近 DLPNO CCSD (T₀)計算はS₃状態での幾つかの中間体の相対エネルギー を解明し, open-cubane(R)型のMn-hydroxideが最安定 の構造であることを示した.48) 本シリーズの研究の進め 方とは逆に全系,即ちチラコイド膜に埋め込まれたPSII の構造,機能,動力学を分子動力学 (MD) 計算⁴⁹⁻⁵⁴⁾に より解明する研究が進んでいるので本稿と関連する部 分について紹介する.まず, MD計算⁴⁹⁻⁵⁴⁾によれば, CaMn₄O₆クラスターの周辺にある水素結合ネットワー クはチャンネル構造的に安定であり MD 計算中に崩壊す ることはない. 従って, 少なくともW1-W30の汎用名は Kokサイクルにおける静的および動的構造の変化の解析 に有用である. さらに,本稿¹¹⁾でのPRP II は MD 計算⁵²⁾ ではTyr161からPsbVに至る経路, Path 1に相当する. さらに, PRP I (D1, D2) はMD計算⁵²⁾ではPath 2-1, 2-2 に対応している. また, PRP ⅢはMD計算⁵²⁾ではPath 3 に対応している. このように, QM/MM計算¹¹⁻¹³⁾の結 果とMD計算52)の結果は良く整合している.しかし, MD計算⁵²⁾結果はCaMn₄O₆クラスターから遠いPsbVや PsbOの周辺では水分子の数も揺らいでおり動的挙動が 顕著であることより,QM/MM/MD計算³⁹⁾の必要性を 示している. さらに, 最近のMD計算52)では5本の水の 流入経路が提案されているが、その1および5は本稿の WIP (A, B, C)^{11-13, 25, 33)}に対応している. 従って, MD 計算とQM/MM計算は相補的にPSIIのOECにおける水 分解反応機構の解明に有効である.

謝 辞

PSIIのHR XRD構造³⁾における水分子の汎用名や水素 結合ネットワークの検討¹¹⁻¹³にお世話になった梅名泰史 博士(当時),川上恵典博士に感謝する.しかしながら, 本稿で紹介したようにXFEL法によるSFX構造解析は 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推論結果⁴⁸⁾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, 宮川晃一, 庄司光男, 磯部 寛, 川上貴資, 中 嶋隆人, 豊田研究報告書, 75 (2022) 107-128.
- B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Photo*biol., **11** (1970) 457-475.
- Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, 473 (2011) 55-60.
- A. Tanaka, M. Fukushima and N. Kamiya, J. Am. Chem. Soc., 139 (2017) 1718-1721.
- 5) M. Suga, et al., Science, **366** (2019) 334-338.
- 6) M. Suga, et al., Nature, 543 (2017) 131-135.
- 7) J. Kern, et al. Nature, 563 (2018) 421-425.
- M. Ibrahim, et al., Proc. Natl. Acad. Sci., 117 (2020) 12624-12635.
- 9) R. Hussein, et al., Nat. Commun., 12 (2021) 6531.
- 10) P.S. Simon, et al., FEBS Lett., 597 (2023) 30-37.
- 11) M. Shoji, et al., Catal. Sci. Technol., 3 (2013) 1831-1848.
- 12) M. Shoji, et al., Mol. Phys., 113 (2015) 359-384.
- 13) M. Shoji, et al., Adv. Quant. Chem., 70 (2015) 325-413.
- 14) 山口 兆, 庄司光男, 斉藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊 田研究報告書, 65 (2012) 9-19.
- 15) 山口 兆, 斉藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, 豊田研究報告 書, 64 (2011) 37-51.
- 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.
- 18) 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.
- 19) 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.
- 20) K. Yamaguchi, et al., Coord. Chem. Rev., **471** (2022) 214742.
- 21) 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.
- 22) 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.
- 23) 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寬, 山中秀介, 中嶋隆人, 豊 田研究報告書, 66 (2013) 1-20.
- 24) H. Li, et al., IUCrJ, 8 (2021) 431-443.
- A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni and W. Saenger, *Nat. Struct. Mol. Biol.*, 16 (2009) 334-342.

- 26) M. Yamamoto, S. Nakamura and T. Noguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020) 24213.
- 27) Y. Shimada, A. Sugiyama, R. Nagao and T. Noguchi, J. Phys. Chem. B, 126 (2022) 8202-8213.
- 28) H. Kuroda, et al., Biochim. Biophys. Acta Bioenerg., 1862 (2021) 148329.
- 29) J.-R. Shen, Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem., 72 (2018) 3-14.
- 30) J. Wang, M. Askerka, G. W. Brudvig and V. S. Batista, ACS Energy Lett., 2 (2017) 2299-2306.
- 31) Y. Guo, J. Messinger, L. Kloo and L. Sun, J. Am. Chem. Soc., 144 (2022) 11736-11747.
- 32) M. Shoji, et al., Adv. Quant. Chem., 78 (2019) 307-451.
- 33) 梅名泰史, 日本結晶学会誌, 54 (2012) 247-254.
- 34) M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, J. Phys. Chem. B, 122 (2018) 6491-6502.
- H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 13727-13740.
- 36) 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.
- 37) 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.
- K. Miyagawa, M. Shoji, H. Isobe, T. Kawakami, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **793** (2022) 139439.
- 39) T. Saito and Y. Takano, *ChemPhysChem*, **22** (2021) 561-568.

- 40) 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.
- H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 502-511.
- 42) 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.
- 43) I. D. Young, et al., Nature, 540 (2016) 453-457.
- 44) K. Yamaguchi, et al., Mol. Phys., 116 (2018) 717-745.
- M. Shoji, H. Isobe and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 636 (2015) 172-179.
- 46) P. E. M. Siegbahn, *Biochim. Biophys. Acta*, **1827** (2013) 1003-1019.
- 47) 石北 央, 生物物理, 50 (2010) 286-289.
- 48) K. Yamaguchi, et al., Chem. Phys. Lett., 806 (2022) 140042.
- 49) S. Vasil'ev and D. Bruce, Biophys. J., 90 (2006) 3062-3073.
- S. Vassiliev and D. Bruce, *Photosynth. Res.*, **97** (2008) 75-89.
- 51) S. Vassiliev, P. Comte, A. Mahboob and D. Bruce, *Bio-chemistry*, **49** (2010) 1873-1881.
- 52) K. Ogata, T. Yuki, M. Hatakeyama, W. Uchida and S. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 15670-15673.
- 53) S. Nakamura, K. Ota, Y. Shibuya and T. Noguchi, *Biochemistry*, 55 (2016) 597-607.
- 54) K. Ogata, M. Hatakeyama, Y. Sakamoto and S. Nakamura, J. Phys. Chem. B, **123** (2019) 6444-6452.
- 55) A. Sirohiwal and D. A. Pantazis, J. Am. Chem. Soc., 144 (2022) 22035-22050.

レドックスフロー電池電極に向けた 高表面積で通液可能な炭素モノリスの開発

岩村 振一郎*

Development of Liquid-passable Porous Carbon Monoliths for Redox Flow Battery Electrodes

Shinichiroh IWAMURA*

For redox flow battery electrodes, liquid-passable carbon materials with a high surface area are required. Our group developed porous carbon monoliths with a particle-aggregation structure by modifying the preparation condition of the precursor of resorcinol-formaldehyde resin particles. The resulting porous carbon monolith has a high liquid passibility but too low density for usage as an electrode material. In this study, the density of porous carbon monoliths was controlled by mechanical compression of the precursor resin. As a result, the technique to control the density was established in a wide range. The results of the water-flow tests through the monolith with a higher density show a very low-pressure drop. While the surface area of the monoliths decreased with the increase in density, it could be increased by simple CO_2 activation. In conclusion, the porous carbon monolith can be expected to be used as a high-performance electrode for redox flow batteries.

1.背景と目的

現在,化石燃料や原子力への依存低減に向けて太陽光や風力など自然エネルギーを利用した発電のシェア拡大が進めら れている.これらの発電方法は発電量が安定しないため、大規模な蓄電設備の併設が必要である.この蓄電設備として、 長寿命で大型化が容易という特徴が期待されるレドックスフロー電池が注目されている.レドックスフロー電池は電解液 中の金属イオンの酸化還元反応によりエネルギーを貯蔵する二次電池であり、電池セルから独立したタンクに貯蔵した電 解液をセル内に流通させながら充放電するため、既存の二次電池と比べて大容量化が容易である.この電池における電極 の種類や構造は、充放電反応の過電圧や反応場の表面、電解液の通液特性を決定することから非常に重要である.現在運 用されている電池セルには径が数µmの繊維状炭素から成るシート電極が用いられているが、表面積がそれほど大きくな いため、効率的に電極反応を進行できているとは言い難い.このため、高性能なレドックスフロー電池の開発に向けて、 高導電性かつ高表面積で液体流通性が高く、長期間安定して使用できる電極用炭素材料の開発が求められている.

レドックスフロー電池の電極材料に多孔質炭素を使用することで表面積の増加による電極重量および体積あたりの充 放電速度の大幅な向上が期待できる.しかし、一般的な多孔質炭素は粉末状であるため、電解液を流通させるためにはバ インダー等を用いて成形する必要があり、通液する際の流体抵抗が大きくなってしまう.低い流体抵抗かつ、細孔内に 円滑に電解質を拡散させるためには、十分な通液孔を導入した一体成型(モノリス状)の炭素材料を利用することが望ま しい.さらに、電極の小型化のためには通液孔は必要最低限であることが望ましく、空隙率の最適化も必要である.そ こで本研究では、低圧力損失で電解液を流通可能で電極反応を円滑に進行させることができるレドックスフロー電池用 電極材料として、表面積や空隙率を精密に制御できるモノリス状多孔質炭素を開発することを目的とした.

2. 実施内容

本研究では、湿式手法により球状粒子が得られ、形状を保持したまま炭素化可能なレゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF)樹脂に着目した.筆者らのこれまでの検討により、マイクロサイズの粒子状RF樹脂が得られる合成条件を元に原料 濃度を大きくすることにより、RF粒子同士が連結してモノリス化し、その形状のまま炭素化が可能であることを見出し ている.この方法で得られるモノリス状の炭素材料は、電解液を通液するために十分なサイズの空隙がモノリスを構成す る粒子の間隙に存在し、粒子外表面および内部に存在する細孔の表面が十分な面積を有するため、効率的な電極反応の進

^{*} 豊田理研スカラー

北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

行が期待できる.しかし,従来の条件ではモノリスの密度が小さいため,モノリス体積あたりの表面積が小さく,電極の 小型化に繋げることは困難である.そこで,モノリス状RF樹脂が柔軟性を有していることに着目し,モノリス体を物理 的に圧縮することで高密度化を図った.さらに,細孔径が2 nm以下のミクロ孔の導入による表面積向上に向けて,炭素 化後にCO₂を賦活剤とした賦活処理を実施した(図1).



図1 多孔質炭素モノリスの合成スキーム.

3.得られた成果

作製したモノリス状多孔質炭素の外観およびSEM像を図2に示す. 試料の外観より、炭素化前のRF樹脂と比べてわずかに収縮している ものの形状を保持したまま炭素化していることがわかる.SEM像より、 これら試料は圧縮処理の有無に関わらず、径が約2µmの粒子から構 成されており、圧縮処理を加えることにより粒子間の空隙が狭まった ことが判明した.本手法で得られるモノリスの密度は未圧縮処理の場 合で0.10g/cm³、最も圧縮したモノリスで0.43g/cm³と広い範囲で制 御することに成功した.これらの試料の空隙率はそれぞれ94%と76% となり、圧縮処理により粒子が連結した構造を保持したまま内部の空 隙を約1/4まで低減できたといえる.

未圧縮処理試料と圧縮処理を実施した試料の賦活前後の吸着等温線 を図2に示す.ここから,いずれの吸着等温線もI型であることから ミクロ孔のみ存在しており,2-200 nm以下のメソ孔・マクロ孔はほと んど存在していないことがわかった。また,圧縮処理を加えることに より低相対圧での吸着量が大幅に低減しており,ミクロ孔容積および BET表面積が半分以下まで小さくなっている.ミクロ孔は主に炭素化 時に形成することから,圧縮処理を加えることにより炭素化時の脱ガ ス挙動が変化したことが影響したと予想されるが,具体的なメカニズ ム解明にはさらなる検討が必要である.これら多孔質炭素モノリスは 1000℃で2hの賦活処理を行うことにより,圧縮処理の有無に関わら ず試料重量が40-50%低下した.この賦活処理により,いずれの試料も



図2 多孔質炭素モノリスの (a) 外観と (b, c) SEM像 (圧縮処理 (b) なし、(c) あり).



図3 賦活前後の多孔質炭素モノリスの窒素吸着等温線. (圧縮処理:●○あり,■□なし,賦活:●■なし, ○□あり)

低相対圧での吸着量が増加し,BET表面積が約600 m²/g増加した.このことから、本多孔質モノリスは、賦活処理を行うことで、圧縮処理による空隙率制御とは独立して、試料表面積を制御できることが判明した.

圧縮処理により粒子間空隙が縮小したモノリスは液体の通液性が変化していることが予想されるため、水流通時の圧力 損失測定を行った.この結果、高密度化することにより通液抵抗のわずかな増加はみられたが、同程度の径の粒子を充填 したカラムと比べ遥かに圧力損失が小さく、十分な通液パスを有しているといえた.このため、レドックスフロー電池電 極内での電解液の流量から考えると圧縮処理による高密度化の影響での圧力損失の増加は無視小であると言える.

得られたモノリス状多孔質炭素のレドックスフロー電池電極材料としての初期特性を評価するために、V系電解液にお けるサイクリックボルタメトリー測定を実施した.この結果、VイオンがIV価とV価の間で高効率かつ可逆的に酸化還 元することがわかった.このことから、モノリス体内部に電解液がアクセス可能であり、十分な導電パスを有しているこ とが実証できた.

謝辞

本研究の一部は豊田理研スカラーの研究助成により実施された.また,共同研究者である向井紳教授および秋山凌介氏 にこの場を借りて御礼申し上げる.

スケールに依存する抵抗変動の メカニズム解明と量子デバイスの実証

迫田將仁*

Mechanism and Quantum Devices of Extraordinary Size Effect

Masahito SAKODA*

We develop the study on the novel size effect reported in 2021. The target material, ruthenium oxide $CaRuO_3$, is a metal in bulk samples and thin films of several hundred angstroms or more in thickness. It shows the transitions to insulating at the film thickness. We will fabricate field-effect transistors that take advantage of this large change in electrical resistance. First, to investigate the electrical resistivity characteristics of $CaRuO_3$ in response to carrier doping, we fabricate an electric double-layer transistor using ionic liquids and clarify the response of electrical resistivity to gate voltage. In the first report on the novel size effect, the change in the magnitude of electrical resistivity with film thickness was unresolved. Therefore, we will clarify the deposition conditions that enhance the size effect.

1. はじめに

申請者はルテニウム酸化物 CaRuO3 を材料に、分子線エピ タキシー (MBE) 法を用いて膜厚 10nm 以下の超薄膜を作製 することにより、人工的に2次元伝導系を作製した。CaRuO3 薄膜の厚さ依存して電気抵抗率が 2.5nm 周期で変動するサ イズ効果を発見した(図1)⁽¹⁾。ビスマスに代表される従来 のサイズ効果では、薄膜の厚さに依存して電気抵抗率は室温 で約10%変動する。申請者は CaRuO3 化合物を超薄膜材料 とすることにより室温で一万倍、低温で十億倍を超える性能 向上を達成した。既存の概念を塗り替える桁外れなブレイク スルーを起こし、室温・常圧下において実用レベルの大きな 変化を実現した。

2. 新奇サイズ効果をエンハンスする成膜条件の決定

従来の量子サイズ効果と比較して、申請者が発見した CaRuO₃の膜厚に依存するサイズ効果の変化率は室温でも数



図1 ルテニウム酸化物 CaRuO₃超薄膜の電気抵抗率の膜厚依存性.
 4.2K (◆)・300K (○) における電気抵抗率をそれぞれプロットする.

千倍大きい。一方で、サイズ効果の極大値である絶縁状態についても、膜厚に依存して電気抵抗率の大きさが変わってお りそのエンハンス条件が不明であった。新奇サイズ効果を有効に活用するためには、その絶縁化を再現よく達成する必要 がある。その成膜条件の1つであるカルシウムとルテニウムの供給比率にあたりをつけて、ターゲット物質である CaRuO3 のサイズ依存性を調べる。分子線レートの制御システムである"電子衝撃発光分光"に用いる検出フィラメントを更新し、 感度を高めてカルシウムレートを制御した。ルテニウムに対するカルシウム原子の供給比率 Ca/Ru を変えて、それぞれの 成膜条件に対するサイズ効果の変貌を明らかにする。

2023年3月6日受理

^{*} 豊田理研スカラー

北海道大学大学院工学研究院応用物理学専攻

ルテニウムに対するカルシウム元素の供給比率をあげることで、 サイズ効果の絶縁状態のエンハンスを確認した。Ca/Ru=1.2の成膜 条件では電気抵抗率の極大値は 4K の低温において 2x 10⁻³ Ωcm で あった。一方で、Ca/Ru=1.6の成膜条件においては、4K で最大 10³ ~10⁻² Ωcm まで上昇した。Ca/Ru \leq 1.2の条件では、薄膜表面に ~10Åの深いクラックが形成されることを原子間力顕微鏡によっ て確認した。この構造が同一の薄膜中での厚さの違いを生み出して おり、サイズ効果のエンハンスを抑制していると結論付けた。一方 で、Ca/Ru \geq 1.4 とカルシウム供給を多くする成膜条件において クラックが消失しており、特に Ca/Ru = 1.4 の条件では平均面粗さ が R_a = 1.4 Åと、下地となるネオジガレート基板に匹敵する平た んさを達成した。



ー方で、カルシウム供給量をさらに上げた分子線レート比 Ca/Ru = 1.8 の成膜条件では、周期的な変化が再現されなかった。多くの CaRu0₃ 超薄膜の RHEED パターンが直線的なストリークから崩れて

図2 CaRuO₃電気二重層トランジスタの電気抵抗率のゲート.

ムラを示しており、表面の平たん性が低下したことを表している。しかしながら、中にはシャープなストリークパターン を示し、電気抵抗率が室温ですら $\rho = 10^3 \Omega$ cm を超えるサンプルも見出した。これは、バルクの CaRuO₃ の電気抵抗率と 比較しても 7-8 桁大きい。今後の再現性の向上によってさらに大きな電気抵抗率の変化をもたらすサイズ効果の発現の可 能性を表した。

3. 電気二重層トランジスタを用いたキャリアドーピング特性の解明

本研究の最終的な到達目標は積層型のトランジスタを作製して世の中で使えるデバイスの形にすることである。その 前段階の実験として、キャリアドーピングに対するCaRu0₃超薄膜の特性を明らかにする必要がある。そこで、大きな 10¹⁴ cm⁻²のキャリアをドーピングできるイオン液体を用いた電気二重層トランジスタを作製し、ゲート電圧の印可に対 するCaRu0₃超薄膜の伝導特性の変化を明らかにする。

電子/正孔ドーピングに対して電気抵抗がそれぞれ減少/増加した。角度分解高電子分光で報告されたフェルミ面から 電子が支配的であるため、電子キャリアの増加に対して伝導が良くなることを表している。また、ゲート電圧 V₆=2-4 V の印可によって、電気抵抗率の2桁に達する急激な上昇を観測した(図2)。これはイオン液体に含まれる水素イオン H⁺が CaRuO₃薄膜中に化学ドーピングされた結果と報告されている⁽²⁾。化学ドーピングによって伝導キャリアのドーピン グを進めれないため、今後は測定に用いるイオン液体の状態の改善を進める。

4. CaRuO₃超薄膜上の絶縁バリア層の構築

電界効果トランジスタなどの積層デバイスの基礎となる絶縁バリア層を試作した。主役となる CaRu0₃超薄膜の上部に、 分子線エピタキシー法を用いて CaO_x を蒸着した。また、CaRuO₃ 表面が大気中で酸化され絶縁化されることが、紫外線高 電子分光 (UPS)の測定から分かっていた。この表面特性を利用して、CaRuO₃の表面を真空チャンバー内で酸化してネイテ ィブバリアを構築した。CaO_x、ネイティブバリアのどちらでもシャープなストリークパターンが得られ、結晶性と平たん 性が良好である。特に、ネイティブバリアでは半円状の点列 (Laue zone)を観測できており、クラック等の含まない結晶 面の存在を示している。一方で、電気抵抗は低いため、絶縁バリアとして用いるために、今後は酸化条件を改善する必要 がある。

REFERENCES

1) M. Sakoda, H. Nobukane, S. Shimoda and S. Tanda, Phys. Rev. B, 104 (2021) 195420.

2) S. Shen, Z. Li, Z. Tian, W. Luo, S. Okamoto and P. Yu,, Phys. Rev. X, 11 (2021) 021018.

振動強結合によるイオン伝導体の物性改革

福島知宏*

Modification of Ionic Conductor by Vibrational Strong Coupling

Tomohiro FUKUSHIMA*

The physicochemical properties of the ionic conduction in electrolyte solutions are related to the dynamic behavior of water molecules. We challenged to the control of the ionic conduction by utilization of the vibrational strong coupling. Vibrational strong coupling of OH stretching mode was observed by utilization of water molecules in the cavity by angle-resolved spectroscopy. In addition to that, ionic conductivities dependent on the cavity mode was evaluated by impedance measurements. The enhancement of the ionic conductivities were observed by coupling of the OH stretching mode to the cavity modes. In addition to that, we investigated the role of the dynamic hydration on the modification of the ionic conductivity.

1. 序論

電気化学系において電解質水溶液はイオン伝導に加えて、水素発生、酸素発生などにおける反応種となるために、イオン伝導体の物性制御は非常に重要となる。一般に上記過程においては水和イオンの電気化学反応性のみならず、Stokes 半径や結合エネルギーなどのイオンの静的水和のみならず、動的水和と呼ばれる、イオン交換あるいは水和交換のダイナ ミクスも重要とされている。一般に電解質水溶液の物性を支配するのは、静電相互作用であるために、イオン価数やイオ ン強度を制御することがなされてきている。

近年では合成化学的アプローチに加えて、物性物理的なアプローチである強結合が着目されている。一般に N 個の物質の振動子と1 個の共振器の真空場の有する波動関数が相互作用することによって、位相の異なる準位分裂が励起状態にお

いて生じ、ポラリトン状態と呼ばれるエネルギー状態が生じる。 ポラリトン形成においては2つの準位が真空Rabi分裂エネルギ ーに基づくエネルギー準位の分裂を示すとともに、N-1 個の振 動子が暗状態と呼ばれるエネルギー状態を有した形で、ポラリ トン状態が形成されており(図 1)、量子光学的な相互作用を有 することで、分子間に量子相関が生じる。特筆すべき点として は、これらの相互作用は光が入射されていない暗条件下におい ても生じるという点である。そのためこれまでにはレーザー物 理などの量子光学の分野において研究が発展されてきたが、近 年では特に分子の化学反応変革へと利用されつつある。



図1 ポラリトン状態形成におけるエネルギースキーム.

本研究では振動強結合下における水の物性制御とイオン伝導を始めとする物性評価を利用することでそれらの物性制御の可能性に関して検討を行った。¹⁻³

2. 実験

CaF₂窓板上にTi 2 nm、Au 10 nm、SiO₂ 20 nm 電子線蒸着すること により、鏡面を作成し、電解質水溶液を挟み込むことによって共振器 とした(図 2)。赤外分光計測によって、振動ポラリトン状態を計測し、 電気化学交流インピーダンス法を利用することによって、共振器モー ドの与えるイオン伝導度に関して検討を行った。



図2 計測系.

²⁰²³年3月5日 受理 *豊田理研スカラー

北海道大学大学院理学研究院化学部門

3. 結果と考察

赤外分光計測より、共振器モードの発生が確認された。共振器モードが分子振動のエネルギーと一致した際には、もとのエネルギー準位 は消失し、新たに2つのピークが生じていることが確認され、ポラリ トン状態に起因するピークとして帰属された。また次数の依存性に関 しても検討を行った所、次数によらず Rabi 分裂エネルギーとしては 760 cm⁻¹程度の真空 Rabi 分裂エネルギーが確認され、系の物性変調が 期待できる超強結合状態であることが示唆された(図3)。ポラリトン 状態は水分子の濃度依存性を示したが、一方で共振器モードの次数に は依存せず、分子振動モードの変調が確認された。²

振動ポラリトン状態における電解質水溶液のイオン伝導度に関して 検討を行ったところ、共振器モードに依存してイオン伝導度は大きく 変化し、特にプロトン伝導度においては 10 倍以上もの向上が確認され た。さらに結合強度依存性に関して共振器モードを変化させながら、 イオン伝導特性を検討したところ、真空 Rabi 分裂エネルギーに対して 指数関数的なイオン伝導度上昇が確認された。また、系が超強結合状 態にあるときのみ、プロトン伝導度の向上が確認され、振動ポラリト ン状態形成の重要性が示唆された。³

一方で水和イオンにおいては、水素結合ネットワークの構造形成あ るいは構造破壊を示すイオンが多く知られているが、構造破壊を示す イオンにおいて特異なイオン伝導性向上が確認され、振動強結合が 動的水素結合ネットワーク形成において影響を与えたと考えている。 4,5

以上の検討から、振動ポラリトン状態形成に基づく動的水素結合 ネットワークの制御を達成し、水和イオンの物性開拓を可能とした。

4. 結論

本研究においては水分子の有する分子振動と共振器モードにおけ る振動強結合を利用することによって、イオン伝導制御を達成した。 さらには、水和ダイナミクスに着目することによりこれらのイオン ダイナミクスの動的挙動が水和状態に由来することを明らかとした。 これらを利用することにより、局所的な水和構造を明らかとするだけ ではなく、それらのダイナミクス利用に基づくイオン伝導体の物性開 拓の方針を示した。



図4 結合強度に依存したプロトン伝導特性変調.

また本研究では特にイオン伝導性に着目していたが、すでに電極に対して共振構造を導入することで電気化学特性の制 御にも達成している。これまでに発展させてきた振動強結合下における水の物性制御のみならず、電気化学特性へと利用 することによって、電気化学利用のみならず、学術的な発展を狙っていきたい。

なお本研究は2022年度豊田理研スカラー「振動強結合によるイオン伝導体の物性改革」により実施されたものである。 この場を借りて感謝申し上げます。

REFERENCES

1) 福島知宏, 村越 敬, 応用物理, 91 (2022) 675-678.

- 2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu and K. Murakoshi, J. Phys. Chem. C, 125 (2021) 25832-25840.
- 3) T. Fukushima, S. Yoshimitsu and K. Murakoshi, J. Am. Chem. Soc., 144, 27 (2022) 12177-12183.
- 4) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Moriya and K. Murakoshi, submitted.

5) T. Fukushima, S. Yoshimitsu and K. Murakoshi, submitted.

渦状磁気構造を持つ金属磁性体における 電流が駆動する格子ひずみの検証

日 髙 宏 之*

Verification of Electric-current-driven Lattice Distortion in a Magnetic Metal with a Vortex-like Magnetic Texture

Hiroyuki HIDAKA*

A uranium-based metallic compound UNi_4B has attracted much attention because of a possible ferroic ordering of magnetic toroidal dipoles (MTD) below an antiferromagnetic phase transition temperature of $T_{\text{N}} = 20.4$ K. Under such a MTD ordering state, it is expected to emerge various cross-correlation phenomena, such as a magnetoelectric effect. In this study, we focus on a magneto-piezo-electric effect, that is electric current-induced lattice strain, among the expected cross-correlation phenomena in UNi_4B . We have succeeded in measuring thermal expansion of UNi_4B under magnetic field without the electric current thus far. The obtained results at zero field are in good agreement with those reported previously. Verification of the current-induced strain is currently in progress.

1. 研究背景

固体結晶における電子状態を記述するにあたって"対称性"は重要な概念であり、例えば電子間の相互作用によって自 発的に系の時間反転対称性が破れることにより磁気秩序が発現する.近年では特に、空間反転対称性が破れた結晶におけ る電子物性に大きな注目が集まっており、特異な結晶構造に起因した新しいタイプの超伝導や磁気秩序などが報告されて いる[1].そのような空間反転対称性が破れた系では、一見通常の磁気的・電気的な秩序でも「空間反転操作に対して奇 の対称性(パリティ)を持つ多極子の秩序」と解釈できることがある[2].ここで多極子とは、電子の持つ磁気・電気空 間分布の異方性を表す物理量である.興味深いことに、このような奇パリティ多極子の秩序下では、物性応答における入 出力の時間・空間反転の偶奇性が異なる非対角応答である交差相関応答(電流が磁化を誘起する電流磁気効果など)の発 現が期待される.奇パリティ多極子秩序を直接観測することは一般的には困難であるが、どのような交差相関応答が現れ るかは多極子の持つ対称性により決定されるため、交差相関応答の性質を明らかにすることで逆に秩序している多極子の 対称性を議論することも原理的には可能である.しかし、個々の物質における奇パリティ多極子秩序の実験的検証は、交 差相関応答の観測手法の開発など含め、まだまだ発展途上の段階にある.

2. 目的

奇パリティ多極子秩序が報告された金属磁性体の代 表例が、本研究で対象とした反強磁性金属 UNi4B である. 結晶構造は斜方晶であり、U 原子が bc 面内にハニカム格 子を形成しているのが特徴である. UNi4B は低温 $T_N =$ 20.4 K で反強磁性秩序を起こし、そこではハニカム格子 上に渦状磁気構造が形成される (図 1) [3]. この磁気構 造は奇パリティ多極子の一種である「磁気トロイダル双 極子」が a 軸方向に強的に秩序した状態とみなすことが 出来る. この秩序下において交差相関応答の一種である



図1 UNi₄Bで期待される渦状磁気構造と磁気トロイダル双極子秩序. この状態に電流を流すことで格子の変形が期待される.

「電流誘起磁化」が実際に申請者らのグループにより実験的に観測されている[4].しかし、観測された電流誘起磁化の 結果は理論的に期待される結果とその発現方向などの点で合致していないなどの疑問点も残されている.



* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院理学研究科物理学部門

本研究では、UNi4Bにおける磁気トロイダル双極子秩序の対称性の詳細について明らかにすることを目的とし、磁気圧 電効果(=電流誘起の格子ひずみ)の実験的観測を試みる.磁気圧電効果は以下の式で表すことが出来る.

$$\mathcal{E}_{ij} = d_{ijk} J_k$$

ここで*ε*は格子歪み、*d*が応答テンソル,*J*が印加電流である. どの*d*テンソル成分が有限になるか,ゼロになるかは秩 序状態の対称性によって群論的に予測する事が可能である. そのため, 様々な方向に電流を印加し,それに対して様々 な方向の歪みを実験的に検証する必要がある.

3. 研究成果

本研究では UNi4B の反強磁性秩序状態における電流誘起格子 歪みを検出するために, 歪みゲージを用いた 2 ゲージアクティブ ダミー法による線熱膨張測定を採用した. この方法は簡便な熱膨 張測定手法であると共に, 電流下などの特殊環境下測定が可能で ある利点がある.しかし,別の測定手法を用いた過去の熱膨張測 定からは, UNi4B の T_N での異常の大きさは,通常の U 系のそれ に比べて 1/10 程度しかないことが分かっている[5].そこで電流 下熱膨張測定に取り組む前に,まずは電流下ではない通常の実験 を行って,我々のシステムで過去の研究結果を再現できるかどう か調べることから研究を開始した.

図2に本研究で得られたUNi₄Bにおける線熱膨張 $\Delta L_a/L_0$ の温度 依存性の測定結果を示す.測定試料はチョクラルスキー法で作成 された単結晶試料であり,線熱膨張の測定方向は斜方晶 a 軸方向 である. ゼロ磁場での結果を見ると, $T_N = 20.4$ K において反強 磁性転移による明瞭なキンク状の異常が観測されている. T_N 付近 での熱膨張の変化量も含めて,過去の研究結果を定量的に良く再 現した[5].



図2 UNi₄Bの磁場中熱膨張の温度変化 (B=0,10 T).
 線熱膨張の測定方向は斜方晶a軸方向であり、磁場はそれに垂直なbc面内に印加している.

さらに,我々はこれまで報告のなかった磁場中での熱膨張測定も合わせて行った.図2に磁場 B=10T での熱膨張の温 度変化も合わせて示す.磁場は bc 面内に平行に印加してある.B=10T のデータの13K と8K 付近に一次相転移的な異 常 H₁が観測されている.この異常が観測された磁場・温度点は,過去に報告されている超音波測定で得られた転移点と よく一致しており[6],本系に強磁場相が存在することを示している.この強磁場相の詳細な磁気構造と結晶構造を明ら かにすることは今後の課題であるが,その秩序状態の対称性によっては磁場中でも交差相関応答の観測が期待される.

4. 今後の展開

これまでの研究で、UNi4Bの試料性の確認も含め我々の実験が精度良く行われていることを確かめることが出来,今後の磁気圧電効果検証のための準備が整った.今後は、電流下熱膨張測定による様々な d 応答テンソル成分に対する UNi4B の磁気圧電効果の検証を強磁場中まで含めて推し進めていき,過去の電流磁気効果の結果とも合わせて,本系の特異な奇パリティ多極子秩序状態に関する理解を深めていく.

REFERENCES

- 1) S. Khim, et al., Science, 373 (2021) 1012.
- 2) S. Hayami, et al., Phys. Rev. B, 98 (2018) 165110.
- 3) S. A. M. Mentink, et al., Phys. Rev. Lett., 73 (1994) 1031.
- 4) H. Saito, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 87 (2018) 0033702.
- 5) S. A. M. Mentink, et al., Physica B, 108 (1997) 230-232.
- 6) T. Yanagisawa, et al., Phys. Rev. Lett., 126 (2021) 1572021.

金属イオンを含む生体由来のイオン液体を用いた 生分解性スーパーキャパシタの研究

山田駿介*

A Study on A Biodegradable Supercapacitor Using a Bio-derived Ionic Liquid with Metal Ions

Shunsuke YAMADA*

We have developed a pseudo-capacitor with transient behavior that is applied in implantable, disposable, and bioresorbable devices, incorporating a Na ion-doped bioderived ionic liquid, molybdenum trioxide (MoO_3) -covered molybdenum foil, and silk sheet as the electrolyte, electrode, and separator, respectively. The Experimental results indicate that the Na ions are intercalated into the van der Waals gaps in MoO_3 , and the pseudo-capacitor shows an areal capacitance (1.5 mF/cm²) that is three times larger than that without the Na ion. Transient pseudo-capacitors offers the opportunity of electronics without the need for device retrieval after use, including smart agriculture, implantable, and wearable devices.

1. 背景

コロナウイルスの罹患者数は劇的に増大しており、コロナ対策病床数の圧迫を防ぐため、軽症者は自宅療養による治療 が行われているが、単身者や高齢者は重症化しても医学的な判断ができずに、亡くなるケースが報告されている。そのた め、体に貼り付けるデバイスや、体内埋め込みデバイスによるデータ収集とAI技術によるきめ細やかな見守りや遠隔診 療が、医師の診断に変わる新規の治療方法として注目を集めている。従来の埋め込みセンサの主要な材料であるSiは、 人体に無害であり、数多くのセンサ、半導体が報告されている¹⁻³.一方、電源に必要な電解質には有害なものが多く、 埋め込みデバイスの妨げになると考えられる。そのため、生分解性電解質をもちいた電解質を使用することで、埋め込み 後に、体内に吸収・分解することで回収不要なデバイスが実現できるはずだと考えた。本研究では、生体由来の材料から なるイオン液体に、金属イオンをドーピングした新規の生分解性電解質を開発する。さらに、その電解質を用いて電気化 学キャパシタを実現する。

2. 実験&考察

2023年3月3日受理

本研究では、金属イオンと電極に使用する金属酸化物 MoO_x による反応 ($Mo^{2x}O_x + Na^+ + e^- \leftrightarrow Mo^{2x-1}O_xNa$) を利用 したスーパーキャパシタを開発する.イオン液体の電気二重層による容量と、電気化学由来の容量により、従来よりも一 桁大きな容量を実現する.イオン液体[Chol][Lac]に、乳酸ナトリウム[Na][Lac]を溶解したところ、最大 15wt%まで溶解す ることが判明した.この電解液を用いて、PVA に分散してゲル電解質を合成して、スーパーキャパシタを作製した.は

じめに, 明スターラーを用いてイオン液体と乳酸ナトリウム 10wt%を混合し,金属塩を分散したイオン液体を作製した. PVA を水に溶解し,その後イオン液体を混合した.イオンゲル前駆体 をガラス上にバーコーティングし, 室温で放置して乾燥した.

MoO₃ 電極の作製に関しては、塩化ナトリウム水溶液に浸して リニアスリープボルタンメトリーを用いて表面をアノダイズし た.その後、電気オーブンモリブデン電極をに入れ、500°C 3時 間加熱して、表面に MoO₃を成膜した.その電極とゲル電解質を もちいて、図 2 に示すスーパーキャパシタ(MoO₃-IGNa-PC)を 作製した.作製したスーパーキャパシタの電気化学特性を調査す るためサイクリックボルタンメトリー行った.スキャン速度を 5



図1 本研究で実現する生分解性蓄電素子.

mV/sから1V/sに変化させた場合,MoO₃-IGNa-PCのCV曲線は, 図4aに示されるように、1V/sまでほぼ矩形を示した.作製した MoO₃-IGNa-PCは,水性電解質を用いたSCとは異なり,電圧範囲 0V~1.2Vで電気化学的に安定であることが判明した.Naイオン を含まないスーパーキャパシタ(MoO₃-IG-SC)とMo電極をもつ スーパーキャパシタ(Mo-IGNa-SC)を作製し、その電気化学特性 を評価した.図3に示すように、MoO₃電極は10倍以上、Naイオ ンはスーパーキャパシタの性能を3倍以上にすることが判明した. MoO₃は、二次元ナノシート構造がスタックした構造を持つため、 そのギャップ(van der Waals gap, vdW gap)に、Na イオンが挿入 されることで結晶構造変化し電気化学キャパシタの振る舞いを示 す.これによりNaイオンがない場合と比較して場合と比較して3 倍以上の容量を持つと考えられる.

作製したスーパーキャパシタをPBS 100 mLに浸し, 37°Cに加熱 したオーブンに入れて、その生分解性を調査した. 図4に スーパ ーキャパシタの光学写真と質量の変化を示す. 最初の日 (day 1) に は、MoとMoO_xの光沢ある灰色と青色を示した.その後、Mo電 極は暗灰色になり(day 11),徐々に破片に分解し,中央に穴を形成 した (day 58, 79). 本研究で作製したスーパーキャパシタは水溶性 材料を用いているため,実験開始直後,材料の溶解により,質量は 半分以下になる事が判明した. その後モリブデンが徐々に溶解し て、約85日後にはシルクとMoの一部を除いてほぼ全てが溶解する ことが判明した. Moの溶解速度は320 µg/dayであり, Food and Nutrition Board が定める Moの1日あたりの推奨摂取量(女: 425 µg/day, 男:550 µg/day)とほぼ同じである. さらに乳酸はアメリカ食品医 薬品局 (FDA) によって一般的に安全な材料として認識されている. 上記の規制および先行研究を考慮すると、MoO₃-IGNa-PCは人体に 有害な影響を与えることなく、体内装置の電源として使用すること ができる.以上より、本件中で作成したスーパーキャパシタは体内 埋め込んだ場合,安全に分解吸収されることが判明した.



図2 生分解性蓄電素子の概念図.



図3 サイクリックボルタンメトリー曲線の比較.



図4 生分解性蓄電素子の分解試験.

3. 結論

本研究では、生分解性の材料を使用した電気化学キャパシタを作製し、その電気化学特性と生分解性を評価した.イオン液体中に溶解した Na イオンが Mo 電極上に成長した MoO₃層の vdW ギャップに繰り返し挿入と脱離を示し容量が Na イオンがない場合と比較して 3 倍以上になることが判明した. vdW ギャップへの Na イオン挿入による電気化学容量特性は、高い充電放電特性を示すことが判明した. MoO₃-IGNa-PC は、シルクのセパレーターと少量の Mo 電極を残し、101 日後に PBS 中に溶解することが判明した. この生分解性をもつ電気化学キャパシタの応用として、生体埋め込みデバイスや使用後に分解される環境に優しいデバイスの電源が期待できる.

REFERENCES

- L. Yin, H. Cheng, S. Mao, R. Haasch, Y. Liu, X. Xie, S. W. Hwang, H. Jain, S. K. Kang, Y. Su, R. Li, Y. Huang and J. A. Rogers, Advanced Functional Materials, 24 (2013) 645.
- 2) Q. Yang, T. Wei, R. T. Yin, M. Wu, Y. Xu, J. Koo, Y. S. Choi, Z. Xie, S. W. Chen, I. Kandela, S. Yao, Y. Deng, R. Avila, T. L. Liu, W. Bai, Y. Yang, M. Han, Q. Zhang, C. R. Haney, K. B. Lee, K. Aras, T. Wang, M. H. Seo, H. Luan, S. M. Lee, A. Brikha, N. Ghoreishi-Haack, L. Tran, I. Stepien, F. Aird, E. A. Waters, X. Yu, A. Banks, G. D. Trachiotis, J. M. Torkelson, Y. Huang, Y. Kozorovitskiy, I. R. Efimov and J. A. Rogers, *Nat. Mater.*, **20** (2021) 1559.
- 3) S. W. Hwang, H. Tao, D. H. Kim, H. Y. Cheng, J. K. Song, E. Rill, M. A. Brenckle, B. Panilaitis, S. M. Won, Y. S. Kim, Y. M. Song, K. J. Yu, A. Ameen, R. Li, Y. W. Su, M. M. Yang, D. L. Kaplan, M. R. Zakin, M. J. Slepian, Y. G. Huang, F. G. Omenetto and J. A. Rogers, *Science*, 337 (2012) 1640.

マイクロ流路内での物質拡散を促進する 運動性触媒材料の開発

渡部 花奈子*

Hollow-type Catalytic Materials Containing Mobile Particles to Accelerate Substance Diffusion in Microchannel

Kanako WATANABE*

Catalytic reactions in microchannel where heterogeneous catalysts are immobilized have attracted attention. The final goal of the present work is to develop hollow-type materials which can be employed for the immobilized catalysts. Hollow particles containing catalytic nanoparticles were prepared. The nanoparticles exhibited Brownian motion within the hollow compartment. Because the diffusion of substances from bulk phase into the hollow compartment is expected to influence the catalytic activities, as a preliminary experiment, the diffusion behavior was investigated using a confocal laser scanning microscope. The diffusion behavior depended on the pore size of the hollow silica shells, indicating that an appropriate design for the pore size of the hollow-type materials is required for the future catalytic applications.

1. はじめに

微小流路内で化学反応を行う反応器である"マイクロリアクター"は、反応時間の短縮、反応選択性の向上等の利点から 注目を集めている.同リアクターを固体触媒を用いた触媒反応系へ応用するためには、固体触媒をマイクロ流路内に固定 化する必要がある.しかしながら、固体触媒を流路内に充填することで流路内の圧力損失(エネルギー損失)が増大し、 さらに触媒と反応溶液の接触効率も低下する(図 1(a)).そのため、触媒反応が効率的に進行する新しい触媒反応システム の開発が求められる.マイクロリアクター内に固定化可能な新しい触媒材料として、多孔性中空シェルに複数の触媒粒子 を格納した"卵型粒子"を提案する(図 1(b)).格納された触媒粒子は中空粒子内で自由にブラウン運動するため、微小空間 で能動的に物質を混合・拡散することが可能であると考える.ここでは、異なる個数の触媒ナノ粒子を内包した中空粒子 の合成手法の検討、ならびにバルク相から中空シェル内部への物質拡散挙動を評価することを試みた.



図1 (a) 従来のマイクロリアクター固定型触媒の概念図, (b) 本研究の概念図.

2. 触媒ナノ粒子を内包した卵型粒子の合成

適切なプロセスで合成した卵型粒子では、コア粒子が中空シェル内部でブラウン運動する^(1,2).特に、複数のナノ粒子 を内包した卵型粒子では、ナノ粒子同士が空隙部内で相互作用するため、単独のナノ粒子を格納した場合に比べて、ナノ 粒子の運動がランダム(時間反転非対称的)になることが予想される.このことから、中空粒子内部に移動してきた反応 物を効果的に撹拌・混合するために、中空シェル内部に複数の触媒コア粒子を内包することが有用と考える.

2023年3月3日受理

東北大学大学院工学研究科化学工学専攻

^{*} 豊田理研スカラー

本研究では、図 3(a)に示す手順で一つまたは複数個のナノ粒子 を内包した卵型粒子を合成した⁽³⁾.まずナノ粒子(粒径約 30 nm) を表面をシリカで被覆し、コア-シェル型の粒子を合成した.複 数個のナノ粒子を内包させる場合は、ナノ粒子を予めクラスター 化させた後、そのクラスターをシリカで被覆した.その後、カチ オン性高分子であるポリエチレンイミン(PEI)で粒子表面を保護 した.表面が PEI で修飾された粒子の水分散液は、PEI のアミノ 基により弱塩基性となる.シリカの溶解度は溶液 pH が高くなる ほど大きくなるため、この水溶液中では PEI で保護されていない 粒子内部のみが選択的に溶解する.上記プロセスにより、異なる 個数のナノ粒子を内包した卵型粒子の合成に成功した.

3. バルク相から中空粒子内部への物質拡散挙動の解析⁽⁴⁾

卵型粒子に格納したコア粒子の触媒活性には、反応物が多孔性 シェル内部にどれだけ移動しやすいかが効いてくる.バルク相か ら中空粒子内部への物質移動挙動を詳細に検討するために、ここ ではまず, 触媒粒子を内包しない卵型粒子(中空シリカ粒子)を用 いることとした. 触媒粒子を内包した中空粒子では、反応物質の 移動と触媒反応が同時に生じるため,物質移動に焦点を当てた検 討が難しいため、ここではコア粒子を内包しない中空粒子を用い た. また、反応物のモデル分子として蛍光分子(ローダミンB)を 本実験では使用した.バルク相から中空粒子内部への物質移動に は、中空シェルの細孔径が影響することを考慮し、本実験ではピ ーク細孔径が 2.2 nm および 0.70 nm の 2 種の中空粒子を用意し た.図2(a)に示すように、中空粒子を固定化したガラスセルにロ ーダミン B 水溶液を流通させ、蛍光色素が拡散する様子を共焦 点レーザー顕微鏡にて観察した. 図 2(b)に, ローダミン B 溶液 を 6 時間流通させた後に観察した各粒子の共焦点レーザー顕微 鏡像を示す.メソ孔を有する中空粒子では、粒子空隙部からもロ ーダイン B 由来の蛍光発光が認められた.一方で細孔径の小さ な中空粒子内部からはこの発光がほとんどみられなかった.この ことから,反応物が中空粒子内部の触媒粒子に接触するためには, 反応物サイズを考慮した多孔質シェルの細孔径設計が必要であ ることがわかった.



図3(a) 卵型粒子の合成手順,(b) 異なる個数の金ナノ粒子を 内包した卵型粒子の電子顕微鏡像.



図2 (a) 本実験の概念図,(b) 蛍光色素溶液中の異なる細孔径を 有する中空粒子の共焦点レーザー顕微鏡像.

4. 今後の展望

本年度までに,(i) 複数個の触媒ナノ粒子を内包した中空粒子の合成に成功し,(ii) バルク相から中空粒子内部への物 質移動挙動の評価手法を確立した.今後はこれら2つの成果を組み合わせ,中空粒子,単一の触媒コア粒子を内包した卵 型粒子,複数個の触媒コア粒子を内包した卵型粒子それぞれを対象に,粒子内部への物質移動挙動ならびに触媒活性を評 価する.これにより,コア粒子個数,ひいてはコア粒子の運動性が中空シェル内部の反応物混合効果に与える影響を明ら かにする.

REFERENCES

- 1) K. Watanabe, et al., J. Colloid Interf. Sci., 566 (2020) 202-210.
- 2) T. A. J. Welling, K. Watanabe, et al., ACS Nano, 15 (2021) 11137-11149.
- 3) K. Watanabe, et al., Mater. Chem. Phys., 262 (2021) 124267.
- 4) K. Watanabe, et al., to be submitted.

新しい準安定酸化チタンの相転移制御と 光・電子デバイス応用

吉 松 公 平*

Control of Phase Transition in New Titanate for Optoelectronic Applications

Kohei YOSHIMATSU*

The information society has developed along with the progress of Si semiconducting devices. Owing to the limitation of the progress, the development of new electronic devices is urgent. Transition-metal oxides that show phase transition are a candidate material for the devices. In this study, we focused on a new metastable titanate of λ -phase Ti₃O₅, which shows multiple phase transitions. External stimuli of pulsed laser and voltage were used to control the phase transitions of λ -phase Ti₃O₅ films. The photo-induced phase transition from the β - to λ -phase was achieved by pulsed-laser irradiation. The voltage-induced phase transition also appeared in two-terminal devices, which was interrupted to be temperature-induced phase transition induced by joule heat.

1. 研究背景

情報化社会は、Si 半導体デバイスの微細化により発展してきた。しかし、ムーアの法則に従う微細化は限界を迎えて おり、新たなメカニズムで動作する電子デバイス開発は急務である。遷移金属酸化物が示す相転移を利用するモットロニ クスは、従来の半導体エレクトロニクスを凌駕する高速・低消費電力のデバイスとして期待されている。数多の遷移金属 酸化物の中で、安価で安全な酸化チタンは汎用的なデバイス材料として最適である。

酸化チタンの1つTi₃O₅は5つの結晶多形を持ち、光・電気的性質が各相で大きく異なる。加えて、多彩な外場刺激により相転移を示し、準安定な λ 相ではパルス可視光照射により最安定な β 相との間で永続的かつ可逆な光誘起相転移を示す¹⁾。そのため、 λ 相 Ti₃O₅は光記録媒体への応用が期待されている。光記録材料は新しい電子デバイスである相変化メモリへの応用も検討されており、 λ 相 Ti₃O₅は光・電子デバイスへと応用可能な新しい準安定酸化チタンといえる。準安定な特徴から、 λ 相 Ti₃O₅はナノサイズの多結晶試料しか合成できない欠点があった。そこで我々は、基板応力による構造安定化が可能なエピタキシャル薄膜技術を用い、大面積かつ単結晶の λ 相 Ti₃O₅の合成に初めて成功した。そこで本研究では、 λ 相 Ti₃O₅ 薄膜で発現する相転移の外場制御を行ない、光・電子デバイス応用の検証を目的とした。

2. 実験

λ相 Ti₃Os 薄膜はパルスレーザ堆積法を用いて合成した。TiO₂ 単結晶を原料とし、LaAlO₃ (110)基板上に基板温度 1100℃, Ar 圧力 1×10⁻⁴ Torr の条件で薄膜を堆積した。X線回折測定、Raman 分光測定、透過型電子顕微鏡測定から、合成した薄 膜がλ相 Ti₃O₅ 単結晶であることを明らかにした。詳細な薄膜の合成条件と構造解析は参考文献²)に記載されている。

光誘起相転移は、ナノ秒のパルス幅を持つ Nd: YAG レーザの 2 倍波(波長: 532 nm)を用いて室温で行った。集光レンズ とアッテネータを用い、エネルギー密度 < 600 mJ/cm² の条件で薄膜にレーザを照射し、照射前後の変化を光学顕微鏡お よび顕微 Raman 分光測定から明らかにした。

電圧誘起相転移は、λ相 Ti₃O₅薄膜の2端子デバイスを用いて行った。フォトリソグラフィーと CHF₃ ガスを用いた反応性イオンエッチングにより薄膜を微細加工し、スパッタリング法により Au/Ti 電極を堆積することでデバイスを作製した。様々なサイズ(チャネル幅、チャネル長ともに 10~100 μm)のデバイスへ直流電圧を印加することで相転移を発現させた。光誘起相転移と電圧誘起相転移は室温かつ大気環境下にて行った。光学顕微鏡と顕微 Raman 分光測定も室温で行った。

2023年2月27日受理

* 豊田理研スカラー

東北大学多元物質科学研究所

3. 結果と考察

3-1.レーザ照射による光誘起相転移

図 1(a)にレーザ照射後の Ti₃O5 薄膜の光学顕微鏡像を示す。エネルギ 一密度 200 mJ cm⁻²以上で照射痕が見られた。ここでは、光誘起相転移 の発現を一括で観測するため、λ相とβ相が混在した試料を用いた。レ ーザ照射前後の顕微鏡像の比較から、照射前のピンクの領域が青へと色 変化しており、相変化を示唆している。そこで結晶相決定のため、顕微 Raman 分光測定を行った[図 1(b)]。その結果、レーザ照射前にβ相であ った部分が、照射後にλ相へと光誘起相転移していることが明らかとな った。ナノ粒子試料 ¹⁾では、β相からλ相への転移はλ相からβ相への 転移と比べ、低いエネルギー閾値を持つ。そこで、薄膜試料でん相から β相への光誘起相転移を発現させるため、高エネルギー密度のレーザ照 射を行った。その結果、400 mJ cm⁻² 以上で薄膜表面が黄色へと色変化 を示したものの、顕微 Raman 分光測定では薄膜由来のピークが全く観 測されなかった。すなわち、高密度のエネルギー照射では薄膜がアブ レーションされ、非晶質TiO_xの形成を示唆している。これは、1)レーザ 照射条件が不適切、2)薄膜試料ではλ相からβ相への光誘起相転移が発 現しない、の両者が考えられ、さらなる実験検証が必要である。



 図1 Ti₃O₅薄膜へのレーザ照射による光誘起相転移.
 (a) レーザ照射後のTi₃O₅薄膜の光学顕微鏡像.数値はエネルギー密度(mJ cm⁻²)を示す.(b) レーザ照射前後の顕微 Raman スペクトル.比較として, β相とλ相のスペクトルも示した³.

3-2.電圧印加による相転移

図 2(a)にλ相 Ti₃O₅ 薄膜デバイス (チャネル長~15 µm) の電流電圧曲線を示す。低電圧領域ではオーミック特性を示し、 高電圧領域ではチャネル幅に応じた閾値電圧で電流値が急激に増大する電圧印加の相転移が見られた。オーミック特性を 示す低電圧領域の解析結果を挿入図に示す。電気伝導度はチャネル幅に比例し、一般的なオームの法則に従うことがわか る。高電圧領域で相転移を発現する臨界電圧や臨界電流も素子サイズに比例したが、その直線は原点を通らずオフセット

値を持つ。これは、熱拡散を考慮したジュール熱による温度相転移 で理解できる。図 2(b)に相転移発現時のジュール熱のデバイスサイ ズ依存性を示す。小さな素子では下地基板への熱拡散の影響が高く、 相転移には大きなジュール熱を必要とするが、素子サイズが大きく なると熱拡散の影響が小さくなり、臨界ジュール熱~10 μW μm⁻²で 温度相転移が発現することを意味している。

4. まとめ

本研究では、多彩な相転移を示すTi₃O₅の光・電子デバイス応用 を目指し、薄膜へのパルス可視光と電圧印加による相転移制御を 行なった。パルス可視光照射ではNd: YAGの2倍波レーザを照射 することで、~200 mJ cm⁻²のエネルギー閾値でβ相からλ相への光 誘起相転移発現が明らかとなった。一方で、λ相からβ相への相転 移は観測されなかった。電圧印加の相転移では、素子サイズに応 じた臨界電圧で急激な電流増加が見られた。臨界電圧と電流の素 子サイズ依存性の解析から、基板への熱拡散を考慮したジュール 熱による温度相転移で理解できることが明らかとなった。これら の結果は、光・電圧印加によりTi₃O₅の相転移を制御することで、 新しい光・電子デバイスが実現するもの考えられる。

REFERENCES

- 1) S. Ohkoshi, et al., Nat. Chem., 2 (2010) 539.
- 2) K. Yoshimatsu, et al., Cryst. Growth Des., 22 (2022) 703.
- 3) A. Ould-Hamouda, et al., Chem. Phys. Lett., 608 (2014) 106.





蛍光イメージングによる ケイ酸塩鉱物の溶解ダイナミクス評価法の開発

川西咲子*

Development of Evaluation Technique for Dissolution Dynamics of Calcium-silicate Minerals by Fluorescence Imaging

Sakiko KAWANISHI*

A fluorescence imaging method was developed to evaluate the dissolution behavior of α -CaSiO₃ (α -CS) and β -CaSiO₃ (β -CS), the constituent phases of steel slag. Optimal fluorescence probes and fluorescence observation conditions were applied to each Ca²⁺ and OH⁻, and factors affecting the fluorescence, such as fading, were considered. The fluorescence images obtained for α -CS and β -CS showed that Ca²⁺ locally increased near the interface of each mineral and diffused in the water. The quantitative evaluation of the time dependence of dissolution suggests that dissolution proceeds in an interdiffusion model at the mineral surface.

1. 緒言

ポルトランドセメントの一部を鉄鋼スラグ等の混和剤で置き換えたコンクリートは、鉄鋼製造プロセスでの副産物の有 効利用に貢献するばかりでなく、CO2 排出量の削減が可能な省エネルギー材料として注目されている⁽¹⁾。混和剤に用い られる鉄鋼スラグのうち、高炉スラグは比較的容易に利材化できるのに対し、製鋼スラグは CaO を多く含むことに由来 した課題を抱えている。なかでも、過酷な屋外環境での宿命とも言うべき Ca²⁺の溶出は、地下水や周辺の水の pH 上昇と いうリスクの根源となる。その対策として、事前の実地調査による適用可否の判断が講じられているが、このような"応 急処置"では製鋼スラグの利用先が大きく制限される状況を脱しない。高 pH 化を招かないスラグへの改質による"恒久処 置"を実現するためには、Ca²⁺の溶出に伴う pH 上昇の機構を明らかにする必要がある。

スラグは Ca₂SiO₄ や CaSiO₃ を始めとする様々なカルシウムケイ酸塩系の鉱物相で構成される。一般的なスラグの溶出 試験⁽²⁾では、水に粉末試料を投入し pH の"平均値"の変化を辿るが、多様な相からの成分の溶出が同時に生じるため、 溶出機構の解明には至っていない。そこで、著者らは 2019 年より蛍光顕微鏡を用いた Ca²⁺と pH のイメージング法の開 発に着手した。同法では、Ca²⁺と OH⁻の標識に適した蛍光プローブを用いることで、鉱物からの溶出により水中に存在す る各イオンの濃度を可視化することができる。しかし、一度のイメージングで定量できるのは Ca²⁺と OH⁻のいずれかのみ であるため、pH 変動の詳細な議論には至っていない。そこで本研究では、Ca²⁺と pH の同時イメージング法を確立すると ともに、得られたイメージング像をもとにケイ酸塩鉱物の溶出機構を明らかにすることを目的とした。

2. 蛍光イメージングによる溶出挙動の観察

CaO および SiO₂の混合粉末を熱処理に供し、α-CaSiO₃ (α-CS)およ びβ-CaSiO₃ (β-CS)を合成した。これらはいずれも CaO と SiO₂の化学 両論比が 1:1 の結晶相であるが、図1に示すように、α-CS はシリケー トが三員環構造をとる高温安定相であり、β-CS はシリケートが鎖状 の構造をとる室温での安定相である。得られた鉱物結晶を所定の形状 に加工し、観察用のガラスボトムディッシュの底面に固定した。

Ca²⁺および OH⁻の標識に用いた蛍光プローブにはそれぞれ Rhod-5N と HPTS を用いた。図 2 に示すように、各試薬を含むイオン強度 0.1



図1 α-CS(左)およびβ-CS(右)の結晶構造. シリケートを青の四面体で示し、Ca²⁺を水色で示 している.

*豊田理研スカラー 東北大学多元物質科学研究

2023年2月24日受理

東北大学多元物質科学研究所

の溶液を鉱物結晶と接触させ、鉱物からの成分の溶出を促し、蛍光顕微鏡に設置した CMOS カメラを用いて蛍光強度を 取得した。濃度既知の溶液を用いて予め蛍光強度と濃度の相関関係を把握しておくことで、溶出過程で得られた蛍光強度 より、各イオン濃度の定量評価を試みた。

3. 実験結果および考察

OH・の蛍光イメージングにおいては、二励起一蛍光条件(励起波長 405 nm, 450 nm、 蛍光波長 510 nm) での観察により得られる蛍光強度の比を用いたため、連続撮影に伴 う退色の影響を生じず、蛍光強度は OH 濃度にのみ依存することを確認した。評価可能 な pH の範囲は 6.5~9.5 であることが分かった。Ca²⁺の蛍光イメージングにおいては、 Ca²⁺との結合により蛍光を発するプローブ濃度が、pH にも依存したことから、pH の影 響を考慮した関係式を作成した。また、一励起一蛍光条件(励起波長 550 nm、蛍光波長 572 nm)での観察であるため、退色による蛍光強度の低下が線形的に生じることが確認 された。そこで、撮影回数に応じた強度の低下も考慮した Ca²⁺濃度の評価式を用いて、 Ca²⁺濃度を算出した。



図2 蛍光イメージング時の鉱物結 晶と水溶液の接触状態.

図3に溶出開始より50分後のα-CSおよびβ-CSの界面近傍にお ける Ca²⁺濃度および pH イメージング画像を示す。上述した各イ オン濃度の評価を実施した結果、各鉱物結晶からの溶出時の Ca2+ 濃度および pH の同時イメージングに成功した。各鉱物結晶の界 面近傍において Ca²⁺濃度の局所的な上昇が認められ、α-CS では 22 ppm、β-CS では 8 ppm 程度となった。また、Ca²⁺の溶出に付随 して pH も徐々に上昇し、界面近傍での pH はα-CS では 9.0、β-CS では8.4 であった。界面より遠方に向けて Ca²⁺および OH の各イ オン濃度が徐々に低下することも確認された。α-CS にてより大き な Ca²⁺濃度の上昇と、それに伴う pH の上昇が確認された。これ より、化学両論組成が同じ鉱物結晶においても、その骨格を担う シリケートの結合状態により溶出速度が異なることが明らかにな った。また、溶液中での Ca²⁺の濃度プロファイルを時間依存性も 含めて評価した結果、鉱物相の表層における Ca²⁺とプロトンとの 相互拡散により Ca 欠乏層の発達を伴いながら溶出が進行する、 拡散律速モデル⁽³⁾にて溶出が進行することが示唆された。





4. 結言

α-CS およびβ-CS の鉱物結晶の水への溶解機構を明らかにするため、蛍光イメージング法により OH および Ca²⁺の各イオン濃度を評価した。蛍光観察条件や、蛍光強度に及ぼす諸因子の影響を考慮した結果、pH および Ca²⁺の同時イメージングに成功した。また、得られた溶出挙動を解析した結果、鉱物相表層における Ca²⁺とプロトンの相互拡散に律速された溶解であることが示唆された。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成のご支援のもとで実施しました。関係各位に深く 感謝申し上げます。また、無機材料における蛍光イメージング法の先駆者である北海道大学大学院理学研究院の川野潤 准教授には、本イメージングにおける観察技術の導入や、結果の解釈において多数のご助言を賜りました。ここに厚く お礼を申し上げます。

REFERENCES

- 1) Y. Jiang, T. C. Ling, C. Shi and S. Y. Pan, Resources, Conservation and Recycling, 136 (2018) 187.
- 2) X. Gao, N. Maruoka, S. Kim, S. Ueda and S. Kitamura, Journal of Sustainable Metallurgy, 1 (2015) 304.
- 3) A. C. Lasaga, Journal of Geophysical Research, 89 (1984) 4009.

PEM型水電解条件下で最適構造を自己選択する 卑金属触媒の開発

伊藤良一*

Development of Self-determination of Structures on Non-noble Metal Catalyst under PEM Electrolysis Conditions

Yoshikazu ITO*

To realize sustainable hydrogen economy, corrosion-resistant non-noble-metal catalysts are needed to replace noble-metal-based catalysts. The combination of passivation elements and catalytically active elements is crucial for simultaneously achieving high corrosion resistance and high catalytic activity. Herein, the self-selection/reconstruction characteristics of multi-element (nonary) alloys that could auto-matically redistribute suitable elements and rearrange surface structures under the target reaction conditions during the oxygen evolution reaction are investigated. The following synergetic effect (i.e., cocktail effect), among the elements Ti, Zr, Nb, and Mo, significantly contributes to passivation, whereas Cr, Co, Ni, Mn, and Fe enhance the catalytic activity. According to the practical water electrolysis experiments, the self-selected/reconstructed multi-element alloy demonstrates high performance under a similar condition with proton exchange membrane (PEM)-type water electrolysis without obvious degradation during stability tests. This verifies the resistance of the alloy to corrosion when used as an electrode under a practical PEM electrolysis condition.

1. 緒言

カーボンニュートラルに向けて世界中で様々な取り組みが行われています.その中の取り組みの中の一つに,再生可能 エネルギーを用いた水素製造があります.再生可能エネルギーと組み合わせた固体高分子型(PEM)水電解は,排気ガス フリー,アルカリ廃液フリー,高純度水素やエネルギー効率の観点から,小中規模発電所や水素ステーションなどに併設 する形のオンサイト方式(水素ガス輸送を省く方式)に良いと期待されている次世代水電解技術です.しかし,PEM水電 解では,その腐食の影響から大量の貴金属電極の使用が必要とされています.特に,アノード電極はその強力な腐食環境 から酸化イリジウム(IrO₂)しか電極の選択肢がないのが現状です.また,1 GW 相当の電力を水素で賄う場合,2 万円/ gを超えるイリジウムが 700 kg 必要になりますが,イリジウムの世界年間産出量は7 トンしかなく,2030 年以降に向け て PEM 水電解を本格普及させようとするとイリジウムの量的不足に陥ることが指摘されています.このような背景から, 本研究では,PEM 水電解に適用可能かつ卑金属が本来持つ触媒能力を腐食させずに最大限発揮できる貴金属代替電極に必 要な防食と触媒メカニズムの理解を目指し,腐食条件下で腐食しない卑金属電極の開発に向けた基礎研究を行いました.

2. 研究結果と考察

本研究は、多元合金の研究開始にあたり、組成、元素種類、元素の組み合わせがほぼ無限に存在している状況下で、い かに少ない労力と予算で目的に合致した卑金属合金を見つけ出すことができないか、という観点で多元合金の選定方法 を検討しました.まず、図1(a)のように、従来の一般的な合金探索アプローチについて再考察します.従来アプローチ は、第一原理で元素候補を推定し、性能を評価しながら元素数の増加を図る方式です.つまり、水電解におけるボトムア ップアプローチは、1個ずつ元素を追加した後水電解性能を計測し、元素を追加するか交換するかなどの方法で合金性能 向上を試みます.当然ながらうまくいかない元素の組み合わせが存在するため、試行錯誤が必要となり作製プロセスの最 適化に膨大な労力と時間がかかります.これはつまり、積み木のように元素を積み上げて、一歩一歩着実に合金性能の向

2023年2月27日 受理 *豊田理研スカラー 筑波大学数理物質系
上を目指すボトムアップ方式といえます. この従来 アプローチは3元合金程度であれば非常に有効です が,使用元素を卑金属に限定しているとはいえ,5元 素を超える多元合金に対して探索方針なしで闇雲に 探索しても有益な成果が得られない可能性が高くな ります.そこで,本提案のアプローチは,図1(b)の ように,元素を入れられるだけ入れた多元合金を先 に合成し,目的とする電気化学反応条件下であたか も合金が意思をもって最適構造を作り出す,いわゆ る非平衡下での自己組織化を取り入れる方式です. つまり,本トップダウンアプローチは,水電解の実験 条件を模した電解液に電極を含侵させ,不要な元素



図1 ほぼ無限の元素の組み合わせが存在する高エントロピーな合金の探索方法. (a) 従来の合金探索法であるボトムアップアプローチ. (b) 本提案の合金探索法であるトップダウンアプローチ.

を自己選択して取り除いてもらうことで水電解条件における最適な元素が「勝手に生き残る」と考えます.そして生き残 った者の中から,触媒として機能を発揮する組み合わせを採用します.このようにすれば,作製プロセスに係る最適化の 労力を最小化でき,元素選択と特性評価に注力できるようになります.これはつまり,ジェンガのように,合成した多元 合金から不要な元素を抜いて合金性能の向上を目指すトップダウン方式といえます.本研究では,新提唱のコンセプトが 正しいかどうかも含めて,実験と理論を両輪として高性能触媒開発と詳細な検証を行いました.

高純度卑金属インゴットを母材としてアーク溶解を行い,ボタンインゴット型の4 元合金(Nb, Zr, Mo, Ti), 5元合金(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)と9元合金(Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo)をそれぞれ作製し,機械的にスライスしました. これらの インゴットがほぼ等モルで金属状態が保持されていることを確認しました. これらの 合金を電極とし, PEM 水電解セル環境を再現している 0.5 Mの硫酸水溶液中で電極性 能の検証を行いました. 図 2 の電極加速劣化試験を行った結果(1000 サイクル後が破 線),4元合金は腐食しない代わりに触媒性能もなく,5元合金は触媒能力が高い代わ りに腐食耐性がないことがわかりました. これは,4元合金の成分が不働態膜,5元 合金の成分が触媒の役割を担っている実験的証拠といえます.次に,4元合金の成分 と5元合金の成分を合わせた9元合金電極に対して加速劣化試験したところ,5元合 金より性能は悪いですが腐食せず触媒能力を発揮していることがわかりました.





本研究が提案しているトップダウンアプローチの有用性については、実際に従来のボトムアップアプローチに従って、 5元合金(Cr, Mn, Fe, Co, Ni), 6元合金(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo), 7元合金(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo)と8元合 金(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo)を作製し、電極性能評価を行うことで確認しました. その結果、1元素ずつ加えて いくことで確かに性能を改善させることが可能であることがわかり、最終的に9元合金に辿り着けました. しかし、構造 解析や電気化学評価などに係るコストや労力は5倍以上となり、9元合金を先に作製しその特性を理解するトップダウン アプローチのほうが1元素ずつ追加するボトムアップアプローチより手間とコストの面で優れているといえます. この ようなトップダウンアプローチは、腐食しない卑金属電極の探索の高速化と性能向上に大きく役立つと期待されます.

3. 今後の展開

本研究成果は再生可能エネルギー電力を用いた水素製造技術の大きな障害の一つであるイリジウムの量的不足の解決 を目指しています.本研究の高エントロピーな合金は、工業的にアプローチしやすいアーク溶解法とボールミル法を用 いていることから、量産化が直ちに可能な材料であり、コストは2-4万円/kg程度と試算されています.現状、1グラム あたり1.5~2.5万円のイリジウムに係るコストを考えると、最高性能ではないですが費用対効果に優れた代替電極に なれる可能性が見えてきています.今後も、参画希望企業を募りながら実用化に向けた研究を展開していく予定です.

REFERENCE

A. Aimi, H. Tajuddin, M. Wakisaka, T. Ohto, Y. Yu, H. Fukushima, H. Tanimoto, X. Li, Y. Misu, S. Jeong, J. Fujita, H. Tada, T. Fujita, M. Takeguchi, K. Takano, K. Matsuoka, Y. Sato and Y. Ito, *Adv. Mater.*, 2022, *in press.* doi.org/10.1002/adma.202207466

主鎖に水酸基を有する 生分解性芳香族バイオポリエステルの合成と材料化

榎本 有希子*

Synthesis of Biodegradable Bio-based Aromatic Polyesters Having Free Hydroxyl Group

Yukiko ENOMOTO*

Potentially biodegradable bio-based polyester was synthesized from 1,6-hexanediol and divanillic acid (DVA) with free hydroxyl groups. DVA-based monomer with triisopropylsilyl (TIPS) protecting groups were synthesized. The TIPS-protected monomer was polymerized with 1,6-hexanediol by bulk transesterification. Polymerization proceeded without the elimination of TIPS groups, and a TIPS-protected DVA polyester was obtained. After deprotection of the TIPS groups, a polyester with free phenolic groups (PHDV) (weight-average molecular weight; $M_w = 3.9 \times 10^4$, polydispersity; 1.4) was obtained. The PHDV was an amorphous polymer with a glass transition point of 108°C. Environmental degradability was assessed by a biochemical oxygen demand (BOD) test using a mixture of fresh water and soil collected from a pond. The BOD degradability of the PHDV was 8% over 40 days, indicating its potential as a degradable polymer.

1. はじめに

近年、海洋中のプラスチックごみやマイクロプラスチックなどの問題が注目されるようになり、環境中で二酸化炭素と 水まで分解される生分解性プラスチックの開発が求められている。既存の生分解性プラスチックは脂肪族ポリエステルが 中心であるが、さらなる強度や耐熱性の向上のために、バイオマス芳香族化合物が新たなモノマーとして有望視されてい る。筆者らは、リグニンの分解物の一つであるバニリン酸を二量体化して得られるジバニリン酸を用いて高耐熱性のポリ エステルの合成や材料化に成功している¹⁾。一方、リグニンは、木材腐朽菌により生分解を受け、フェノール性水酸基を 起点に分解が進行すると考えられている。ジバニリン酸は、フェノール性水酸基を二つ有するビフェニル化合物であり、 リグニンの骨格と共通する構造を有する。そこで本研究では、高耐熱性かつ生分解性も有する新規芳香族バイオマスプラ スチックの開発を目指し、遊離したフェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルを合成し、その熱特性解 析と環境水での BOD 試験による環境分解性評価、共重合体の酵素分解性評価を行った。

2. フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルの合成と物性

ジバニリン酸のフェノール性水酸基が遊離した 状態のままであると、ジオールとの重合中にフェノ ール性水酸基も反応してしまい、重合が進行しない。 そこで、水酸基に保護基を導入したモノマーを合成 し、それを重合した後に保護基を除去し、最終的に 目的のフェノール性水酸基を有するポリエステル という合成経路を計画した。

図1に示すように、バニリン酸メチルを二量体化 して得られるジバニリン酸ジメチルの水酸基に、立 体的にかさ高いトリイソプロピルシリル(TIPS)基 を保護基として導入した。これをヘキサンジオール との溶融重合に供したところ、TIPS 基が脱離する





ことなく、シリル基で保護されたジバニリン酸からなるポリエステル(PHDV-TIPS)が得られた。PHDV-TIPS をテトラブチ ルアンモニウムフルオリド(TBAF)と塩酸で処理することで、TIPS 基を選択的に脱保護でき、フェノール性水酸基を有す

2023年3月7日受理

*豊田理研スカラー

東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻

るジバニリン酸からなるポリエステル(PHDV)が 得られた²⁾。PHDV の重量平均分子量は 3.9×10⁴、 分子量分散は 1.4 であった。化学構造は NMR ス ペクトル(図 2)により解析し、シリル基が選択的 に脱離していることも確認できた。DSC 測定によ る熱分析の結果、PHDV は、融点を持たない非晶 性のポリマーであった。ガラス転移点は 108°Cで、 一般的な脂肪族ポリエステルよりも高い値を示



図2 フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルのNMRス ペクトル².

した。PHDV は熱成形可能で、熱圧成形フィルムを作製できたが、硬くて脆く、成形性や柔軟性の向上が課題であった。 そこで同様の合成法で、ジバニリン酸とアジピン酸、ヘキサンジオールからなるコポリエステルも合成した³⁾。アジピン 酸の比率の増加にともないガラス転移点は低下したが、フィルムの成形性は向上し、ジバニリン酸比率が 50%のときの 熱圧成形フィルムの最大応力は約 17MPa であった。

3. フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来ポリエステルの生分解性

ジバニリン酸誘導体であるバニリン酸メチル、ジバニリン 酸ジメチル、ジバニリン酸由来のポリエステル(PHDV)の生物 化学的酸素要求量(BOD)による生分解性試験を、東京大学構 内の池の水とその池の土壌の混合物を用いて行った²⁾。40日 後のバニリン酸メチル、ジバニリン酸ジメチル、PHDVのBOD 分解率は、それぞれ78.2%、50.9%、8.3%に達した(図3)。バ ニリン酸メチルは淡水中において標準物質のセルロースと同 程度の高い生分解性を示すことが分かった。二量体であるジ バニリン酸ジメチルでは、最初の10日間はあまり分解せず、 10日以降に分解が進行した。つまり、ジバニリン酸モノマー は、確実に環境中で生分解を受けることが確認できた。PHDV のBOD分解率は、40日間を通して緩やかに増加した。8%では



 図3 ジバニリン酸由来ポリエステル (PHDV) とバニリン酸由来 低分子化合物の池の水中でのBOD分解性試験²⁾.

あるもののBOD分解率の上昇が観察され、PHDVの生分解性ポリマーとしての可能性が示された。また、ポリエステル 分解酵素であるクチナーゼを用いた酵素分解試験では、ジバニリン酸を25%含有するコポリエステルは10日間で50%の 分解性を示したが、50%含有するポリエステルは同じ期間で酵素分解性は示さなかった³⁾。ジバニリン酸の立体障害や疎 水性などの影響で、組成によってエステル結合の分解性に差が出ることが示唆された。ジバニリン酸由来ポリエステルの 生分解においては、ポリエステル分解酵素によるエステル結合の分解や、環境水中での単純なエステル結合の加水分解な どの要因を明らかにする必要がある。さらに、木材腐朽菌による分解の可能性、遊離水酸基の影響や、芳香環の開裂のよ うな分子構造変化、分子量の変化といった分解機構など、詳細なメカニズムに関しても、今後の検討課題である。

4.結論

リグニンの部分構造と同じ構造を有するジバニリン酸に着目し、遊離フェノール性水酸基を有するジバニリン酸由来の 新規芳香族ポリエステルを合成した。得られたポリエステルPHDVは、芳香環に由来して108℃と高いガラス転移点を有 しており、熱成形も可能であった。PHDVは、淡水中40日間で8%のBOD分解性を示し、モノマー単位であるジバニリ ン酸ジメチルやバニリン酸メチルも淡水中で生分解を受けることが確認できた。また、ジバニリン酸とアジピン酸、ヘキ サンジオールからなるコポリエステルはポリエステル分解酵素による分解性を示した。以上から、ジバニリン酸由来ポリ エステルが生分解性芳香族ポリエステルとして有望であることがわかった。

- 1) Y. Enomoto and T. Iwata, *Polymer*, **193** (2020) 122330.
- 2) K. Fujieda, Y. Enomoto, Y. Zhang and T. Iwata, Polymer, 257 (2022) 125241.
- 3) K. Fujieda, Y. Enomoto, Q. Huang and T. Iwata, Polymer, 268 (2023) 125685.

直感的な遠隔操作ロボット用コンソールの開発と制御

三浦 智*

Development and Control of Intuitive Console for Teleoperated Robot

Satoshi MIURA*

The purpose of this research is to construct an intelligent control of an interface to intuitively operate a robot with Cartesian coordinate system input based on a human cognitive model. Using an interface (Fig. 1) originally developed by the applicant, the following will be carried out. (A) Construct a system that returns force feedback in response to XYZ, Pitch, Yaw, and Roll inputs based on a human perception model. (B) Since the inputs for each degree of freedom are prone to interference, the AI learns the human operation habits, etc., and builds a control model that reflects only the intended input. (C) Assuming the tasks of both movement and manipulation, we will build a cooperative model for the dominant/nondominant hand and control it by installing originally developed interfaces on both the left and right hands.

1. 背景·目的

ロボットを遠隔で操作する技術の需要は高まっている。例として、内視鏡の操作や、ドローンによる橋梁点検、宇宙ア ームのドッキング等がある。それらのロボットは、人間の身体とは異なる構造や形態をしている場合が多く(身体性の違い)、操作者は自身の身体のようにロボットを動かせない。この理由の一つは、一般的にドローン等の速度制御で動くロ ボットは、XYZ、Pitch, Yaw, Rollの直交座標系に合わせた入力で操作されるが、人間の身体は筋骨格系の制御や網膜座 標系による認知の性質から、異なる座標系に適して動いているためである。

申請者は、速度制御で動くロボットを直感的に操作するために、XYZ、Pitch、Yaw、Rollの直交座標系に合わせて手 を動かし、ロボットを直接つかむような操作感のインタフェースを独自に開発した(内閣府SIP、図1)。当インタ フェースを用いてドローンを操作した結果、従来のジョイスティック方式に比べて、初心者は4倍の成功率でミッショ ン達成でき、初心者・熟練者問わず全員が20%以上の達成時間を短縮できた。

このインタフェースは、ロボットの操作方向を認知しやすく した一方で、まだ直感的な操作は実現できていない。この原因 は(A)各自由度の入力量が分かりにくい、(B)各自由度方向 の入力がお互いに干渉しやすい、(C)人間の利き手/非利き手 の左右差、といった操作者の認知モデルに関する問題のためで ある。これらの問題は、一般的なインタフェースにおいても共 通の課題であり、操作者の入力に柔軟に適応する知的制御が求 められている。

本研究の目的は、人の認知モデルに基づき、直交座標系入力 によるロボットを直感的に操作するインタフェースの知的制御 の構築である。申請者が独自に開発したインタフェース(図1) を用いて、次を実施する(図1)。(A)人の知覚モデルを基に、 XYZ, Pitch, Yaw, Rollの各入力量に応じた力覚フィードバック を返すシステムを構築する。(B)各自由度の入力は干渉しやす いため、人の操作のクセ等をAIで学習させ、意図した入力だけ を反映する制御モデルを構築する。(C)移動と操作両方のタス クを想定し、独自開発したインタフェースを左右両手に搭載し て、利き手/非利き手に合わせた協調モデルを構築し制御する。



図1 研究の提案内容.

118

2023年3月1日 受理 *豊田理研スカラー 東京工業大学工学院機械系

2. 進捗結果

(A) 各自由度の入力量に応じた力覚のモデル化

当インタフェースにモータを搭載した新型を開発した。まずは力覚を提示するのに必要な力やトルクを測定する実験を 実施した。次に、静解析と固有値解析を実施し、インタフェースの構造を最適化した。また、インタフェースの作業領域 および可操作楕円体を算出した。

インタフェースの開発において、バックドライバビリティを向上させるために、並進運動はワイヤとプーリで牽引し、 回転運動は回転軸にモータを直付けする小型のダイレクトドライブモータを取り付けた。開発したインタフェースに対し て、磁気式三次元位置計測装置を用いてグリップ部の作業領域を計測し、解析時の作業領域との一致を確認した。また、 磁気式三次元位置計測装置を用いて、当インタフェースの各関節運動の直交性を評価した。XYZ 軸それぞれにおいて誤差 が 3.6°以内に収まることが確認された。さらに、力センサをグリップ部に取り付け、力覚提示機能を評価したところ、 指令値と実測値の誤差に対し、線形補正をかけて最大誤差 3.0%程度に収まった。以上より、直交座標系入力のしやすい 力覚提示インタフェースを開発できた。

(B) AI を用いた操作入力の識別

意図した入力を識別するようなモデルを構築した(図2)。被験者7名の単入 力実験から、各軸方向のみを入力した際に、どの軸同士がお互いに干渉し合う のかを計測した。その結果、特定の軸方向が互いに干渉しやすいことが分かり、 それらは複合入力実験を追加してデータを収集した。

集めたデータに対して、LSTM または GRU を用いて、意図識別モデルを構築した。グリッドサーチを用いてハイパーパラメータを最適化し、5 分割交差検証法でモデルの精度が最も高くなる組み合わせを導出した。

最適化したモデルを用いて、ドローンの比較操作実験を実施した。比較対象 は、従来のプロポ方式、閾値識別の当インタフェース操作、AI 識別の当インタ フェース操作、の三つである。被験者 10 名の実験の結果、操縦精度を下げるこ となく、有意に飛行時間を短縮できた。以上より、操作者の意図した操作入力 を可能とする AI モデルの識別ができた。

(C) 利き手/非利き手の協調制御の構築

左右両手で当インタフェースを操作し、それぞれのロボットを操作する際に 左右差を考慮した協調制御が必要となる。そこで協調制御を構築するに当たり、 その際に必要となるデータを取得し解析した。左右それぞれの手で操作して、

VR内の仮想の動き回る目標に追従する実験を実施した。実験では各単軸方向のみで動かす実験をそれぞれ実施し、目標物の動きの振幅はランダムであった。

実験の結果、並進運動の左右差は全て有意に大きかった。一方で、回転運動の左右差はほとんど有意差が見られなかった。手首のみで動かせるような自由度は左右差が生じにくいが、肘や肩まで含めた腕全体で動かす自由度は左右差が生じ やすかった。そのため、これらを解決するような制御が必要となる。

3. まとめ

本研究では、開発したインタフェースの改良および制御を実施した。(A) では、力覚提示機能を有するインタフェース を設計、解析、開発、そして評価した。(B) では、操作時のデータを収集および解析し、機械学習を用いて、意図した入 力を反映するようなモデルを構築した。そして、最適化されたモデルを用いてドローンの操縦制御を行い、従来手法より も有意に飛行時間を短縮できた。(C) では、左右差の協調制御を実施するために、左右各々の手で操作した時の追従誤差 を測定した。その結果、特に並進運動で大きな左右差が生じやすいことが分かった。以上を基に、さらに直感的なインタ フェースの開発を進める。



図2 AI識別.

混合原子価単分子スイッチの開発

田中裕也*

Development of Mixed-valence Single-molecule Switch

Yuya TANAKA*

Herein we report new single-molecule switches based on redox interconversion between neutral and monocationic mixed-valence species of organoruthenium complexes $1^{\mathbb{R}}$ (R = OMe, H, CF₃), where R represents substituents on the phenylene linker. Although organic radical species are commonly unstable under ambient conditions, monocationic species $[1^{\mathbb{R}}]^+$ turned out to be thermally stable and isolable. Single-molecule conductance measurements revealed the switching ratio of neutral and monocationic species can be finely controlled by the substituents R.

1. はじめに

電極-単分子-電極構造からなる分子ジャンクションは有機デバイスの基本構造であり,機能性を付与することで電子回路の構成素子としての利用が期待されている.これまでに光¹⁾やpH²⁾などに応答する単分子スイッチが報告されてきた. 一方,デバイスへの応用を考えると電極における電圧印加による酸化還元分子スイッチが簡便である.このような酸化還 元応答型単分子スイッチとしてビフルオレニリデン³⁾やナフタレンジイミド⁴⁾といった有機物のレドックスに基づく報告 がされてきたが,酸化還元種の安定性が低いことやスイッチング能を効果的に制御する方法がなく,優れた分子スイッチ の設計指針の確立が求められてきた.

我々はこれまでに有機分子ワイヤーに金属錯体 を共有結合的に導入(ドーピング)した有機金属分 子ワイヤーを報告してきた⁵⁾.特に電子豊富な有機 金属錯体を複数ドーピングすることで長距離高伝 導性の分子ワイヤーを見出している⁶⁾.そこで我々 はこの電子豊富な性質を活用した酸化還元応答性 単分子スイッチが実現できるのではないかと着想 した.複数の金属錯体を有機リンカーで架橋した 化合物は,酸化還元により価数の異なる混合原子 価状態を発現する.この際に電荷が錯体全体に非 局在化することでより安定な化学種を形成するこ とを期待した.また有機リンカー上の置換基(R) によって電子状態を制御することで分子スイッチ 能の制御をねらいとした.



2. 分子スイッチの酸化還元応答性と安定性調査

二核分子スイッチ1^R (R=OMe, H, CF₃)を既知化合物から一段階で合成した.電気化学的計測から全ての化合物で二 段階の可逆な酸化還元波を観測した.二つの半波電位の差からモノカチオン種(酸化種)[1^R]⁺の熱力学的安定性の指 標となる均化定数(K_c)を算出すると全ての錯体で10³以上の値となり,モノカチオン種が熱力学的に安定に存在しう ることが示唆された.モノカチオン種[1^R][BARF](BARF](BARF=[3,5-(CF₃)₂-C₆H₃]₄B⁻)を得るため,1^Rに対して酸化剤として [Fe(C₅H₅)₂][BARF]を1当量作用させ合成を試みた.[1^{OMe}][BARF]や[1^H][BARF]では単離に成功したが,電子求引性置換 基を持つ[1^{CF3}][BARF]は系中での生成を確認したものの単離が困難であった.そのため,以後の実験では系中において [1^{CF3}]と酸化剤を作用し,[1^{CF3}][BARF]を発生させ実験を行った. モノカチオン種[1^H][BARF]は熱的に安定であることが明らかとなった.ジクロロメタン溶液中で化合物を放置したところ,UV-vis 吸収は窒素雰囲気および大気下でほとんど変化を示さなかった.一方,単核錯体[2^H][BARF]は溶液中で吸光度が顕著に減少し,同条件下で約4時間後に全て分解した.このことから二核化することによりモノカチオン種の安定性が向上することが明らかとなった.また安定性は[1^{OMe}][BARF]>[1^H][BARF]>[1^{CF3}][BARF]の順で安定であった.

このような安定化はラジカルカチオンの分布が置換基に依存することが ESR 測定で明らかとなった. [1^R][BARF]はル テニウムに起因した異方的なgテンサーが観測されるが,異方性パラメータ(Δg=g₃-g₁)は置換基の電子供与性が上がる ほど小さくなった.すなわち1^{CF3}ではよりルテニウム原子に,1^{OMe}ではより有機架橋配位子にスピンが存在する.後者 では二つの金属間をスピンが非局在化し広がった状態であることがDFT 計算により示唆されており,これが1^{OMe}の高い 熱的安定性に繋がったものと考えている.

3. 単分子電気伝導度による分子スイッチ能の評価

単分子電気伝導度計測を走査型電子顕微鏡ブレイクジャンクション (STM-BJ) 法により行った.メシチレン溶液中で 100 mV バイアス電圧を印加した際の伝導度を 1D ヒストグラムから得た (図 2 左). 中性体 1^R の伝導度は置換基により 大きく変化し, 1^{OMe} では 2.0 × 10⁻³ $G_0(1 G_0 = 77.5 \mu S)$ であるのに対して, 1^Hおよび 1^{CF3} ではそれぞれ 1.8 × 10⁻⁵, 9.6 × 10⁻⁶ G_0 と 100 倍以上低い伝導度を示した. 一方, モノカチオン種では伝導度の違いは小さく、すべて 0.7-1.7 × 10⁻³ G_0 の範囲 に収まった (図 2 右). 以上の結果から酸化により伝導度の変化はそれぞれ 0.4 (OMe 体),48 (H 体),172 倍 (CF₃ 体)

となり、伝導度のスイッチング能を置換基に より制御可能であることを明らかにした.

続いて系中での伝導度のスイッチに挑戦 した.中性体 1^{H} のメシチレン溶液に酸化剤と して[Fe(C₃H₅)₂][BARF]を加え STM-BJ 法によ る計測を行ったところ、 $10^{-3} G_0$ 付近に伝導ピ ークを示した.このことからモノカチオン種 が系中で生成したことが明らかとなった.続 いてモノカチオン種[1^{H}][BARF]に対して、還 元剤としてデカメチルフェロセン [Fe(C₁₀H₁₅)₂]を作用させると中性体 1^{H} に帰属

される伝導ピークが見られた.以上のように 系中での電気伝導度のスイッチに成功した.



(右) 1^Rおよび [1^R] [BARF] のハメットパラメータに対する単分子電気伝導度の プロット.

4. まとめ

本研究では電子豊富な二核有機金属錯体を基盤とした酸化還元応答性の混合原子価分子スイッチを開発した⁷⁾.本分子 スイッチは(1)混合原子価状態に起因するモノカチオン種の高い熱的安定性,(2)有機リンカー上の置換基により分 子スイッチ能を制御可能である.今回の成果により,大きな ON/OFF 比を持つ分子スイッチの分子設計指針を示すこと ができたと考えている.今後も有機金属錯体の特徴を活かした分子素子の開拓を進めていきたい.

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成のご支援によって行われました.関係各位に深く感 謝いたします.また、穐田宗隆名誉教授の適切なご助言と両角尚樹氏のご尽力がなければ本研究成果は得られませんでした.この場を借りて厚く御礼申し上げます.

- 1) B. L. Feringa, B. J. van Wees, et al., Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 207402.
- 2) M. A. Ratner, E. Borguet, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 53 (2014) 1098.
- 3) J. B. Neaton, L. Venkataraman, L. M. Campos, et al., Sci. Adv., 3 (2017) 10.
- 4) Y. Li, W. Hong, T. Wandlowski, D. Zhang, C. Lambert, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 54 (2015) 13586.
- 5) Y. Tanaka, Y. Kato, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi and M. Akita, J. Am. Chem. Soc., 140 (2018) 10080.
- 6) Y. Tanaka, Y. Kato, K Sugimoto, R. Kawano, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi and M. Akita, Chem. Sci., 12 (2021) 4338.
- 7) Y. Tanaka, N. Morozumi, T. Ohto, S. Kaneko, Y. Naitoh, H. Tada, T. Nishino and M. Akita, *ChemRxiv*, 2022. DOI: 10.26434/ chemrxiv-2022-xfrpb

微小なメカノストレスを検知する高分子材料の創製

土 戸 優 志*

Design of Functional Polymer Material for Detecting Weak Mechano-stress

Yuji TSUCHIDO*

Sensing technology for detecting machano-stress toward the polymer materials is crucial and attracted a lot of interests. Mechano-stress is a major factor for deterioration of the polymer materials, however, conventional mechano-stress measurements require large, high-cost instruments. Herein, we developed supramolecular polymers introducing charge-transfer (CT) complex as a mechano-stress detection unit in the main chain (CT polymer). The CT complex is formed by pyrene (Py) and naphthalenediimide (NDI) with tandem structure and can fluorescently visualize mechano-stress by CT complex dissociation according to applied force. Py and NDI were introduced into the main chain of the polymer in the ratio of 1:1 or 1:2. Poly(ε -caprolactone)s (PCLs) or soft polymer were used as the main chain structures. First, the fluorescence spectra were measured. The fluorescence of the polymer materials was quenched by CT complex formation. Then, we evaluated the mechano-stress detection of the CT polymers by tensile test and visualized the fluorescence response. The CT polymer materials formed by the 1:2 complex, the remarkable fluorescence response was observed. This result was observed even when the polymer chain length was changed. These results indicated that the CT polymers could detect the mechano-stress with the fluorescent signal.

1. 緒言

細胞は、接着する足場材料からの微小なメカノストレスによって、その形態や機能が制御されている。そのため、材料 に負荷された微小なメカノストレスを、リアルタイムに検知することが近年注目を集めている。しかし、材料にかかるメ カノストレスを、室温・温和な環境下で検知する方法は極めて限られているのが現状である。近年、メカノプローブ機能 を有する材料が開発されているが、その多くは共有結合の切断を利用したものであるため、検出が不可逆である上に、比 較的大きな力でないと検出できず、材料にかかる微小なメカノストレスを検知するには不向きである。

これまでに申請者らの研究グループでは、電荷移動錯体(CT 錯体)を導入した高分子を設計し、これらの問題の解決 を試みた。⁽¹⁾ CT 錯体は、電子ドナー分子(蛍光分子)とアクセプター分子(消光分子)が分子間相互作用で形成する錯

体であり、錯形成時には蛍光分子はクエンチングされ、 錯解離すると再び蛍光を発する。CT 錯体形成の駆動 力は弱い分子間相互作用であるため可逆性を有し、か つ共有結合と比べると微小な力で錯体形成・解離がな されている。そこで本研究では、CT 錯体をはじめと した非共有結合型の弱い分子間相互作用からなるメ カノプローブを導入した高分子を創製する(図 1)。 微小なメカノストレスという物理的シグナルを、非共 有結合型錯体の解離による発蛍光によって目視可能 な光学的情報として検出することを目的とし、材料に かかる微小なメカノストレスを、温和な環境下、可逆 的かつリアルタイムに評価することが可能なメカノ ストレス検出材料の創製を目指す。



図1 CT 錯体を有する高分子の化学構造.

2023年3月6日 受理 *豊田理研スカラー

早稲田大学理工学術院先進理工学部

2. 実験と結果・考察

電子ドナーのピレン (Py) と電子アクセプターのナフタレンジイミド (NDI) を適切な長さのリンカーを介して1:1 も しくは1:2 の比率で直列に結合し、CT 錯体を主鎖に持つ2 種類のメカノプローブ分子 (Probe1, 2) を合成した。この分 子の両末端から重合した柔らかい高分子鎖でつなぐことにより、主鎖内に複数のメカノプローブを有する高分子 (Probe1-SPM, Probe2-SPM) を合成した (図 1)。

得られた各メカノプローブを有する高分子について、有機溶媒中での CT 錯体の形成挙動を蛍光スペクトルにより評価 した。その結果、Py:NDI = 1:1, 1:2 いずれの比率においても Py 由来の蛍光は消光したのに対して、メカノプローブ分 子にポリε-カプロラクトン (PCL) を重合したときは、1:2 でのみ Py 由来の蛍光がほぼ完全に消光した。このことから、 主鎖の分子構造の柔軟性が CT 錯体の形成のしやすさに影響を与えたと考えられる。

次に、溶媒キャスト法により高分子フィルムを作製し、ダンベル状鋳型で成形して試料片を作製した。この試料片に対して、励起光照射下で水平方向にメカノストレスを加えたときの、Pyの蛍光強度を評価した。その結果、メカノストレスが生じている水平方向に対して Py 由来の蛍光強度の顕著な上昇が見られた(図 2)。また、力から解放された際には蛍光強度が減少した。この蛍光の 0N と 0FF は力の印加と解放に応答して繰り返し見られたことから、可逆的なメカノストレスの検知が可能であることがわかった。

さらに、同様の手順でPyとNDI間のリンカー 長を変化させた複数のメカノプローブ分子を合成した。これらのメカノプローブ分子について、 有機溶媒中に溶解して紫外・可視吸収スペクト ルの測定を行ったところ、遊離のNDI分子の添加に伴ったスペクトル変化が観察され、リンカ ーの長い分子ほどCT 錯体由来の吸光度が低下 した。これより、PyとNDI間のリンカー長を長 くすることによって、高分子鎖内でのCT 相互作 用が弱まり、CT 錯体の解離が起こりやすくなる ことが示唆される結果を得た。



図2 Probe2-SPMにメカノストレスを負荷したときの蛍光像.

3. 結言

CT 錯体を高分子主鎖内にタンデムに導入した、異なる主鎖を有し、様々な鎖長を持つ CT 錯体導入高分子を合成した。 合成した高分子は、主鎖の種類によって主鎖の分子構造の柔軟性が変化し、異なる蛍光応答挙動を示すことがわかった。 また、Py と NDI 間のリンカー長を変化させたときは、リンカーの長い分子ほど高分子鎖内での CT 相互作用が弱まり、CT 錯体の解離が起こりやすくなると考えられる。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所豊田理研スカラー研究助成のご支援のもと、早稲田大学先進理工学部武田直 也研究室にて実施しました。また、本研究の遂行にあたり多くの貴重な助言を賜りました武田直也教授、一緒に研究を進 めてくださった青木佳那絵氏、および議論に加わっていただいた研究室メンバーに厚く御礼申し上げます。また、豊田理 化学研究所の関係者各位へ、異分野若手交流会という貴重な機会を設けていただいたこと深く感謝申し上げます。

REFERENCE

1) K. Imato, R. Yamanaka, H. Nakajima and N. Takeda, Chem. Commun., 56 (2020) 7937-7940.

流れの高精度近似手法と構造最適化に基づく 高性能水冷傾斜機能ラティス構造の開発

竹 澤 晃 弘*

Development of Variable Density Lattice for Effective Liquid Cooling Based on Porous Flow Approximation and Structural Optimization

Akihiro TAKEZAWA*

The development of cooling devices is important for many industrial products, and the lattice structure fabricated by additive manufacturing is expected to be useful for effective liquid cooling. However, lattice density should be carefully designed for an effective arrangement of coolant flow. In this research, we optimize the lattice density distribution using a lattice structure approximation and the gradient method. Fluid flow is approximated by deriving effective properties from the Darcy–Forchheimer law and analyzing the flow according to the Brinkman–Forchheimer equation. Thermal conduction and convection are also approximated as a weakly coupled problem. We use a simple basic lattice shape composed of pillars, optimizing only its density distribution by setting the pillar diameter as the design variable. Flow rate under a fixed pressure and average temperature are treated as objective functions. Through quasi 2D studies including experiment, we validated the proposed methodology.

1. 導入

近年,次世代の加工技術として金属積層造形(3D プリンティング)が注目を集めている.特に,複雑構造を三次元的に 形成可能なことから,水路を構造内部に自在に形成し,高効率冷却を可能にする等,熱交換技術に大きなブレイクスルー をもたらしている.他方,金属積層造形特有の高機能構造として内部に中空構造を周期的に設けたラティス構造がある. このラティス構造内の空孔に冷媒を流し込めば,従来の水路という概念を取り払った,巨大な表面積を活かした極めて高 効率の熱交換が実現できる期待がある.ただし,均一なラティスを配置しただけでは流れの生じる箇所と淀む箇所が生じ るため,金型内部に冷却に効果的な流れを生み出すには,ラティス形状を箇所によって適切に変化させた,いわゆる傾斜 機能材料のような構造にする必要がある.そこで本研究では,多孔質体の流れを近似的に表現する Brinkman-Forchheimer 方程式を,代表体積法(RVE法)による巨視的流れ抵抗の導出と組み合わせてラティス構造に適用し,ラティス構造内の 流れを巨視的・近似的に計算する手法を構築する.そして,ラティス密度分布最適化法と組み合わせ,高効率冷却を目的 とした最適傾斜機能ラティス構造の実現を目指す.

2. 最適設計と考察

多孔質体の流れを近似的に表現する理論として、Darcyの法則があり、この法則は単位体積の多孔質体を単位時間に 流れる液体の流量(Darcy 流速)は圧力勾配に比例するという法則で、多孔質体の流れを巨視的・平均的に扱う手法で ある.しかし、ダルシーの法則はレイノルズ数が極めて小さな(10以下程度)の流れ、すなわち流速が極めて遅いか、 多孔質体のスケールが極めて小さく粘性が支配的かという流れにのみ適用可能であり、流体による冷却の場合には適さ ない.それに対し、ダルシーの法則を拡張し、高レイノルズ数の流れまで適用可能な Darcy-Forchheimer の法則がある ⁽¹⁾.また、この法則に基づき、多孔質内の流れをナビエ・ストークス方程式に似た形で表現した、Brinkman-Forchheimer の方程式があり⁽¹⁾、本研究ではラティス流れの近似計算に用いる.

Brinkman-Forchheimerの方程式においては、浸透率とForchheimerの抵抗係数が巨視的な物性値として必要になり、それぞれ対象のラティスに関して計算する必要がある.本研究では代表体積(Representative Volume Element, RVE)法を用いてそれらを計算する.まず、ラティスの単位セルをモデル化し、ナビエ・ストークスの方程式に基づく流体領域を導入し、圧力勾配を生じさせる境界条件を与え、それによって生じるDarcy流速を求める.いくつかの圧力勾配に対し対応

^{*}豊田理研スカラー

早稲田大学理工学術院基幹理工学部機械科学・航空宇宙学科

するDarcy流速を求めたら、それらの関係式を二次の曲線で近似的に求める.この二次曲線の係数から浸透率とForchheimerの抵抗係数が求まる.

なお、本研究では準二次元の冷却構造を考えているため、ラティスの基準形状として単純な円柱を考える.円柱の径の大小がラティスの疎密に対応する.基準寸法は 5mm とし、円柱の直径を 1mm から 4mm の間で変化させる.なお、 最適化アルゴリズムでの取扱を容易にするため、いくつかの直径について浸透率と Forchheimer の抵抗係数の代表値を 計算し、近似曲線で補間し、最適化アルゴリズム中で用いる.以上の理論に基づき、ラティス構造内の Darcy 流速を求 めた後、それを熱伝導・熱伝達方程式に代入し、温度分布を求める.ラティス構造の熱伝導率は均質化法で求める.

本研究での設計対象はラティスを内包する外寸72×52×7[mm]ので板状構造であり、の下部から熱流束 400kW を作 用させ、また、冷却水の流入口と流出口を設け、圧力差 500Pa で冷却水を流入させる.そして、上面の平均温度を最小 化する問題と、冷却水の流量を最大化する問題を考える.なお、解析においては十分に時間が経過した定常状態を考え る.そして、設定した目的に向けて、単位ラティス構造構成する円柱の直径を設計変数として最適化を行う.また、金 型等のある程度剛性が必要な対象を想定し、ラティス構造の体積を一定値以上にするという制約条件を導入する.な お、材質は 316L ステンレス鋼とする.

得られた最適ラティスの詳細ジオメトリを同体積の均一図1(a)に示す. 温度最小化を対象とした場合は,壁沿いに細 いラティス構造が配置され,それが冷却水を構造全体に誘導する役割を果たしていると推察される.対して,流量最大 化を対象とした場合は流入口から流出口まで短絡するようなラティスレイアウトとなっている.また,解析で得られた 流量は均一,温度最小化,流量最大化ラティスでそれぞれ518,666,730[ml/min]であり,流量が確かに最大化されて いることが確認できる.また,表面温度分布を図2(b)に示す.温度最小化ラティスは全体的に均一な温度となり,最大 温度が著しく低いことが確認できる.更に,解析と同条件で実験を行い,表面温度をサーモグラフィーで計測した結果 を図1(c)に示す.最大・最小値に誤差はあるものの,それぞれのラティスはシミュレーションと近い温度分布を示して おり,最適化した構造の妥当性が実験においても確認された.また,熱電対で12点の温度を厳密に計測し,解析結果と 比較した際も平均誤差は概ね10%以下となり,同様に妥当性が確認できた.今後の課題としては,冷却構造の三次元化 やラティス内流れの詳細な検討が挙げられる.







1) R. Hill, Proc. Roy. Soc. Lond. Math. Phys. Sci., 326 (1972) 131.

光近接場を介した高効率人工光合成に向けた研究

勝見 亮太*

Study on Efficient Artificial Photosynthesis Based on Optical Near Field

Ryota KATSUMI*

We studied the intensity enhancement of ruthenium complex by using an optical near field. We employed Au nano archins for generating optical near field. Our work will pave the way for the efficient CO_2 reduction.

1. 研究背景と目的

カーボンニュートラルの実現に向け、人工光合成に関する研究、とりわけ二酸化炭素の高効率な還元を目的とした研究 が急速に進展している。一方、還元に利用される光触媒は、可視光領域の光しか吸収できず、太陽光の大部分を占める、 近赤外線から長波の光を高効率に利用できない。

本研究では、太陽光の光成分を高効率に利用可能な二酸化炭素の還元に向けて、近接場光を活用した新たな還元方法の 実現を目的とする。近接場光とは、ナノスケールの微小領域に生じる光電場であり、特徴的な電場分布に基づく第2次高 調波の発生を可能にする。従って、近接場光を介して近赤外光(波長800 nm)の第2次高調波(波長400 nm)を発生させる ことで、近赤外光を可視光に変換するが可能であり、太陽光の長波長成分を余すことなく利用できる可能性がある。

二酸化炭素の高効率還元に向けて、光触媒材料のバンドギャップを制御することで長波長の光吸収を図る研究が盛ん に報告されている(1)。ところが、これらは光触媒材料の精密な制御・合成が要求される上、バンドギャップ波長より長 波長の成分を吸収できない。本研究は、光触媒材料を制御するのではなく、近接場光を介して光自体をエンジニアリング することで本来吸収できない長波長領域の光成分を吸収可能にするものであり、高い独創性を有する。

2. 近赤外の近接場光を介した二酸化炭素還元光触媒の発光強度増強の検証

本研究では、微小なスパイク構造を有することで近接場光を効率 よく発生することが期待される金ナノアーチンを利用する。まず、 金ナノアーチンからなる近接場光源を利用して、二酸化炭素の還元 に利用される代表的な光触媒のルテニウム錯体の光吸収量が増大す ることを実験的に示す。次に太陽光と近接場光源を組み合わせ、二 酸化炭素の還元効率上昇を実験実証する。実験協力者の八井崇教授 (豊橋技術科学大学)はすでに、レニウム錯体光触媒と金微粒子を用 いた光吸収量増加をすでに実証している(2)。従って、金微粒子より も高効率に近接場を発生可能な金ナノアーチンを近接場光源として 利用する本研究は、遂行が十分可能と考えた。

図1に示すように、数nmのスパイク構造を有するAu ナノアー チン粒子(大きさ50 nm)を利用することで、近接場光を効率よく発 生することが期待される。長波長の近赤外光(波長 800 nm)がAu



図1 近接場光を通じた波長変換による光触媒発光強 度増大.

ナノアーチンに入力されると、スパイク先端で高効率に近接場光が生じ、入力光の第2次高調波の光(波長 400 nm)が発 生する。本研究で利用する光触媒(ルテニウム錯体)は、波長 300 nm、400 nm 付近に吸収ピークを有するため、Au ナノ アーチン付近に存在するルテニウム錯体は、同高調波を吸収することで触媒として機能することが可能となる。なお、 本研究で使用するルテニウム錯体は光吸収後に波長 620 nm 付近をピークとした発光をするため、発光スペクトルを通じ て光吸収の量を直接評価可能である。

2023年3月7日 受理 *豊田理研スカラー 豊橋技術科学大学大学院大学院工学研究科電気・電子情報工学系

3. 測定結果

最適なAuとルテニウムの割合を調べるため、ルテニウム錯体とAuナノアーチンを混合し発光スペクトルを測定した。 ガラス容器に総量2mLになるようにAuナノアーチンと前節で用いたルテニウム錯体を図2に示す分量の試料をそれぞ れ作製した。実験には、粒径50 nmのAuナノアーチンを用いた。測定の際、励起波長は700 nmとした。測定結果を図3 に示す。Auナノアーチンのみの場合の発光ピークは波長590 nm付近にあることが観測できた。またルテニウム錯体の みの場合の発光ピークは波長610 nm付近であり、Auナノアーチン+ルテニウム錯体の試料も全て発光ピークは波長610 nm付近であることが観測できた。したがってAuナノアーチンではAuナノアーチンの発光がルテニウムに吸収され発光 強度が増加されていることがわかる。またAuナノアーチンの割合が高いほど発光強度の増加が大きく見られた。

しかし図3ではAu粒子のみの場合の発光ピークもは波長570 nm付近であり、同ピークはAuのプラズモン共鳴に起因 した信号の可能性がある。

以上より、Auナノアーチンのスパイク構造、つまり近接場光がルテニウムの発光強度増加を促進していると考えられる一方、近接場によるものか、プラズモニック共鳴によるものか物理的メカニズムの切り分けが難しい。



図2 試料の詳細情報.

4. 今後の展望

今後はプラズモニクスとの切り分けを目的に、Au-ルテニウム間の距離制御を行う。本研究の目指す、長波長領域の 光成分を活用した二酸化炭素の還元が実現できれば、太陽光からの光エネルギーを無駄なく利用した人工光合成が可能 となる。これにより、高効率な人工光合成の可能性が切り拓かれる。このような太陽光エネルギーを余すことなく活用 する研究は、持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals: SDGs)の観点からも極めて重要といえる。



図3 測定結果.

- 1) Z. Kovačič, et al., ACS catalysis, 10 (2020) 14984.
- 2) T. Yatsui, et al., Nanotechnology, 30 (2019) 34LT02.

静電吸着法による正極活物質/固体電解質/導電助剤の 複合化と酸化物系全固体電池の構築

引 間 和 浩*

Cathode Composites Fabricated by Electrostatic Assembly Method for Oxide-type All-solid-state Battery

Kazuhiro HIKIMA*

All-solid-state batteries, which use flame-resistant solid electrolytes, are regarded as safer alternatives to conventional lithium-ion batteries for various applications including electric vehicles. Herein, we report the fabrication of cathode composites for oxide-type all-solid-state batteries through an electrostatic assembly method. A polyelectrolyte is used to adjust the surface charge of the matrix particles to positive/ negative, and the aggregation resulting from electrostatic interactions is utilized. Composites consisting of cathode active material particles (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)), solid electrolyte particles Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂-GeO₂ (LASGTP), and electron conductive one-dimensional carbon nanotubes (CNT) are formed via an electrostatic integrated assembly of colloidal suspensions. Electrostatic integration increases the electronic conductivity by two orders of magnitude in the LNMO–LATP–CNT composite (9.3 × 10⁻⁵ S cm⁻¹/1.2 × 10⁻⁷ S cm⁻¹). The dispersion of CNTs in the cathode composite is enhanced, resulting in percolation even at 1 wt% (approximately 2.5 vol%) CNT. This study indicates that an integrated cathode composite can be fabricated with particles uniformly mixed by electrostatic interaction for oxide-type all-solid-state batteries.

1. 研究背景と目的

有機電解液を難燃性の固体電解質に置き換えた全固体 Li 二次電池は、100 ℃で 1000 サイクルに渡り安定に動作するな ど既存 Li 二次電池を凌駕する優れたサイクル安定性を発現する⁽¹⁾。しかし、車載用途に向けた全固体電池の実用化にあ たっては、更なる高エネルギー密度化が求められている。ガソリン自動車並みの航続距離の達成には、重量・体積を維持 して数倍以上の電気量を貯める必要があり、本質的な解決のためには電極材料の開発が必要である。本研究では、負極と 比較し半分以下の容量である正極に注目した。これまで安定性向上を目指し、層状岩塩型 Li 過剰マンガン酸化物 Li2MnO3 を Li3PO4 固体電解質と組み合わせた全固体薄膜電池の作製を試みた。その結果、100 サイクル後も 270 mAh g⁻¹ を超える 高容量を維持し、サイクル安定性が大幅に改善することを明らかにした⁽²⁾。薄膜電池での成果を実用粉末系電池に展開す るためには、正極活物質、固体電解質と導電助剤の粉末を混合した電極複合体の作製が必要となる。しかし、先行研究に おいて電極層内部における電子・イオン伝導パスを設計した例はなく、材料の組み合わせ毎に導電助剤や固体電解質の材 料種、混合割合や混合方法を検討するに留まっている。これは高い表面エネルギーを持つナノ粒子では強い凝集が発生し、 均質分散に限界があることが大きな要因となっている⁽³⁾。これまでに、原料微粒子を高分子電解質により処理することで 表面電荷をプラス・マイナスに自由に制御し、凝集することなく異種微粒子を均一に複合化させる静電吸着法が提案され ている。さらには、その静電吸着法によるヘテロ凝集を応用した造粒プロセスで作製された複合顆粒では、幅広い組成範 囲で顆粒内部の粒子が均一に分散できることが報告されている⁽⁴⁾。よって本研究では、静電吸着法により正極複合体を作 製し、電子・イオン伝導パスを削御することを目的とする。

2. 電極活物質/固体電解質/導電助剤の複合顆粒合成

はじめに、酸化物系電極活物質顆粒、電極活物質/固体電解質複合顆粒を合成した。溶媒(イオン交換水、有機溶媒等)、高分子電解質の種類や濃度により出発原料のゼータ電位、回転速度や回転日数などを変更して顆粒合成を行った。さらに、複合顆粒に導電助剤を被覆させるため、カーボンナノチューブ(CNT)を添加し顆粒合成を試みた。X線回折(XRD) 測定により、合成した顆粒の結晶構造や不純物相の有無を調べ、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散X線分光 (EDX)などにより、顆粒の大きさや均一性を確認した。図1(a)に、得られたLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)正極活物質/Li₂O-Al₂O₃-

^{*} 豊田理研スカラー

豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子情報工学系

SiO₂-P₂O₅-TiO₂-GeO₂系(LASGTP)系固体電解質/CNT複合顆 粒の断面を示す。断面は白みがかった中心部と厚みを持った 黒い外殻部に分かれていることが観察された。顆粒断面の SEM像を図(b)、(c)に示す。顆粒中心部(b)では母材粒子し か見られないが、表面付近(c)ではCNTが確認された。LN-MO/LASGTP 顆粒形成後にCNTを追加することで、表面に CNT、未吸着のLNMO、LASGTPから構成される三相複合相 が被覆された特異なコアシェル構造を有する複合顆粒が得 られることを見出した。直流分極試験の結果より、顆粒を用 いた正極複合体層の導電率は9.30×10⁻⁵ S/cmであった。比較 のため、同材料を乳鉢混合したサンプルを作製し、同様の測 定を行ったところ1.15×10⁻⁷ S/cmを示した。CNTの分布を制 御した複合顆粒を用いることで、正極複合体層の電子伝導性 を向上できることを明らかにした。



図1 CNT-LNMO/LASGTP 複合顆粒断面の(a) 光学顕微鏡写真と (b, c) SEM 像.

3. 複合体の共焼結条件探索と電気化学特性

酸化物全固体電池においては、活物質-固体電解質-導電助材間の良好な界面形成のために材料の焼結が重要となる。 良好な界面を得るためには焼結温度を上げる必要があるが、焼結温度の上昇は活物質-固体電解質の反応を引き起こし、 副生成物が発生する。副生成物は複合体の電子、イオン伝導度を低下させる原因となるため、適切な焼結温度を決定す る必要がある。活物質-固体電解質-CNT複合体を数種類の温度条件で焼結し、焼結体の断面SEM観察、X線回折測定 及び、電子、イオン伝導度の測定によって焼結状態を評価し、適切な焼結温度の決定を行った。焼結した複合体を用い て正極層を作製し、固体電解質、負極を組み合わせて、粉末型全固体電池を作製した。定電流充放電試験により全固体 電池特性を評価した。共焼結条件探索のため、乳鉢混合によって作製したLNMO/LATP/CNT複合体をそれぞれ80 mg秤 量し、一軸プレス機に圧粉成型、得られた成形体を№2フロー管状炉で650℃、750℃、800℃の条件で5h焼結した。表1 にLNMO-LATP-CNT 複合体の各焼結温度における電子、イオン伝導度の測定結果を示す。電子伝導度は650℃において 最も高い値を示し、焼結温度の上昇に伴い単調減少した。その一方でイオン伝導度は650℃で最も低い値を示し、焼結 温度の上昇に伴い単調増加を示した。また、750℃と800℃において電子、イオン伝導度を比較すると、大きな差がない ことが確認された。このことから焼結中の正極活物質とLATPの反応を考慮し、より温度の低い750℃を最適な焼結温

度とした。共焼結したNMC-LATP-CNT 複合体を 用いた酸化物全固体リチウムイオン電池を作製 し、充放電試験を行った。得られた充電容量は約 2.5 mAh g⁻¹ であり、NMCの理論容量234 mAh g⁻¹ を著しく下回った。安定した電池動作が今後の課 題である。

表1 各焼結温度で作製した複合体の電子・イオン伝導度		
Sintered temp [°C]	Electronic conductivity [S cm ⁻¹]	Ionic conductivity [S cm ⁻¹]
650	8.9×10^{-4}	2.6×10^{-7}
750	3.2×10^{-5}	5.3×10^{-5}
800	1.4×10^{-5}	7.1×10^{-5}

4. まとめ

本研究では、静電相互作用による湿式プロセスにより材料が均一に分散した正極複合体を作製した。また、複合体の 作製方法による電気化学特性の比較を行うため、乳鉢混合で正極複合体を作製し、電子、イオン伝導度の比較を行っ た。静電集積技術を用いることで、LNMO-LATP-CNT 正極複合体の電子伝導度が2桁程度向上した。複合体の内部で CNTが均一に分散することで、同添加量でもパーコレーションが形成されたと考えられる。酸化物全固体電池動作に向 けた今後の展望として、焼結時の副生成物を抑えるために、焼結助剤や焼結方法の工夫による低温での焼結と熱安定性 の高い活物質・固体電解質材料への転換が考えられる。

- 1) Y. Kato, et al., Nat. Energy, 1 (2016).
- 2) K. Hikima, et al., ACS Appl. Mater. Int., 13 (2021).
- 3) H. Kamiya, et al., J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000).
- 4) W. K. Tan, et al., Nanoscale Res. Lett., 14 (2019).

酸化物セラミックスにおける不純物粒界偏析・拡散ダイナミクス の微視的機構の解明と粒界拡散の原子レベル制御

横 井 達 矢*

Atomic-level Understanding and Controlling of Grain Boundary Segregation and Diffusion Dynamics in Ceramic Materials

Tatsuya YOKOI*

In polycrystalline oxides, grain boundaries (GB) serve as fast diffusion paths along the GB plane, having important consequences for polycrystalline microstructure and hence macroscopic properties. Although previous studies attempted to control GB diffusion by segregating dopants to GBs, there are still no efficient ways based on the microscopic mechanism of GB diffusion and GB segregation. For this issue, this work combined artificial-neural-network interatomic potentials, first-principles calculations and electron microscopy observation. Our approach was demonstrated to successfully determine atomic structures and energetic of GBs. In addition, dopant configurations were systematically identified by varying dopant concentrations.

1. 背景と目的

酸化物セラミックスは、耐高温・耐環境性材料として現代のインフラ設備や輸送機に不可欠だが、一般に多結晶体で あるため、結晶粒どうしの界面『結晶粒界』が存在する。そして粒界に沿った原子の高速移動『粒界拡散』は、結晶粒 の粗大化や材料組織の変化を引き起こし、多結晶組織・特性劣化の決定的要因となる。よって、先進材料に求められる 超高温や過酷な環境を想定した多結晶の創製には、粒界拡散を精密に制御し、多結晶特性を長期間維持する材料設計が 必須である。先行研究では不純物の粒界偏析により、粒界の物理的・化学的性質を変化させることで粒界拡散の制御が 試みられてきた。しかし不純物が粒界構造に及ぼす影響や、粒界拡散に対する寄与は不明のまま、経験則のみで制御指

針が提案されている現状がある。一方、原子・電子レベル まで踏み込み、粒界偏析や拡散ダイナミクスの微視的機構 を解明した研究は未だ無い。

本研究では、人工知能・機械学習技術、量子力学にもと づく密度汎関数理論(DFT)計算、電子顕微鏡により上記の 課題解決を試みた。科学的・工学的に重要なα-Al₂O₃を対象 に、DFT計算データを学習させた人工ニューラルネットワー ク(ANN)原子間ポテンシャル(以後、ANNと表記)を構築 し、分子シミュレーションに統合した。そして、粒界の原 子構造を予測し、DFT計算および走査型透過電子顕微鏡 (STEM)観察と比較した。また ANN原子間ポテンシャルを3 元系に拡張し、組み合わせ最適化手法と組み合わせ、粒界 近傍の不純物分布を決定した。



図1 粒界原子構造および不純物偏析構造の決定と粒界拡散への 寄与の解明に向けた本研究のアプローチ.

2. 方法

まず、Behlerの構成¹⁾に基づきANNを実装した.これは2層の隠れ層をもつフィードフォワード型ネットワークであ る。活性化関数にはtanh関数を用いた。各原子周りの原子環境を数値化しANNの入力とする原子記述子として、2体間 および3体間の対称関数を用いた。学習データには多様な原子環境を考慮するため、完全結晶だけでなく,点欠陥、表 面、そして[1210]回転軸の対称傾角粒界7種類を考慮した。これらを参照の構造として、DFT計算による構造緩和および 分子動力学(MD)計算により系の全エネルギーと原子にかかる力を得た。そして、拡張カルマンフィルタを用いてANN を学習させた。

2023年3月17日 受理 *豊田理研スカラー 名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻 次に学習後の ANN ポテンシャルを構造緩和および分子動力学(MD)計算に統合し、まず α-Al₂O₃における純粋粒界の原 子構造を予測した²⁾。なお粒界近傍では原子配置の自由度が高いため局所解が多数存在する。そのような局所解を回避し てエネルギー的に最安定な原子構造を得るため、ANN-MD 計算による焼きなまし法を実行した。この手法を学習データに 含まれていない粒界に適用して安定構造を絞り込み、最終的に DFT 計算を適用することで全エネルギーを評価した。さら に ANN および DFT 計算による最安定構造を STEM による観察像と比較し、計算結果の妥当性を検証した。

また、粒界近傍の不純物占有サイトを高精度・高速で決定するため、不純物添加 Al₂O₃ 系の 3 元系 ANN を構築した。不 純物として Y、Hf、Zr を想定した。そして構築した 3 元系 ANN をモンテカルロ(MC)法に組み込み、各不純物について 様々な不純物濃度で、粒界近傍におけるエネルギー的に安定な不純物占有サイトを予測した。MC 法においてイオンの交 換がn回行われると、n個の不純物配置が得られる。これらn個の構造の全エネルギーを DFT 計算で評価した。これにより、 ANN-MC 計算の予測能力が高ければ、DFT 計算による試行計算を大幅に削減できる。

3. 結果

図2は、2つの粒界におけるANNとDFT 計算の粒 界エネルギーの相関を示しており、各データ点は 個々の原子構造に対応する。ANNの場合(図2(a))、 どちらの粒界においても全データ点は対角線付近 に分布しており、学習データに含まれていない粒 界に対しても高い予測能力をもつことが分かる。 他方、経験的原子間ポテンシャルでは(図2(b))、 データ点は対角線から大きく逸脱しており、安定 構造のスクリーニングへの使用も困難である。次 に ANN および DFT 計算から予測された最安定構造 と STEM の観察像とを比較した(図3)。STEM 像の 黒色と灰色のスポットはそれぞれ A1 と0の原子カ



図2 学習データに含まれない Σ7および Σ31 粒界を対象とした,DFT計算と 原子間ポテンシャルの比較: (a) ANN, (b) 経験的ポテンシャル²⁾.

ラムに対応する。この図より、計算の原子構造は、粒界近傍においてもA1、 0ともに STEM 像と正確に重なっている。よって本研究で構築した ANN に より、粒界原子構造の正確な決定が可能となった。

次に得られた粒界構造にYまたはHfを置換型不純物として導入し、ま ずANN-MC法により、全エネルギーとイオンの交換回数との関係を得た³⁾。 交換回数が増えるほどエネルギーは低下していき、最終的に平衡状態の不 純物分布を得た。その過程で得られた各構造のエネルギーを DFT 計算で 評価したところ、DFT 計算でも ANN-MC 計算と同様に、イオンの交換回数 が増えるごとにエネルギーが低下していた。この結果より、ANN-MC 計算 によりエネルギー的に安定な不純物配置を絞りこみ、最終結果だけ DFT 計 算で評価すればよく、計算回数を大幅に削減することが可能になった。

4. まとめ

本研究では、酸化物における粒界原子構造および不純物偏析構造を決 定するため、ANN、DFT計算、STEM 観察を駆使した方法を提案した。その

図3 ANN, DFT計算による最安定構造とSTEM像の比較: (a) Σ7, (b) Σ31².

結果、Al₂O₃における ANN-MD 計算は DFT 計算に匹敵する精度を維持しており、STEM 観察像との比較により正確な粒界原 子構造の決定が達成された。さらに 3 元系 ANN による ANN-MC 計算により、エネルギー的に安定な不純物配置を絞り込む ことが可能となり、DFT 計算回数の大幅な削減を達成した。今後は得られた不純物偏析構造をもとに、ANN-MD 計算およ び、ANN による Nudged elastic band 計算を行うことで、不純物偏析が粒界拡散に及ぼす影響を解明する。

REFERENCES

- 1) J. Behler, 115 (2015) 1032-1050.
- 2) T. Yokoi, et al., Scripta Mater., 229 (2023) 115368.

3) T. Yokoi, et al., prepared.

エアロゾルの飛散防止に適した空気壁の効果が 長距離にわたって持続するエアカーテンの開発

高车礼 光太郎*

Development of an Air Curtain Suitable for Blocking Aerosols Emitted from Exhaled Breath

Kotaro TAKAMURE^{*}

A desktop-type air curtain device capable of being installed on a desk to protect healthcare workers from infectious diseases was developed. Pseudo-exhaled air containing aerosol particles emitted from a mannequin was blown toward the air curtain generated by the air curtain device. The aerosol blocking effect of the air curtain device was investigated using particle image velocimetry measurements. Air curtain flow was maintained inside the gate of the air curtain device. The aerosol particles approaching the air curtain device were observed to abruptly bend towards the suction port without passing through the gate, signifying that the aerosol particles were blocked by the air curtain flow.

1. 緒 言

近年のコロナウイルス (COVID-19) の流行に伴い, コロナウイルスの蔓延を抑制するためにフェイスマスクの着用や, 物理的な距離を維持することが広く推奨されている.一方で,病院など医療施設においては,問診時や採血時など十分な 距離を確保できない状況が生じるため,そのような状況への対応策が急務である.

我々は、医療用のエアカーテンとして、机上に設置でき、感染症から医療従事者を守るためのエアカーテン生成装置を 開発した^(1,2). 本装置は吐出口と吸込口が一体となっており、上部よりエアカーテン気流が吹き出され、下方の吸込口に 気流を誘導することで、エアカーテンの持続距離の延伸を狙った.本研究期間において、まず初めに、開発した卓上型エ アカーテン装置の基礎特性として、気流の速度場を調査した.次に、人の呼気を想定した気流をエアカーテンに向けて吹 きかけて、エアカーテンによるエアロゾルの遮断効果を Particle Image Velocimetry (PIV) 計測によって調査した.以下に 実験条件および得られた結果を示す.

2. 実験装置

本実験装置の回路図を図1(a)に示す.机の上には卓上型エ アカーテン装置が配置され,気流の吐出口からエアカーテン気 流が下方向に吹き出し,吸込口より吸い込まれる.吐出口およ び吸込口には直径が65 mmのアルミダクトが接続され,気流 の流量はDCファンの回転数によって制御される.吐出口と吸 込口の流量 Qairは0.039 m³/s に設定した.図1(b)にはエアカー テン装置の吐出部内部の様子を示す.吐出部内部は縮流ノズル となっており,流れを整流するのに適した Rouse-Hassan curve 形状を有する.縮流ノズルの断面中央部には,カムテールの集 流効果による流量のブースト効果を得るために,NACA0036 形状の切断翼を配置した⁽³⁾.



本研究では、人体模型から放出される 2-3µm のエアロゾル粒子の速度場の計測に PIV 計測を用いた. さらに、熱線流 速計(KANOMAX, SYSTEM-7000)により、エアカーテン気流の流速を計測した. 計測系は Takamure and Ozono⁽⁴⁾と同 様の構成である.I型熱線プローブを用いてz軸方向の流速wを計測した. 熱線流速計の信号はロガー(KEYENCE, NR-600) で AD 変換してパソコンに収録した. サンプリング周波数は 5 kHz, ローパスフィルタは 2 kHz に設定した.

2023年2月2日受理 *豊田理研スカラー

名古屋大学未来材料・システム研究所材料創製部門

3. 結果

図2は熱線流速計によって計測したエアカ ーテン気流の空間プロファイルを示す.図2(a) はz方向の平均流速 w_{ave} のy方向プロファイル である.ここで,左軸は w_{ave} を気流吸込口の断 面面積 WD (Wは吸込口のy方向の幅)および 流量 Q_{air} によって無次元化した値であり,右軸 はz方向の平均流速である.図中のエラーバー は変動速度 w'の RMS 値の大きさである.z/D = 3.2 の地点において, w_{ave} のy方向分布にはばら つきがみられるが, z/D = 6.4 と 9.6 の地点では,



図2 エアカーテンの速度 wave の空間分布. (a) y方向, (b) x方向プロファイル.

流れの一様性が確認できる.加えて、 $z/D = 3.2 \ berte 6.4$ の地点では、全計測領域にわたりブースト効果が確認できる.さらに、吸込口に近づくにつれて、流れの変動流速 RMS も小さくなっていることが分かる. 図2(b)は z 方向の平均流速 waveの x 方向プロファイルである. 図中の緑色で示す領域は吐出口の位置に対応する. z/D = 0.4において、x/D = 0で wave に速度欠損が見られる.これは、吐出口の中央部に位置する切断翼の後流直下に位置するためである. $|x/D| \sim 0.3$ で wave は最大値を取り、|x/D| > 0.5 で wave は急激に減速した. z/D = 3.2において、x/D = 0 近傍で wave $/(Q^{-1}WD) > 1$ を取っており、流量のブースト効果が確認できる.このブースト効果は z/D = 6.4 でも確認され、ガウス分布を形成した.z/D = 9.6では、x = 0において wave $/(Q^{-1}WD) = 1$ となっており、吸い込み気流の流量と一致する.本流速計測により、中心断面において、吐出口から吸込口にかけてエアカーテン気流の流量は持続していることが明らとなった.

エアカーテン気流によるエアロゾル粒子の遮へ い効果を調査した.図3はエアロゾル粒子の平均速 度場を示す.エアカーテン気流がない場合には,エ アロゾル粒子がエアカーテン装置のゲートを通過 した後も,拡散しながら進行している.それに対し てエアカーテン装置が動作している場合にはエア ロゾル粒子はエアカーテン気流に乗って下方向に 進行を変えており,エアカーテンの反対側には通過 していないことが分かる.



図3 粒子画像測定法によるエアロゾル粒子の様子.

4. むすび

机上に設置でき、感染症から医療従事者を守るためのエアカーテン装置を開発した.本研究では人の呼気を想定した気 流をエアカーテン装置に向けて噴出し、エアカーテンによるエアロゾルの遮断効果を PIV 計測によって調査した. 熱線 流速計を用いた流速計測により、エアカーテン装置の中心断面において、気流の吐出口から吸込口にかけてエアカーテン 気流の流量が持続していることが明らとなった.エアカーテンが作動してない場合、人体模型から放出されたエアロゾル 粒子は噴出直後に最大流速を取り、その後、エアロゾル粒子の進行速度は減衰しながら拡散した. これに対して、エアカ ーテンを作動した場合、エアロゾル粒子は人体模型から噴出した直後から拡散しながら進行するが、エアカーテンのゲー ト近傍でエアロゾル粒子はエアカーテン気流に乗って下方に軌道を変える.エアカーテンの反対側ではエアロゾル粒子は 観測されないことが明らかとなった.

今後の課題として、エアカーテンによって遮断されたエアロゾル粒子の回収効率が依然として低い点が挙げられる.現 在行っている数値シミュレーションによると、現行のエアカーテン装置におけるエアロゾル捕集率は、50%程度であるこ とから、二次感染のリスクになりえる⁽⁵⁾.このため、今後は数値シミュレーションと実験を駆使して、エアロゾル粒子を 効率的に回収できるような技術の構築を目指す.

- 1) 高牟礼光太郎, 他, 日本機械学会2022 年度年次大会, S055-10 (2022).
- 2) D. Kobayashi, et al., Ninteenth International Conference on Flows Dynamics (2022).
- 3) 内山知実, 高牟礼光太郎, 坂本恭晃, 流体送出装置, 特願 2021-078990 (2021).
- 4) K. Takamure and S. Ozono, Physical Review E, 99 (2019) 013112.
- 5) H. Muto, et al., Ninteenth International Conference on Flow Dynamics (2022).

心拍変動解析を用いたレビー小体型認知症の早期診断AIの開発

__* 幸 原 藤

Development of AI Systems for Early Diagnosis of Dementia with Lewy Bodies

Koichi FUJIWARA*

REM sleep behavior disorder (RBD) is a premonitory stage of dementia with Lewy bodies (DLB). More than 80% of patients with RBD will develop DLB or other neurodegenerative diseases related with Lewy bodies within 10 years. Thus, patients with RBD should be detected before their cognitive functions is impaired in order to prevent the progress of DLB. In particular, RBD patients with orthostatic hypotension (OH) have the significant risk of DLB. Thus, this work developed a new AI model that discriminates whether patients have OH or not based on heart rate variability (HRV) during in the supine position.

1. はじめに

レビー小体型認知症 (DLB) は、アルツハイマー病 (AD) に次いで多く、認知症全体の2割を占める. しかし病初期 の DLB は「物忘れ」など他の認知症で一般的な症状を示すことが少なく、認知症として気づかれにくい.その上、AD と 異なり MRI などの一般的な画像診断では脳病変の確認が困難であるため、熟練した医師でないと適切な診断ができず、 治療につなげられないという問題がある.

一方,認知症は5年発症を遅らせると患者数が50%近く減り,関連する医療費がおよそ1/20になると報告されるなど, 発症予防・早期発見の重要性が注目されている.厚生労働省の認知症施策推進総合戦略においても、DLB 患者への早期 介入を目的として早期診断の重要性が強調されており(1), 客観的手法を用いた DLB 早期スクリーニングシステムの開発 が求められている.

レム睡眠行動障害(RBD)は DLB の前駆症状であり、10年以内に8割が DLB に進展する(2). RBD の特徴として自律神 経障害があり,特に起立性低血圧 (OH) を有する (OH(+) RBD) RBD 患者は, OH がない (OH(-) RBD) 患者と比較し て病態が進行していると考えられ、より DLB に進展するリスクが高い. OH の有無を確認には、これまで起立負荷試験 が用いられてきた.起立負荷試験とは、被験者に15分間の仰臥位から起立して15分間の立位を行い、その間の血圧を測 定することで、血圧低下の程度を確認するものであるが、立位に体位変換したときに転倒などのリスクがあり、被験者の 安全確保のため医療者の補助が必要であるため、被験者にも医療者にも負担の大きな試験であった.

我々はこれまでに RBD 患者では臥位において、自律神経活動の指標である心拍変動(HRV)が健常者と異なることを 見いだした (3). 図1は健常高齢者と OH(+) RBD 患者, OH(-) RBD 患者におけるポアンカレプロッ トとよばれる HRV 指標の可視化結果である.この 結果は, RBD の自律神経障害によって HRV が健常 高齢者と異なっており、DLBの前駆段階を HRV か ら検出できる可能性を意味する. HRV はウェアラ ブルセンサで容易に測定できるため,在宅などで横 になっているときの HRV をウェアラブルセンサで 測定することで, DLB の前駆段階である OH(+) RBD を検出できる可能性がある.



図1 臥位時の健常高齢者, OH(+)RBD患者, OH(-)RBD患者における ポアンカレの可視化結果.

そこで、本研究ではウェアラブルセンサで臥位時の高齢者のHRVをモニタリングし、OH(+)RBDを検出するAIを開 発する.開発するAIはスマートフォンアプリとして実装することで,在宅でも容易に利用できる.OH(+)がある,すな わちDLBの兆候があると判定されれば、専門病院への受診を勧奨し、正確な検査を受けていただくことで、DLBの早期 診断につなげることができると期待される.

2023年2月27日受理 * 豊田理研スカラ-名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻

2. 手法

本研究では、まずRBD患者の起立性負荷試験時のR-R間隔(RRI)データを図に示す独自開発のウェアラブル心拍センサとスマートフォンアプリ(4)にて測定した.本研究におけるOHの基準は以下の通りである:1)起立後1分または3分のベースライン血圧と比較して収縮期血圧が20mmHg以上または拡張期血圧が10mmHg以上低下,2)収縮期血圧が90mmHg未満まで低下,3)転倒・めまい・失神・吐き気など何らかの臨床症状の発現とした.その結果,OH(-)とOH(+)の患者数は、それぞれ13名と9名であった.本データ収集および解析は、滋賀医科大学倫理委員会の承認を得ている(R2017-199).

仰臥位で5分間計測した RRI データから,複数のHRV 特徴を抽出した.抽出した HRV 特徴量から機械学習アルゴリズムを用いて,RBD患者をOH(-)とOH(+)に分類するAIモデルを学習させた.厳密に性能を検証するため、学習データと検証データをランダムに10回入れ替えて、分類性能を検証した.

3. 結果と考察

開発した AI モデルの平均的な性能は、OH(+)の検出において正解率 78%, 感度 75%,精度 77%,F値 0.73,AUC 0.85 であり,良好な性能を達成でき たといえる.本研究で開発した AI モデルでは、5分間の臥位の HRV データ を測定するだけで RBD 患者の OH の有無を確認できるため,起立負荷試験 を回避することが可能となり,患者のみならず医療者の負担を軽減すること が可能となった.

本 AI モデルによって, RBD 患者の病態進行について簡易,かつ頻回に検 査できるようになるため,これによって DLB の兆候をより早期に検出可能 となると考えられる.早期に DLB の兆候を検出して,生活習慣や睡眠習慣 などの指導・介入を実施することで,認知症そのものの治療はできないもの の,その発症や認知機能低下の速度を遅らせることができるようになると期 待される.



図2 データ収集に利用した独自開発のウェ アラブル心拍センサとスマートフォン アプリ.

4. まとめと今後の課題

本研究では、HRV を用いて RBD 患者の OH の有無, すなわち自律神経障害の程度を推定する AI モデルを開発し, 正 解率 78%を達成することができた.本成果を活用することで,起立負荷試験を回避することが可能となるため,患者のみ ならず医療者の負担を軽減しながら自律神経障害の程度を推定できる重要な成果といえる.そのため,将来的に DLB の 兆候の早期検出および介入につながり,患者本人の生活の質の向上,家族などの介護負担の軽減,そして医療費の削減に 貢献できると期待される.

今後はより多くの臨床データを収集するとともに、健常高齢者も含めて、健常高齢者、OH(+) RBD 患者、OH(-) RBD 患者の3クラスに分類できるように、AIモデルを改良し、より早期にDLBの兆候を検出できるようにする.さらに、現在のAIモデルはPC にデータを取り込んでから解析する必要があるが、本AIを実装した独自のスマートフォンアプリを開発し、ウェアラブル心拍センサと連携させることで、日常生活中でも高齢者の自律神経障害の程度を簡易に推定できるようにすることを目指す.

- 1) 厚生労働省,認知症施策推進総合戦略(新オレンジプラン), https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-12300000-Roukenkyoku/ nop1-2_3.pdf.
- 2) Arnaldi, et al., Brain, 144 (2021) 278-287.
- 3) Sumi, et al., Frontiers in Neurology, 11 (2020) 567984.
- 4) Yamakawa, et al., Sensors, 20 (2020) 3987.

メタ磁性体の三重臨界点近傍における 新奇電子輸送現象の探索

浦田隆広*

Search for Novel Electron Transport Phenomena Near the Tricritical Point in Metamagnets

Takahiro URATA*

The point on the phase diagram where multiple transition lines meet at is called the multicritical point. The peculiar behavior that occurs near this point has been actively studied since the 1970s. However, most of the systems that have been studied from this viewpoint are insulators, and conduction phenomena in the vicinity of multiple critical points have not yet been explored. In this study, we focus on an antiferromagnet PrMnSb₂, which has two magnetic elements, Pr and Mn. This compound exhibits a complex magnetic phase diagram with several multicritical points. We performed magnetotransport measurements at around the tricritical point. By applying a current pulse, we observed a switching behavior of resistivity in a magnetic field. The switching ratio became larger with increasing the magnetic field beyond the tricritical field. The observed switching can be attributed to two effects: the rapid heating induced by the current pulse and the relaxation to a metastable state.

1. 研究背景

相図上で複数の転移線が交差する点は多重臨界点と呼ばれる。この近傍で生じる特異的な振る舞いは 70 年代から調べ られて来たが、実現する物質例が少ない点や、複数のパラメタを同時に制御する必要があることから、理論と比較し実 験的な研究は進んでいない。特に、この観点でこれまでに研究されてきた多くの物質系は絶縁体であり、多重臨界点近 傍の伝導現象は未開拓である。

近年申請者らは、反強磁性体 PrMnSb2の単結晶を用い、磁気相図を構築した[1]。この物質は Pr 及び Mn という二つの 磁性元素を含むが、これらが共に磁場誘起のメタ磁性転移を示し、三重臨界点を含む複数の多重臨界点を形成すること が明らかになった。さらに、より最近では、様々な角度から磁場を印加して測定した電気抵抗から、三重臨界点が温度 ゼロで現れる"量子"三重臨界点も発現することを明らかにした[2]。本研究の目的は、この系を用い、三重臨界点の近 傍で引き起こされることが期待される、新奇輸送現象を開拓することにある。具体的には、三重臨界点近傍でのウィン グ構造と呼ばれる相境界が、電流印加によって生じる可能性を検証した。また、以下では紙面の都合上割愛するが、新 たな多重臨界点を持つ系の実現に向けて、PrMnSb2の類縁物質、CeMnSb2、SmMnSb2、PrNiSb2の単結晶育成と磁気相図構築 を行った。

2. 実験手法

近年、特殊な磁気構造を持つ反強磁性体ではドメイン構造が電流によって制御されることが報告され[3]、注目を集めている。本研究では、これを応用し、電流が反強磁性秩序と共役な場として見なせることを期待し、三重臨界点近傍の相図を磁場ー温度-電流の3つのパラメタ空間で描くことを試みた。

反強磁性体の磁化の制御には、高い電流密度を印加する必要があるため、集束イオ ンビーム (FIB)を用い、単結晶試料を加工した。まず、微小な単結晶試料をSi0₂/Si 基板に固定し、銀ペーストで端子を形成した。その後、FIBによって電流経路を細く 加工した。得られたデバイスの走査型電子顕微鏡 (SEM)写真を図1に示す。図中に 示した端子 (T1-T4)間に電流を印加し、その他の端子を用いて電圧を測定した。



図1 FIBによる加工を行った PrMnSb₂単結晶のSEM写真.

2023年2月27日 受理 *豊田理研スカラー 名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻

3. 実験結果及び考察

図2に、4.2 K において、様々な磁場下で測定した電気抵抗測 定の結果を示す。ここで、グラフの縦軸は電流パルスを印加す る前の抵抗値からの変化率、横軸は測定番号に対応する。破線 は電流パルスの印加タイミングを表す。用いたパルス幅は1 ms で、大きさは10 から100 mA まで10 mA 間隔で増加させた。パ ルス電流印加後に、低電流で電気抵抗を10 点測定した。

ゼロ磁場では変化は殆ど見られなかったが、2.0 T 及び 2.5 T 印加時には、抵抗の変化が観測された。これら二つの磁場で、 変化が生じたパルス電流値は 10 mA (~ 10^4 A/cm²)及び 20 mA (~2× 10^4 A/cm²)であった。この値は CuMnAs[3]で観測されたものよ り 2 桁小さい。さらに、変化率を比較すると、2.5 T では 1%を 超えており、1 桁大きい。ここから、抵抗変化は反強磁性ドメ インの整列以外の要因で生じたものと考えられる。

考察の結果、抵抗変化の原因としては、発熱 の影響である可能性が高いことが分かった。た だし、恒常的な温度変化ではなく、パルス電流 間(破線の間)は抵抗変化が見られないため、 パルス電流印加時に瞬間的な温度上昇が生じた ものと考えられる。図3(a)に、PrMnSb2の低温で の磁気相図を示すが、パルス電流によって状態 は赤色の矢印で示すように相境界を往復してい ると考えられる。この時に、高温のAFM I 状態 が準安定状態として保たれ、抵抗が下がったと 解釈できる。ただし、ゼロ磁場(黒丸)や1.5 T



図2 PrMnSb₂におけるパルス電流印加測定の結果.



図3 (a) PrMnSb₂の磁気相図[2]及び (b) パルス電流印加後の, 電気抵抗の磁場 依存性, 磁場は減少する向きに掃引した.

(赤丸)は、三重臨界点(TCP)が生じる磁場以下であり、2次相転移の境界を横断するため抵抗変化は生じなかったと 推測される。準安定状態への転移を裏付ける結果は磁気抵抗効果(図3(b))にも現れている。ここでは、2.5 T でパル ス電流印加後に、磁場を減衰させている。抵抗にピークが観測され、磁場を減少させることで準安定状態が安定状態に 推移したことを反映していると考えられる。

4. まとめと展望

本研究では、FIB 加工を施した PrMnSb₂の磁場中輸送特性を測定した。パルス電流印加によって生じた抵抗変化は、発 熱と冷却が生じたことに起因する準安定状態への転移であることが示唆された。この結果は、当初予想していた反強磁 性ドメインの制御によるものではなかったが、抵抗変化は1次相転移を横切る際にだけ生じたことを考えると、三重臨 界点を決定する手法として用いることが出来ると期待される。今後は、接触抵抗の低減や、パルス幅を更に短くするこ とにより発熱の影響を低減し、反強磁性ドメインの制御による三重臨界点近傍のウィング構造の解明に取り組んでいき たい。

REFERENCES

1) Y. Takahashi, T. Urata and H. Ikuta, Phys. Rev. B, 104 (2021) 054408.

- 2) T. Urata, et al., Phys. Rev. B, 106 (2022) 184401.
- 3) P. Wadley, et al., Science, 331 (2016) 587.

2次元金属有機フレームワークにおける強相関現象

張 中 岳*

Strongly Correlated Phenomena in 2D Metal-organic Frameworks

Zhongyue ZHANG*

Metal-Organic Frameworks (MOFs) has drawn vast attention for their potential applications in various fields, such as gas separation, catalysis, sensors and drug deliveries. However, these studies concern only the chemical behavior of MOFs and ignored the potential physical emergence. Hence, we initialized the study of strongly correlated phenomena in 2D π -d conjugated MOFs. By using the electrochemical magnetometry as well as the ultralow temperature physical measurements, we successfully observed the delocalized electrons with strong electron correlations in deeply reduced CuTHQ MOF, and a potential Kitaev like behavior in 2D oxalate framework, $[Ce_2(ox)_3(H_2O)_6] \cdot 4H_2O$, which indicates the existence of strong spin correlation.

1. 研究背景

金属有機構造体(MOFs)は、ガス分離、触媒、センサー、医薬品の送達など、様々な分野での潜在的な応用についての 広範な関心を引き起こしている。しかし、これらの研究は化学の観点に焦点を当て、MOFsの潜在的な物理的特性が十分 に研究されていないという問題がある。2次元 π-d 共役 MOF の最近の研究は、MOF を電子および電気化学デバイスに使 用するための扉を開き、またエキゾチックな物理現象を持つ MOF の可能性を示した。このレポートでは、2次元 MOFs に おける強い相関現象を示した2つのトピックについて報告します。すなわち、深く電気化学的に還元された2次元 MOF である CuTHQ における強く相関する電子と、近似 Kitaev 模型の金属オキサレートフレームワークである [Ce₂(ox)₃(H₂0)₆]・4H₂0 における強く相関するスピンである。これらの結果を用いて、我々は2次元 MOFs を、異常な量子 現象を探索するための新しいプレイグラウンドとして示した。

2. 半導体 CuTHQ MOF の電気化学還元における電子構造の変化

CuTHQ は半導体 MOF であり、Li イオン二次電池のカソード活性材料として報告されている。しかしながら、CuTHQ およ

び他の類似の2次元共役MOFのほとんどの報告された電気化学的メカ ニズムは、還元生成物が多数のラジカルを持つ深く還元された有機配 位子であるという仮定に基づいているが、これは共鳴理論に反してい る。したがって、これらの2D MOFの電気化学プロセスにおける実際 の電子構造とスピン構造の変化をさらに理解するために、定性的およ び定量的なESR、磁化率測定を含む一連の ex situ 電気化学磁気測定 手法を確立した。

得られたデータから、CuTHQの還元は3つの段階に分けられること がわかりました。第1段階はCu(II)カチオンの通常の電気化学還元、 第2段階は、Cuのd軌道と有機配位子の分子軌道の両方の貢献によ る π -d共役状態の電子充填、第3段階は純粋な有機配位子による電 子吸着段階である。さらに、g-tensorが2.0付近にある鋭いESR信 号のLorentzianフィットと温度依存性から、この信号がCurie型 局在スピンだけでなく、温度に依存しない広い信号にも寄与されて いることがわかる。この広い信号は、電荷が分散したスピンから来 ると考えられている。





一方、定量的な ESR と磁化率測定の両方から、有機ラジカルの濃度が 10%を超えることはなく、局在したスピンは 主に MOF の欠陥にあることが示唆された。結果として、CuTHQ MOF の構造に基づいて、CuTHQ の電子構造の変化は、電気 化学還元においてカゴメスピン格子からハニカムバンド構造への段階的な切り替えであることが結論付けられました。ま た、深く還元された CuTHQ の電荷貯蔵機構は、グラファイトなどの従来の 2D 材料と非常に類似している。これにより、2 次元 MOF が、バンドが大幅にドープされたときに強相関現象を持つ興味深い電子材料としてのポテンシャルがあること が明らかになりました。

3. 近似キタエフスピン液体の可能性がある[Ce₂ (ox)₃ (H₂0)₆]·4H₂0。

キタエフモデルは、2次元のハニカム格子上の正確に解ける S = 1/2 スピンモデルであり、スピンはマヨラナフェルミ オンに分数化され、基底状態でトポロジカル量子スピン液体(QSL)を形成している。キタエフ候補物質の基準は、強い スピン-軌道相互作用を持つ Jeff=1/2 スピンで組み立てられたハニカム格子である。物理学者によって広く研究されてい る材料は、いくつかの複雑なイリジウム酸化物やα-RuCl₃である。これらの従来の無機塩やセラミックスには、欠陥によ ってクロスレイヤー相互作用と局所的な磁気秩序が不可避的に生成され、スピン液体の基底状態が得られず、キタエフ相 は外部磁場の存在下でのみ実現することがある。

以前の研究経験に基づくと、Kagome 配列を持つ強相関 2 次元 MOF である CuHHTP は、Cu(II) S = 1/2 の Kagome ヘイズンバー グ反強磁性量子スピン液体基底状態を示しました。この結果は、 適切な構造的トポロジーと金属カチオンの組み合わせを持つ 2 次元 MOF から、このような興味深い量子物理的現象を発見する ことが可能であることを示唆している。同じ戦略を用いて、私 たちはハニカム構造を持ち、隣接するスピン間相互作用が短い オキサレート橋によって伝達される 2D オキサレートフレーム ワークである [Ce₂(ox)₃(H₂0)₆]・4H₂0 を研究することにしました。 MPMS 磁化率測定により、等価な Néel 温度が 40K であることが 示唆されましたが、試料を 30mK まで冷却した希釈冷凍机で測定 しても、磁気秩序相転移は観測されませんでした。熱容量測定 においては、30mK まで低温冷却した状態でも 2 次相転移の明確 な兆候は観察されず、1K 以下の容量については、容量は $C \propto T^{1.5}$



図2 [Ce₂(ox)₃(H₂O)₆]・4H₂Oの30mKまでの磁化率.

のべき乗則に従います。より多くの証拠が必要ですが、このスケーリング挙動は、物質のキタエフ常磁性相の理論的に予 測された熱容量に一致しています。この結果は、2次元錯体内での強いスピン相関と誘起された量子励起を示しています。 今後のこの近似的なキタエフ候補複合体の研究は、低温測定の検証、物質の磁場依存性の解明、H-NMR研究、単結晶磁 化解析に焦点を当てる予定です。

4.結論

この研究では、新しい2次元金属有機フレームワーク(MOF)の電気化学還元によるスピン構造進化と、Kitaevスピン 液体候補複合体の物理特性について報告した。結果は、2D MOF がエキゾチックな強く相関した現象を持つ興味深い電子 材料である可能性があることを示唆しています。 今後の研究では、低温測定の検証、磁場依存性、H-NMR 研究、単結晶 磁化解析が必要となる。

- 1) H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin and S. E. Nagler. Nat. Rev. Phys., 1 (2019) 264-280.
- 2) Y. Misumi, A. Yamaguchi, Z. Zhang, et al. J. Am. Chem. Soc., 142 (2020) 16513-16517.
- 3) Q. Chen, O. Adeniran, Z. F. Liu, Z. Zhang and K. Awaga, J. Am. Chem. Soc., 145 (2023) 1062-1071.

"不均質な"樹脂設計を目指した デジタルパターニングコンセプト

林 幹 大*

Development of Digital Patterning Concept for Creation of Inhomogeneous Polymeric Materials

Mikihiro HAYASHI*

We develop a preparation of functional polymeric films with patterning of two different polymer species using a commercial DLP-type 3D printer. In the proposed protocol, a parent cross-linked film is immersed in liquid vinyl monomers containing photo radical initiator and divinyl cross-linker monomers to be swollen. Next, UV light is irradiated from the 3D printer to the swollen film, which induces polymerization of the monomers in the film. Notably, the spatial control of the UV irradiation can be possible owing to the liquid crystal (LC) panel which works as mobile photo masks operated by computer softwares. The area-selective progress of the polymerization is thus enabled, which eventually designs the patterning manner in the final material. Overall, the present study opens the next generation of polymer-polymer composites by incorporating "digital patterning concept".

1. はじめに

自然界では、硬軟層の適材適所のパターニングにより多機能な性質が実現されている^[1,2]. 例えば、昆虫・甲殻類の身体を形成するクチクラ(cuticle)は、基材であるキチンファイバーと複合化された物質の種類および量(例:水分量、タンパク質の種類)や、その状態(例:タンパク質の重合度や配向)によって、ゴムレンジ(~MPa)からガラス・無機物レンジ(~GPa)まで弾性率が段階的に変化している(図1:昆虫の足の場合、柔軟部が接地面との高接着性を発現し、高硬度部は自己支持性を担保している)^[3].

一方で、合成樹脂に関しては、1900年代の誕生以来、樹脂は"均質であるもの" という概念が盲目的に一般化されている。樹脂の物性改質は、基本的には分子構 造に焦点を当てて行われており、「弾性率に差のある異種ポリマーのマクロスケ ールのパターニング」に基づく物性改質は未だ十分に開拓されていない。当然な がら、単一ポリマーからなる従来の樹脂では、基本的にはどの方向からの力に対 しても一様に変形する(力学的等方性).一方で、次世代産業の中では、力学的特 異性を示す材料が重宝される場合が多く、例えばフレキシブルデバイスやウェア ラブルデバイスでは、ある方向の力に対して柔軟性が高く、他の方向には曲げに くい設計のほうが好ましい.力学的特異性を表現するために異種ポリマーの複合 化を行う場合には「接着」が必要であるが、異材接合部から生じる界面剥離や成 形プロセスの複雑化などの問題がある(特に多層は困難).その他にも、微細パタ ーニングやオートメーションの問題があり、複合樹脂の産業用途開発には克服す



図1 テントウムシの足における 弾性率変化^[1].

べき課題が多い.本研究では、接着に頼った異種ポリマー複合化に関する課題克服とともに、合成樹脂の新しい機能化法の提案を目的として、「デジタルパターニング」という異種ポリマーのパターニング技術の確立を目指した^[4].

2023年2月7日受理

^{*} 豊田理研スカラー 名古屋工業大学大学院工学専攻生命・応用化学系プログラム

2. 本研究の内容

「デジタルパターニング」という技術の概要を以下に示す(図2a).第1ステップとして、架橋樹脂フィルムを、ビニ ルモノマー・光重合開始剤溶液へ浸漬し、モノマーを内包させる.第2ステップとして、UV光を用いた光重合により、内 包モノマーをポリマー化する.その際、デジタル・ライト・プロセッシング(DLP)方式の3Dプリンターを用いて、パソ コン上で描いた光照射箇所のデザインをフィルム上に転写し、重合を箇所選択的に進行させる.その後、未反応モノマー 除去・乾燥を経て、ポリマーが光照射パターンに沿って重合した複合フィルムが得られる.光照射箇所のデザインは、モ デリングソフトを用いて自在に表現することができる.一例として、図2左下に極細ピッチ・ハニカム構造・ボロノイ図 でのパターニングを行ったフィルムを示した.詳細な結果は割愛するが、箇所選択的な重合は、赤外分光法・走査電子顕 微鏡などの手段に加え、熱物性・力学物性の観点から確認できている.結果の一例として、易変形・低弾性母材樹脂中に ガラス状の難変形・高弾性樹脂がパターニングした樹脂を紹介する(図2b).一軸変形の結果、易変形母材部のみが選択 的に伸長されており、また、高伸張領域でも界面剥離は見られなかった.この結果から、本技術では、パターニング界面 は化学的に連結されるため接着プロセスが不必要となり、界面破壊の問題がないという長所が示された.

本技術は、母材樹脂およびパターニング部のポリマー種に大きな制限なく適用でき、簡便且つ多様なパターニング様式 に関して最大の特色がある.上記技術に基づき、力学的異方性材料や、親水-疎水パターニングよる局所ゲルフィルム、バ ックリング現象を活かしたモーフィング (morphing)、フィラー含有コンポジットの導電性制御などユニークな特性を示 す機能性樹脂が調製できており、国際査読付きジャーナルへの投稿を準備中である.その他、現在は、摩擦特性や制振性 の改質に関して、弾性率パターニング樹脂の有用性を調査しているところである.



図2(a)開発した「デジタルパターニング樹脂」調製法の概要,(b)箇所選択的易変形フィルムの変形挙動.

3. おわりに

産業界においては、単一のポリマーを用いて表現可能な物性には限度がある.一方で、本技術のように、複数種のポリ マーを適材適所で配置したパターニングフィルムを利用すれば、その組み合わせおよびパターニング様式により物性・機 能の無限の拡がりが期待(材料設計の多様化)できる(産業界の様々なニーズへ対応).これは、「一次元パーコードと 二次元パーコード(例えばQRコード)では情報量に圧倒的な差がある(インプットを多くすればアウトプットが拡がる)」、 という実例と類似している.今後は、特に力学的性質(強靭性・ダンピング(制振)性・力学的異方性・摩擦特性)に関 する機能開拓を行い、先端産業分野(例えばロボティクス・次世代車両・ドローン・ウェアラブルデバイス・フレキシブ ルデバイスなど)などへの展開可能性を模索していく予定である.

4. 謝辞

本研究は、豊田理研スカラー2022 年度研究助成の支援を受けて行ったものである.厚く御礼申し上げます.

- 1) R. Lakes, Nature, 361(1993) 511-515.
- 2) D. Raabe, C. Sachs and P. Romano, Acta Materialia, 53 (2005) 4281-4292.
- 3) H. Peisker, J. Michels and S. N. Gorb, Nat. Commun., 4 (2013) 1661.
- 4) H. Fukunishi, M. Hayashi and S. Ito, "Digital Photo Patterning: Designing Functional Multi-Polymeric Patterning Films", *to be submitted*.

圧縮ねじり加工を用いた組織制御による 高強度アルミニウム合金の高性能化

成 田 麻 未*

Development of the High Strength Aluminium Alloys by Microstructure Control Using Compressive Torsion Processing

Mami MIHARA-NARITA*

In this study, the effect of compressive torsion processing (CTP) on the microstructure and age-hardening behavior of 7000 series cast aluminum alloy (Al-Zn-Mg alloy) was investigated. Hardness was increased with the aging treatment in all samples, and the hardness level increased in the specimen subjected to CTP. Annealing before CTP reduced the initial hardness, and the hardness was significantly increased with the aging treatment, however the hardness was not higher than that without annealing. In addition, it was assumed that the annealing treatment resulted in a non-uniform grain structure because of the non-uniform deformation.

1. 研究背景·目的

輸送機器において、CO₂ 排出量削減と燃費向上のために部材の更なる軽量化が進められ、軽量材料として使用されてい る高強度アルミニウム合金(7000系)においては更なる高性能化が強く求められている。同合金の強度を向上すべく合 金組成を調節すると、耐食性が低下してしまう。また、一般に強度と延性はトレードオフの関係にある。高強度と高延性 ならびに耐食性を両立する材料を得るためには、材料内部の微視組織を適切に制御可能な新しい加工熱処理プロセスの

開発が必要である。そこで本研究では、強ひずみ加工による材料組織の微細化が注目する。こ の手法により材料内部に巨大なひずみを付与すると、結晶粒が微細化され、同時に合金元素 (例えば鉄不純物)を過飽和に固溶させることができる。この過飽和分を時効熱処理にて析 出させ分散できれば、鉄不純物を無害化したうえで、結晶粒微細化強化に加え析出強化で高 強度化が達成できることが期待される¹⁾。また、先行研究では、材料内部に巨大なせん断ひず みを付与するねじり加工法(High Pressure Torsion: HPT)の一種である、圧縮ねじり加工 法(Compressive Torsion Processing: CTP,図1)により、鋳造後の結晶粒および晶出物が 微細均一化され、特異な局部伸びが発現して延性を大きく向上できることが示されている²⁾。 本研究では、圧縮ねじり加工条件や熱処理によってアルミニウム合金の組織を制御し、高性 能化することを目的とした。



図1 圧縮ねじり加工装置の概要.

2. 実験方法

A7050 アルミニウム合金鋳造材(Φ40 mm×10 mm)を供試材とした。加工熱処理条件を図2に示す。本研究では 三つの条件で加工熱処理を行った。条件 A では鋳造材に対して圧縮ねじり加工を行わずに直接溶体化処理および 時効熱処理を施した。溶体化処理は475℃にて2時間行い,水冷した。時効熱処理温度は120℃とした。条件 B で は、これら熱処理の前に圧縮ねじり加工を施した。圧縮ねじり加工では、加工温度を室温、圧縮圧力を100MPa、

回転速度を5rpm,回転数を30回転とした。条件Cでは,圧 縮ねじり加工の前に析出処理を400℃にて8時間施した。得 られた試料について,走査型電子顕微鏡による組織観察を行 った。また,ビッカース硬さ試験により硬度変化を評価し た。さらに,電子線後方散乱回折法(EBSD)により結晶粒組 織を解析した。





3. 実験結果と考察

圧縮ねじり加工に伴う金型の温度変化および SEM 組織写真を図3に示す。金型の温度は、資料充填部の内壁から3mm の位置にて行った。回転数の増加に伴い加工発熱を生じ、金型温度は340℃まで上昇した。また、20回転加工までは鋳 造材の組織から大きく変化しなかったが、30回転加工を行うと組織が機械的に分断され、晶出物および結晶粒が微細化 することが分かった。

図2の条件 A, B および C にて作製した試料の, 120℃での時効熱処理における硬度変化を図4 に示す。ここで圧縮ね じり加工の回転数は 30 回転とした。初期(焼入れまま(As. Quenched: A. Q.))の硬度は, A と比べて B で高くなって おり, 圧縮ねじり加工による加工硬化が生じたことが示唆される。時効時間の増加に伴い,条件 A および C の硬度は大 きく上昇し,今回の測定範囲ではまだピーク硬度に達していなかった。これらの条件の試料については,溶体化処理後 に結晶粒が粗大化しており,引張試験の結果においても延性の大幅な上昇が見られなかった。そこで,圧縮ねじり加工 前に粗大な第二相粒子を析出させ,変形を均一化することおよび結晶粒粗大化を抑制することを期待して,析出処理を 行った(条件 C)。その結果,初期の硬度は低下したが,その後,時効時間に伴い大きく硬度が上昇した。硬度レベルと しては,析出処理を行わなかった条件 B よりも低くなったが,硬度の増加量は最も大きかった。溶質原子のクラスター や GP ゾーンの形成状態や,焼入れ時の溶質原子の濃度分布について,条件によって異なる可能性があるが,現時点では 不明である。また,条件 C の試料については,溶体化処理後の結晶粒サイズが不均一であり,400℃での析出処理では析 出物の分布が不均一あるいは加工歪みが均一に入らないために,結晶粒が十分微細化しなかったと考えられる。より低 温で析出処理を行い変形が均一に入ると,そこへ Zn,Mg, Cu 原子が析出して亜結晶粒を形成し,さらに Zr が粒界に析出 すれば,亜結晶粒の成長が抑制され,圧延や押出の場合は高温で再結晶することが抑制されて繊維状組織が得られるこ とが期待される。圧縮ねじり加工を施した場合はどのような結晶組織が得られるのか,そしてそれが強度及び延性にど う影響するかについては,今後明らかにしていきたい。



図3 圧縮ねじり加工に伴う金型の温度変化およびSEM組織写真.



4. 結言

圧縮ねじり加工時の回転数が20回転以下では、加工後に鋳造時の組織が維持されるが、30回転ではそれらが微細に 分断された。時効熱処理に伴っていずれの試料も時効硬化し、圧縮ねじり加工を施した試料では硬度レベルが上昇し た。圧縮ねじり加工前に焼鈍処理を施すことで溶体化処理後の硬度は低下し、その後大きく時効硬化したものの、焼鈍 なしの場合より高い硬度は得られなかった。また、焼鈍処理は不均一な結晶粒組織となり、加工が均一に入っていない ことが予想された。

REFERENCES

1) 堀田善治, *軽金属*, **68** (2018) 407-417.

2) 細川知希, 久米裕二, 小橋 眞, 金武直幸, 軽金属学会第129回秋期大会概要, 2015, 195-196.

高品質窒化物系混晶半導体薄膜のサブギャップ領域に おける光吸収・熱発生過程の解明

今 井 大 地*

Analysis of the Optical Absorption and Heat Generation Processes via Sub-bandgap Energy States in High Crystalline-quality Nitride-based Semiconductor Alloy Thin Films

Daichi IMAI*

We investigated the optical absorption and heat generation processes via sub-bandgap energy states in AlInN alloy thin films, which is one of the nitride-based semiconductor alloys and recently applied to the optical cavity of laser diodes and vertical-cavity surface-emitting lasers. We successfully observed weak sub-bandgap absorptions with heat generation in several hundred nm thick AlInN thin films by using photothermal deflection spectroscopy (PDS). Initial study of the depth dependence analysis and analysis of the generated heat diffusion processes in PDS measurements were also conducted.

1. はじめに

窒化ガリウム (GaN) に代表される III 族窒化物半導体は、主要二元化合物とそれらの混晶組成比の制御により原理的 には深紫外から近赤外の幅広い波長域の光素子を作製でき、白色 LED 照明や光ディスク用青色半導体レーザー (LD) など の小型・低電力消費な光素子の実現により、我々の社会生活に変革をもたらしてきた。今後、更なる動作効率向上や実 用波長域拡大が進められることで、材料加工、医療、光通信、VR、AR など、様々な分野における技術革新や SDGs 推進 に対する貢献が期待される。

現在、窒化物系光素子では、深紫外域や緑色より長波長域における発光効率の急激な低下や、高出力動作時の性能劣 化などが課題となっている。これらの課題解決に向けては、LEDやLDの発光層及び周辺を構成する混晶半導体(可視光

域はGaInN、紫外域はAlGaN)の基礎吸収端以下のエネルギー領域(サブギャップ 領域)における物性制御が重要となる。発光層での欠陥生成や不純物混入、混 晶半導体特有の混ざり方の不均一さによるバンドエネルギーのばらつきが発生 すると、サブギャップ領域に深い準位が形成され(図1)、これが、①非発光再結 合による発光効率低下や素子の自己発熱、②光の自己吸収による内部損失(素 子内部で光増幅するLDの場合)など、光素子の動作効率低下を引き起こす主要因 となっている(近年はAlInNも面発光型LD(VCSEL)共振器に応用されている)¹¹。 そこで本研究では、窒化物系混晶半導体薄膜における光吸収に付随して起こる 非発光(熱発生)過程の直接的観測、更には発生した熱の輸送特性解析手法の確 立に取り組み、混晶半導体のサブギャップ領域に起因する窒化物系LEDやLDの 動作効率低下過程の解明や、それらの具体的制御指針の提示に向けた基盤技術 開拓に取り組んだ。



図1 混晶半導体薄膜におけるギャッ プ内状態とそれによる光素子の 効率低減過程の例.

2. 実験および解析手法

測定試料には有機金属気相成長法によりGaN/サファイアテンプレート上に成膜されたAlInN混晶薄膜を用いた。In組 成比はそれぞれ0.114および0.155である。これらの試料は名古屋工業大学の三好教授より提供して頂いたものであり、 近年、表面平坦性に優れた高品質AlInN混晶薄膜の作製が報告されている。²⁰ AlInN混晶の発光スペクトルはフォトルミ ネッセンス (PL) 法により観測し、光吸収過程の観測には光熱偏向分光 (PDS) 法を用いた。PDS 法の励起光にはキセノ ン光源を分光器で分光した単色光源を用いた。試料は屈折率の温度変化が大きいへキサンに浸されており、深い準位を 介した非発光再結合により試料内部で熱発生が生じると、その熱が液体媒質中に拡散し、試料表面近傍を通過したプ

2023年3月9日 受理

* 豊田理研スカラー

名城大学大学院理工学研究科材料機能工学専攻

ローブレーザーが偏向される。この現象を利用して薄膜のサブギャップ領域にお ける光吸収を高感度に観測可能である。また、本手法を応用して、発生した熱の 輸送過程の解析手法構築にも取り組んだ。

3. 結果および考察

図2にAlInN混晶薄膜の室温PLスペクトルを示す。In組成比の増加に伴いAlInN 混晶のバンド端近傍からの発光は低エネルギーシフトしている。3.4 eVおよび 2.2 eV付近のピークは下地のGaNテンプレートによるものである。これらの試料 ではAlInN混晶の発光ピークがGaNのバンドギャップよりも大きいため、発光の一 部はGaNに吸収されている。吸収係数は波長に依存するため発光強度を単純に比 較することはできないが、それを考慮しても発光強度はIn組成比0.114の方が一 桁程大きいことがわかる。

一方、図3に示すようにPDS信号強度はIn組成比0.114の方が大きく、これはサ ブギャップ吸収を引き起こすような深い準位が0.114の方が多いことを示す。こ のように、発光強度やサブギャップ吸収はいずれも深い準位により引き起こされ るが、その大小関係は必ずしも一致していない。今後、発光強度およびPDS信号 強度それぞれの各種欠陥や不純物密度依存性を評価することで、発光効率向上や 光吸収低減に対し、それぞれどのような欠陥や不純物を制御することが有効であ るかなど、深い準位に関するより詳細な理解が得られると思われる。

図4(a)にPDS測定から得られた信号の位相スペクトルを示す。PDSでは励起光 を光チョッパーにより周期変調し、プローブ光の偏向をロックインアンプにて検 出する。その際、信号の位相成分には試料中で発生した熱が試料表面に出てくる までの時間遅れの情報が含まれるため、位相成分を解析すれば、試料深さ方向に

対する深い準位の密度や、発生した熱の拡散過程等の情報を得ることができ、III-V族化合物半導体では本手法による熱 伝導率の解析が報告されている。⁽³⁾ ここでは本手法を窒化物半導体に適用すべく、まずは試料構造の単純なGaN単層基

板を用いた初期検討を行った。図4(a) に示すように、GaNのバン ドギャップ近傍で吸収係数(光侵入長)が大きく変わるため位相 が大きく変化する。図4(b) は熱伝導方程式に基づくモデル解析か ら得た位相信号の吸収係数依存性である。実験的に得られた位相 変化を再現するように計算値に含まれる熱伝導率を調整すること で、GaNのバンド間吸収に相当する吸収係数(およそ1×10⁵ cm⁻¹)ま での領域において、実験的に得た位相変化をよく再現する結果が 得られた。今後、位相変化に対するチョッパー周波数や試料膜厚 の影響を考慮して、試料深さ依存性解析や測定精度に関する検証 を進める。



図4 GaN基板における PDS 位相スペクトル. (a) に実験値, (b) に理論計算から得たスペクトルを示す.

4. まとめ

PDS法によりAlInN混晶薄膜のサブギャップ吸収過程が明瞭に観測された。発光スペクトル解析と組み合わせること で、深い準位の物性をより詳細に理解できるようになると考えられる。また熱伝導方程式に基づく理論モデルにより位 相スペクトルを解析することで、PDSによる深い準位の試料深さ方向依存性や発生した熱の拡散過程の解析に関する初 期的検討を行った。今後、上記解析を更に進めることで、混晶半導体のサブギャップ領域に起因する窒化物系LEDやLD の動作効率低下過程の解明や、それらの具体的制御指針の解明に繋げていく。

- 1) K. Ikeyama, Y. Kozuka, K. Matsui, S. Yoshida, T. Akagi, Y. Akatsuka, N. Koide, T. Takeuchi, S. Kamiyama, M. Iwaya and I. Akasaki, *Appl. Phys. Express*, **9** (2016) 102101.
- 2) M. Miyoshi, M. Yamanaka, T. Egawa and T. Takeuchi, J. Crys. Growth, 506 (2019) 40-44.
- 3) N. Yacoubi and C. Aliberta, J. Appl. Phys., 69 (1991) 12.







相変化材料を活用する 効率的な超小型宇宙機システム設計手法に対する研究

宮田 喜久子*

Efficient Micro/Nano Spacecraft System Design Method Utilizing Phase Change Materials

Kikuko MIYATA*

There are a lot of difficulties in the design of the nano-satellites thermal design and operations. The environmental conditions differ from on-ground conditions, such as periodic heating and cooling caused by orbital motion, and vacuum. In addition, nano-satellite has strict mass and volume limitations that cause small power generation and consumption and low heat capacity, which cause lower temperature conditions compared with the larger spacecraft and higher temperature variations and make the thermal design difficult. These difficulties cause requirements for a temperature change mitigation system with low power consumption. Therefore, this paper proposes the utilization of phase change materials (PCMs) and effective system design methods with PCMs. The proposal consists of a selection of PCMs, a discussion of suitable implementation methods, and a discussion of a system design method for small spacecraft using PCMs. The discussions on the selection and implementation of PCM are performed via experimental validations and conclude with the utilization of a VO₂-based solid-solid PCM block formed with epoxy resins. The discussions on a system design method are performed through numerical validations including system modeling with experimental validation. The results show the effectiveness of the proposed method and system.

1. はじめに

超小型宇宙機システムは費用対効果が高く開発期間が短いという傾向を有 し、宇宙利用システムの適用先拡大可能性を有するシステムとして期待されて いる.新規開発企業の参入も増加しているが、調査結果によると現時点では約 半数のシステムが目的達成に失敗し、その多くで電源回りの不具合が発生して いる⁽¹⁾.不具合発生要因としては、地上利用機器と異なる厳しい許容質量・電 力・体積リソース制約の存在と、使用環境条件への適用失敗があげられる.軌 道運動に運動し周期的に加熱・冷却が行われ、冷却状態の間は発電が不可能、 さらに大気が存在しないという特殊な環境下では地上とは違う熱制御設計が





必要となる.熱容量や機器由来の発熱が小さい小型宇宙機システムはシステム全体の温度変化が大きく,特に低温に安定 しやすいという特徴をもつ.図1にその例を示す.また,機器群が密集しているため一部の機器のみの温度を独立して制 御することは難しく,システム全体としての最適化が必要となってくる.一般的な電源システムの中核をなすバッテリの 充電機能は低温において効率低下や機能不全を示し,これらの特徴は不具合発生の大きな要因と推定される.また,急激 な温度環境変化や極低温環境は他の機器に対しても動作不良の原因となりうる.機能保証を強化し超小型宇宙機システ ムの実用性を向上するためには,小型・軽量かつ電力リソースの使用を抑制した熱制御システムの構築が急務である.

本研究では、周期的な加熱・冷却が行われるという環境特性に着目し、未利用熱を効率的に回収、必要時に利用する 蓄熱技術を超小型宇宙機システムの熱制御に活用する手法を検討する.特に、相変化に伴う潜熱を蓄熱機能として利用 する相変化材料の小型宇宙機システム活用に取り組む.相変化蓄熱材は地上において、大規模システムや温度上昇の緩 和が必要なシステムへの適用が多く、小規模システム・低温への適用事例が少ない.ここでは、低温・高温の両方への 対策、小型システムへの適用手法を検討する.また、低圧であり熱輸送が伝熱と輻射に限られている宇宙環境条件への 耐性も評価する.

2. 相変化材料の選定

相変化材料に対するトレードオフを実施した. 潜熱密度としては固液相変化を伴う候補品が有効であったが,減圧環境 下では溶媒の気化や体積変化などから実装上のデメリットが懸念されたため,固固相変化を伴う二酸化バナジウム(VO₂) を採用した. 組成物の一部の V を異種金属元素で置換することで相転移温度を比較的自由に調整できる点が,高温・低 温の双方の温度変化への対応が求められる使用環境と親和性が高いと判断した.また,置換金属元素としてタングステン (W)を採用し,そのドープ割合を変更したサンプルを複数製造,相転移点の変化についての評価も実施し,常温付近から -20℃まで複数の相転移点を実現することができた.その結果は文献2として公表した.

3. 相変化材料の実装形態の検討・評価

VO2 に異種元素を添加したものをエポキシで固めて実装する手法を提案した.また,その実現にあたりエポキシの選定,VO2 とエポキシの比率調整,固定化条件の調整による最適化を実施した.真空環境下での実験を含めた有効性の評価も行い,その結果は文献3として公表した.現在公表準備中なので詳細は割愛するが,システムとして実装する上で相変化材料部分の軽量化を実現する方策や内部熱伝導率向上策なども検討・提案し,実験的検証を通じた提案手法の有効性が確認されている.

4. 温度変化緩和システム設計手法の検討

宇宙機システムにおいて,熱の移動は伝導と輻射のみである.よって,それ ら各要素の数学モデルの製作と製作モデルと実機との差異を低減する手法を検 討した.伝導に対しては,機器間の接合条件の差異(締結手法,圧力,表面状 態など)による熱伝導率の変化を図2のように試験片を用いて実験的に検証し た.また,それらの結果を関連研究の結果^(4,5)とも比較し,小型宇宙機の機器 間熱伝導率のモデル化と制御に関する知見を得た.相変化材料の実装について は,前章までの実験結果をもとに蓄熱デバイスモデルを構築し,数値的に軌道 上での制御対象機器温度を時系列で評価できるシステムを構築した.図3にサ ンプルとして宇宙機システムモデルの外観例を示す.また,これらの数値シミ ュレータを用いて機器群の配置や機器間の伝導・断熱などの方針を,システム 全体が熱設計の観点から効率的となるよう整理し,システム設計方針の検討を 実施した.(本章の詳細結果も公表準備中につき割愛する)

図2 熱伝導率計測実験の設定.



図3 宇宙機システムモデル例.

5. まとめと今後の展望

本研究を通じ、相変化材料の選定・生成が実現し、実現可能性の高い実装形 態の検討も完了した.実験結果を基にしたデバイスのモデル化も実施でき、提案システムの主要構成要素の有効性とシ ステムとしての実現可能性が示唆されてきている.現在、本報告では詳細を割愛した内容に対する公表準備を進めてい る.また、本研究の発展として、提案手法を用いて温度変化緩和システムを有する小型宇宙機の設計・製造を行ってお り、近年中に実際の軌道上でその有効性を示すための実験を実施することが決まり、その準備を進めている.

6. 謝辞

本研究の一部の実験・検討は、関西大学山縣雅紀准教授との共同研究として実施した.ここに謝意を表する.

- 1) M. Swartwout, CubeSat Database, https://sites.google.com/a/slu.edu/swartwout/cubesat-database.
- 2) M. R. Yamagata, Y. Wakita, Y. Tsuruda and K. Miyata, Thermal Science and Engineering Progress, 37 (2023) 101601.
- 3) 脇田悠利名, 宮田喜久子, 鶴田佳宏, 山縣雅紀, 第59回日本航空宇宙学会中部·関西支部合同秋期大会, 2022.
- 4) Y. Xian, et al., ATE, 157 (2019) 113601.
- 5) P. B. Hager, *et al.*, Contact Conductance in Common CubeSat Stacks, *The 49th International Conference on Environmental Systems*, 2019.

中赤外レーザーによる物質の化学構造に応じた 輻射カクロマトグラフィーへ

工藤哲弘*

Midinfrared Optical Force Chromatography Depending on Chemical Structure

Tetsuhiro KUDO*

We have experimentally observed enhancement of optical force using mid-infrared quantum cascade laser when the laser resonates with the molecular vibrational modes of silica particles. The siloxane bonds of the particles are vibrationally excited by a 9.3 μ m laser, resulting in faster drift of the silica particles than identically sized polystyrene particles in an evanescent wave created by total internal reflection on a prism. Infrared spectroscopy is a crucial technique for sensing molecules, as their vibrational and rotational modes typically exist in the infrared spectral region. We propose the use of midinfrared laser not only for sensing molecules, but also for sorting them based on their chemical structure by midinfrared optical force.

1. 輻射力の背景

光マニピュレーションは、光により物質に誘起される力 である輻射力を利用して、微小なマイクロやナノサイズの 物体を力学的に操作する技術である。この技術は、ノーベ ル物理学賞に選ばれたレーザー冷却(原子を極低温にまで 冷やす技術)や光ピンセット(細胞を非接触及び非破壊に 操作する技術)などが代表例として挙げられる。これらの ように輻射力を利用して物質を操作する技術は、新しい研 究領域を開拓するために必要不可欠な根幹的技術であり、 様々な領域で活躍している。例えば、レーザーを微粒子に 照射することで、光の運動量が微粒子に乗り移り、微粒子



図1 (a) レーザーによる粒子の光輸送, (b) 集光レーザーによる光 トラップ.

を光輸送することができる。また、レーザーを溶液に集光することで、その溶液中に分散している微小物体を勾配力でト ラップすることができる。近年、高度に制御された光電場(プラズモン局在増強電場、超短パルス、光渦等)や、多様なナ ノ材料(コロイド粒子、金属ナノ粒子、細菌、タンパク質、分子)が研究対象となり、物理学、光化学、物質科学、生物学 などの様々な分野で研究が展開されている。本技術は、様々な研究領域で発展してきたが、実は物質に対して透明な非 共鳴光(近赤外光)を用いた場合が多く、光と物質の相互作用という観点では非常に単純な相互作用であったと言える。

これまで我々は、従来の光マニピュレーション技術とは異なり、共鳴光マニピュレーションという新しい研究領域を切 り開いてきた[1,2]。共鳴光マニピュレーションは、光と物質の電子遷移が共鳴的に相互作用することを利用した技術で、 レーザーが操作対象物質(例えば色素分子など)の電子遷移エネルギーに共鳴することで、誘起分極が著しく増大し、輻 射力が共鳴的に増強する仕組みである。特に最近では国内外で最も高い共鳴増強効果を生み出すことに成功している[2]。 しかし強い励起光を照射すると色素が光退色するため、励起状態が非常に安定な蛍光ナノダイヤモンドを用いたモデル 実験に留まっているのが現状である[3]。

本研究では、中赤外レーザーを用いた分子振動共鳴に初めて着目した。先述の共鳴増強効果は、中赤外領域における分子振動共鳴においても有効であると考えられる。中赤外領域(波長 2.5~25 µm)は分子指紋領域とも呼ばれており、分子を構成する原子や分子構造、分子の周囲環境によって赤外スペクトルの形状(分子振動準位)が顕著に異なるため、これらを輻射力で選択的に光操作できる可能性がある。本研究では、具体的な実験系とその成果を以下で示す。

2023年3月2日受理

* 豊田理研スカラー

豊田工業大学大学院工学研究科先端工学専攻



図2 (a) 9.3 µm 中赤外レーザーによるシリカ微粒子の光輸送実験.プリズム表面で光が全反射することでエバネッセント波が生じる.(b) シ リカ,ポリスチレン,水の赤外透過スペクトル.(c-e) 5.5 µm シリカ微粒子と(f-h) 5.7 µm ポリスチレン微粒子の光輸送の経時変化.ス ケールバーは10 µm である(図は一部文献4より引用).

2. 中赤外分子振動共鳴光マニピュレーションの実験結果とその考察

波長 9.3 μm(波数 1075 cm⁻¹)の中赤外量子カスケードレーザ ーを用いて、シリカ微粒子の振動モード(シロキサン結合として 知られている Si-0-Si の非対称伸縮振動、図 2(b) のシリカの青太 線参照)を励起し、ポリスチレン微粒子と混合した溶液から、シリ カのみを選別する機構を世界で初めて発見した[4]。図 2(a)の光 学系に示すように、レーザーがプリズム表面で全反射することで エバネッセント波が発生し、その波によってシリカ粒子が光の進 行方向に押され輸送される(図 2(c-e)参照)。図 3 は水溶液に NaCl を加えたときの輸送速度の関係を示している。粒子自身は、表面 に修飾されている官能基に関係してマイナスの電荷を帯びてお り、NaCl イオンを溶液に加えることで粒子表面の電荷を中性化す ることができる。中性化することで、プリズム表面と粒子表面間



図3 シリカ微粒子の輸送速度のイオン濃度依存性 (図は文献4より引用).

の静電反発力が弱まり、微粒子はプリズム表面により近づく。エバネッセント波は、プリズム表面から遠ざかるほど指数 関数的に電場強度が下がる特性を持つ。粒子がプリズム表面に少しでも近づくと、粒子に働く輻射力は増大し、結果とし て図3からわかるようにイオン濃度が高くなるほど輸送速度が速くなる。また、有限差分時間領域法(FDTD法)を用いた 輻射力の理論計算とも良く一致し、シロキサン結合(Si-0-Si)を有した物質を選別できる新しいクロマトグラフィーの機 構を世界で初めて示した.中赤外レーザーを用いた輻射力の実験自体が世界的にも報告事例が全くなかった独自の試みで ある。最近では、同じシロキサン結合を有する石英微結晶やシリコーン樹脂微粒子、TPM 微粒子((3trimethoxysilyl)propyl methacrylate)等の物質にも適応可能であることが示され始めている。上述のTPM 微粒子は豊 田理研スカラー柳島大輝助教(京都大学)に提供頂いたものである。他にも光輸送中の回転ダイナミクスがプロープでき る特殊な蛍光微粒子を提供していただき、最近では輸送中に微粒子が回転していることが明らかになり始めている。

3. おわりに

今後は、シロキサン結合由来の粒子を用いたモデル実験の領域を超えて、さまざまな有機材料が持つ特徴的な官能基を 有する材料をターゲットにする必要がある。具体的には分極率が大きいカルボニル基を有したアクリル微粒子の実験を 第一に行う。次に、中赤外局在電場増強効果を利用して対象物質のスケールダウンを図り、分子やタンパク質などの選別 を目指す。これらの研究を通じて、分子構造に応じたクロマトグラフィー技術を創出する。

- 1) T. Kudo and H. Ishihara, *Physical Review Letters*, 109 (2012) 087402.
- 2) R. Bresoli-Obach, T. Kudo, et al., ACS Photonics, 8 (2021) 1832-1839.
- 3) H. Fujiwara, K. Yamauchi, T. Wada, H. Ishihara and K. Sasaki, Science Adv., 7 (2021) eabd9551.
- 4) A. Statsenko, Y. A. Darmawan, T. Fuji and T. Kudo, Physical Review Applied, 18 (2022) 054041.

データサイエンスによる 液滴微粒化ダイナミクス解明への挑戦

朝 原 誠*

Challenges in Explaining Droplet Atomization Dynamics Using Data Science

Makoto ASAHARA*

We performed Proper Orthogonal Decomposition (POD) on time series images of single droplet atomization and attempted to extract the dominant factors of the atomization phenomenon. The results showed that the contribution of the first mode, which indicates the liquid/gas phase, was large in the initial deformation phase, while the contribution of the first mode decreased to about 40% in the atomization phase, and the contribution of the second and third modes, which indicate the gas-liquid interface, tended to increase.

1. 目的

本研究では,噴霧燃焼モデルの構築に向けた液体噴射による微粒化ダイナミクスの解明を将来的な目標とし,微粒化の 最小クラスタである単一液滴の微粒化挙動のサロゲートモデル構築を目指した.まずは,衝撃波後方の高速流中での微粒 化をバックライト法で撮影し,取得した液体射影の時系列画像に固有直交分解(POD)に基づく特性解析を施すことで,支 配的な成分の抽出を試みた.

2. 実験方法

単一液滴の微粒化のような時間の進行ととも に変化する現象への固有直交分解(POD)の使用 は適さない.そこで、本研究では、同一のWeber 数条件で複数回の実験を行い、それぞれの実験に おいて撮影した動画の同一時間の画像に対しPOD を施した.図1に実験装置の概略を示す.目標 Weber数は, sheet-thinning breakup と catastrophic breakup の微粒化形態境界近傍の 条件であるWe = 179.1とし、実験回数Nは87 回とした.

3. 結果及び考察

これまでの POD を用いた流体解析は, カルマン 渦や噴流のように, 定常的な現象の時間方向に対 し,処理が施されており,本研究のような非定常 流れに対する解析は行われていない.そこで,単 一液滴の微粒化において POD を行うために,同一 の条件で実験を繰り返し施行し,それぞれの実験 で取得した時系列画像の同一時間の画像に対し, POD を施した.図2に本研究における POD のイメー ジを示す.実験回数 N = 87 回分の時系列画像にお ける同時間の画像を括り,平均化処理, POD 処理を 施した.



図2 PODイメージ.

2023年3月8日受理

*豊田理研スカラー

東海国立大学機構岐阜大学工学部機械工学科
図3に、アンサンブル平均及び POD の第1~3 モードを示す.第1モードとアンサンブル平均の輝度分布は酷似してお り、特に、球形の親液滴が気流により変形するフェーズ(初期変形フェーズ)では、気相と液相で逆の特徴量が示されて おり、アンサンブル平均によく似た特徴を示している.この結果から、第1モードはアンサンブル平均で顕在化する気相 と液相を示す特徴量であると考えられる.第2モード及び第3モードは、界面を示す特徴量が抽出されており、第2モー ドでは界面前縁(上流側界面)と界面後縁(下流側界面)において逆の特徴が、第3モードでは主流に対して垂直な界面 と並行な界面において逆の特徴が見られる.これらの結果から、単一液滴微粒化の同時間画像に対し POD 処理を施すこと で、気相/液相領域、主流方向の把握が可能になると考えられる.

図4に、POD 処理による第1~3モードの寄与度の時間変化を示す.図3の元画像から読み取れる初期変形フェーズでは、第1モードの寄与度が90%以上と大きく締めており、微粒化フェーズでは第1モードの寄与度が40%程度まで低下し第2モードと第3モードが大きくなることがわかった.



図3 単一液滴微粒化のPOD.

図4 PODの寄与度.

以上の結果より,初期変形フェーズでは,第1モードによる特徴量の時間変化に注目することでサロゲートモデルが構築されると考えられる.一方,微粒化フェーズでは,第2,3モードの寄与度が大きくなるため,第1モードに加え,2,3モードのそれぞれの時間発展方程式を寄与度で重み付けして重ね合わせることで,微粒化挙動の再構築が可能となると考える.

4. 結論及び今後の展望

本研究では、非定常な現象である単一液滴微粒化の時系列画像に対し固有直交分解(POD)を施すことで、確率的な微 粒化現象の支配要素を抽出でき、親液滴の変形と微粒化のダイナミクス解明に寄与すると考えた.

POD 解析の結果,初期変形フェーズでは,液相/気相を示す第1モードの寄与度が大きく,微粒化フェーズでは,第1 モードの寄与度が40%程度まで低下するものの,気液界面を示す第2,3モードの寄与度が上昇する傾向を得た.このよ うに,複数実験における同時間の微粒化写真に対しPODを施す新規的手法により,気液界面の特徴量を示すことに成功し た.さらに,各固有モードの時系列特徴量分布を関数として取り扱うことで,単一液滴微粒化の時系列画像を再構築する サロゲートモデルを導出できると考える.今後は,Weber 数範囲を広げて同様の処理を施し,特徴量分布をWeber 数と時 間の関数で示すことに挑戦する予定である.Weber 数に対するサロゲートモデルの構築に成功すると,未知のWeber 数に 対する単一液滴微粒化挙動を短時間で構築でき,エンジン開発における形状最適化・最適条件探査への応用が期待される.

5. 謝辞

本研究は,豊田理化学研究所の研究助成(豊田理研スカラー)の援助により遂行することができました.また,本研究 の実験とデータ解析は,当研究室学生の田中皓太氏,岩崎航大氏に実施してもらい,埼玉大学・姜東赫准教授にご助言い ただきました.ここに感謝の意を示します.

DDSを指向した樹状型核酸の構築

柴田 綾*

Development of Dendritic Nucleic Acids for Nucleic Acid Delivery

Aya SHIBATA*

Recently, nucleic acid medicines have been attracting attention because they can target molecules that traditional small molecule medicines could not deal with. However, nucleic acid medicines have problems such as low cell selectivity. Therefore, drug delivery systems (DDS) are being developed for efficient delivery of nucleic acids to target cells. In this study, we aimed to construct a dendritic nucleic acid with multiple sugar molecules displayed on its surface for the purpose to improve intracellular permeability. We synthesized an azido-modified branched linker, and confirmed that it is possible to synthesize a triantennary oligonucleotide using it.

1. 研究の背景と目的

近年では核酸を利用した医薬品である核酸医薬が注目を集め盛んに研究が行われている¹. siRNA やアンチセンス核酸, アプタマーなどに代表される核酸医薬は,従来の医薬品である低分子医薬品や抗体医薬品では標的とすることのできない mRNA やmiRNA などを創薬ターゲットとすることが可能であるため,次世代の医薬品として大きな期待が寄せられている. しかしながら,核酸医薬品は高分子かつ負電荷を有する特性から細胞膜透過性が低いという課題を抱えていた.そのため, 核酸に優れた細胞選択性や細胞膜透過性を付与するドラックデリバリーシステム (DDS) 技術の開発が求められている. これらの問題を解決する手法の一つとして,細胞膜表面に発現している受容体が認識する機能性分子を利用する方法があ る.特に,細胞膜表面に発現している受容体には糖分子を特異的に認識するものが多くあり,核酸に糖類を修飾すること による DDS が積極的に研究されている.実際に日本で上市されている核酸医薬品の Givlaari は *N*アセチルガラクトサミ ン (GalNAc) が修飾されており,アシアロ糖タンパク質受容体 (ASGPR) を介して肝臓選択的に送達される². しかしな がら,細胞膜上に存在する受容体は糖との結合様式を含め未だ不明な点が多く,GalNAc-ASGPR の組み合わせに続く有用 な糖修飾は見つかっていない.

我々の研究室ではクリック反応を用いて, RNA に様々な糖分子修飾を施した糖修飾 RNA ライブラリーの構築に成功して おり,複数のがん細胞に対し構築した糖修飾 RNA ライブラリーを用いて核酸の導入のスクリーニングを行っている.結果, 乳がん細胞である MCF7 細胞において, グルコース修飾 siRNA が核酸導入試薬なしで細胞内に導入され遺伝子発現抑制を 示すことを見出した.しかし,この糖修飾ライブラリーの研究では1分子の糖に1分子の RNA を修飾していたため受容体 との結合力が弱く,核酸の細胞内への導入量に課題が残った.そこで,この課題を克服するため受容体のクラスター効果 とデンドリマー構造に着目し,樹状型核酸を構築しその末端に多数の糖分子を提示することによる受容体相互作用と細胞 膜透過性の改善を試みることとした(図1).



図1 (A) 三分岐核酸からの糖修飾樹状型核酸の構築, (B) 樹状型核酸による RNA 干渉.

2. 三分岐アジドリンカーの合成

三分岐核酸の合成は、デンドリマーコアとなるオリゴヌクレオチドに人工分子である三分岐アジドリンカーを修飾し、 クリック反応によりリンカー末端をオリゴヌクレオチドで伸長することで行う.そこで、まず初めに三分岐アジドリンカ ーの合成を行った(図2).



図2 三分岐アジドリンカーの合成.

化合物 1 を出発物質として, Boc 保護反応を行うことで化合物 2 を 48%で得た.次に,化合物 2 に p-アジドメチル安息 香酸を縮合付加させることで化合物 3 を 43%で得た.この化合物 4 を 4 M HC1 / 1,4-dioxane で処理することで脱 Boc 保 護を行い,化合物 4 を定量的に得た.次に,化合物 7 を出発物質としてアクリル酸 t-Bu と反応させることで化合物 8 を 50%で得た.この化合物 8 と化合物 6³を縮合することで化合物 9 を収率 49%で得た.化合物 9 を TFA/CH₂Cl₂混合溶液で処 理し t-Bu 基を除去した中間体 10 を定量的に得た後に,化合物 10 と化合物 4 を縮合させることで,最終目的化合物であ る三分岐アジドリンカー(化合物 11)を収率 26%で得た.

3. 三分岐アジドリンカーとエチニル修飾 RNA との Click 反応

合成したリンカー11とエチニル基を修飾した RNA(25 mer) を用いて、三分岐核酸を合成するための一段階目の反応であ るクリック反応を試みた.クリック反応では1等量のリンカ ー11に対して5等量の RNA を反応させ、反応後はエタノー ル沈殿により得られた核酸をキャピラリー電気泳動にて分 析した.分析の結果、エチニル修飾 RNA のみのコントロール (図3下段)と比較して、反応物には原料である25 mer のピ ークの他に予測サイズ50と75 mer 付近に新たなピークが確 認された(図3上段).リンカー末端に三つの RNA が修飾され た目的物である75 mer のピークがみられることから、反応 の進行が確認できた.しかしながら、メインピークは原料



もしくはリンカー分子と1:1で結合したものであることから反応条件のさらなる検討が必須である.

4. 結語

樹状型核酸の構成単位である三分岐核酸を合成するために必要な三分岐アジドリンカーを合成した.また,反応条件の さらなる検討は必要であるものの,この分子とエチニル修飾 RNA と Click 反応により三分岐核酸の構築を確認することが できた.樹状型核酸による多価の糖分子の提示は,課題となっていた受容体との親和性の大きな改善が期待される.

- 1) A. Khvorova and J. K. Watts, Nat. Biotechnol., 35 (2017) 238-248.
- 2) J. K. Nair, et al., J. Am. Chem. Soc., 136 (2014) 16958-16961.
- 3) R. Horikawa, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016) 13023-13027.

メタン生成アーキアの増殖コントロール技術の 開発を目指した細胞周期解析法の確立

尾木野 弘 実*

Establishment of Cell Cycle Analysis Method for the Development of Growth Control Technology of Methanogenic Archaea

Hiromi OGINO*

Methanogenic archaea produce methane, which is the most important greenhouse gas, and grow in a variety of environments without oxygen. *Methanosarcina acetivorans* used in this study can produce methane from a wide range of substrates, including acetic acid and methanol, as well as carbon dioxide. However, research and development for effective utilization of methanogens is still in its infancy. Although various groups have analyzed the molecular mechanisms of DNA replication, repair, and recombination in archaea, including methanogens, cell division and the cell cycle have remained largely unknown except in a few species, and techniques and agents to synchronize the cell cycle are scarce. In this study, we tried to establish a stable genetic engineering technology for *M. acetivorans* in Japan, to analyze genes related to cell division and the cell cycle using genetic techniques, and to establish a growth control technology. Although we could not isolate single colonies on plates, we have succeeded in isolating the five different gene-deficient strains by stepwise dilution of the culture after lipofection. Future studies are expected to elucidate the function of target genes by comparing the growth rates and gene expression levels of these gene-deficient strains with those of the wild strain.

1. 研究背景·目的

メタン菌は、温室効果ガスとして最も影響の大きいメタンを生成し、牛・ヒトの 体内や海洋など、酸素のない環境であれば様々な場所で生育している.メタン菌の生 成するメタンによる地球温暖化への影響が懸念される一方で、メタン菌は大気中の二 酸化炭素を基質としてエネルギー利用可能なメタンを生成できることから、温室効果 の抑制とともに石油・石炭に替わる将来のエネルギーの問題に関連づけて注目を集め ている.中でも、本研究で用いた Methanosarcina acetivorans は二酸化炭素のみな らず、酢酸、メタノールなどの幅広い基質を用いてメタンを生成することができる⁽¹⁾. しかし、メタン菌が属するアーキア(古細菌)と呼ばれる生物ドメイン(図1)を有 効利用する研究は、バクテリアや真核生物といった他の生物ドメインと比べて歴史が 浅い.アーキアは、外観はバクテリアと同じ単細胞の原核生物であるが、保存されて





いる遺伝子は真核生物に近いというユニークな特徴がある.特にメタン菌は偏性嫌気性で培養の難易度が高い生物種が多く,増殖も遅いことから有効利用するための研究開発は未だ発展途上である.

これまで、メタン菌を含むアーキアにおいて DNA 複製・修復・組換えの分子メカニズムに関する解析がさまざまなグル ープにより行われてきたが、細胞分裂・細胞周期はごく一部の生物種を除いてほとんど明らかになっておらず、細胞周期 を同調させる技術や薬剤も乏しい.また、*M. acetivorans* における遺伝子工学技術は Metcalf らによって報告されてい るが⁽²⁾、他グループによる再現例はほとんどない.本研究における課題は、*M. acetivorans* における安定した遺伝子工 学技術を国内で確立し運用すること、細胞分裂・細胞周期に関連する遺伝子を中心に遺伝学的手法を用いて解析し、将来 の増殖コントロール技術の確立に繋げることである.

2. 実験手法

*M. acetivorans*の遺伝子操作は、リポフェクションにより導入した直線化プラスミド DNA との相同組換えにより行った(図2). pUC19 プラスミドに欠損・改変を行いたい目的遺伝子の上流と下流に相同な塩基配列をそれぞれ 1 kb を挿入した. さらに、マーカー遺伝子として *puromycin N-acetyltransferase*(Pac)を用いることで、*M. acetivorans* がピューロマイシン耐性を獲得したかどうかを指標に組換え体を選別した.これらの操作は全て嫌気チャンバー内で行い、試薬も嫌気的に調製したものを用いた. ピューロマイシン耐性を獲得した株について、シングルコロニーの単離を試み、PCR により目的遺伝子が改変されたかどうかを調べた.



図2 M. acetivorans 遺伝子操作の概略.

3. M. acetivoransの遺伝子欠損株の単離

8 µg/ml ピューロマイシンを含む培地においてリポフェクション後の M. acetivorans を 37℃で培養したところ, 10 日程で培地が濁り,目的遺伝子の欠損株と予想される菌体の生育が観察された.この菌体をプレート上で嫌気的に培養し,

シングルコロニーを単離することを試みたが,現在までに成功していない. そこで,生育した培地を10倍ずつ段階希釈することで遺伝子欠損株のみを 単離した.その結果,最大で8回(10⁸倍)に希釈した培地において生育が観 察された.この菌体についてゲノムDNAを回収し,目的遺伝子を欠損し代わ りにPac が挿入されているかどうかをPCRにより調べところ,予想通り目的 遺伝子がPac に置き換わっており,元の遺伝子は検出されなかった(図3). 以上のことから,リポフェクションによる目的遺伝子の欠損に成功したと結 論づけた.同様の手法により,現在までに5種類の遺伝子について遺伝子欠 損株の単離に成功した.今後は,これらの遺伝子欠損株の増殖速度や遺伝子 発現量を野生株と比較することにより,目的遺伝子の機能解明が期待される. プレート上でコロニーが生育できるように培地の条件検討を行い,遺伝子欠 損株の単離を簡便に行えるようにすること、遺伝子欠損だけでなくプロモー ター領域を改変することで遺伝子発現を制御することも今後の課題である.



図3 PCRによる遺伝子欠損株の分析.

4. 謝辞

本研究の遂行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) M. Rother and W. W. Metcalf, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 101 (2004) 16929-16934.

2) W. W. Metcalf, J. K. Zhang, E. Apolinario, K. R. Sowers and R. S. Wolfe, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 94 (1997) 2626-2631.

核四極共鳴と光計測の融合技術による信号計測技術の開発

大田垣 祐衣*

Development of Signal Measurement Technology Based on the Fusion of Nuclear Quadrupole Resonance and Optical Measurement Techniques

Yui OTAGAKI*

Nuclear quadrupole resonance (NQR) is a kind of magnetic resonance phenomenon which is caused by the irradiation of a radio-frequency magnetic field against a target substance containing nuclei with the nuclear spin $I \ge 1$. As the resonance frequency and spectrum of each substance are unique, NQR detection is specific. To improve the signal-to-noise ratio of NQR measurements, it is important to observe the electromagnetic field generated from the NQR probe in detail and use that information to optimize the electromagnetic field. In this study, the electromagnetic field generated from the gradiometer coil that is used as the NQR probe for transmission and reception was observed in detail by using an electro-optic (EO) sensor.

1. はじめに

核四極共鳴(NQR)とは、外部から電磁波を加えたときの原子中のスピンの状態変化による信号を検出する技術である¹⁾.電気的に偏りのある核スピン1以上の原子核を有する物質に対して、物質固有の共鳴周波数の交流磁場を照射し、 共鳴した物質から緩和過程で生じる磁気信号を検出することにより、物質の有無を特定することができる(図1).対象 物により反応する電磁波の周波数が異なるので、特定の物質を非破壊で検査可能となる.他の技術と異なり原子核の情 報を観測することができるため特異性が高く、結晶の揺らぎに対し高い感度を持つ.NQRは分子そのものを直接探す技 術であり、多くの医薬品や爆薬に核スピン1の¹⁴Nや3/2の³⁵CIが含まれるため、医薬品の品質検査・麻薬等の不正薬物 の捜索・爆薬の検知など、様々な分野での利用が期待される.さらに、医薬品の有効成分量の検査や経年による変質等 の分析にも応用が試みられている.

本研究では、高精度かつ定量的なNQR信号計測のために、光電界(EO)センサを用いてNQR計測の励起電磁場の詳細な解析を行った.NQR計測において低いSNRが課題となっており、試料と交差する領域の励起電磁場の最適化によって、試料から得られる信号強度を高めることは有効であると考えられる.これまで、フォトニクス技術を用いた、NQR信号計測時の励起電磁場やNQR信号の電磁場分布の詳細な解析は行われていない.本研究ではNQRとフォトニクスの融合技術の開発を目的としている.



図1 核スピンの励起とNQR信号発生の原理.

2. 実験方法

本研究では、NQRプローブからの励起電磁場を、擾乱の少ないEOセンサで精密に解析することで、効率よく核スピンを励起する可能性を見出す.

2023年3月6日 受理

- * 豊田理研スカラー
- 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

EOセンサとは、電気光学効果を示す結晶に電界を印加することで結晶中に伝搬させている光が変調を受け、変調された光の偏光状態を観察することで、印加された電界を計測する装置である.LiNbO₃などの電気光学効果を示す結晶に 強い電界を加えた際、結晶の光学的性質が変化する現象を電気光学効果と言い、ポッケルス効果、カー効果などが知ら れている.中心対称性を持たない結晶は印加電界の強度に比例した屈折率変化を示し、これをポッケルス効果という²⁾. ポッケルス効果により屈折率が変化すると、結晶中を伝搬する光波の位相速度も屈折率変化量に応じて変化するため、 出力光は位相変調を受ける.

本研究で使用したEOセンサのセンサヘッドは、LiNbO3基板上にマッハツェンダ型干渉計を形成した構造となっており、センサヘッドに含まれる金属は結晶上の微小な電極のみである.したがって、周囲の金属との干渉を抑えることができ、従来の金属コイルのセンサに比べ擾乱の小さいより精密な励起電磁場の空間解析を行うことができる.

計測対象のNQRプローブとして、グラジオメータ型コイルを使用 した.NQRプローブから被測定物までの正確な距離が未知の場合の NQR計測では、一般的に送受信で共通の平面型コイルがプローブと して使用される.その中でも平面型のグラジオメータ型コイルは、2 つの同型のコイルを、一様な高周波電磁界に対して逆相の誘導起電力 が発生するように接続した構造である.遠方からのRF干渉をキャン セルするよう設計されており、装置から数 cm から数 + cm 離れた対象 物質を検知することを想定した NQR 計測に利用されている^{3,4}.

図2 グラジオメータ型コイル.

本実験では、EOセンサとベクトルネットワークアナライザ(VNA)を用いて、グラジオメータ型コイルの電界計測 を行った.VNAのポート1から出力された信号をグラジオメータ型コイルから放射させ、EOセンサでコイル上を走査 し、印加電界で変調された光信号をフォトダイオードによって電気信号に再変換し、VNAのポート2で周波数・信号強 度・位相を計測した.

3.実験結果および考察

グラジオメータ型コイルから放射される電界をxz面 (y=0) につい て計測した結果を図3に示す.図3から,y=0面における電界のx成分 は2つのコイルの間で強め合うように分布しており,z成分は2つのコ イルのそれぞれの中心から放射状に電界が分布していることが分か る.グラジオメータ型コイルは,左右のコイルから逆相の電磁界が発 生するよう設計されており,磁気四重極子的な電磁界が発生してい る.以上のことから,NQRの共鳴周波数において,所期の通りのグ ラジオメータ型コイルの電界分布を確認し,EOセンサによる計測が 有効であることが分かった.



図3 グラジオメータ型コイルの電界分布.

4. むすび

EOセンサを用いてNQR信号計測用プローブの電磁界計測を行った. 今後,電磁界シミュレーションと,試作したコイルのEOセンサによる電磁場解析を利用して,NQRプローブとして使用するコイルの構造検討を進めていく.

- 1) A. N. Garroway, M. Buess, J. Miller, B. Suits, A. Hibbs, G. Barrall, R. Matthews and L. Burnett, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, **39** (2001) 1108-1118.
- 2) A. Yariv, "Quantum Electronics," Third Edition, John Wiley & Sons, 1989.
- 3) G. V. Mozzhukhin, A. V. Efremov, A. V. Bodnya and V. V. Fedotov, Russian Phys. J., 48 (2005) 978-983.
- 4) Y. Otagaki, Y. Miyato, J. Barras, H. Sato-Akaba and P. Kosmas, IEEE Sens. J., 21 (2021) 6922-6929.

奇数原子・偶数π電子系を使った機能性発光を示す 13族元素錯体の開発

伊藤 峻一郎*

Functional Luminescent Complexes of Group 13 Elements Based on Odd-atoms/Even-π-electrons Systems

Shunichiro ITO*

Organic molecules and polymers with light-absorbing and -emitting abilities have been extensively developed because of their paramount applicability toward biological imaging, organic light-emitting diodes, and organic thin-film photovoltaic cells. We have demonstrated that intriguing luminescent properties, such as stimuli-responsive and near-infrared emission, are obtained from typical element complexes with π -conjugated ligands composed of an odd number of atoms and an even number of electrons, *i.e.*, OAEE systems. The HOMO/LUMO energies can be independently modified by introducing substituents into proper positions because there are some atoms where HOMO and LUMO distributions are not overlapped. Here, we synthesized tropolone-based boron complexes as a new series of OAEE systems and introduced them into π -conjugated polymer backbones. The obtained small molecules and polymers exhibited functional luminescent properties like room-temperature phosphorescence and near-infrared emission.

1. 緒言

光を吸収・発光する有機分子や高分子は、生体イメージングや有機 EL ディスプレイ、有機太陽電池に利用される重要 な分子群である.特に、次世代医療開発やデバイス効率化のために、800 nm 以上の近赤外領域で吸収・発光する分子や、 一重項と三重項のエネルギーが近いリン光、熱活性化型遅延蛍光を示す分子の開発が急務となっている.これらの光物性 を決定するのは、分子のフロンティア軌道 (FMO)のエネルギーや空間分布である.たとえば典型的な有機分子の発光波 長は分子の HOMO と LUMOのエネルギー差によって決まる.しかし、通常の分子に置換基を導入すると HOMO/LUMO 両方のエネルギーや分布が変化してしまい光物性は大きく変化しない.そのため、効率的に物性を制御するための分子設 計指針は限られており、FMO の自在な制御手法の確立が望まれている.筆者は最近、ジイミンやホルマザンといった π 共役系配位子に着目し、これらと 13 族や 14 族元素の錯体を合成することで、刺激応答性固体発光分子や近赤外発光性高 分子などの高機能性材料を創出してきた¹.これらの骨格は、奇数原子からなる π 共役系骨格に偶数電子が非局在化した 電子構造を持っており、これに伴って、HOMO と LUMO の空間分布が重ならない原子がある.このような電子構造を有 する配位子骨格を新たに設計すれば、FMO の自在制御が可能な新たな分子群を提供できると期待される.

本研究では7員環共役系骨格をもつトロポロン(Tp)に着目した.この骨格は9原子10電子からなる奇数原子偶数 π 電子系と見做せるため、自在なFMO設計に最適な配位子であると言える.これに加え、トロポロンの7員環骨格は芳香 族性をもつと考えられ、これに由来した機能発現も期待される.一方、その基本構造の同定から80年が経過しているに もかかわらず、トロポロンを基盤とした分子群の光電子物性評価は初期の限られた例しかなく、材料応用を志向した研究 はほとんどなされていない².したがって本研究では最も基本的な錯体のひとつであるトロポロンホウ素錯体およびその 誘導体の光電子物性を明らかにするとともに、共役系高分子化によって光・電子機能性材料の創出に取り組んだ.

2. 実験と結果

2-1. トロポロンホウ素錯体および誘導体の合成と物性評価

図1にしたがって、トロポロンホウ素錯体**TpB**およびジハロゲン化体**BrTpB**, **ITpB**を合成した.得られた化合物の 構造は各種NMR,高分解能質量分析および単結晶X線構造解析によって目的物であることを確認した.興味深いこと

^{*} 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

に、結晶構造解析の結果、**Tp** に見られた 7 員環の結合交替が ホウ素錯体では見られず、分子は C_{2v} 対称構造をもつことがわ かった.加えて、量子化学計算を用いて分子の芳香族性を評価 するため、NICS 値や ACID プロットを計算したところ、ホウ 素錯体化に伴って芳香族性が増大することが示唆された.これ は、**Tp** の芳香族性が錯体形成によって増大することを示唆す る初めての例である.

得られたホウ素錯体は溶液・固体状態において弱い発光を示 した(発光量子収率 $\Phi_{PL}(solution) = \Phi_{PL}(solid) = 0.04$ for TpB). 特に,発光スペクトル測定および発光寿命測定の結果より, BrTpB および ITpB は室温固体状態においてリン光発光を示 すことがわかった.これは重原子効果によって一重項から三重 項への系間交差速度が上昇したことに由来すると言える.ま た,FMO の量子化学計算の結果得られた軌道位相図を見ると, 分子の C_2 軸上に位置する 5 位の炭素は HOMO に大きく寄与 する一方,LUMO では節となっており,この位置の置換によっ て HOMO の独立な制御が可能になることが示唆された.

2-2. トロポロンホウ素錯体の共役系高分子化

図3にしたがって、**TpB**とドナー性コモノマーであるフル オレンまたはシクロペンタジチオフェンとの交互共重合体を 合成した.サイズ排除クロマトグラフィーおよび MALDI-TOF-MS 測定により、得られた高分子は 10 量体程度の分子である ことを確認した.これらの高分子は汎用有機溶媒に対して良好 な溶解性を示し、スピンコートなどにより容易にフィルムを作 製できた.得られた高分子は溶液・フィルム双方で発光性を示 した.いずれの高分子も溶液の発光量子収率が**TpB**よりも向 上しており(**p-TpB-FL**,0.07; **p-TpB-CDT**,0.09)、発光材料創出 の上で高分子化が有効な手段のひとつであることがわかった. さらに、**p-TpB-CDT**のフィルムは 833 nm 付近にピークトップ をもつ近赤外発光を示した.今後、**TpB**への置換基導入やコモ ノマーの最適化をすることで、より長波長領域での吸収・発光 性を示す材料が得られると強く期待される結果である.

3. 結語

本研究ではこれまでほとんど研究されてこなかったトロポ ロンホウ素錯体の基礎的光・電子物性を評価するとともに、こ の骨格を導入した共役系高分子を合成した.低分子・高分子双 方において、室温リン光発光特性や近赤外発光特性といった、 近年開発が望まれている多彩な機能性発光を示すことが明ら かとなり、この骨格の材料的有用性を示す結果を得た.以上の









結果について現在論文執筆中であり、2023年の早い時期に学術誌への投稿を完了する予定である.

- (a) K. Tanaka, M. Gon, S. Ito, J. Ochi and Y. Chujo, *Coord. Chem. Rev.*, 472 (2022), 214779; (b) S. Ito, M. Gon, K. Tanaka and Y. Chujo, *Polym. Chem.*, 12 (2021) 6372-6380.
- 2) (a) 野副鐵男, 桂 重雄, *藥學雜誌*, 64 (1944) 181-185; (b) M. J. S. Dewar, *Nature*, 155 (1945) 50-51; (c) M. J. S. Dewar, *Nature*, 155 (1945) 141-142; (d) W. von E. Doering and L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 828-838.

コロイドの回転ブラウン運動で探る ソフトマテリアル界面での相互作用

柳 島 大 輝*

Exploring Interfacial Interactions in Soft Materials Using the Rotational Brownian Motion of Colloidal Particles

Taiki YANAGISHIMA*

Passive micro-rheology techniques measure the translational Brownian motion of colloidal particles as a probe for the local physical properties of soft materials. However, there has been limited scope for observing the rotational Brownian motion of spherical particles, largely due to the unavailability of easily visualized/tracked probes with homogeneous surface composition. Rotational fluctuations are expected to be particularly sensitive to surface conditions; it was anticipated that they help quantitate surface effects at the microscale, both hydrodynamic in nature and due to surface asperities. Thus, we explored the use of recently developed spherical colloidal probes with an off-center fluorescent core, using standard fluorescence microscopy and a simple theoretical framework to extract rotational diffusion coefficients. We measured the dynamics of colloidal particles with and without PEGylation dispersed on a flat glass surface. We also attempt measurement of rotational diffusion in a liquid crystalline material, highlighting key challenges for future experiments.

回転ブラウン運動と目玉型粒子

分散液中のコロイド粒子は光学顕微鏡で視認できる並進ブラウン運動を行う.流体の粘弾性は熱運動に影響を及ぼす ため、ブラウン運動を追跡することでソフトマテリアル(高分子溶液、微小管ネットワーク等)内部でミクロレベルの粘 弾性評価が可能となる(受動的マイクロレオロジー).しかしブラウン運動は並進運動に限らない.球状粒子でも回転ブラ ウン運動が起こる.回転拡散運動は粒子表面で生じる摩擦や流体力学的相互作用等並進運動とは異なる物性評価を可能と するが.微小球の回転の追跡には特殊なプローブが必要である.

著者はコアが中心からずれた位置にある蛍光コアシェル粒子 を開発した(「目玉型」粒子)[1].コアと粒子重心を追跡するこ とで回転運動が追跡できる.回転運動が視認できる既存のプロー ブ(ヤヌス粒子,複屈折性をもつ液適等)に比べ化学修飾が簡単 であり,何より表面組成が均一であるためプローブ粒子として最 適である.しかし二色励起の共焦点顕微鏡観察,三次元の粒子追 跡プログラム,限られた分散溶媒等が必要なため,特殊条件下で の計測に限られていた[1,2].

本研究では Heinrich-Heine 大学の Ivo Buttinoni 准教授と Virginia Carrasco Fadanelli 特任研究員と共同で通常の蛍光励 起と明視野顕微鏡観察を用いて平面上に沈殿した目玉型粒子の 回転運動の確立を目指した.更にブラウン運動の解析に使われる Langevin 方程式を元に粒子軌道から並進と回転拡散定数を同時 に抽出する算出法を確立した.様々な系で回転運動から粒子の表 面で生じる相互作用の直接評価が実現されることが期待される.



黄色のコア(目)は蛍光励起できる.

2023年3月3日受理

- *豊田理研スカラー
- 京都大学理学研究科物理・宇宙物理学専攻ソフトマター物理学研究室

2. 粒子追跡と回転拡散定数の計算

まず目玉型粒子の「目」の部分を蛍光励起しながら明視野観察を行い「目」(EYE)と粒 子全体(BODY)の同時追跡手法を確立した.従来より明るい蛍光色素を使うことで明視野光 源下でも目の位置特定が可能になり,粒子全体は外側の回折像の円の中心を追跡すること で求められた(図2).Langevin 方程式を用いて理論的考察を行ったところ,これら軌道 から複数の方法で回転拡散定数を算出できることが判明した.(1) EYE と BODY 各々の平 均二乗変位を計算すると値が異なることが分かる(図3).これらの差から回転拡散定数 が求められる.回転運動が等方的であることが前提になる.(2)表面に対して回転軸が垂 直 (D₁)もしくは平行 (D₁)の拡散運動を分解して非対称な回転運動の評価も実現した (詳 細は[3,4]で発表予定).



図2 各部位の中心位置の特定. スケールバーは3ミクロ.

5

- 1 ίΩ.

 $|_{0}^{0}X$

(+)2

- 1

0

0

 \approx

EYE (PEG)

BODY (PEG)

EYE (no PEG)

BODY (no PEG)

3. コロイド粒子の PEG 修飾による回転運動への影響

ポリエチレングリコール (PEG) 修飾とはコロイド粒子表面に親水性のPEG ポリマーを付与して吸着を抑制する手法である. ドラッグデリバリー等で幅広 く応用されているが、粒子の回転運動にどのような影響を及ぼすかは自明で はない. そこでPEG修飾を施した直径3ミクロの目玉型粒子をガラス平面に沈 殿させて複数の軌道から並進・回転拡散定数を求めた. 並進拡散定数は表面か ら十分遠い場合に比べて約50%,回転拡散定数は74%抑制されていた.理論モ デル[5]と照らしあわせると、流体力学的相互作用では説明できないことが 分かる. PEG 修飾がない粒子は沈殿した状態で長時間置くと多くの粒子の並進 運動が止まる.しかし意外にも回転運動は保持されていた.回転拡散定数は PEG層があるときより若干高かった.これは粒子と壁が近距離まで接近した際 に生じるVan der Waals力により粒子が強く平面に引き寄せられても表面に 回転への障壁になりうる凹凸が少ないため流体力学的相互作用のみが支配的 になることが示されている. PEG層の有無で粒子と表面の間の相互作用が変わ ることが示唆されているが、更に検証が必要である.



更に複雑な流体での表面相互作用の評価を視野に液晶に分散させた目玉型粒子の回転運動計 測も試みた. 偏光顕微鏡観察で粒子に垂直に分子が配向した際に見られる欠陥構造が確認でき た(図4).しかし複屈折性があると像が歪み,重心の特定が難しく追跡手法の再考が必要であ る.液晶材料は粘性も高く,試算した回転緩和時間も数分を超えるため熱運動以外の駆動方法が 必要となる.そのため豊田工業大学の工藤哲弘准教授と Yoshua Albert Darmawan 特任研究員と 共同でレーザによる回転励起の検証を始めている.

図4 偏光顕微鏡で観察した液晶に分散した 目玉型粒子. 蛍光励起により目も視認 できる、スケールバーは3ミクロ、

5

t (sec)

図3 PEGあり・なしの場合の目と粒子全体

の平均二乗変位.

10

5. まとめ

本研究では蛍光顕微鏡で目玉型粒子の回転拡散定数の計測法の確立に成功した.更に PEG 修飾により球状粒子の回転拡 散運動が遅くなるという知見も得られた.回転運動が表面での物性発現メカニズムを特定する有用な自由度であることが 示唆されている.表面相互作用が重要と思われる系(細胞内等)で幅広く応用されることが期待される.

- 1) T. Yanagishima, Y. Liu, H. Tanaka and R. P. A. Dullens, Phys. Rev. X, 11 (2021) 21056.
- 2) B. Van der Meer. T. Yanagishima and R. P. A. Dullens, 2022, arXiv:2209.12703, also under peer review.
- 3) V. Carrasco Fadanelli, T. Nakakomi, T. Yanagishima and I. Buttinoni, 2023, Manuscript in preparation.
- 4) T. Yanagishima, T. Nakakomi and J. Yamamoto, 2023, 日本物理学会春季大会.
- 5) M. Lisicki, et al., Soft Matter, 10 (2014) 4312-4323.



スキルミオンブラウニアン素子の作製技術に関する研究

後藤 穣*

Research for Fabrication Technology of Skyrmion Brownian Devices

Minori GOTO*

Skyrmion is topological spin texture that exhibit Brownian motion in solid states. It has attracted research interest in terms of realizing a device that utilizing stochastic behavior and investigating new physical phenomena. However, skyrmion that exhibits Brownian motion is sensitive to changes in magnetic properties and is easily affected by aging variation. For instance, although skyrmion appears in a sample immediately after fabrication, it sometimes disappears after few weeks. This characteristic prevents the reproducibility experiment and affects device stability. In this study, we demonstrated that aging variation can be suppressed by annealing in air for only 3 min, which is an easy and rapid method. We investigated the change in the magnetic properties by annealing and air exposure and found that the main mechanism of aging variation is oxidation of the sample surface. The magnetic properties of samples with Pt and thick SiO_2 capping were analyzed, and we demonstrated that aging variation can be suppressed by avoiding surface oxidation. Our work accelerates the research of fundamental physics regarding skyrmion Brownian motion and of device applications utilizing stochastic system.

1. 研究背景

スキルミオンは固体中で粒子の様に振る舞うトポロジカルなスピン構 造である(図1)。スキルミオンはスピントロニクス技術を利用することで 高効率制御・検出が可能であるため、情報の記録・演算を担う媒体として 注目されている。スキルミオンは室温でブラウン運動を示す⁽¹⁻⁷⁾ことも知ら れており、外部からエネルギーを供給せずに運動するため、情報熱力学で 知られる熱力学限界に近い極めて小さなエネルギー消費で情報の演算・伝 搬が可能と期待されている。

こうした背景から、スキルミオンのブラウン運動を示す磁性薄膜の作製 技術は重要である。一方、ブラウン運動を示すスキルミオンは磁気特性の 変化に敏感で、経時変化の影響を受けやすい。例えば、スキルミオンは作 製直後のサンプルでは発現するが、数週間後には磁気特性の微弱な変化に



図1 スキルミオンの概念図. ベクトルはスピンの方向を表し、青と赤は膜 面垂直方向の上向きと下向きのスピンを表 す.

より消失することがある(逆に、はじめスキルミオンが見られなかったが、数週間後に現れることもある)。この経時 変化は、再現性の実験を妨げ、デバイスの安定性に影響を及ぼす。このような経時変化を抑えるには、一般に真空中で のアニールが有効な方法である。ただし、この方法では、デバイスをアニールして室温まで冷却するのに数時間かかる ことが多く、実験の効率が制限される。空気中アニールは短時間で済むが、空気中アニールが経時変化や磁気特性に対 してどのように影響するか調べられていなかった。本研究では、ホットプレートを用いて短時間(3分間)空気中でア ニールすることにより、経時変化を抑制できることを実証した⁽⁸⁾。

2. 実験

本研究では、3種類のサンプルを作製した。基本となるサンプル構造は熱酸化Si 基板 | Ta(5.9) | Co₁₆Fe₆₄B₂₀(1.2) | Ta(0.27) | MgO(1.6) | SiO₂(2.9) (単位はnm) であり、20℃でマグネトロンスパッタリング (Canon ANELVA、大阪大学のE-880S-M) を用いて製膜した。このサンプルを用いて、アニール無しとアニール有り (150℃、200℃、250℃の温度で空気中3分間) のサンプルを作製した。基本サンプル以外の2種類はSiO₂層を厚膜化、あるいは基本サンプルの上部 にPtを製膜したが、この報告書では紙面の都合上基本サンプルのみ言及する。アニールにはホットプレート (アズワ

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

ン、阪大TH-900)を用いた。図2に極磁気カー効果(MOKE)顕微鏡(NEOARK、大阪大学BH-782P-0SU)を用いて室温で 観察したサンプルの画像を示す。温度はヒーター表面の設定温度である。図2(a)~(d)は作製直後の磁気像であり、 200℃以上でアニールした試料では磁区構造が観察された。これは、アニールにより磁化容易軸が面内から膜面垂直方 向に変化したためである。次に、各サンプルを2週間以上大気暴露した結果を図2(e)~(h)に示す。製造直後のサンプ ル(図2(a)および2(b))と比較して、アニール無しのサンプル(図2(e))および150℃でアニールしたサンプル(図2 (f))でメイズドメインが現れた。アニール温度が200℃の場合(図2(g))、メイズドメインの幅は小さくなった。これ らの結果は、200℃以下の温度でアニールされたサンプルが経時変化を示すことを示している。しかし、250℃でアニー ルしたサンプル(図2(h))では、作製直後のサンプル(図2(d))と同様のメイズドメインが観察された。これは250℃ で焼鈍することにより経時変化が大幅に抑制されることを示している。

これらのサンプルに膜面垂直 方向の磁場を印加すると、すべて のサンプルにスキルミオンが現 れ、ブラウン運動が観察された (図2(i)~(1)の黒い点)。アニー ル温度が200℃以下の場合(図2 (i)~(k))、スキルミオンのサイ ズが減少し、スキルミオンの密度 が増加する。これにより、磁化の 面内成分が増加し、磁化が垂直方 向に向きにくくなる。一方、250℃ のアニール温度では(図2(1))、 スキルミオンのサイズが増加し、 スキルミオンの密度が減少する。 これにより、磁化の面内成分が減 少し、磁化が垂直方向に向きやす くなる。これらスキルミオンやド メイン幅の変化は、垂直磁気異方 性とDzyaloshinskii-Moriya相互 作用によって引き起こされる。前



図2 MOKE顕微鏡で観察した磁性薄膜の磁区パターン.

行は、異なるアニール条件(アニールなし、アニール有りで温度150℃,200℃,250℃)を表 し、列は経時変化を表す. (a-d) 作製直後(磁場無し、アニール無し・有り). (e-h) 2 週間 以上大気暴露後(磁場無し、アニール無し・有り). (i-l) 2 週間以上大気暴露後(磁場有り、 アニール無し・有り). 膜面垂直方向の外部磁場はスキルミオン形成に最適な強度を印加した.

者はドメイン幅を増加させ、後者は減少させる。大気暴露やアニールによって酸素が侵入するとこれら磁気特性が変化する。そのため、上記の様な磁区構造変化が生じたと考えられる。

3. まとめと結論

本研究では、大気暴露とアニールによるスキルミオン膜の磁気特性の変化を実験的に調べた。大気暴露とアニールによ る磁気特性の変化は、表面からの酸素の侵入によるものであることが明らかとなった。空気中250℃以上で3分間アニー ルすることにより、経時変化を抑制できることがわかった。この方法は真空を必要とせず、短時間で実施できるため、実 験の高効率化に貢献する。また、本報告書では割愛したが、これらのサンプルにPtキャップを製膜、あるいはSiO₂キャッ プ層膜厚を10 nmとしたサンプルでは、表面からの酸化が防がれるため、経時変化が抑制される。これらの成果は、スキ ルミオンのブラウン運動に関する基礎物理の研究や、確率系を利用したデバイス応用の研究に貢献する。

- 1) T. Nozaki, et al., Appl. Phys. Lett., 114 (2019) 012402.
- 2) J. Zázvorka, et al., Nat. Nanotechnol., 14 (2019) 658.
- 3) Y. Jibiki, et al., Appl. Phys. Lett., 117 (2020) 082402.
- 4) M. Goto, et al., J. Magn. Magn. Mater., 536 (2021) 167974.
- 5) R. Ishikawa, et al., Appl. Phys. Lett., 119 (2021) 072402.
- 6) S. Miki, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 90 (2021) 083601.
- 7) R. Ishikawa, et al., Appl. Phys. Lett., 121 (2022) 252402.
- 8) M. Goto, et al., AIP. Adv., 13 (2023) 025216.

柔軟性白金錯体のゆがみ構造に基づく 高効率キラル発光材料の開発

川守田 創一郎*

High-efficient Chiral Photophysical Properties of the Flexible Platinum Complexes Based on their Distorted Structure

Soichiro KAWAMORITA*

To develop High-Efficient Chiral Photophysical Properties of the Flexible Platinum Complexes Based on their Distorted Structure, the molecular design and synthesis of chiral platinum complexes, as well as data from measurements of their chiral photophysical properties are reported. Two type of platinum complexes with distorted structures were synthesized and found to exhibit efficient CPL properties.

1. 本研究計画の背景と狙い

円偏光発光(Circular Polarized Luminescence: CPL)を示す発光材料は3Dディスプレイや、セキュリティー印刷,暗 号化通信技術に応用が見込まれ、さらにりん光性CPLとすることで有機EL材料としての高効率化や、酸素応答性を活か した高度なセンサーへも展開でき、近年盛んに研究されている.効率の良いりん光CPL材料の候補として、d電子遷移 金属錯体は d-π共役に基づく金属-配位子間の電荷移動が発光特性に大きく影響し、その優れた分子設計性においても 注目されている.しかしながら、多彩な配位構造が実現する広範な金属錯体の化学においても、キラリティを実現しう る「ゆがみ」や「ねじれ」のような柔軟な3次元構造導入の方法論は確立されておらず、例えば生体分子にみられる多様 な諸現象を実現する鍵となっている「柔軟性や可動性」を、剛直な配位平面が支配する人工の発光性金属錯体の化学へい かに展開していくかが次世代の機能材料研究に求められる.

本研究ではこれまで注目されてこなかった柔軟な d-π共役を有するりん光性白金錯体に着目し、「折れ曲げ」や「ねじれ」を導入しても d-π共役を損なわない柔軟性平面白金構造を構築し、既存の分子設計では達成できない高効率 CPL 特性を有するりん光性材料の創出を目指している.

従来の CPL 特性を有する d 電子金属錯体の分子設計は、ヘリセンやビナフチル、シクロファンのような「キラルな蛍 光性分子」を金属の配位子とすることで、金属の重原子効果により CPL にりん光性を付与するものであり(図1左)、CPL を発現する元になる不斉構造はキラルな炭化水素骨格に由来する.一方、本研究が目指すのは図1右に示すようなアキ ラルな配位子が、錯体化によって形成される柔軟でねじれたキラル錯体であり、有機分子だけでは到達できない歪んだ

錯体構造が作り出すねじれた π 共役間 での電荷遷移を CPL に応用する分子設 計であり,特異で多彩な不斉発光性材 料が提供される.本報告では,申請時 の分子設計に基づき,りん光性 CPL 材 料の探索の結果,新たに配位平面に歪 みを有する新たな発光生錯体の合成を 達成し,キラル光物性を示すことを見 出した.



2. ゆがんだ0[^]N[^]C[^]C配位子を有する白金錯体のCPL特性

円偏光発光CPLを志向した, 歪んだ平面構造を有する白金錯体の合成として, 0^NC^CC 4座配位子を有する白金錯体 の合成とキラル光物性の調査をおこなった. 図2に合成した錯体の構造を示した. これらはすべてキラルカラムによっ て光学分割を実施してキラル光物性を調査した. 2-MeTHF溶液, およびPMMAに分散させたフィルム状態での発光量子収

^{*}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

率,加えて円偏光発光の効率(g値)を示した.これらの錯体は室温溶液状態では発光生が弱いが,ナフタレン部位を有 する場合,高効率の発光性を示すことがわかった.合成した錯体の一部をPMMAに分散させたフィルムとし,の状態で 円偏光発光を測定し,1.3–9.3×10⁻³のg値を示すことを明らかにした.ナフタレン部位を有する分子が高い発光量子収率 を示す理由に興味がもたれ,現在詳細を検討中である.非対称性因子gの値はサリチルアルジミン部位にメトキシ基を 有するものが9.3×10⁻³という比較的高い値を示すことがわかった.



図2 0^NC^C 4座配位子を有する白金錯体の発光特性.

3. ゆがんだ0^NC配位子を有する白金錯体のCPL特性

CPL を目指したゆがんだ白金 錯体とし、サリチルアルデヒド 部位とフェニル基が配位した 0^NC3座配位白金錯体を合成 し, 配位子内部での立体障害に よって配位平面を歪める効果で CPL 特性の制御を試みた. 窒素 上にベンジル基を持つ一連の錯 体は、無置換体はアキラルであ るが、 置換基がメチルから tert-ブチルとかさ高くなり, ベンゼン側の置換基との立体反 発によって配位平面が歪む. 結 果として円偏光発光が右に示 すように徐々に増大すること が明らかになった. 本錯体を



図3 0[^]N[^]C配位子を有する白金錯体の発光特性.

構成するサリチルアルジミンとベンゼンという二つの芳香族領域が同一平面からずれることで CPL を変化させうること が明らかになった.

4. ポリマー分散キラル金属錯体の合成

本申請では、上記のようなキラル錯体の合成と、それをマクロな刺激によって CPL 特性を調節することを目的としてる. その足掛かりとして、高分子に分散した白金錯体として PMMA 分散体を使っているが、より柔軟に構造を変化させることができるような材料に分散させる準備として、白金錯体を含むポリウレタン系ポリマーの合成に着手しており、これらの白金錯体の外的刺激に応答する CPL 特性を調査していく.

がん細胞で薬剤を放出する pH応答性i-motif修飾脂質キャリアのデザイン

望 美* 渡 邉

Design of pH-responsive I-motif Coated Lipid Carrier for Cancer Treatment

Nozomi WATANABE*

Liposomes have been developed as carriers for drug delivery systems to efficiently deliver drugs to target cells with high safety due to their biocompatibility. Recently, modification of DNA on vesicles such as liposomes has been studied, and is expected to be applied to DDS since it facilitates cellular uptake. On the other hand, there remains a problem in controlled release in target cells. In this study, we developed liposomes that release drugs under acidic conditions around cancer cells. I-motif DNA was modified on the liposome surface using a chemical modification method based on Click Chemistry. I-motifs form a quadruplex structure in response to ambient pH. The formed quadruplex structure is assumed to change the packing density of the membrane, leading to the release of the drug. We investigated the pH-sensitivity of drug release in this novel liposome.

1. 緒言

リポソームは脂質分子が自己集合した脂質二重膜で形成されるベシクル小胞である.このリポソームは高い生体適合性 を有しており,脂質二重膜の柔軟性や流動性から,バイオセンサー,薬物送達システム(Drug Delivery System, DDS)な

どへの応用が期待されている¹. DDS においては,目的の薬 物送達のナノ脂質キャリアや抗がん剤を直接投与する場合と 比較して、抗がん剤の拡散を防ぎ、正常細胞への副作用を軽 減する可能性が期待されている². また, 抗がん剤をベシクル 膜内に封入した方が、薬効が高くなるという研究結果が得ら れており34, 効率的かつ安全的に薬剤をがん細胞へと送達す るキャリア分子としての期待が高まっている.一方で、標的 の細胞・組織において選択的に薬剤を放出する能力には課題 が残り、安全性の観点からも改善が求められている.

本研究では、がん細胞周辺の酸性条件下において薬剤を放 出するリポソームの開発に取り組んだ. Click Chemistry によ る化学修飾法5を用いて i-motif DNA をリポソーム表面に修飾 した(図 1). i-motif は周囲の pH に応答して形成される四重鎖 構造の核酸であり、形成された四重鎖構造が膜のパッキング 密度を変化させ薬剤放出に繋がると予測される. 修飾リポソ ームにおける薬剤放出の pH 応答性について検討した.



図1 i-motif修飾リポソームとpH応答による膜の変化.

2. i-motif 核酸修飾リポソームの調製

最終のリポソーム溶液の脂質濃度が5mMとなるように, Chloroformに溶解した DOPCと Azidoethyl DSPC を物質量比 9:1 で混合し, エバポレーターで Chloroform を留去し, 均一な脂質薄膜を形成させた. この脂 質薄膜に 300 mM pH 7.4 ammonium sulfate 水溶液を所定量加え,凍結融解操作ののち,リポソーム溶液を孔 径 100 nm のポリカーボネート膜を用いて粒子径を揃えた. 超遠心により外水相を置換後、リモートローデ ィングによって薬剤分子(Doxorubicin, DOX)を内封した¹. 内封後のサンプルを超遠心分離し,得られた 上澄み液とローディングに用いた元々の DOX HCl 水溶液について蛍光スペクトルを測定し、内封効率を計 DOXの色). 算した結果,98.6-98.8%と高い内封効率を示した.図2に薬物を内封し超遠心後のリポソームの写真を示す.



図2 i-motif修飾リポ -ム (オレンジは

166

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

2023年2月22日受理

薬物内封後のリポソームに Dibenzylcyclooctyne (DBCO)を修飾した DNA (Integrated DNA Technologies 製)を混合してイ ンキュベートした. DBCO のアルキンと Azidoethyl DSPC のアジドが付加環化反応を起こし, トリアゾールを形成するこ とにより、リポソーム表面上へと DNA が修飾される. この手法では、細胞毒性を有する銅触媒を使用しないため、生体 適合性に優れている⁵. I-motif 形成能と薬物放出の挙動を評価するため,鎖長・配列の異なる4種類の核酸(C10, C25, C40, C5(T2C5)3)を用いて評価した.また、核酸修飾後のく電位を測定した結果、未修飾のものがく電位の値が0付近であった のに対し、修飾後のリポソームは核酸に由来する負の値を示し、DNA 修飾を確認した.

3. i-motif 形成能と放出率の関係

Cytosine のみの塩基配列から構成される C10, C25, C40 を修飾したリポソームにおいては,酸性条件下で DOX の放出率が 増大したが,円偏光二色性(CD)スペクトルにおける 290 nm 付近の i-motif 構造特有のピークの pH 間で pH と CD ピーク に対応が見られなかった.また,動的光散乱法 (DLS) を用いて粒子径を調べると,酸性条件においてリポソームの凝集 が確認された.従って、これらのサンプルでの DOX 放出は i-motif 構造の形成ではなく、リポソームの凝集により誘起さ れたと考えられる. i-motif 構造の四重鎖は異なる方向の Cytosine 鎖2本ずつから成るが,修飾された DNA は同一方向で ある. そのため、単一のリポソーム上ではなくリポソーム間で i-motif 構造を形成し凝集が促進されたと考えられる.

Cytosine の間に Thymine を含む C₅(T₂C₅)₃の DNA を修飾したリポソームは,通常組織周辺での pH 7.4 において DOX は 放出されず安定であった.一方で,がん細胞周辺での pH 5.4 において高い DOX 放出率を示した(図 3(上)). さらに,放出

率の高い pH 5.4 において i-motif 構造に特有の CD スペクトルピーク(290 nm 付近) が確認された(図3(下)). リポソームの凝集による粒子径の増大も確認されなかっ た. 以上の結果より, C₅(T₂C₅)3を修飾したリポソームでは pH 応答性をもつ i-motif 構造の形成により、内封された DOX の放出が制御されたといえる.

研究計画では i-motif 構造をリポソームの粒子上で形成させ、それにより膜のパ ッキング密度の変化を誘起し、薬剤を放出させることを想定していた.しかし、 i-motif 構造の形成には、3'→5'の DNA 鎖 2 本と 5'→3'の DNA 鎖 2 本が必要であ り、今回の実験ではリポソーム表面に修飾した DNA 鎖の向きが揃っていたこと から、リポソーム上での i-motif 構造が形成されにくい条件であった. 3'側に DBCO 基が修飾された DNA 鎖と 5'側に DBCO 基が修飾された DNA 鎖を等量混 合することによって、リポソーム上での i-motif 構造の形成と制御について、現在 検討中である. また、本研究では、DNA 修飾の割合を一定にしているが、DNA 修飾の割合の変化はリポソームを構成する脂質分子の組成の変化となり、膜の流 動性や薬物放出効率に影響すると予想されることから、今後 DNA 修飾の割合を 変更することによる DOX 放出挙動への影響も調査したい.



(下) i-motif 核酸構造の確認.

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大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻の馬越大先生、岡 本行広先生,並びに実験を実施した大阪大学基礎工学部化学応用科学科渡邊和宏氏に厚く御礼申し上げます.

- 1) A. Fritze, et al., Biochim. Biophys. Acta-Biomembr., 1758, 10, 1633-1640.
- 2) S. Vrignaud, et al., Biomaterials, 32, 33, 8593-8604.
- 3) D. H. Shin, et al., Macromol. Res., 22, 3, 344-355.
- 4) S. Fan, et al., New J. Chem., 46 (2022) 17696-17703.
- 5) B. Meckes, et al., Small, 14, 5, 1702909.

膜脂質組成の改変技術を用いた細胞内取込を促進する 高機能エクソソームの開発

安田智一*

Engineering Highly Functional Exosome Promoting Intracellular Uptake by Modifying Membrane Lipid Composition

Tomokazu YASUDA*

Exosomes are small extracellular vesicles (sEVs) involved in distal cell–cell communication and cancer migration by transferring functional cargo molecules such as proteins and nucleic acids. Through our recent study, exosome membranes, enriched with sphingomyelin and cholesterol (Cho), showed the higher membrane orders and asymmetric topologies, which are similar to those of cell membranes with lipid rafts. However, the membrane dynamics of exosomes involved in regulating the activity of functional molecules such as proteins have hardly been elucidated.

In this study, we artificially prepared Cho-poor and Cho-rich exosomes by treating them with methyl- β -cyclodextrin, and observed the membrane dynamics of these exosomes with fluorescence spectroscopy and morphological observations. The result clarified the strong correlation of the concentration of Cho in exosome with membrane orders. Moreover, we observed the intracellular uptake of artificial Cho-modified exosomes with fluorescence microscopy. By comparing with the uptake of the intact exosomes, we obtained insight into the importance of the raft functional domains (Cho) of the exosomes, which likely play key roles in the biological functions and cellular uptake of exosomes by facilitating selective membrane interactions with target organs.

1. 研究背景と目的

細胞間でのタンパク質や核酸などの情報伝達の担い手として細胞外小胞 (エクソソーム、図1) が非常に注目を集めている。近年では、がんな どの疾病診断のバイオマーカーや疾患治療における次世代の薬物送達ツー ルへの応用が大きく期待されている。 エクソソームの細胞内への取込を 制御する分子レベルの機構は不明であるが、細胞膜と同様に、 ラフト脂 質が豊富に存在するエクソソームにおいても、膜物性が膜上のタンパク質 の活性制御に寄与していると考えられる。これまでに私たちは、エクソソ ーム膜は細胞膜のように内外葉の非対称性を示し、ラフト様ドメインが 存在することを明らかにした (1)。また、これら膜動態はエクソソームを 産生する細胞株に由来して多様性を示したことから、膜を構成する脂質組 成がエクソソームによって異なることが要因であると考えた。しかしなが ら、こうした膜動態とエクソソーム機能との十分な関連付けには至ってい ない。

そこで、エクソソームの脂質組成を自在に操作する手法を確立して、膜 動態を改変したエクソソームを人工的に作り出すことを目指した。さらに この技術を用いて膜動態の違いがエクソソーム機能に与える影響を明らか にし、細胞内取込効率を増加させた高機能エクソソームを開発することを 目的とした。



図1 エクソソームの構造 エクソソームを構成する脂質二重膜は、細胞 膜上の機能性ドメインを構成する脂質である、 コレステロール (Cho) やスフィンゴミエリ ン、スフィンゴ糖脂質などが細胞より多く存 在する.

2. 実験手法

市販のミルクエクソソームとヒト前立腺がん細胞 (PC3) から分泌されたエクソソームを超遠心法で精製したものを用いて、以下に示す2つの項目に沿って本研究を推進した (図2)。

① メチルβシクロデキストリン(MβCD)を用いた改変エクソソーム作製法の確立とその膜物性評価

MβCDはChoを包接できるため、Choを膜から引き抜いたり、Choを 包接したCD複合体によって膜にChoを挿入することが可能である。そ こで、MβCDの分子包接機能を利用して、膜ドメインを構成し、エクソ ソームにも豊富に存在する (Cho)の膜中の量を調節した改変エクソ ソームの作製法を確立した。そして、改変エクソソームの膜物性や形 態を蛍光分光法やゼータ電位測定などの各種分析手法によって評価し た。

② 膜物性改変エクソソームの細胞内取込の評価

改変エクソソームの動態を正確に観察するために、膜の性質に影響を 及ぼさない蛍光色素で染色し、蛍光顕微鏡によってエクソソームの細胞 内移行を視覚的に捉えた。さらに、画像解析によって細胞内の蛍光強度 を定量化することで、取り込まれたエクソソームの割合を見積もり、イ ンタクトや膜動態が異なるエクソソームを比較した。

800 880 0 Cho-poor Cho通常量 Cho-rich エクソソーム エクソソーム エクソソーム ① 膜流動性の評価 蛍光色素で膜を染色 がん細胞に添加 • ۲ ② 細胞内の蛍光強度から エクソソーム取込量の評価 図2 本研究計画の流れ

- MBCD

エクソソーム

+ MβCD-Cho 複合体

3. 実験結果および考察

2種のエクソソームに添加するCD量を増加させるにつれて、エクソソームの膜流動性は増加する一方で、CD-Cho複 合体の添加により膜流動性の低下が観測された。そして、これら改変エクソソームの膜中に残存するChoを定量するこ とによって、エクソソームのCho濃度と膜動態は相関することを明らかにした。Choは主要なラフト脂質であるため、 その濃度は改変エクソソームに存在するドメイン量に対応していると考えられる。これら改変エクソソームの形態はイ ンタクトのものと変わらなかったため、膜脂質組成(Cho含有率)を改変した各種エクソソームの作製に成功した。

続いて、膜動態改変エクソソームの膜を蛍光ラベルし、染色したインタクトのエクソソームの蛍光強度と同程度にな るように調整した。PC3細胞へ添加し、インキュベーション時間によって蛍光強度の変化を観察すると、時間経過に応 じて蛍光強度が増加したため、エクソソームが細胞に取り込まれていることが確認された。そして、24時間後の蛍光強 度をインタクトなエクソソームと比較した結果、膜動態に応じて細胞内への取込量が異なることが示唆された。また、 エクソソームを産生する細胞株に由来して、膜動態改変エクソソームの細胞内取り込み効率も異なることを明らかにし た。

以上の結果より、エクソソームの細胞内取込の分子機構について、コレステロールを含むラフトドメインが、エクソ ソーム膜上に存在する接着分子のインテグリンや細胞内取込に関与しているとされるテトラスパニンのようなタンパク 質を活性化して、標的細胞への結合・取り込みが起きると考えられる。

4. 今後の展望

今後は、スフィンゴミエリンに代表されるドメインを構成するリン脂質に関しても、同様に、脂質濃度(ドメイン量) を操作した改変エクソソームを作製し、その膜動態とエクソソーム機能との相関を解明していく予定である。また抗が ん活性物質等を細胞内取り込みが増加した膜動態改変エクソソームに人工的に内包させて細胞に添加し、エクソソーム 取込後の生細胞数より算出された生存率より、 膜物性改変による細胞機能への影響を明らかにする。

本研究の成果は、脂質を基軸としてエクソソーム機能に対する理解を深めるだけでなく、高い取込効率を有し、細胞 機能を制御する高機能エクソソームの開発にも寄与することが期待される。

REFERENCE

1) T. Yasuda, H. Watanabe, K. M. Hirosawa, K. G. N. Suzuki, K. Suga and S. Hanashima, Langmuir, 38 (2022) 14695-14703.

近赤外吸収/発光材料の創出を指向した 電子受容性骨格の開発と応用

安藤直紀*

Development of Electron-accepting Unit and its Application for Near-infrared Absorption/Emission Materials

Naoki ANDO*

Organic materials with their absorption and emission properties in the near-infrared (NIR) region have been studied in a wide range of field including energy conversion and bio-imaging. The donor-acceptor (D-A) type structure is one of the most widely used strategies to attain a narrow HOMO-LUMO gap, which gives rise to the NIR properties. However, in this class of molecules, the stability should be a potential issue due to the energetically high-lying HOMOs. The author envisioned that use of strong electronaccepting units to form a D-A structure enables a narrow HOMO-LUMO gap while suppressing the energy level of HOMOs. In this work, the author designed an acceptor unit employing the α , α -difluoroketone moiety as a key substructure, and developed the method to construct the π -conjugated skeleton bearing multiple α , α -difluoroketone substructures.

1. 緒言

近年,エネルギー変換・情報伝達・分析・生体イメージングをは じめとする幅広い分野で近赤外光を利用した研究が展開されてい る¹².これまでに近赤外領域に吸収・発光特性をもつ材料の開発が 進められてきたが,柔軟性・軽量さ・加工のしやすさなどの特徴を もつ有機近赤外材料への期待が高まっている.有機分子に近赤外領 域での吸収・発光特性を付与するには,狭いHOMO-LUMOギャッ プの実現が不可欠となる.これに対する有用なアプローチとして, 電子供与性骨格(ドナー)と電子受容性骨格(アクセプター)を組 み合わせた D-A型構造が広く用いられている.この分子構造では, ドナー骨格の高いHOMO準位とアクセプター骨格の低いLUMO 準位を反映して狭いHOMO-LUMOギャップを実現している.そ のため,分子のHOMO準位が高くなる傾向があり,材料の安定性 が課題となる.このジレンマの解消には,HOMO-LUMOギャップ を狭めると同時にHOMO準位の上昇を抑制する分子設計が求め られる.



本研究課題では、D-A型構造を構築するアクセプター骨格に着目した.高い電子受容性をもつアクセプター骨格を用いたD-A型分子では、LUMO準位が大きく低下するため、電子供与性の弱いドナー骨格と組み合わせた場合でも狭いHOMO-LUMOギャップを実現できると考えた(図1).くわえて、ドナー骨格の性質を反映して、HOMO準位の上昇が抑制されると期待できる。この方針のもと、安定性を向上させた有機近赤外材料の創出を目指し、高い電子受容性をもつアクセプター骨格の開発に取り組んだ.標的とするアクセプター骨格として、チエニレンビニンレン構造を α, α -ジフオロケトンで二重に架橋した1を設計した(図1).ここでは、i) α, α -ジフオロケトンで架橋された π 共役骨格の構築法の検討、ii)アクセプター骨格1の合成検討を行った.

2023年3月11日 受理 *豊田理研スカラー 大阪大学産業科学研究所

2. 結果

i) α, α-ジフオロケトンで架橋された π 共役骨格の構築法の検討

 α, α -ジフオロケトンによる分子内架橋構造を構築する手法として,求電子的フッ素化剤による骨格変換反応に着目した³. この反応では、フェノール構造を足がかりに架橋構造を形成することから、適切なアセン前駆体を用いることで、 α, α -ジフオロケトンで架橋された π 共役骨格を簡便に構築できると考えた.そこで、チエノアセン誘導体 2をモデル基質として骨格変換反応を検討した.2に求電子的フッ素化剤として Selectfluor を作用させたところ、フッ素化およびヒドロキシ基の酸化が一挙に進行し、目的とするジチエニルベンゼン誘導体 3 が得られた(図 2). すなわち、 α, α -ジフオロケトンによる架橋構造を複数もつ π 共役骨格の構築法を見出した.3 に関しては、単結晶X線結晶構造解析によりその構造を確認した.また、サイクリックボルタンメトリーから3 が高い電子受容性をもっことが明らかとなった.これは、 α, α -ジフオロケトンによる架橋構造の導入が π 共役骨格の電子受容性の向上に有効であることを示唆している.



図2 求電子的フッ素化剤による骨格変換反応と2の結晶構造.

ii) アクセプター分子 1 の合成検討

アクセプター分子 1 は理論計算による予備的検討から、ドナー骨格としてチオフェンと組み合わせた場合においても、900 nm を超える近赤外領域に吸収をもつと期待された.このとき、HOMO 準位は –5.5 eV と見積もられ、 期待通りエネルギー準位の上昇が抑制されていた.そこで、前述の結果をもとに、アクセプター分子 1 の合成を試みた(図 3).チエノアセン 4a を前駆体とし、求電子的フッ素化剤を用いた骨格変換反応を行ったところ、フッ素

原子を含む生成物が複数確認された.このとき,最大 3 つのフッ素原子が導入された化合物が少量ながら単離さ れた.そこで,反応条件の検討を行ったが,質量分析で も目的化合物の生成は確認できなかった.一方で,1a は 溶解性が低いことが想定されるとともに,4a の反応系で 不溶性成分が確認されたことから,溶解性を向上させる 置換基としてアルキル基を導入した前駆体 4b を別途合 成し,骨格変換反応の検討を進めている.



図3 アクセプター分子1の合成検討.

3. 結言

アセン誘導体に対し、求電子的フッ素化剤による骨格変換反応を行うことで、α,α-ジフオロケトンで架橋されたπ共 役骨格を簡便に構築可能であることを見出した.この架橋構造は、π共役骨格に高い電子受容性を付与することができる ことから、高い電子受容性をもつアクセプター骨格の構築に有用であると考えられる. 今後は、アクセプター分子 1 の さらなる合成検討を進めるとともに、アクセプター骨格として機能する化合物群の創製を行い、近赤外領域に吸収・発光 特性をもつ有機材料の開発につなげていきたい.

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にご支援いただきました.関係者各位に深く感謝申 し上げます.

REFERENCES

1) L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li and Y. Yang, Chem. Rev., 23 (2015) 12633.

- 2) J. Mu, M. Xiao, Y. Shi, X. Geng, H. Li, Y. Yin and X. Chen, Angew. Chem. Int. Ed., 61 (2022) e202114722.
- 3) G. Stavber, M. Zupan, M. Jereb and S. Stavber, Org. Lett., 6 (2004) 4973.

同軸配置 SLM を用いた透過行列測定による 散乱体を通したスポット形成

全 香 玉*

Focusing through Scattering Media by Transmission Matrix Measurement Using Co-axial Configuration of SLM

Xiangyu QUAN*

Transmission matrix is one of the methods to focus light through scattering media. To measure complex transmission matrix, four-step phase shifting is often used. Here we propose co-axial configuration method to derive phase distribution of output field. In the proposed method, ordinary and extraordinary polarization states are used as a reference wave and an object wave. This method utilizes the maximum projection area of a spatial light modulator, hence, improves the focusing power.

1. 研究背景と提案手法

光散乱は、生体組織、濁った大気、雲などの複雑な媒質における基本的な光学現象である。光を物質に入射させた時、 これを吸収すると同時に光を四方八方に放出する。そのため、可視光から近赤外光に対して強い散乱体として働く生体で は、外部から光を入射したとしても散乱により内部からの情報が埋もれてしまう。散乱体の向こう側にある物体の散乱透 視イメージングや散乱体越しの集光などの光波操作を実現する手法の一つに透過行列を用いる[1].本研究では、位相型 空間光変調器の複屈折特性を用いて、入射光と出力光の偏向を制御することで変調素子がもつ領域を最大に利用できる 方法を提案する.提案手法は従来手法に比べて透過行列に用いられる空間変調モードが多くなり、より高度な集光効果が 期待できる。

透過行列Tは、散乱体に入射する光場Iと散乱体を透過した後の光場Oを用いて、O=TIの線形式を満足する。透過 行列に用いる出力光Oは複素振幅であるため、干渉系と4ステップ位相シフト法を用いて位相分布を計測する[1]. 4ス テップ位相シフト法では参照光の位相をそれぞれO,45,90,135度にして4枚撮影してから、下の式で物体光の複素振 幅を求める。

$$o = \frac{I_0 - I_{90}}{4} + i \frac{I_{135} - I_{45}}{4}$$

干渉系の構成として、図1(a)のように物体光と 参照光を空間光変調器(SLM)の異なる領域に分割 する方法が一般的に使われている[3].しかし、物 体光の変調領域が狭くなり、変調効果が低下する。 本研究では、位相型空間光変調器の複屈折特性を用 いて、入力光の偏向方向をSLMの変調方向に対して 45度に設定する[2,3]。入射光は垂直と水平のベク トル成分に分解できるため、参照光成分となる通常 光線と物体光成分となる異常光線の成分を同時に 持つ。さらに出力に45度の偏光板を置いて物体光 と参照光の偏向がそろい、干渉縞を計測する。



図1 空間光の領域分割方法と偏向分割方法(提案手法)の比較.

²⁰²³年3月10日受理

^{*} 豊田理研スカラー

神戸大学大学院システム情報学研究科システム科学専攻

2. 実験による検証

図2に示す実験系について説明する。レー ザーには波長532nmを用いる。レーザーを偏光板 1に向けて照射すると、45度の斜め偏光成分のみ が通過する。SLMで横方向成分の異常光線のみが 変調され、レンズ1の方向に反射する。同時に、 垂直偏向成分を持つ通常光線はSLMの作用を受け ず、反射してレンズ1に向かう。レンズ1を通過 したレーザー光は散乱体を通過したあと、対物レ ンズ、レンズ2を通り、再び45度の偏光板を通 ることで常光線と異常光線の干渉を撮影する。散 乱体にはディフューザーを用いた。また、SLMの 入力パターンは32×32ピクセルとし、それをSLM の実際のピクセル数(600×800ピクセル)に合わ



せて15倍に拡大して表示した。観察面ではより大きい領域を計算に含むために128×128または256×256ピクセルの領域 を1/4倍に縮小して64×64ピクセルにし、透過行列を求めた。





まず、散乱体の直後で1点に集光する点画像を作成し、求めた透過行列の随伴行列をかけることで入力光の複素振幅を求めた。結果から位相情報のみをSLMに表示し、変調された光波を散乱体に通すことで集光特性がどのように変化するかを確かめた。また、従来の方法との比較も行った。図3(a)に集光画像とSLMでの変調なしのときの画像を示す。図3(b)と(c)は提案手法と従来手法で同じ位置に集光させたときの画像を示す。最後に集光スポットが場所によって変化するかを確かめるため、10 ピクセルずつスポットをずらし、それらを重ね合わせたものを図3(d)に示す。図から変調パターンを変えることで、異なるスポットに集光でき、強度は場所によって異なることが確認できた。

3. まとめ

本研究では同軸型で、変調素子の空間領域をフールで活用できる方法として、偏向分割方法を提案した。提案手法 では、通常光線は無変調光を使った定数とみなし、異常光線のみランダムパターンと4ステップ位相シフトパターンを 表示しながら透過行列を求めた。結果から計測面のすべての場所に集光できることを確認した。

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。

- 1) S. Popoff, et al., Nature communications, 1.1 (2010) 81.
- 2) 岡田英介, 全 香玉, 的場 修, OPJ2022, (2022) 49.
- 3) E. Okada, X. Quan, K. Ohta, N. Yoneda and O. Matoba, OPIC2024 で発表予定.

光刺激応答性によって機械的強度と薬物放出挙動が 制御された超分子ゲルの開発

LEE JI HA*

Development of Supramolecular Gel with Controlled Mechanical Strength and Drug Release Behavior by Photo Stimulus-Responsive

Ji Ha LEE*

1. 緒言

近年、新たな薬物投与の形態としてドラッグデリバリーシステム(DDS)の開発が進められてる。DDSは、薬物を送達する 運び屋として様々なキャリアを用いることで、体内の標的部位に薬物を安定的かつ効率的に送達するシステムであり、 副作用の軽減や薬物作用の制御が期待されている。薬物送達システムに使用する薬物を内包するキャリアには、タンパ ク質やリポソーム、ゲルなど様々な候補がある中でゲルを用いた。ゲルは、架橋構造によって形成される3次元ネット ワーク内に大量の溶媒を取り込むことができるソフトマテリアルの一種である。特に超分子ゲルは、低分子が長い架橋 繊維に自己組織化することでネットワークを形成する。超分子ゲルは、外部刺激によって性質を変化することができ、 ゲル化する際に薬物の内包量を制御できるという特徴がある。



図1 ゲル形成メカニズム.

本研究ではゲル化剤に、カリックスアレン とスチルベンを用いた。カリックスアレン は、フェノールとホルムアルデヒドが環状 に縮合した分子である。特に、カリックス [4]アレンは、フェノールとホルムアルデ ヒドが4つ環状に縮合している。さらに、 フェニル基が回転することで4種類の立体 配座を持つ。今回は、対となる2つのフェ ニル基が回転した1,3-alterate型を使用 することで複雑な3次元ネットワーク構造 の形成を可能とした。スチルベンは、光応 答性物質であり照射される紫外線の波長に よって構造が変化することが知られてい

る。特に、紫外線照射 365 nm 波長で隣り合ったトランス状態のスチルベン同士が二重結合する[2+2]光環化反応が起こ る。これら2つの分子が共有結合し、さらにπ-π相互作用や分子間相互作用などの非共有結合によって自己組織化する ことで超分子ゲルが形成される。カリックスアレンとスチルベンによるゲル形成メカニズムを図1に示す。

2. 実験方法

ゲルの合成にはカリックスアレン (CAL)、スチルベンア ルデヒド (SA)、モデル薬物にドキソルビシン (DOX)、溶媒 としてジメチルスルホキシド (DMSO) を用いた。モル比で、 CAL:SA:DOX=1:2:0.02とした溶液を20-100℃の恒温槽で、 24h保持し、ゲルを合成した。ゲルの構造分析はSEMによる 観察、機械的特性の分析にレオメーターを用いた。ゲル内

表1 合成したゲルへの各外	外部刺激条件
---------------	--------

	合成温度	UV365	溶媒交換
(a)	100°C	×	×
(b)	100°C	×	\bigcirc
(C)	100°C	0	×

への薬物内包および放出制御のため、ゲルの紫外線照射(波長365 nm)を3h行った。365 nmの紫外線(以下UV 365) はスチルベンアルデヒド同士の二重結合を起こす。また、ゲル内の溶媒をDMS0から水に交換した。溶媒交換は、DMS0溶

2023年2月16日 受理 *豊田理研スカラー 広島大学大学院先進理工系科学研究科化学工学専攻 媒のゲルをイオン交換水に浸漬し、流出するDMSOが目視できなくなるまで繰り返し行った。合成したゲルに外部刺激を 加えた。条件は(a)-(c)の3種類で表1に示す。これらのゲルにDOXを加え24h保持し、薬物内包率をUV-visを用いて測 定した。ゲルからの薬物放出率の測定はゲルをイオン交換水に入れ,24h保持した後に液中のDOXの濃度をUV-visを用 いて測定し、薬物放出率を算出した。

3.実験結果と考察

20-100℃でゲルの合成を行ったところ、20℃、40℃はゲル化されなかった。60-100℃で熱処理を行ったところ、ゲルの 合成に成功した。これらの中で、100℃で合成したゲルの機械的特性(貯蔵弾性率)が最も高かった。これより、薬物内 包放出試験は100℃で合成したゲルを用いた。各外部刺激条件でのゲルの貯蔵弾性率についてもレオメーターを用いて測 定した。結果は、(a)39.7 kPa(b)22.2 kPa(c)72.7 kPa であった。外部刺激なしのゲルと比較すると、溶媒交換を行った ゲルの貯蔵弾性率が減少した。これは、ゲル内の溶媒がDMS0 から水に置換されたことにより、カリックスアレンとスチ ルベンに対して貧溶媒である水との相互作用がDMS0 との相互作用に比べて弱まったからだと考えられる。また、UV 365 を行ったゲルの貯蔵弾性率は増加した。これは、スチルベンアルデヒド同士の二重結合により架橋密度が増加したことで 機械的強度が強くなったからと考えられる。

図 2 に各外部刺激条件でのゲルの薬物内包量および 薬物放出量の結果を示す。さらに各外部刺激条件での ゲルへの薬物内包率および薬物放出率について、薬物 内包率は(a)76.6%,(b)85.8%,(c)72.3%,薬物放出率 は(a)16.3%,(b)29.0%,(c)17.6%であった。溶媒交換 を行ったゲルについては外部刺激なしのゲルに比べて 薬物内包量および薬物放出量が増加した。これは、DMSO 溶媒のゲルに内包されている DOX がゲル内で DMS0 と相 互作用が働いているのに対して、水溶媒のゲルに内包 されている DOX は濃度勾配のみによって pH=7 のイオン 交換水に対して放出されるためだと考えられる。 また、UV 365 を行ったゲルへの薬物内包量が減少した。 これは UV 365 によりゲル内のスチルベンアルデヒド同

士の二重結合により、分子間距離が小さくなることで



周りの空間が大きくなり、薬物内包量が減少したためと考えられる。また、UV 365 を行ったゲルでは薬物放出量が外部 刺激なしのゲルと比べてほぼ同程度であった。これは pH=7 のイオン交換水に対して薬物放出を行うが、DOX がゲル内で DMS0 と相互作用が働いているため放出量が変化しなかったと考えられる。

4. まとめ

カリックスアレン、スチルベンアルデヒド、モデル薬物を用いて、100℃の加熱で高強度のゲルの合成ができた。合成したゲルへの外部刺激条件によってゲルの貯蔵弾性率は変化した。さらに、それに伴い薬物内包量および薬物放出量は変化した。溶媒交換では、貯蔵弾性率は減少し、薬物内包量および放出量は増加した。対して 365 nm の紫外線照射では、貯蔵弾性率が増加し、薬物内包量は減少した。また、薬物放出量はほぼ同程度であった。

REFERENCES

1) J.-H. Lee, et al., Journal of Applied Polymer Science, 138 (2021) e51235.

2) J.-H. Lee, et al., ACS Nano, 11 (2017), 4155.

3) Y. Wu, et al., Polymer, 267 (2023), 125661.

水素を電子供与体とし窒素酸化物を除去可能な 微生物群の探索と応用に向けた検討

末 永 俊 和*

Exploring for Denitrifying Bacteria Using Hydrogen as an Electron Donor and Investigation of Their Application

Toshikazu SUENAGA*

Nitrogen pollution of the water environment is a global issue and can be a health risk to humans and livestock animals. This study focused on an autotrophic denitrification that uses hydrogen as an electron donor. We attempted to detect the activity of the reaction, and to enrich a microbial community, responsible for the reactions. The activity detection using a usual activated sludge indicated that nitrate was denitrified using hydrogen, but the activity was low. In the enrichment reactors, supplying nitrate, nitrite, and nitrous oxide as electron acceptors with hydrogen, the unique microbial communities were observed. This suggests that the microorganisms responsible for each denitrification step using hydrogen may be different.

1. 研究背景と目的

水環境の窒素汚染は世界的な課題であり、人や畜産動物の健康リスクになる可能性がある¹⁾.特に地下水に関して、 農作物への窒素肥料の過剰施肥や畜産業からの浸透によって窒素酸化物濃度が上昇している箇所が存在する.一般的な 排水処理システムではアンモニアを好気環境下で亜硝酸(NO₂)や硝酸(NO₃)に硝化し、従属栄養的な脱窒反応や嫌 気性アンモニア酸化反応によって窒素(N₂)へと除去するが、貧栄養的な環境、且つ後段の用途を考えて有機物等の余 計な添加物を極力避ける必要がある.本研究では、水素(H₂)を電子供与体として用いる独立栄養的な脱窒反応に着目 した.無機物質を電子供与体とする独立栄養脱窒は、有機物を利用する従属栄養脱窒に比べ、添加物の除去が容易、不 用意な細菌増殖を抑えるメリットがある.しかし、この反応を担う細菌群の特定は十分ではなく、さらに不完全な脱窒 反応により有害な反応中間体であるNO₂や亜酸化窒素(N₂O)が放出されてしまう可能性がある²⁾.そこで、H₂利用脱 窒を行える細菌群の活性の検出と探索を目的とした.まず、(I)一般下水を処理する活性汚泥においてこの活性が見ら れるのか調査した.そして、(II)中空糸ガス透過膜を介したH₂供給によりH₂を電子供与体としてNO₃、NO₂、N₂Oをそ れぞれ脱窒可能な細菌群の選択的集積培養を試みた.

2. 実験方法

2.1. H₂とNO₃を添加した活性汚泥を用いた回分試験:生理食塩水で洗浄した活性 汚泥を100 mLガスバイアルに封入,窒素曝気により嫌気状態としNO₃存在下で3 日間静置し持ち込み有機物を消費させた.その後再度曝気し,窒素酸化物として 硝酸(NO₃)を再添加した.電子供与体としてH₂添加系と無添加系をそれぞれ用 意することで,H₂の有無による脱窒反応試験を行った.経時的に液相と気相をサ ンプリングし,H₂濃度をそれぞれGC-TCDにて測定,液相サンプルはNO₃濃度を イオンクロマトグラフィにて測定した.

2.2. 集積培養装置の作製と運転:添加する窒素酸化物を変えた3つの培養装置 (NO₃-H₂系, NO₂-H₂系, N₂O-H₂系)を作製した. 培養装置は中空糸ガス透過膜 を内封した上向流式となっており(図1), NO₃とNO₂は液体培地に溶解し, N₂O- NO3- NO2- NO2- NO2- NO2- NO2- NO2- P2- NO2- P2- P3- P2- P2- P3- P2- P3- P2- P3- P2- P3- P3- P2- P3- P3-P3

図1 集積培養装置の様子

H₂系は5% N₂O/N₂を4% H₂/N₂を1:4の割合で混合して中空糸ガス透過膜に通気することで供給した.運転期間中,流入水と流出水をサンプリングしNO₃とNO₂濃度を測定した.また,流出液中の溶存N₂O濃度をヘッドスペース法により GC-ECDを用いて測定した.培養30日経った段階で,培養装置内部のバイオフィルム様のバイオマスをサンプリング し、DNAを抽出した.抽出DNA中の16SrRNA遺伝子をPCRにて増幅し、DNAシークエンサ(iSeq, Illumina) でシーク エンスし微生物群集構造解析を行うことで、培養装置内に優占化した細菌群を明らかにした.

3. 結果と考察

3.1. H₂とNO₃を添加した活性汚泥を用いた回分試験

まず、下水処理場からサンプリングして24時間以内の活性汚泥を回分 試験に用いたところ、H₂添加系と未添加系で脱窒活性に違いが見られな かった(図2a). 生理食塩水により持ち込みの栄養塩や有機物を除去して いたが、電子供与体となる物質が除去しきれておらず、従属栄養的な脱 窒が支配的で有ることが示唆された.よって、2.1に記載した方法で、汚 泥中に残存する電子供与体を消費させた後に、H₂添加系と未添加系で活 性を比較したところ、H₂添加系ではH₂濃度の減少が確認され、NO₃の消 費量が未添加系より大きくなった(図2b). 一方で、20時間以降はNO₃濃 度の減少は停滞した.

この結果より、H₂を電子供与体とする脱窒活性の検出に成功したと言 えるが、通常の活性汚泥ではH₂利用脱窒の活性が非常に低いことが示唆 された.通常の活性汚泥中には主に従属栄養脱窒細菌が優占していると 考えられ、集積培養による目的細菌群の集積化の重要性が確認された.

3.2. 集積培養装置の運転結果

集積培養装置からの流出水の分析結果より,NO₂-H₂系とNO₃-H₂系では,流出液中のNO₃とNO₂の濃度が減少し,20-25日以降では流出水に検出されず供給された窒素酸化物のほぼ全てが消費されていた.N₂O-H₂系



 図2 H₂添加によるNO₃脱窒試験結果.
(a) フレッシュな汚泥,(b) 3日間静置後の 汚泥をそれぞれ用いた.

でも流出水の溶存N₂O濃度が初期と比較して大幅に減少した.これらの結果より,培養装置に供給した窒素酸化物が脱窒により還元されていることが分かった.また中空糸ガス透過膜の表面上にバイオフィルムの形成が確認された(図1).

形成されたバイオフィルムの微生物群集構造解析を行った結果,NO₂-H₂系とNO₃-H₂系では*Chromatiaceae*科の相対存 在率が接種活性汚泥では0.0%であったのに対し,10-30%と大きく伸びていることが確認された.一方で,N₂O-H₂系で は興味深いことに*Chromatiaceae*科はほぼ存在せず,*Rhodocyclaceae*科が接種活性汚泥の9.8%から25%と優占化している ことが確認された.つまり,H₂を用いた脱窒では,工程(NO₃→NO₂→NO→N₂O→N₂)のうち*Chromatiaceae*科に属す る細菌種がNO₃→NOまでの脱窒を担い,N₂O→N₂は*Rhodocyclaceae*科が担うという,活性のある種それぞれ異なる可 能性が示唆された.特に*Chromatiaceae*科に関しては,接種した活性汚泥中では検出されない程の存在率(0.01%以下) だったことを鑑みると,**3.1**の実験の裏付けとなる結果であるといえる.現在これらの細菌種の更なる解析と,集積バイ オマスによる活性試験を行っている.

4. 結論・今後の展望

H₂を電子供与体とする脱窒反応に関して、一般的な活性汚泥に用いてまず活性の検出を試みたところ、活性汚泥中の 持ち込み有機物が除去された状態で、辛うじてNO₃の脱窒活性の兆候を掴んだが、その活性は非常に低い可能性が示唆 れた.活性汚泥を種汚泥として、各窒素酸化物を連続供給した集積培養装置を運転したところ、それぞれの集積培養装 置の流出水中の窒素酸化物濃度は有意に減少し、培養装置内で脱窒反応が起きていることが確認された.培養装置内に 形成されたバイオフィルムの微生物群集構造解析を行った結果、それぞれの培養装置内でユニークな微生物叢を形成し ており、各脱窒ステップを担う細菌種が異なることが示唆されている.

今後これらの集積培養装置のバイオマスから,優占種の純粋培養を試みることで,水素利用脱窒を担う細菌種の特定 と生理活性の解明を行う予定である.これにより,微生物による脱窒反応のメカニズム解明はもとより,新たな栄養塩 除去技術としての利用や展開が期待できる.

REFERENCES

1) Galloway, et al., Science, **320** (2008) 889-892.

2) Chang, et al., Biores. Technol., 69 (1998) 53-58.

電子伝達体依存型酵素とポリオキソメタレートを 融合した環境調和型触媒の開発

湊 拓 生*

Development of Green Catalysts Based on Coenzyme-dependent Enzymes and Polyoxometalates

Takuo MINATO*

Gram-negative bacterial cells were grown and utilized as a biocatalyst for hydrogenation of carbon dioxide to produce formate. The catalytic reaction proceeded under very mild reaction conditions (0.1 MPa, pH 7.0, 30°C), and formate was produced efficiently and selectively (110 mmol·L⁻¹·g_{protein}⁻¹·h⁻¹). Isolation of various enzymes is planned as a next step.

In a synthesis of green catalysts, new synthesis method for constructing large hetero-multinuclear metal oxo clusters within lacunary polyoxometalates was developed. By reacting $[(SiW_9O_{34})_2Fe]^{17-}$ with Mn^{3+} and Ln^{3+} (Ln = Gd, Tb, Dy, Lu), tetradecanuclear trimetallic clusters { $Fe_2Mn_{10}Ln_2$ } within four $[SiW_9O_{34}]^{10-}$ units were successfully synthesized. Since these structures possess 12 transition metal cations, it is expected that { $Fe_2Mn_{10}Ln_2$ } cores can act as multi-electron redox catalysts by combining coenzyme-dependent enzymes.

1. 研究背景と目的

電子伝達体は細胞呼吸や光合成など生体内のあらゆる酸化還元反応において電子の授受を担う重要な化合物群である. 一種類の電子伝達体が複数の酵素に関わっていることから,電子伝達体の酸化還元を制御することは生体内で様々な高 難度反応を可能とする種々の電子伝達体依存型酵素の触媒特性を制御することに繋がるため,特にファインケミカル合 成において工業的に着目されている.しかし,反応進行のためには量論量の高価な電子伝達体が必要となるため,酸化還 元反応により電子伝達体を再利用するシステムを共存させなければならず,現行法ではグルコースデヒドロゲナーゼに よるグルコースを用いた NADP⁺の還元など,量論量の廃棄物生成や,複数種の酵素利用に伴う収率低下といった問題を 抱えている.ポリオキソメタレート (POM)は前周期遷移金属 (W⁶⁺, Mo⁶⁺等)で構成されるアニオン性の分子状金属酸化 物クラスターで,原子レベルでの構造制御が可能であることからこれまでに様々な触媒が開発されてきた.また、POM は 多電子的な酸化還元反応による電子とプロトンの安定貯蔵や,構成元素と構造の選択による酸化還元電位の調節ができ ることから,目的の酸化還元反応に応じた精密な構造設計が可能である.さらに重要なこととして,POM はアニオン性 であるためタンパク質を構成するアミノ酸側鎖と相互作用することが知られており,安定なタンパク質-POM 複合体の 形成が可能である.しかし,種々のタンパク質-POM 複合体が報告されてきた一方で,構造制御した POM 触媒をタンパ ク質と複合化した報告はこれまでにない.本研究では、タンパク質単離技術^{III}と精密無機合成技術^{II}を融合させることに よって,水素や酸素を還元剤/酸化剤とした廃棄物が水のみの高難度触媒反応の達成が可能になると考え「電子伝達体依 存型酵素とポリオキソメタレートを融合した環境調和型触媒の開発」を目的として研究を行った.

2. 細菌培養と生体触媒特性

まずグラム陰性細菌の培養を行い,回収細胞を用いた水素酸化特性評価を行ったところ,二酸化炭素存在下ギ酸が効率 よく生成することが明らかとなった.ゲノム解析を行ったところ,水素とギ酸の代謝に関する 8 つの遺伝子(3 つの Hyd-1,2,3,2 つの FDH-H,2 つの FDH-N,1 つの FDH-O)を特定し,*Escherichia coli*の遺伝子と高い相同性があることを明らか にした.細胞を超音波破砕することで可溶性画分と膜画分に分離し,メチルビオロゲンを用いた酵素分析を行ったとこ ろ,可溶性画分の水素酸化活性 (4.98 μ mol·min⁻¹·mg⁻¹)は膜画分の活性 (0.36 μ mol·min⁻¹·mg⁻¹)よりも大きく,また可溶性 画分のギ酸酸化活性 (0.51 μ mol·min⁻¹·mg⁻¹)も膜画分の活性 (0.03 μ mol·min⁻¹·mg⁻¹)よりも大きかった.したがって,可溶 性画分中に含まれる Hyd-3 と FDH-H の複合体 FHL が細胞のギ酸生成に主に寄与していることが示唆された.

^{*}豊田理研スカラー

広島大学大学院先進理工系科学研究科応用化学プログラム

細胞を用いたギ酸生成の最適条件探索を検討した結果,水素と二酸 化炭素の比率が7:3 (0.1 MPa), pH 8.0 の時ギ酸生成量が最大となった. 反応溶液を HPLC で分析したところ,生成物はギ酸のみで副生物は観 測されなかった.重水で希釈した反応溶液の¹H スペクトルでは 8.35 ppm に,¹³C NMR スペクトルでは 170.9, 160.2, 124.6 ppm にそれぞれ HCOO⁻の α 水素、HCOO⁻, HCO₃⁻, CO₂ に帰属されるシグナルが観測さ れ,ギ酸の選択的生成が支持された (図 1).さらに,反応途中に細胞を ろ過したところギ酸が生成しなくなったことから,細胞触媒は不均一 系触媒として機能していることが明らかとなった.ギ酸濃度は反応 24 時間で 2.62 mol·L⁻¹·g_{protein}⁻¹ に達し,穏和な条件で選択的ギ酸生成が可 能な細胞触媒としては最も高い値を示した.今後は細胞から種々の酵 素を単離し,生化学的・構造学的な分析を行う予定である.

3. 異種金属多核構造含有 POM の合成

目的とする触媒反応に応じて多電子的な酸化還元特性を調節するた めには、金属の核数や種類を原子レベルで制御した多核構造を設計通 りに構築する必要があるが,従来の合成手法では核数が大きな構造を 精密に合成することはできなかった.金属カチオンを「糊」のように機能させ金 属多核構造同士を接続することができればより大きな金属多核構造を設計通り に構築できると考え、剛直な無機多座配位子である POM を配位子とした新規異 種金属多核構造合成法の開発を行った. [(SiW₉O₃₄)₂Fel¹⁷-に Mn³⁺と Ln³⁺ (Ln = Gd, Tb, Dy, Lu)を逐次的に反応させたところ, POM アニオン骨格の異性化を 伴わずに巨大な{Fe₂Mn₁₀Ln₂}コアを有する 4 量体構造 (I)の合成に成功し た. I は[(SiW₉O₃₄)₂Fe]¹⁷⁻に Mn³⁺を導入した {FeMn₄}構造 2 つが, Mn³⁺と Ln³⁺ によって架橋された構造となっており、添加した過剰量の金属カチオンが 異種金属多核構造{FeMn4}の「糊」として機能することによって合成された と考えられる.単結晶 X 線構造解析, IR, ESI mass, 元素分析の結果, {Fe₂Mn₁₀Ln₂}コアには4つの酢酸配位子が配位していることが明らかとなっ た (図 2). 直流磁化率測定と bond valence sum (BVS)値から, 酢酸配位子が配 位している Mn はどちらも 2 価であることが示唆された. さらに, 酸を I に 添加することにより2つの酢酸配位子を脱離させることが可能であった (図 2). 脱離後の Mn にはアクア配位子が配位しており, 直流磁化率測定と BVS 値から Mnは2価から3価に酸化されていることが示唆されたため,特異な 触媒活性点として利用できることが示唆された. 今後は合成した金属多核 構造の電気化学的な分析を行うことにより多電子的酸化還元特性を明らか にし,酵素との複合化による新規触媒の構築を模索する予定である.





図2 単結晶X線構造解析による Iの {Fe₂Mn₁₀Lu₂} コア.

4. まとめ

今回用いた細胞は極めて穏和な条件で水素と二酸化炭素から選択的かつ高効率なギ酸生成が可能な生体触媒として利用できることを見出した.また,剛直な無機多座配位子を用いた新規異種金属多核構造構築法の開発も行い,3種14核もの巨大な異種金属多核コアを有する構造を、最終生成物の構造予測が可能な逐次的手法によって合成することができた. 今後は,細胞からの酵素単離,生化学的・構造学的分析や,異種金属多核構造の酸化還元特性・触媒特性の分析を引き続き行い,酵素とPOM 触媒を融合させた高活性な環境調和型触媒の開発を目指す.

- T. Minato, T. Teramoto, N. Adachi, N. K. Hung, K. Yamada, M. Kawasaki, M. Akutsu, T. Moriya, T. Senda, S. Ogo, Y. Kakuta and K.-S. Yoon, *Commun. Biol.*, 4 (2021) 1238.
- 2) T. Minato, S. Daniel, N. Mizuno, K. Yamaguchi, L. Cronin and K. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 143 (2021) 12809.

安定反芳香族分子の創出とその特性を生かした機能応用

清水宗治*

Creation of Stable Antiaromatic Molecules and Applied Functions Based on Their Inherent Properties

Soji SHIMIZU*

Synthesis of antiaromatic compounds is still a challenging research topic despite their potential applications in organic electronics owing to the unique properties arising from the antiaromatic conjugated systems. In this study, the authors developed a stable antiaromatic porphyrin analogue called 5,15-dioxaporphyrin (DOP) and revealed the electronic structures of DOP on the surface and reactivity toward nucleophiles. Further investigation based on these results will open new materials science of antiaromatic molecules.

1. 緒言

反芳香族分子は縮退した SOMO(半占有軌 道)に電子を有する電子配置を取るために一 般的に不安定な化学種である。この電子配置 から逃れるために、例えば、シクロブタジエ ンではヤーン・テラー効果により分子が低対 称化し、SOMOは HOMOと LUMO に分裂し、 そのエネルギー差(HOMO-LUMO ギャップ) は狭小になる。反芳香族分子はこれらの特異 な電子配置により、常磁性や両極性の半導体 特性が期待されている(図1)。また、軌道相 互作用距離以下で近接して積層することで、



図1 反芳香族分子の電子配置と期待される特性.

芳香族性を示す3次元芳香族性や、励起状態では反転して芳香族性となる Baird 芳香族性など、従来の芳香族分子には無 い特性を示すと考えられており、それを生かした機能応用が期待されている。一方で、研究の基盤となる安定かつ構造修



図2 5,15-ジオキサポルフィリン (DOP).

2. グリニャール試薬を用いた DOP の開環反応³

DOPはジピリンのニッケルあるいは銅錯体から合成するために、これらの金属錯体しか合成できていない。ポルフィ リン化学に類似した錯体化学を展開するためには、無金属体を合成する必要があった。近年、依光・大須賀らによって、 ポルフィリンのニッケル錯体に対して、グリニャール試薬としてトリルマグネシウムブロミドを作用させることで、簡便 に無金属体が得られることが報告されている⁵。脱金属化を目的にDOPのニッケル錯体に対して、この反応を行ったと ころ、予想に反して、DOPの酸素部分がトリル基に置換されることで開環し、ジピリンが生成物として得られた(図 3)。この反応の基質一般性を調べたところ、フェニルマグネシウムブロミドおよびパラ置換フェニル基として4-メトキ シフェニルマグネシウムブロミドとの反応では、低収率であるものの、対応するジピリンが得られた。また、未反応の DOPも回収された。一方、アルキル、2-チエニル、エチニル基を持つグリニャール試薬や嵩高いメシチルマグネシウム ブロミドでは、この反応は進行せず、DOPが回収された。

2023年3月1日受理

* 豊田理研スカラー

九州大学大学院工学研究院応用化学専攻

1当量のDOPに対して、1当量のジピリンが生成すると仮定 した場合、トリルマグネシウムブロミドとの反応におけるジピ リンの収率は69%となり、理論的な最大収率である50%を超え ることから、この反応では1当量のDOPに対して、2当量のジ ピリンが生成していることがわかった。このことから、予想さ れる反応機構において、DOPの酸素のグリニャール試薬のマグ ネシウムへの配位を鍵として、酸素に隣接したα-ピロール炭素 へのアリール基の求核置換反応による炭素-酸素の切断が起こ



図3 DOPのグリニャール試薬による開環反応.

り、類似の反応とニッケルの脱金属化が続いて起こることで、ジピリン生成物が得られると考えている。この反応性は ピロール環の連結部位であるメゾ位に酸素を有するオキサポルフィリン類縁体に特徴的な反応性として興味深く、また、 この反応によりジピリンの1,5,9位に種々の置換基が導入できることから、置換ジピリンの合成反応としても有用であ る。

3. DOP の STM 基板上での集積能の評価と積層分子の電子構造解明⁴

嵩高い置換基を持たない反芳香族分子は結晶構造において、近接して積層した構造を取りやすいことが、最近の反芳 香族ポルフィリン類縁体の研究でわかりつつあり、この積層構造の取りやすさと3次元芳香族性との関係性について議論 がなされている。DOP でも2-チエニル基などでは分子間距離が3.3Åで積層した三量体の構造を取り、同様の挙動が見 られた。この DOP の集積能と積層構造における電子構造を解明するために、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、 グラファイト(HOPG)基盤上での固液界面における集積挙動について評価を行った。HOPG上での集積構造は DOP 溶 液の濃度に依存して変化し、0.2 mM において密にシート上に集積した単分子層が得られた。電子線の回折パターンから、 DOP は結晶構造で見られたように隣接の DOP 分子と水素結合を形成するように平行に配列していることがわかった。ま た、0.2 mM よりも高い濃度条件では数分子が積層した多分子層が得られた。この積層構造を制御して発現させるために、 単分子膜へのパルス電場を印加したところ、二分子層を選択的に発現させることに成功した。STM 画像より、上部の DOP は下部の DOP から少しずれて積層していることを明らかにした。この積層した部分に対して、走査トンネル分光法を用

いてHOMOとLUMOを見積もったところ、単分子より も積層した二分子の方がHOMO-LUMOギャップが狭 まっていることがわかった。これは3次元芳香族性で 予想される安定化に反する結果であった。今回の系に おいて、3次元芳香族性に起因する性質が見られな かったことについては、DOPが少しずれて積層してい ることに原因があると考えており、現在、さらなる検 討を行っている。



図4 STM基板上におけるDOPの集積と電子構造.

4. 結言

本研究では反芳香族分子である DOP の反応性と積層構造における電子構造について研究を行った。DOP の酸化におけ る物性変化については現在、論文投稿前であるために記載していないが、こちらについても従来の系とは異なる結果が得 られている。オキサポルフィリン類縁体は、生体内のヘモグロビンの代謝生成物であるモノオキサポルフィリンについて 盛んに研究がなされているが、その他の類縁体の化学はほとんど研究がなされていない。DOP および類縁体の合成およ び物性研究は反芳香族分子としてだけでなく、オキサポルフィリン類縁体の化学の開拓にもつながることから、基礎化学 的に非常に重要である。今後も精力的に取り組むことで、この分野の発展に貢献したい。

- 1) A. Nishiyama, M. Fukuda, S. Mori, K. Furukawa, H. Fliegl, H. Furuta and S. Shimizu, Angew. Chem. Int. Ed., 57 (2018) 9758.
- 2) A. Nishiyama, Y. Tanaka, S. Mori, H. Furuta and S. Shimizu, J. Porphyrins Phthalocyanines, 24 (2020) 355.
- 3) J. Hao, A. Nishiyama, S. Mori, H. Furuta and S. Shimizu, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2023, in press. DOI: 10.1142/ S1088424623500293
- 4) T.-W. M. Chen, Y. Tanaka, Y. Kametani, K.-Y. Chen, C.-H. Lin, Y. R. Lin, T.-R. Hsu, Z. Chen, J. Hao, S. Mori, Y. Shiota, Y. Yoshizawa, H. Furuta, S. Shimizu and C.-h. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, e202212726.
- 5) K. Murakami, Y. Yamamoto, H. Yorimitsu and A. Osuka, Chem. Eur. J., 19 (2013) 9123.

広域誘電泳動集積によるスピンゼーベック発電素子の開発

稲 葉 優 文*

Development of Spin Seebeck Power Generation Devices by Wide-area Dielectrophoretic Integration

Masafumi INABA*

We attempted to develop a technique to form homogeneous particulate films by generating dielectrophoretic forces over a wide area, which are driving forces due to unequal electric fields. Finite element simulations predicted periodic formation of dielectrophoretic fields on periodic nanostructures. We tried to accumulate nanodiamonds with a diameter of about 50 nm on the deposited gold nanoislands, but although some accumulation was observed, quality name accumulation could not be confirmed over a wide area.

1. 背景

ナノ・マイクロサイズの微粒子の操作は、高度なナノ構造の形成、ナノレベルでの反応場の形成、生体分子の観測・計 測などの多岐にわたる領域で重要な基礎技術である。誘電泳動力は、誘電率の異なる溶媒と微粒子に不平等電界が印加さ れるとき、分極の偏りによってクーロン力が働くことにより発生する駆動力である。誘電泳動では、溶媒に分散・懸濁し た微粒子を集積するため、希少・高価なサンプルにも適用しやすく、基板に容易に吸着しにくい半導体微粒子であっても 電界の条件等を調整することで必要なときに必要な微粒子を選択的に、必要な量だけ集積させることができる。さらに、 誘電泳動中のインピーダンスをモニタリングすることでリアルタイムに集積状況を知ることができるメリットがある。 しかし、電界は電極のエッジに集中するため、誘電泳動力は電極エッジに集中して発生し、集積された微粒子による誘電 泳動力によりそこを起点に集積が進行する。従って、誘電泳動集積するための電極間距離は必然的にマイクロメートル程 度に制限されていた。

翻って、微粒子を広域に堆積することは通常スピンコート法やインクジェット法などで実現されてきたものの、微粒子 の懸濁液の蒸発の際に微粒子が大きなクラスターを形成して均質な膜形成ができない場合があった。溶媒の揮発による クラスター化を抑止するには、基板の表面エネルギーを制御して微粒子の表面吸着料を向上し、液体表面張力を上回らせ ることが重要であるが、材料ごと、要求膜厚ごとに統一した技術はなく適用のハードルが高い。誘電泳動力をより広域に 発生させることができれば、様々な微粒子を簡便に、より広域に、均質に集積・操作しリアルタイムで評価するためのプ ラットフォームを構築可能である。

温度差を利用した熱電変換素子を電源とする無給電センシング素子は、安全管理を長期間安定して行う用途に重要で ある。従来型の熱電変換素子はバルクの半導体を用いるため、素子が比較的大型化する。一方、電子スピンを利用した スピンゼーベック発電を利用した素子は磁性体の薄膜を用いるためにフレキシブルな薄型素子に成型可能であり、小型 化可能である。しかし、スピンゼーベック発電による素子は現状では発電効率が悪く、従来型に及ばない。誘電泳動集 積による広域な薄膜形成を、スピンゼーベック発電素子に応用すれば、発電効率を増大させることが可能である。

そこで本研究の目的を、広い領域への均質な誘電泳動集積を用いた酸化鉄スピンゼーベック発電素子の開発とした。 不平等電界によって生じる誘電泳動場を広域に、均質に制御する均質誘電泳動法の技術基盤を構築し、これをスピン ゼーベック発電素子の開発に応用する。



図1 ナノパターンにより形成される誘電泳動場と、集積する微粒子の模式図.

2023年2月28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電気システム工学部門

2. シミュレーションによる誘電泳動集積の検討

誘電泳動場を広域に形成するために、ナノパターニングの一つとして短時間の蒸着によるナノアイランドを用いることを考えた。ナノアイランド は、互いに接触しない直径数 nm オーダーのもので、電位は互いに浮い ている状態である。これに溶媒中で電界を印加した際、ナノアイランド端 部に小さい誘電泳動場が形成され、微粒子は均質な誘電泳動場を感じる (図 1)。これを検証するために、COMSOL Multiphysics を用いた有限要素 シミュレーションを行った。誘電泳動力F_{DEP}は以下の式で記述される。

 $F_{\text{DEP}} = 2\pi r^3 \varepsilon_{\text{m}} \text{Re}[K(\omega)] \nabla E^2$

(式1)

ここで、r: 粒子半径, K(ω): Clausius-Mossotti 係数, ω: 電界の角周波数, E: 電界である。式1から、誘電泳動力は∇E²に比例しており、これを誘 電泳動場と呼ぶことにする。誘電泳動場は、5 µm の電極間にナノアイラ ンドをおいた場合、図 2(a)のように分布する。カラーバーは誘電泳動場の 大きさを表している。電極中央部のナノアイランド領域においては図 2(b) のように、周期的に誘電泳動場が形成される。このとき、ナノアイランド サイズを変えたときの誘電泳動場の高さを図3に示す。粒子に誘電泳動力

が働くしきい値として誘電泳動場の大きさが 10¹⁷ V²/m³ のとき、 直径 10 nm のナノアイランドに対して高さ 15 nm 程度の領域に 粒子が入れば、粒子は誘電泳動力を感じることになる。

3. ナノアイランドによる誘電泳動集積

10 nm 程度の微粒子の集積を検討するため、微粒子にナノダイ ヤモンドを用い、蛍光観察することで集積状況を評価すること を試みた。ダイヤモンドは、すでに誘電泳動特性が明らか⁽¹⁾な物 質であり、集積に適当な溶媒濃度、印加周波数を選択可能であ る。図4に、(a)電極間距離100 µm に堆積した金ナノアイランド と、(b)その上に直径50 nm 程度のナノダイヤモンドを集積した 際のSEM 像を示す。金ナノアイランド状に、まばらにナノアイ ランドがクラスターのような形で堆積しているのがわかる。金

ナノアイランド以外の領域では堆積密 度が低かったことから、ナノアイラン ドによる誘電泳動力を受けてナノダイ ヤモンドが集積したものと考えられ る。しかし、ナノアイランド上全体に 微粒子を集積することはできなかっ た。これは、電極間距離が大きかった ために誘電泳動力が小さくなり集積で きなかった、集積する微粒子がナノア イランドのサイズに比して大きすぎた





図4 (a) ナノアイランドと (b) ナノアイランド上に集積されたナノダイヤモンドの SEM 像.

等の原因が考えられる。今後条件最適化を図る必要がある。

4. まとめ

不平等電界による駆動力である誘電泳動力を広域で発生させ、均質な微粒子膜を形成する技術を開発することを試みた。有限要素シミュレーションにより、周期的なナノ構造上に誘電泳動場が周期的に形成することが予想された。堆積した金ナノアイランド上に直径 50 nm 程度のナノダイヤモンドの集積を試みたが、一部に集積が見られるものの、広域で均質な集積は確認できなかった。今後、今後条件最適化を図り、スピンゼーベック素子の開発につなげたい。

REFERENCE

1) M. Inaba, S. Hayashi, H. Li, M. Kamimura, M. Nakano and J. Suehiro, Jpn. J. Appl. Phys., 59 (2020) 046502.

極性シアノ金属錯体材料の開発と機能開拓

大 谷 亮*

Synthetic and Functional Chemistry of Cyanide-based Polar Materials

Ryo OHTANI*

Polar materials composed of crystal structures without inversion symmetry have been actively investigated as functional materials, but are still difficult to design systematically. Our group has succeeded in synthesizing polar compounds by combining a pentacoordinate complex unit $[MnN(CN)_4]^{2-}$ with tetraethylammonium cation (NEt_4^+) and potassium cation (K^+) , yielded polar proton conductors. Both compounds contain water molecules in the crystal lattice and exhibited proton conduction at room temperature. Uniquely, dehydration treatments by heating gave rise to a structural transition from polar to non-polar structures. This water-dependent polar-nonpolar structural transition is reversible, and second-order harmonic generation (SHG) switching was also demonstrated. Polar proton conductors have rarely been reported, indicating new directions of polar materials.

1. 緒言

チタン酸バリウムを代表とする極性構造物質は強誘電性、圧電性、焦電性を示す機能性材料である。極性構造中の「高 度に揃った構造ひずみ」がダイポールを生み出し、電場や圧力に対する応答性に繋がっている。既に実用化もされている 一方で、極性構造の設計は極めて難しく、化学的な物質開発において極性物質を設計・合成するためのブレークスルーが 求められている。我々は、シアノ金属錯体をベースとして、極性材料開発を進めてきた。特に、分子ユニットの対称性を 落とした五配位型極性錯体ユニット [MnN(CN)4]²⁻ に着目し、様々な構築素子と組み合わせることで物質開発を行ってい る。この分子は、四つのシアノ基が xy 平面からズレた傘型であるため、分子ユニットとしてダイポールを持つ点やシア ノ基の配位角度により分子ダイポールの変化を誘起できるといった特徴をもつ。これらを最小のダイポールユニットと捉 えて錯体ネットワーク中での配列制御を行うことで、極性構造とプロトン伝導を併せ持つ材料が得られてきた(下図)。



2023年2月21日受理

*豊田理研スカラー

九州大学大学院理学研究院化学部門

2. (NEt₄)₂[MnN(CN)₄]·3H₂O(前頁図左)

まず、テトラエチルアンモニウムカチオン(NEt+)と Mn 錯体との組み合わせにより、水分子に応答して極性変換が 可能な有機-無機ハイブリッド錯体(NEt4)2[MnN(CN)4]·3H2O(1·H2O)の合成に成功した。合成直後は空間群 P4/ncc で結晶 化し、有機カチオンと錯体アニオンユニットが交互に配列した無極性構造体 1 であった。しかしながら、この結晶を水 蒸気にさらすことで、結晶水を取り込み、空間群 P4bm へと変化することを見出した。水和した極性構造中では、錯体ユ ニットはダイポールを打ち消しあうように配列していた一方で、有機カチオンが非対称な形態をとり c 軸方向にダイポー ルをそろえて並ぶことで反転対称性のない結晶構造を構築していた。さらに、脱水処理により空間群 P4/ncc へと戻るこ とも確認できたことから、水の吸脱着に応答した可逆の極性-無極性変換を達成した。この構造変化は、第二次高調波発 生 (SHG)応答のスイッチングからも確かめられた。

また、水吸着体は、プロトン伝導性も示した。室温、湿度 80%下において、2.3×10⁻⁶ S/cm のプロトン伝導度を示した。 プロトン伝導度の値としては、他の金属錯体系固体電解質と比較して高いものではないが、極性構造と組み合わせた極性 プロトン伝導体は極めて珍しい。この成果は、*Inorganic Chemistry* 誌に掲載された¹。

3. K₂MnN(CN)₄·H₂O(前頁図右)

さらに、カリウムカチオン(K⁺)との組み合わせにおいても極性プロトン伝導体 K₂MnN(CN)₄·H₂O (**2**·H₂O) が得られた。 **2**·H₂O は *I*mm2 で結晶化しており、錯体ユニットがダイポールをそろえて配列することで極性一次元鎖構造を構築して いた。また、加熱脱水により *I*mmm の無極性構造 **2** に相転移した。この無極性構造には、錯体ユニットのディスオー ダーが観測され、すなわち order-disorder 相転移による極性変換であった。これは、SHG 応答のスイッチングからも確か められた。また、室温、湿度 80%下において、5×10⁻⁵ S/cm のプロトン伝導度を示した。この **2**·H₂O は評価するうえで 良好な単結晶試料が得られることが分かってきており、結晶軸に依存したプロトン伝導の評価をさらに進めている。

4. 結言

本研究は、五配位錯体を用いると、カチオン種を変化させることで系統的に極性化合物が得られる可能性を示している。 現在は、さらにさまざまなカチオン種を用いた合成に取り組んでおり、極性プロトン伝導体の機能性材料としての確立を 目指すとともに、錯体材料の構造特性に関する基礎的な知見を得るために熱膨張挙動^{2,3}の解明もすすめている。

- 1) J. Yanagisawa, K. Tanaka, H. Kano, K. Miyata, B. L. Ouay, R. Ohtani and M. Ohba, *Inorg. Chem.*, **61** (2022) 15638-15644.
- 2) Y. Iwai, M. Nakaya, H. Ohtsu, B. L. Ouay, R. Ohtani and M. Ohba, CrystEngComm., 24 (2022) 5880-5884.
- 3) R. Ohtani, J. Yanagisawa, Y. Iwai, B. L. Ouay and M. Ohba, Inorg. Chem., 61 (2022) 21123-21130.

試験管内再構成による相同組換え反応 正確性制御メカニズムの解明

孝* 添 好 河

In vitro Analysis of Regulations of the Fidelity of Homology-directed Repair

Yoshitaka KAWASOE*

DNA double-strand breaks (DSBs) are the most harmful type of DNA damage. Homology-directed repair (HDR) accurately repairs DSBs using homologous sequences. The accuracy of HDR is ensured by the mismatch repair (MMR) system in addition to recombinase's ability to search the homologous sequence. While HDR among similar but not identical sequences is rejected by DNA helicase (called anti-recombination or heteroduplex rejection), mismatches on the HDR intermediate are also strand-specifically corrected by the MutL α endonuclease-dependent pathway. However, molecular details of regulations of the balance between DNA helicase-mediated-rejection of intermediates and MutLa-mediated strand-specific mismatch correction have been unelucidated. To unveil the mechanistic detail of regulations of the fidelity of HDR, I aimed to reconstitute both the mismatch correction and the anti-recombination reaction with purified factors. I set up in vitro model systems recapitulating MutLa-dependent mismatch correction, Rad52 recombinase-dependent HDR, and DNA helicase-dependent heteroduplex rejection. Although these analysis systems are needed to be improved, these systems will serve the complete reconstitution of both mismatchcorrection and anti-recombination during HDR, and lead to an understanding of regulations on homeologous HDR.

1. 研究の背景と目的

DNAは、絶えず内的・外的要因によって損傷を受け続けており、細胞は、生じた損傷を適切に修復する機構を備える. DNA損傷の中でも、DNAを構成する二本の鎖が同じ場所で切断されてしまうDNA二重鎖切断(DSB)は、最も重篤な損傷の 一つである.相同性依存的修復(HDR)は、DSB部位の処理によって生じた一本鎖領域を利用してDSB周辺と相同な配列 を探索し、その配列を鋳型としてDSB周辺の配列をコピーすることでDSBを繋ぐ.そのため、正確性の高いDSB修復経路 として知られる.しかしながら、組換え因子による相同鎖探索の正確性は十分ではなく、10%程度異なる配列間におい ても組換えが進行することが知られる⁽¹⁾. ヒトではゲノムの50%以上が何らかのリピート配列で構成されているため, 類似するが相同ではない配列間での誤ったHDRは、リピート数の変動といった遺伝的問題を引き起こす.

HDRの正確性を維持するためは、組換え因子による配列選択の正確性 に加えて、ミスマッチ修復(MMR)システムによる補助が必要である⁽²⁾. 類似配列間で組換えが起こると、組換え中間体上にミスマッチを生じ る(図1). 組換え中間体上に生じたミスマッチは、ミスマッチセン サーであるMutSaによって認識される. MutSaは, 誤ったHDRによって 生じたミスマッチだけではなく、DNA合成エラーによるミスマッチも 認識し、対処する. DNA合成エラーを修復するためには、MutSαによる ミスマッチの認識後、MutLαエンドヌクレアーゼを含む複数のヌクレ アーゼによる鎖特異的な塩基の除去修復が必要である(以下、塩基修 正反応).一方で、類似配列間での組換えによって生じたミスマッチに 対しては、MutSaによる認識後、DNA ヘリカーゼが働いて中間体を解消 することで, 誤った組換えを中止させる(以下, 抗組換え反応). 中間 体から解消された一本鎖領域は,再度,相同領域の探索に用いられ,



ヘリカ-ゼ MutLo エンドヌクレアーゼ <u>組換え中間体の解消</u> 異的な塩基の除去 (抗組換え) (塩基修正) ţ ţ 組換えの<mark>抑制</mark> 組換えの促進

図1 HDRによって生じたミスマッチに対する対処. 誤ったHDRによって生じたミスマッチは、へ リカーゼによる中間体の解消,もしくはMutLα を介した除去修正を受ける. それぞれの反応の 結果、類似配列間での組換えの正確性が制御さ れる.

九州大学大学院理学研究院生物科学部門

2023年3月3日受理 * 豊田理研スカラ-
正しい組換えへと誘導されると考えられている.このようにMMRシステムは、ミスマッチの生じた原因に応じて二つの 異なる反応経路を切り替えながら反応を進める興味深い機構を備える.

申請者の所属研究室では、脊椎動物における抗組換え反応の責任ヘリカーゼの同定に加え、塩基修正と抗組換え反応 が拮抗状態にあり、二つの経路のバランスを変化させることでHDRの正確性が変化することを見出している.本研究で は、二つの反応の経路選択やバランス制御のメカニズムを理解するため、精製タンパク質を用いて抗組換え反応と塩基 修正反応の両方を同時に試験管内再現することを目指した.

2. 反応の試験管内再現に向けた経過

抗組換え反応と塩基修正反応を同時に解析できる試験管内系の構築に向け て、私は、1)塩基修正反応、2)組換え反応、3)誤った組換え中間体の解 消反応、の3つに反応を分けてそれぞれの反応を再構成し、最終的に全ての 反応を組み合わせることを計画した.まず本研究に向けて、我々は、昆虫細 胞Sf9を用いて、反応の再構成に必要と考えられる因子の大量発現系ならび に、精製法の確立・改良を行なった(一部、大腸菌発現系を含む).これま でに、非常に高純度の精製標品を得ることができている(図2).

1) 塩基修正反応

塩基修正には,修復する鎖の特異性を生み出すために,一本鎖断点が必要である.これまでに先行研究^(3,4)を参考に,一本鎖断点を持つ鎖が特異的にヌクレアーゼによる処理を受けるステップまでの再現に成功した.

2)<u>組換え反応</u>

組換え反応は、反応諸過程が単純で再現しやすいことなどの理由から、

HDRの一つの経路である一本鎖アニーリング(SSA)を選択した^(5,6).SSAは組換え因子Rad52によって触媒される. 我々は,精製Rad52によるSSAを再現し,Rad52の配列選択性が低いことも見出した.相補鎖と鋳型鎖の間で相同性を 約10%低下させても,鋳型鎖に対して100%相補的なオリゴDNAを加えた場合と同程度のアニーリング効率を示した.

3) 誤った組換え中間体の解消反応

MutSα,および我々が発見した抗組換え反応の責任ヘリカーゼを用いて,組換え中間体を模した基質上のヘテロニ 重鎖を解消する反応の再現に成功した.ヘリカーゼは単独では弱いヘリカーゼ活性しか示さないが,MutSαを加える ことでミスマッチ依存的に活性が促進された.さらに,ヘリカーゼと相互作用し,組換えの反応過程においても必要 な因子を系に加えることでも,ヘリカーゼの活性が促進されることを明らかにした.

3. 今後の展望

本研究では、研究室の予備知見をもとに、精製タンパク質を用いて抗組換え反応と塩基修正反応の試験管内再構成の検 討を行った.全ての反応過程において鍵となる反応の再現はできたと考えている.今後は、特に塩基修正に関する効率を 改善することが課題である.本研究において構築した全ての反応条件を組み合わせることで、HDRの反応過程において生 じたミスマッチが解消されるメカニズムや、HDRの正確性における抗組換え反応と塩基修正のバランス制御メカニズムに 関する理解につながることが期待される.

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり,多大なるご支援を賜りました公益財団法人豊田理化学研究所に心よりお礼を申し上げます.また,本実験の遂行にあたっては、九州大学の高橋達郎教授,大橋英治講師,大学院生の福田翔太氏,久持涼子氏にも数多 くのご助言と手助けをいただきました.この場を借りて,お礼申し上げます.

REFERENCES

- 1) Anand, et al., Nature, 544 (2017) 377-380.
- 2) Spies and Fishel, Cold Spring Harb Perspect Biol., 7 (2015) a022657.
- 3) Dzantiev, et al., Mol. Cell, 15 (2004) 31-41.
- 4) Constantin, et al., J. Biol. Chem., 280 (2005) 39752-39761.
- 5) Bhargava, et al., Trends Genet., 32 (2016) 566-575.
- 6) Saotome, et al., iScience, **3** (2018) 50-62.



12 試験管内再現に同けて精製した因子 精製した因子(一部)のCBB染色像を 示す.ほぼ全ての因子で、シングルバン ドに近い高純度に精製し、精製因子の活 性も確認した.

精密分子合成を基盤とする 革新的多孔質有機結晶の創製と機能評価

石	垣	侑	祐*1	百合野	大	雅 ^{*2}
井	口	弘	章 ^{*3}	小 野	利	和*4

Development of Innovative Porous Organic Crystals Based on Precise Molecular Syntheses and Their Functional Evaluation

Yusuke ISHIGAKI^{*1}, Taiga YURINO^{*2}, Hiroaki IGUCHI^{*3} and Toshikazu ONO^{*4}

Organic crystals composed of planar π -conjugated molecules have been widely studied due to their high potential as organic-based conductors and luminescent materials. Since their properties can be modified not only by the molecular structure but also by the arrangement and intermolecular interactions in a crystal, the development of new π -conjugated molecules and the control of the crystal structure and molecular assemblies are of significant importance, leading to characteristic electronic and optical properties. In particular, much attention has been focused on a methodology to drastically control the electronic and optical properties of organic crystals by nanopores introduced into the crystals, allowing the adsorption and desorption of other molecules. In this collaborative research, to synthesize novel organic crystals with nanopores and elucidate their unique properties, we conducted several studies such as polymorph-dependent color and emission of crystals.

1. 背景と目的

平面型 π 共役分子からなる有機結晶は、伝導体や発光体としての高いポテンシャルを有することから世界的に盛んに 研究されている. その特性は分子構造そのものに加えて結晶中の配列及び分子間相互作用にも大きく依存するため、特徴

的な電子・光学物性を発現させるためには,新しい π 共役分子の開 発と,分子集合体の結晶構造制御の両方を追究していくことが重要 となる.特に最近では,結晶中の分子配列制御という従来の概念を超 えて,結晶中にナノ細孔を導入して別の分子を吸脱着させることで, 有機結晶の電気特性や光学特性をドラスティックに制御する手法に 注目が集まっている(図1).この手法は,物性探索・制御という基 礎研究の発展はもちろん,分子センサー・機能性電極・白色発光体の 開発といった応用にも繋がると期待されている.本研究では,有機分 子合成を得意とする百合野・石垣と,導電性の多孔質結晶を開発して きた井口,発光性の多孔質結晶を開発してきた小野の4名が協同し, 個々の研究グループ単独では開発が困難な新しい多孔質有機結晶の 合成と物性解明を目指して以下に示す研究を実施した.



図1 多孔質有機結晶の構造模式図と結晶写真.

2. 溶媒分子の包接による結晶擬多形:配座変化と物性変調

結晶中の分子構造の変化を光物性として取り出すことを目的に、C=C 二重結合周りに嵩高い置換基を複数導入した超 混雑エチレン(\underline{O} ver \underline{C} rowded \underline{E} thylene = OCE)に着目して研究を実施した.これらの OCE 類では、折れ曲がり(\underline{F} olded = F)型やねじれ(\underline{T} wisted = T)型といった分子構造をとる場合があり、その構造によって電子構造が大きく異なるため、 色調や発光特性を制御できる材料になり得る.しかしながら、複数構造を結晶中で観測した例は非常に少なく、分子設計

*3名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻

²⁰²³年3月3日受理

^{*1}北海道大学大学院理学研究院化学部門

^{*2}北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

^{*4}九州大学大学院工学研究院応用化学部門

に工夫が求められる.本研究では,各コンフォメーション間のエネル ギー差が小さくなることを期待して,中央骨格上に窒素原子を導入し たテトラアザ誘導体を新たに設計・合成した.DFT計算では,T型が 最安定構造であり,F型が準安定構造として算出され,そのエネルギ ー差はわずかであったことから,複数コンフォメーションの発現が期 待された.実際に,アリール基の4位にメチル基を導入したトリル体 について単結晶を作製すると,結晶化に用いる溶媒によって結晶中の 分子構造が大きく異なることを見出した(図2).ここで,T型とF型 に加えて,その中間ともいえる複数構造の発現を明らかにした点は特 筆すべきである.詳細な解析を行った結果,結晶の細孔内に溶媒分子 を取り込むことでそれぞれの分子構造が安定化され,立体配座に基づ き色調や発光挙動が変化することを突き止めた.さらに,機械的刺激 に応答して色調及び発光を可逆に変化可能なことも見出し,柔軟な OCE 類に基づく機能創出を実現した(図3)^{1,2)}.



図2 結晶中の分子構造と色調変化のイメージ図.



図3 メカノクロミック挙動:(上)可視光下の写真,(下)紫外光下の写真.

現在,4名での研究体制を最大限に活用し、この柔軟なキノジメタン誘導体を利用した多孔性材料への展開を進めている.新たに開発した分子は、骨格内に窒素原子を有することから、金属原子との配位による多孔質有機結晶の創出が期待され、さらにはキノジメタン上の置換基によってレドックス活性をも付与可能である.従って、非平面型π共役分子の集積による導電性有機結晶の開発へとつなげる狙いである.また、アリール基上にヒドロキシメチル基を導入することで、メカノクロミックポリマーの構築を目指し、研究に着手している.ここで、ヒドロキシメチル基は、イソシアノ基への誘導も可能³なことから、異なるアプローチでの重合が可能なことに加えて、配位能を付与することが可能である.以上のように、本設計指針の有効性及び拡張性が示された.

3. 水素結合有機構造体の結晶擬多形を活用した固体発光と電気伝導材料の開発

水素結合有機構造体(HOF)は、有機化合物の自己集 合によって形成される多孔質有機結晶であり、水素結 合等の分子間相互作用により強固なフレームワークが 形成されている.HOFは金属を含まず、軽量で、環境 に優しく、多くの有機溶媒に可溶であることから注目 されている.しかし水素結合の強度は共有結合や配位 結合に比べて弱いため、耐久性に問題がある.そのた めHOFを用いた機能性材料の開拓は、金属有機構造体

(MOF) や共有結合性有機構造体(COF)と比べて立 ち遅れている.本研究では,水素結合,π-π相互作 用,電荷移動(CT)相互作用に由来する柔軟な分子間 相互作用と,ナフタレンジイミド誘導体(NDI)の優れた 光・電子機能を組み合わせた機能性結晶材料の創製を





行った.具体的には、シクロペンタノール基を含むナフタレンジイミド誘導体(cNDI)を合成し、多様な結晶擬多形の 構築を通じて (1)多色発光する固体発光材料と(2)高い電気伝導度を示す HOF 材料の創製を行った(図4).(1)の 研究では、cNDIとナフタレン誘導体(ゲスト)を用いた結晶擬多形の調製を行った.結果として cNDI が分子間水素結 合を通じて構築するフレームワークと、cNDI とゲスト間で生じる CT 相互作用からなる多様な共結晶が得られ、紫外光 照射下にて緑色~赤色発光を示す結晶材料となることが明らかとなった.(2)の研究では、結晶化条件の探索で見出さ れた cNDI が 1 次元スタックした多孔性 HOF の細孔に還元剤であるヒドラジンを結晶内部に拡散させ NDI ラジカルアニ オンが安定に生成することを見出した.これらが電荷を担うキャリアとなり、還元前の電気伝導率が 10⁻¹⁰ S cm⁻¹程度で あったのに対して、還元後には 10⁻¹ S cm⁻¹に迫る非常に高い電気伝導率を示した.これは我々の知る限り NDI 積層型の 結晶材料としては世界最高値である.以上の研究はπ共役分子の光学的・電気的特性と HOF の多孔性・柔軟性を活用し た機能性結晶材料の設計指針を与えるものである.

4. 柔軟かつ剛直な配位子を活用した新規配位性高分子の創生と多孔性材料の探索

イソニトリルは一酸化炭素の等価体として知られる. 遷移金属中心とイソシアノ基炭素末端との d-π 相互作用を通じ てさまざまな遷移金属塩と安定な錯形成を行うことができる. そのため, 種々の機能性遷移金属錯体における支持配位子 として活用されてきた. 多くの研究において, 剛直性と電子的な共役性を兼ね備えた芳香族イソニトリルが用いられてき た. 他方, sp³ 炭素を含む比較的柔軟なイソニトリルを配位子として用いる配位高分子や錯体の研究は未達であった. 本

研究では、分子内に二つのベンジルイソシアノ基を含む分子 DBI を 設計し、多孔性材料の形成を志向した錯形成挙動の確認を行った (図 5). DBI は対応する 1,4-ベンゼンジメタノールから2段階で調 製した³⁾. 得られた DBI に対し、硝酸銀との反応により配位高分子 の創出を試みたところ、期待したとおり、末端のイソシアノ基が銀 を挟んで直線上に連続した新規な一次元配位高分子を得ることに 成功した. この配位高分子は柔軟な sp³炭素上での折れ曲がり構造 とフェニル基に由来する剛直性を併せ持っている. 残念ながら、こ の配位高分子そのものには多孔性は見られなかったものの、複数の イソシアノ基を有する分子が特徴的な配位構造を有する有機一金 属構造体 (MOF)の支持配位子となり得る知見を得た. 柔軟な骨 格を有するMOFでは、非多孔性状態とゲスト分子を包接した多





孔性状態間で可逆的な構造変化を示す例が知られており、本研究は、高い柔軟性を有する新規な多孔性材料を得るための 分子設計指針を与えるものである.

5. まとめ

本研究では有機合成化学を駆使することで、電気的・光学的機能が期待される様々なπ共役系有機分子を開発し、水 素結合や配位結合も利用して分子集合体の結晶構造制御に取り組んできた.特に、有機結晶中の分子間空隙に包接され るゲスト分子を制御することで、単一種類の分子においても多様なコンフォメーションの実現や光学特性の制御、化学 ドーピングによる9ケタ(10億倍)にものぼる導電性の増大などに成功した.これらの機能発現の鍵が有機分子の持つ 柔軟性にあることは間違いなく、この柔軟性を最大限に活かすには結晶中で分子が動ける空間を適切に設計する必要が ある.したがって、多孔質構造を自在に組み上げる学理の構築はますます重要となっている.本共同研究期間の終了後 も4名の協力体制は継続しており、今後も本共同研究を核として機能性多孔質有機結晶に関する研究ネットワークを拡 大し、革新的な多孔質有機結晶の開発を強力に推し進めていく所存である.

REFERENCES

1) T. Ono, Y. Ishigaki, et al., Mater. Chem. Front., 2023, in press. DOI: 10.1039/D2QM01199A (open access)

- 2) T. Ono, Y. Ishigaki, et al., The 25th IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry, 2022.
- 3) 百合野大雅ら, 第34回万有札幌シンポジウム, 2022.

スポンジモノリス充填デバイスによる 細胞の機械的強度に基づいた細胞分離分析法の開発

加地範匡*1 久保拓也*2

Development of a Cell Separation and Analysis Technique Based on the Mechanical Strength of Cells Using Spongy Monolith-filled Devices

Noritada KAJI^{*1} and Takuya KUBO^{*2}

Technology to separate iPS cells and cancer cells based on their differentiation status and malignancy is essential for the further development of cellular diagnostics and cellular medicine. Previous cell separation technologies have had some problems, such as the need for fluorescent labeling and the difficulty of mass processing. On the other hand, it is known that mechanical properties such as cell stiffness vary depending on the malignancy and differentiation state of cells, and it is expected to become a new biomarker for diagnosing diseases and the differentiation state of stem cells in addition to conventional biochemical information. If cells can be separated based on their mechanical properties, it will be possible to efficiently separate cells in an unlabeled manner, and is expected to make a significant contribution to the clinical field of cell medicine, which requires large amounts of cells. Therefore, this study focused on sponge monolith columns with through-holes of the same size as the cells, and aimed to develop a cell separation method that can efficiently separate a large number of cells based on the mechanical properties of the cells. In this study, a method for introducing cell-like particles into the sponge monolith column and the most suitable column type for cell separation were investigated. Next, model cells with different elastic moduli were prepared by treating the cells with drugs that affect their mechanical properties, and cell separation was attempted. Finally, the cells were recovered after isolation and tested for viability to verify their applicability in a clinical setting. As a result, cells were successfully separated based on their elastic moduli, although there was some cell loss associated with passage through the column. The viability of the cells after separation was also confirmed. These results suggest that this cell separation technology will be a new technology that separates cells based on mechanical rather than biochemical information of the cells, and k results suggest the possibility of application not only in cell diagnosis but also in cell medicine.

1. はじめに

がん細胞と正常細胞、転移性がん細胞と限局性がん細胞など、細胞の同定と分離は、医療において診断のみならず治療 においても重要である¹⁾。現在の細胞診断法は、フローサイトメトリーに代表される生化学的マーカーに基づいた方法で ある。フローサイトメトリーでは、細胞懸濁液を細胞が一列に並ぶように流れを制御した状態で、レーザー光を順次照射 することでその散乱や蛍光強度を測定し、個々の細胞の大きさや形状、内部構造、細胞表面の膜タンパク質などを高速か つ定量的に測定する手法である。この細胞懸濁液を、細胞ごとに液滴内に封入して液滴全体に電荷を付与することで、細 胞診断後に目的細胞のみを分取することもできる。しかしながら、細胞医療の臨床現場で必要とされるような大量の細胞 を分取することは難しく、事前に細胞を蛍光標識する必要があるため、診断後に分取・再回収した細胞をそのまま臨床現 場で適用することはできない。さらに分取・再回収の過程で細胞の生存率が低下するなどの問題もあり、細胞移植の臨床 現場への応用は現実的ではない。また、人工多能性幹細胞(iPSCs)から目的細胞へ分化させた細胞を移植する際には未 分化の細胞が混入する可能性があるが²⁾、このような未分化の細胞は体内でがん化する可能性があることから、蛍光色素 などの標識法を用いずに非標識で細胞を診断して事前に分離・除去する技術が必要である。

このような背景の元、細胞の新たなバイオマーカーとして注目されているのが、細胞の機械的特性です。その一例として、Nematbakhshらはヒト乳腺由来の悪性がん細胞は正常細胞に比べて弾性率が低いことを明らかにしており³、肺がん細胞や口腔がん細胞でも同様の傾向が報告されている^{4,5)}。また、Deliormanらは、転移性前立腺がん由来の血中循環がん

²⁰²³年3月7日受理

^{*1}九州大学大学院工学研究院応用化学部門(機能)

^{*2}京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

細胞(CTCs)の弾性率(6.2±1.8 kPa)が、限局性前立腺がん由来のCTCsの弾性率(23.9±2.2 kPa)に比べて低いと報告している^の。このような細胞の機械的特性の差異と、スポンジモノリスカラムが有する大きな貫通孔経と高い柔軟性、成形性の高さ、カラム充填時の操作性の高さに着目し、スポンジモノリスカラムでの細胞分離技術の開発へ着手することとした。

2. モデル粒子を用いた分離の基礎検討

スポンジモノリスカラムには、貫通孔が空いており、圧力印加によって細胞を導 入すると、細胞は変形しながら孔を通過することが予想される。このとき弾性率の 高い細胞は変形しづらいので、通過時間が遅くなり、弾性率の小さい細胞は変形し やすいので、通過時間が早くなると考えられる(図1)。この細胞の通過時間の差に よって弾性率の異なる細胞を分離することができると考えた。

孔経が 30、60、200 μm のスポンジモノリスカラムに、それぞれ直径が 1、4.5、 6、10 μm の PS ビーズを導入して通過時間と通過率を測定した。その結果、いずれ のスポンジモノリスカラムにおいても、一番始めに分取した溶出液での回収率が最 も高く、続いて分取するにつれて回収率が低くなる傾向となった。また、回収率は スポンジモノリスの孔経が 30、60、200 μm になるにつれて高くなった。



→通過時間が遅い →通過時間が早い

図1 スポンジモノリスカラムによる 細胞分離の概念図.

3. スポンジモノリスカラムによる細胞分離

モデル細胞として、HeLa 細胞と THP-1 細胞を用いた。孔経が 30、60、200 µm のスポンジモノリスカラムを用いたと きの HeLa 細胞と THP-1 細胞の通過率は、それぞれ 0、16.5、37.6%と 0、46.6、76.8%であった。いずれの細胞も、スポ ンジモノリスカラムの貫通孔の大きさが大きくなるにつれて通過率が上昇した。また、60、200 µm のスポンジモノリス では HeLa 細胞に比べ THP-1 細胞の方が通過率が高かった。これは、HeLa 細胞より THP-1 細胞の大きさが小さいこと が主要因であると考えられる。

同じ大きさの細胞において細胞の機械的特性が通過率にどのように影響するかを検討するために、通過率が最も高かった 200 µm のスポンジモノリスを用いて、事前に細胞をグルタルアルデヒドとラトランクリン A で処理して分離実験を行った。その結果、HeLa 細胞では未処理細胞、グルタルアルデヒド処理細胞の通過率はそれぞれ、37.6、0.833%であり、グルタルアルデヒドで処理することで通過率が大きく減少した。これは、グルタルアルデヒドで処理することで、細胞の弾性率が上昇し、細胞が貫通孔を通る際に変形できずとどまる細胞が増えたためだと考えられる。また、THP-1 細胞では未処理細胞、グルタルアルデヒド処理細胞の通過率はそれぞれ 76.8、20.0%となり、HeLa 細胞と同様にグルタルアルデヒドで処理することで通過率が大きく減少した。次に細胞の弾性率を低下させた細胞の通過率を測定するために、HeLa 細胞と THP-1 細胞をラトランクリン A で処理した。細胞には、アクチンフィラメントという細胞骨格繊維が存在する。アクチンフィラメントは細胞膜下で、2 本のアクチン重合体が絡まった構造をとり、細胞膜に強度と形を与

えている。細胞をラトランクリンAで処理すると、アクチン単量体と1対1 で反応することで、アクチン重合を阻害し、弾性率を低下させることが知ら れていることから、1.0 μMのラトランクリンAを含む培地にて細胞を37℃ で30分インキュベートし、スポンジモノリスカラムに細胞を導入した。 HeLa細胞では未処理細胞、ラトランクリンA処理細胞の通過率はそれぞ れ、24.5、16.3%であり、THP-1細胞では、未処理細胞、ラトランクリンA処 理細胞の通過率はそれぞれ、75.0、47.7%であり、ラトランクリンA処理によ り細胞の通過率の上昇は観察されなかったため、さらなる検討が必要であ る。



図2 THP-1細胞の分離結果.

4. 結論

本研究では、スポンジモノリスカラムを用いた非標識で大量処理が可能な細胞分離法の開発を目指して、カラムに粒 子を導入する方法とカラムの条件について検討した。また、薬物処理による弾性率の異なる細胞の分離、分離後の細胞 の生存率アッセイを行った。弾性率の異なる細胞の分離では細胞の損失はあったものの、弾性率の異なる細胞の分離に 成功した。また、分離後の細胞の生存も確認された。これらの結果から、本手法が機械的特性の異なる細胞の分離技術 の基盤となり、ひいては細胞の診断・分離といった医療現場への応用が期待される。

194

REFERENCES

- 1) Y. Chang, Y. Liang and W. Gu, ACS Omega, 4 (2019) 8318.
- 2) K. Sekine, S. Tsuzuki, R. Yasui, T. Kobayashi, K. Ikeda, Y. Hamada, E. Kanai, J. Gray Camp, B. Treutlein, Y. Ueno, S. Okamoto and H. Taniguchi, *Scientific Reports*, **10** (2020) 10293.
- 3) Y. Nematbakhsh, K. T. Pang and C. T. Lim, Convergent Science Physical Oncology, 3 (2017) 034003.
- 4) T. W. Remmerbach, F. Wottaswah, J. Dietrich, B. Lincoln, C. Wittekind and J. Guck, Cancer Research, 69 (2009) 1728.
- 5) S. E. Cross, Y. Jin, J. Rao and J. K. Gimzewski, Nature Nanotechnology, 2 (2007) 780.
- 6) M. Deliorman, F. Janahi, P. Sukumarl and A. Glia, Microsystems and Nanoengineering, 6 (2020) 1.

脂肪族ポリエステルの実践的合成を目指した 高活性固定化触媒の開発

磯野拓也*1 原口直樹*2

Development of High Performance Immobilized Catalysts for Practical Aliphatic Polyesters Synthesis

Takuya ISONO^{*1} and Naoki HARAGUCHI^{*2}

We herein report on the development of polymer-supported alkali metal carboxylate (AMC) catalysts for application in the synthesis of aliphatic polyesters under solvent-free conditions. First, we prepared the supported AMC catalysts from a commercially available carboxy-functionalized polystyrene resin. These supported catalysts successfully worked for the polymer synthesis even under solvent-free conditions. We also demonstrated the recyclability of the supported catalyst. However, the catalytic activity is much less than the corresponding homogeneous catalyst. With having this result, we tested a core-corona polymer microsphere as the catalyst support. The newly developed catalyst showed a dramatic improvement in catalytic activity.

1. 研究背景

環状エステルモノマーの開環重合により得られるポリ乳酸などの脂肪族ポリエステル(APE)は、生体吸収性や生体適合性などの優れた特性を有することから、手術用縫合糸、細胞培養足場、ドラッグデリバリー用担体などの医療分野への応用が期待されている¹⁾。また、土中や海洋中での分解性を有するものもあり、非分解性プラスチックの代替として最近、特に大きな注目を集めている²⁾。しかし、生産コスト高やSn、Zn、AIなどの均一系金属触媒の残留懸念が普及への大きな障壁となっている。このようにAPE合成は未だに改善の余地が残されており、簡便かつ低コストで高純度なAPEを生産する手法の確立は、ここ数年で重点的に取り組むべき急務の課題と位置付けられる。

触媒をろ過などの簡単な操作で除去でき、さらに回収触媒を再利用できる方法論として「触媒の固定化」が知られている³⁾。小分子化合物の有機合成においては顕著な成功例が多数知られているが、これに対して、重合用触媒の固定化における成功例は限定的である。その原因として、高分子量基質が固定化触媒の活性サイトへアクセスしにくいことが挙げられ、触媒活性の著しい低下とともに、重合の制御(生成ポリマーの分子量やその分布の制御)を困難にしている。また、工業スケールでのポリマー生産においては無溶媒・溶融状態での重合が一般的であるが、重合用固定化触媒の報告例は溶媒中での重合にほぼ制限される^{4.5)}。このように重合用固定化触媒を開発するための基礎は未だに確立されておらず、実践レベルでの要求に耐えうる触媒開発の道筋は全く示されていない。このような背景から、本研究では、環状エステル類の開環重合による実践的 APE 合成を目指し、無溶媒・溶融条件での重合に適用可能で、均一系触媒と遜色ない高い重合活性と重合制御能ならびに繰返し利用に耐えうる十分な力学的強度を備えた固定化触媒の開発を目的とした。具体的には、筆者ら^{6.7)}が過去に APE 合成において高い触媒活性を示すことを見出したカルボン酸アルカリ金属塩をモデルとして、固定化触媒の開発に挑んだ。

2. 樹脂固定化カルボン酸アルカリ金属塩触媒の開発

カルボン酸アルカリ金属塩触媒はカルボキシ基を有する樹脂担体の中和反応で容易に調製することが可能である。市 販品として入手可能なカルボキシ基を有するポリスチレン樹脂(以後、PSH)を用い、これを2 M MOH 水溶液(M = Li, Na, K, and Cs)で中和することで各アルカリ金属塩部位を有するポリスチレン樹脂(以後、PSM)を得た(図 1a)。

2023年3月2日受理

^{*1}北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

^{*2}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

得られた樹脂の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観 察から、中和前後で樹脂表面形態に変化がみら れたものの、粒径の変化は 6 µm 前後と僅かで あった。反応前後の樹脂について熱重量分析を 行ったところ、PSH は 500 ℃の加熱で残渣はほ ぼ皆無であったのに対し、中和後の樹脂では残 渣が30%程度確認された。このことから、中和 によって金属種が樹脂上に担持されたことが示 唆された。また、FT-IR スペクトルから、カルボ キシ基の吸収ピークの減少とカルボン酸イオン の吸収ピークの増大が確認できた。以上のこと から、目的とする樹脂固定化カルボン酸アルカ リ金属塩触媒 (PSM; M = Li, Na, K, and Cs) が得 られたと判断した。各固定化触媒における触媒 担持率は PSH の固体 NMR 測定結果と中和後生 成物の FT-IR 測定結果から計算し、0.59~0.85 mmol g⁻¹と見積もられた。

得られた固定化触媒を用いて、実際に環状モ ノマーの開環重合へと応用した (図 1b)。環状 モノマーとして、均一系カルボン酸アルカリ金



図1 (a) 樹脂固定化カルボン酸アルカリ金属塩触媒 (PSM)の調製. 顕微鏡写真 はPSNaのSEM像. (b) TMCおよびLLAの開環重合およびBOとPAの開 環交互共重合への応用.

属塩触媒で重合の実績があるトリメチレンカーボネート (TMC) を選択した[¬]。TMC の開環重合は APE の一種でもある 脂肪族ポリカーボネートを与え、ポリウレタンのソフトセグメントなどとして工業的に広く使われている。重合開始剤に 3-フェニル-1-プロパノール (PPA)、触媒に PSNa を用いて、[TMC]₀/[PPA]₀/[-COONa]=50/1/0.1 として 70℃ で TMC の 無溶媒重合を行った (run 1 in Table 1)。7.3 h の重合でモノマー転化率 (conv.) は 83.2% に達した。なお、粗生成物をジク ロロメタンに溶解させ、濾過により触媒を分離し、メタノールへ再沈殿することでポリマーを精製した。得られたポリマ ーのサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 溶出曲線は単峰性であり、分子量分散度 (*D*) は 1.13 と小さい値であった。 また、生成物の ¹H NMR および マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) 測定に より、開始末端に PPA 残基、停止末端に水酸基を有するポリトリメチレンカーボネート (PTMC) であることが確認され た。このことから、副反応をほとんど伴わずに重合していることが確認された。以上より、PSM は無溶媒条件下にも対 応可能であることが示され、また、均一系触媒と同様の触媒機構で重合に関与していることが明らかとなった。

続いて、各 PSM を触媒として重合を行った。その結果、いずれのアルカリ金属塩の場合においても重合は問題なく進行し、目的の PTMC が得られることが確認された (runs 2-4 in Table 1)。また、各 PSM の触媒回転頻度 (TOF)の比較から、後周期のアルカリ金属カチオンを導入した触媒ほど高活性となることがわかり、触媒部位の塩基性に相関して触媒活性を制御可能であることが示唆された。

本固定化触媒の汎用性を確認するため、[TMC]₀/[PPA]₀を変化させて重合を行うことで生成ポリマーの分子量制御を試みた。PSCsを用い、[TMC]₀/[PPA]₀を 25、50、100、150 および 200 として重合を行ったところ、モノマーの仕込み比

run	catalyst	time (h)	conv. ^{<i>b</i>} (%)	$M_{\rm n,theo}^{\ \ c}$	$M_{ m n,NMR}^{b}$	$M_{n,SEC}^{d,d}$	${\cal D}^d$	$\begin{array}{c} \mathrm{TOF}^{e} \\ \mathrm{(h}^{-1}) \end{array}$
1	PSNa	7.3	83.2	4,400	4,300	7,200	1.13	57
2	PSH	72	7.7	500	200	f	f	f
3	PSLi	9.0	77.3	4,100	3,900	6,300	1.25	43
4	PSK	3.0	84.5	4,400	4,600	7,300	1.14	141
5	PSCs	1.9	74.5	3,900	3,900	6,000	1.16	194

Table 1. TMC ROP using PSH and PSM as a catalyst^a

^aPolymerization conditions: atmosphere, Ar; initiator, PPA; temperature, 70°C; $[TMC]_0/[PPA]_0/[-COOM] = 50/1/0.1$. ^bDetermined by ¹H NMR spectrum of the obtained polymer in CDCl₃. ^cCalculated from $[TMC]_0/[PPA]_0 \times \text{conv.} \times (M.W. \text{ of TMC}) + (M.W. \text{ of PPA})$. ^dDetermined by SEC measurement of the obtained polymer in THF. ^eTOF = $([TMC]_0 \times \text{conv.}/100)/([\text{catalyst}] \times \text{time (h)})$. ^fNo data.

の増加に応じて高分子量の PTMC が得られることが確認できた。さらに、モノマー適用範囲を調査するため、カルボン酸アルカリ金属塩での重合実績のある L-ラクチド (LLA) の開環重合 ^のならびにブチレンオキシド (BO) とフタル酸無水物 (PA) の開環交互共重合も行った⁸⁻¹⁰⁾。その結果、何れの重合においても均一系触媒と遜色ない重合制御性を示し、目的とするポリエステルを与えた。

さらに、本固定化触媒の再利用性についても検討を行った。PSK を用い、[TMC]₀/[PPA]₀/[-COOK]=50/1/0.1、70 °C で TMC の重合を 6 時間行った。重合終了後、触媒をろ過により回収し、洗浄・乾燥後に再度重合に用いた。最終的に、回 収した触媒を用いてさらに4回の重合を行った。その結果、いずれの重合でも conv. は 90% 以上に達した。また、生成 した PTMC の分子量と分子量分散度は初回の重合で得られた生成物比較して遜色なく、TOF も4回の再利用後でも 80 h⁻¹ 程度を維持していた。これらのことから、本触媒が回収・再利用に充分な安定性を有していることが確認できた。

3. 触媒能のさらなる向上に向けた検討

上記の検討で無溶媒条件でも機能する回収・再利用可能な樹脂固定化カ ルボン酸アルカリ金属塩触媒を開発することができた。しかし、その一方 で触媒活性は対応する均一系触媒と比較して大きく低下している。例え ば、PSNaをTMCの重合に用いた場合、TOFは57h⁻¹であるのに対し、対 応する均一系触媒となる安息香酸ナトリウムでは最大11000h⁻¹であり⁷、 固定化によって大幅に触媒活性が低下していることがわかる。この原因を 明らかにするために、PSCs粒子断面のCs元素マッピングによって樹脂粒 子中における触媒部位の分布を調査した(図2)。SEM-エネルギー分散型X 線分析(EDS)より、触媒部位に相当するCs元素が樹脂表面のみならず内 部にまで均一に存在していることが分かった。高極性のTMCやPTMCが



図2 PSCsの(a)断面SEM像および(b)EDS によるCs元素のマッピング結果.赤に近 い色はCs量が多いことを意味する.

溶媒の介在なしで架橋ポリスチレン網目内へと積極的に侵入するとは考えにくいため、触媒反応は主に粒子表面で起こっていると推察される。このことより、表面近傍に存在する触媒部位のみが実質的に機能していることになり、見かけ上の TOF が低い値として現れていると理解できる。また、PSM の課題として、回収・再利用を繰り返すうちに触媒粒子が 損傷を受けていくことも挙げられる(図3)。これは触媒回収率の低下はもとより、砕けた細かい断片が濾過からすり抜け ることで生成ポリマーへ触媒残渣が混入することになり、生成ポリマーの早期劣化や成形加工装置の腐食、延いては利用 用途の制限に繋がってしまう。今回用いた PSH は架橋率が 1%と低く、重合中の攪拌や溶媒洗浄・乾燥プロセスによる膨 潤・収縮などによる力学的刺激によって破損しているものと推察される。



図3 再利用1回目から5回目までのPSKのSEM像.

以上のように、触媒活性の向上と触媒の安定性向上という二つの課題の解決が新たな重合用固定化触媒に求められる。 これを実現できる触媒担体としてコア-コロナ型高分子微粒子が有効と考えた¹¹⁾。高分子微粒子のコアは高度に架橋され たポリスチレンで構成されており、力学的刺激に対して高い耐性を示すことが期待できる。また、触媒部位は微粒子表面 からグラフトされたコロナ部分に存在するため、無溶媒条件においても高い反応性を示すことが強く期待される。

そこで、カルボン酸アルカリ金属塩部位を導入したコア-コロナ型高分子微粒子触媒を調製した(図4)。まず、表面開 始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)によるコロナ鎖伸長に必要な4-ビニルベンジルクロリド、ベースモノマーとなるス チレン、架橋モノマーとなるジビニルスチレンの沈殿重合を行い、コア高分子微粒子を調製した。続いて、スチレンと 4-ビニル安息香酸メチルのSI-ATRPによりコア高分子微粒子からコロナ鎖を伸長し、最後に水酸化セシウムでメチルエ ステルのけん化反応を行った。これにより、Cs塩型のコア-コロナ型高分子微粒子触媒(ccPSCs)を得た。コロナ鎖のモ ノマー仕込み比とFT-IR解析結果から算出した触媒担持率は0.015 mmolg⁻¹となった。この担持比率をもとに、[TMC]₀/ [PPA]₀/[-COOCs] = 50/1/0.001の仕込み比でTMCの重合を無溶媒、70℃の条件で行った。その結果、PSCsを用いた重合 で得られるPTMCと同等な分子量・分子量分散度を有する生成物が得られた。さらに、TOFは9750 h⁻¹と求められ、 PSCsと比較して大幅に触媒活性が向上したことが確認された。これらのことから、コア-コロナ型高分子微粒子は無溶 媒条件でも作用する高活性な重合触媒の担体として有望であることが明らかとなった。



図4 Cs 塩型のコア-コロナ型高分子微粒子触媒 (ccPSCs) の調製法.

4. 結論と今後の展望

APE の実践的な合成を志向した固定化触媒の開発に成功した。架橋ポリスチレン樹脂を担体とした固定化カルボン酸 アルカリ金属塩触媒は無溶媒条件下においても TMC や LLA の開環重合の他、エポキシドと環状酸無水物の開環交互共 重合にも有用であった。また、本固定化触媒は複数回の回収・再利用が可能であった。しかしながら、触媒活性や触媒 の安定性に課題が残された。一方で、予備的な検討から、これらの課題は触媒担体をコア-コロナ型高分子微粒子にする ことで解決可能であることが強く示唆された。今後は、コア-コロナ型高分子微粒子触媒の詳細な構造解析と回収・再利 用性の確認を行う予定である。この知見を様々なタイプの重合触媒の固定化へと展開し、真に有用な APE 合成触媒の開 発に繋げたい。

REFERENCES

- 1) R. P. Brannigan and A. P. Dove, *Biomater. Sci.*, **5** (2017) 9-21.
- 2) J. Rydz, W. Sikorska, M. Kyulasvska and D. Christova, Int. J. Mol. Sci., 16 (2015) 564-596.
- 3) Y. Chauvin, D. Commercuc and F. Dawans, Prog. Polym. Sci., 5 (1977) 95-226.
- 4) M. Oshimura, A. Takasu and K. Nagata, Macromolecules, 42 (2009) 3086-3091.
- 5) C. Ren, X. Zhu, N. Zhao, S. Fang and Z. Li, Polymer, 204 (2020) 122797.
- 6) T. Saito, Y. Aizawa, T. Yamamoto, K. Tajima, T. Isono and T. Satoh, Macromolecules, 51 (2018) 689-696.
- 7) K. Takojima, T. Saito, C. Verert, V. Ladelta, P. Bilalis, J. Watanabe, S. Hatanaka, T. Konno, T. Yamamoto, K. Tajima, N. Hadjichristidis, T. Isono and T. Satoh, *Polym. J.*, **52** (2020) 103-110.
- 8) X. Xia, R. Suzuki, K. Takojima, D. Jiang, T. Isono and T. Satoh, ACS Catal., 11 (2021) 5999-6009.
- 9) X. Xia, R. Suzuki, T. Gao, T. Isono and T. Satoh, Nat. Commun., 13 (2022) 163.
- 10) X. Xia, T. Gao, F. Li, R. Suzuki, T. Isono and T. Satoh, J. Am. Chem. Soc., 144 (2022) 17905-17915.
- 11) M. W. Ullah, N. T. P. Thao, T. Sugimoto and N. Haraguchi, Mol. Catal., 473 (2019) 110392.

金属錯体を基盤とした一次元状物質の 電気物性の実測および予測

植村一広*1 佐藤正寛*2

Measurements and Prediction of Electrical Properties of One-dimensional Materials Based on Metal Complexes

Kazuhiro UEMURA^{*1} and Masahiro SATO^{*2}

It is possible to obtain one-dimensional assembles where two kinds of composites are alternately aligned, by mixing electron donor typed complexes such as amidate bridged tetranuclear platinum complexes or trinuclear platinum and palladium complexes, and electron acceptor typed complexes such as polyoxometalates and rhodium dinuclear complexes. In this study, we will show calculated band structures, measured resistivities, and their temperature dependences of several heterometallic one-dimensional assembles, revealing the relationship with physical properties.

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. 我々は、2種類の金属間の σ*(dz²)軌道での HOMO-LUMO 相 互作用を利用して、複数種の金属が規則的に並んだ異種金属一次元鎖錯体を合成してきた. ¹⁾これらは、合成において汎 用性が高く、通常、単一種では自発的に一次元鎖化しない金属を組み込め、組み合わせる金属種と配位子を調整すること で、一次元鎖全体のバンド構造を制御できる利点を有する. さらに、直接の金属結合はないものの、より金属核数の多い 電子アクセプター性のポリオキソメタレート(POM)を用いると、混合原子価一次元集積体が得られ、光学バンドギャ ップがさらに狭くなることを実験的に明らかにしている.本研究では、これまでに合成に成功している異種金属一次元鎖 錯体および混合原子価一次元集積体の電気物性の実測値と、計算で予測された値を比較し、優れた電気物性を示す分子性 導体モデルを構築することを目標とした. 既に合成に成功している一次元状物質群の電気物性を1つ1つ実測し、対象物 質の電荷輸送能を、実験と計算の両面から明らかにすること目的とした.

対象とした一次元状物質は、図1に示す、[{PM012O40} {Pt4(piam)4(NH3)8}]ⁿ·6nMe2CO (1, piam = pivalamidate), [{PM012O40} {Pt2Pd(piam)4(NH3)4}]ⁿ·5nCH3CN (2), (NH4)ⁿ[{P2M018O62} {Pt4(piam)4(NH3)8}]ⁿ·nH2O·4nCH3CN (3)の混合原子価 POM 一次元集積体と,[{Rh2(O2CCH3)4} {Pt2(piam)2(NH3)4}2]ⁿ(PF6)4ⁿ·6nH2O (4),[{Rh2(O2CCH3)4} {Pt2Pd(piam)4(NH3)4}]ⁿ(PF6)2ⁿ (5), [{Rh2(O2CCF3)4} {Pt2(piam)2(NH3)4}2]ⁿ(CF3CO2)4ⁿ·2nEtOH 2nH2O (6)の異種金属一次元鎖錯体²⁾とした.6化合物の電気 物性の実測を進め,計算による理論予測と値を照らし合わせ,優れた電気物性を示す一次元状物質のモデルを導くことを 目指した.

2. 一次元状物質の伝導度測定

1~6は、いずれも、2種類の分子が繰り返し並んだ一次元構造を形成している.1は-Mo₁₂(+5.83)-Pt₄(+2.25)-,2は-Mo₁₂(+6)-Pt₂Pd(+2.33)-,3は-Mo₁₈(+6)-Pt₄(+2.25)-の混合原子価状態をとり各ユニットあたり1つの不対電子を有している.一方,4は-Rh₂(+2)-Pt₄(+2)-,5は-Rh₂(+2)-Pt₂Pd(+2)-,6は-Rh₂(+2)-Pt₄(+2)-の金属酸化数をとることがわかっている.拡散反射スペクトルで光学バンドギャップを積もると、1は1.2 eV、2は0.7 eV、3は0.6 eV、4は2.1 eV、5 は0.6 eV、6は1.2 eVであることがわかった.

²⁰²³年3月3日受理

^{*1}岐阜大学工学部化学·生命工学科

^{*2}東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻



図1 混合原子価一次元集積体1~3および異種金属一次元鎖錯体4~6の構造と単結晶の写真.

1~3のペレットを作成し、二端子法による直流電気 伝導度測定をした(図2).常温での抵抗率は、1は 3.8×10⁷ Ωcm、2は4.3×10⁶ Ωcm、3は9.1×10⁵ Ωcmであり、比較的よく電気が流れることがわかった.低温になるにつれ、抵抗率が上昇する半導体的挙動を示し、 アレニウスプロットの結果、活性化エネルギーを1が 0.6 eV、2が0.5 eV、3が1.8 eVと見積もれた.また、4 もペレットでの二端子法で直流電気伝導度測定したところ、常温の抵抗率は2.6×10³ Ωcmであり、低温にする と抵抗率はわずかに上昇し、活性化エネルギーは0.7 meVと非常に小さかった.5と6の伝導度測定は、現在のところ測定できておらず、化合物を大量合成でき次 第、ペレットによる二端子法で測定する予定である.



図2 (a) 1, (b) 2および (c) 3の抵抗率の温度依存性.

3. 一次元状物質のバンド計算

1~6の結晶構造をもとに、第一原理計算Wien2kで状態密度(DOS)を算出した(図3).1~3は不対電子を有しているので、upとdownスピンを考慮して計算した.1と2では、伝導帯をMoが、価電子帯をPt(Pd)が占め、結晶構造をもとにした電荷分布と電子スピン共鳴(ESR)の結果と一致した.1では、フェルミレベル近傍にMoが占め、極低温でのESR測定でも観測できている。一方、3では、伝導帯と価電子帯ともにPtが占めていた.4の形式金属酸化数を考慮すると、z方向へのσ性軌道を伝導帯と価電子帯にもつと考えられ、計算の結果、フェルミレベルの上下3eV付近に、PtとRh上の電子密度が重なったDOSを確認できた。一方、5と6では重なりはあまりみられず、6では伝導帯と価電子帯ともにPtが占めていた。電荷伝導に関係するMacrusパラメータ(電子カップリング項H、再配向エネルギーλ、標準

自由エネルギー差 ΔG)を評価し、電気伝導の物理を明らかにした. 1~3 では、抵抗率に温度依存性がみられ、計算結果 からは電子輸送と考えられ、4~6 では、電子カップリング項 H は電子・正孔輸送ともに 0.05~0.2 eV、再配向エネルギー λ は、電子輸送が 0.5~2 eV、正孔輸送が 0~0.3 eV であり、正孔輸送の λ が小さく、正孔は非局在化しやすいことが示唆された. これは、正孔輸送の場合、電荷移動度の温度依存性が小さい(理想的には活性化エネルギーが 0.1 eV 以下)のに対して、電子輸送の電荷移動度の活性化エネルギーは大きい (0.1~0.5 eV 程度) ことを意味し、4 の抵抗率の温度依存性が小さいことと一致した.



図3 (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5および (f) 6のDOS.

4. まとめ

2 種類の分子性化合物が繰り返し並んだ一次元状物質の伝導度と DOS を見積もった.特筆すべき点は, POM 単独では 絶縁体にも関わらず,別の金属錯体を組み合わせることで,良伝導体になることである.異方的な伝導度はまだ追跡でき ておらず,二次元,三次元構造をもつ集積体も見出しており,今後も,導電物性を追跡する予定である.

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.

著者名	出 版 社	書名	発行年月
T. Itoh, Y. Takagi	Elsevier, Academic Press	Biocatalysis in Green Solvents "Activation and stabilization of enzymes using ionic liquid engineering" Ed. P. Lozano, pp. 57-83	2022
伊藤敏幸, 野上敏材	シーエムシー出版	イオン液体の実用展開へ向けた最新動向 「第5章 イオン液体合成法」 新材料・新素材シリーズ,監修:大内幸雄, pp.41- 55	2022
M. J. Wojcik, Y. Ozaki, eds.	Wiley-VCH	Spectroscopy and Computation of Hydrogen-Bonded Systems	2023
北川禎三	NTS	「ヘムタンパク質の科学」の序論「ヘムタンパク質の 研究の歴史」	2022
L. Miao, J. Gao, K. Koumoto	シー・エム・シー 出版	On-site Energy — Element Technologies and New Developments for Energy Harvesting	2022
K. Asakura, H. Kondoh, M. Tada, Y. Iwasawa	Wiley	International Tables for Crystallography (Eds. C. T. Chantler, F. Boscherini, B. Bunker), Vol. 1: X-ray Absorption Spectroscopy and Related Techniques, "Surfaces and Interfaces"	2022
岩澤康裕, 鷹尾 忍	化学同人	モビリティ用電池の化学,第18章:膜電極接合体 (MEA)の先端評価解析,日本化学会編	2022

著書リスト (2022年度分)

_

発 表 者	揭 載 誌	題名
RQ. G. Xu, T. Okubo, S. Todo, M. Imada	Computational Physics Communications, 277 (2022) 108375	Optimized implementation for calculation and fast-update of Pfaffians installed to the open-source fermionic variational solver mVMC
K. Ido, K. Yoshimi, T. Misawa, M. Imada	npj Quantum Materials, 7 (2022) 48	Unconventional dual 1D-2D quantum spin liquid revealed by <i>ab initio</i> studies on organic solids family
A. Singh, H. Y. Huang, J. D. Xie, J. Okamoto, C. T. Chen, T. Watanabe, A. Fujimori, M. Imada, D. J. Huang	Nature Communications, 13 (2022) 7906	Unconventional exciton evolution from the pseudogap to supercon- ducting phases in cuprates
JB. Morèe, M. Hirayama, M. T. Schmid, Y. Yamaji, M. Imada	<i>Physical Review B</i> , 106 (2022) 235150	Ab initio low-energy effective Hamiltonians for the high-tem- perature superconducting cuprates $Bi_2Sr_2CuO_6$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, $HgBa_2CuO_4$, and $CaCuO_2$
S. Takeuchi, Y. Hashimoto, H. Daimon, T. Matsushita	Journal of Electron Spec- troscopy and Related Phenomena, 256 (2022) 147177	High-precision atomic image reconstruction from photoelectron hologram of O on W(110) by SPEA-L1
XL. Tan, H. Daimon, M. Taguchi, H. Matsuda, Y. Hashimoto, H. Momono, S. Yamamoto, I. Matsuda, H. Osawa, T. Matsushita	SPring-8/SACLA Research Report, 10 (2022) 431-434	Preliminary Study of Soft X-ray Time-resolved X ray Photoelectron Diffraction of Mott Insulator 1T-TaS ₂ at BL07LSU
H. Daimon, I. Tanaka	Chemical Physics Letters, 806 (2022) 140003	Z-dependence of forward scattering peak intensity of electron by atoms
大 門 寛	<i>「光学」(日本光学会)</i> , 51 (2022) 428-434	最表面の原子・分子を捉える分光技術の進展
H. Matsuda, H. Momono, L. Tóth, Y. Masuda, K. Moriguchi, K. Ogai, H. Daimon	Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 264 (2023) 147313	Compact 2D electron analyzer CoDELMA: Simultaneous wide reciprocal and real space analysis using wide-angle deceleration lens, CMA and projection lens
K. Yamanoi, S. Shibuta, N. Sarukura, K. Nishikawa, T. Morita, 他3名	<i>J. Supercritical Fluids,</i> 184 (2022) 105555	Structure disorder observation of fluoropolymers composed of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene in supercritical CO_2 using time-resolved small- and wide-angle X-ray scattering
K. Nishikawa, K. Fujii, T. Yamada, M. Yoshizawa-Fujita, K. Matsumoto	Chem. Phys. Lett., 803 (2022) 139771	Free Ionic Rotators on Crystal Lattice Points — Structures of Ionic Plastic Crystals —
T. Morita, M. Watanabe, K. Nishikawa, K. Higashi 他6名	Phys. Chem. Chem. Phys., 24 (2022) 26575	A study combining magic-angle spinning NMR and small-angle X-ray scattering on the interaction in the mixture of poly(benzyl-methacrylate) and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide
T. Morita, T. Kadota, K. Kusano, Y. Tanaka, K. Nishikawa	Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) 016504	A method for determining the density fluctuations of supercritical fluids absolutely based on small-angle scattering experiments and application to supercritical methanol
Toshiyuki Itoh	<i>The Chemical Record</i> , 23 (2023) e202200275 DOI: https://doi.org/ 10.1002/tcr.202200275	Enzymatic Reactions using Ionic Liquids for Green Sustainable Chemical Process; Stabilization and Activation of Lipases

論文リスト (2022年度分)

 発表者	揭 載 誌	題名
T. Matsuo, D. Sato, SG. Koh, H. Shima, Y. Naitoh, H. Akinaga, T. Itoh, T. Nokami, M. Kobayashi, K. Kinoshita	ACS Applied Materials & Interfaces, 14 (2022) 36890-36901 DOI: https://doi.org/ 10.1021/acsami.2c04167	Dynamic Nonlinear Behavior of Ionic Liquid-based Reservoir Computing Devices
M. Kobayashi, Y. Orii, H. Shima, Y. Naitoh, H. Akinaga, D. Sato, M. Matsuo, K. Kinoshita, T. Nokami, T. Itoh	<i>IEEE J. Electron Devices</i> <i>Society</i> , 10 (2022) 893-897 DOI: https://doi.org/ 10.1109/JEDS.2022. 3199205	Temperature Driven Current-Voltage Characteristics of Ionic Liquid Type Intelligent Connection Device
A. Shibuya, M. Kato, A. Saito, S. Manmode, N. Nishikori, T. Itoh, A. Nagaki, T. Nokami	<i>Eur. J. Org. Chem.</i> (2022) e202200135 DOI: https://doi.org/ 10.1002/ejoc.202200135	Glycosyl Dioxalenium Ions as Reactive Intermediates of Automated Electrochmical Assenbly
M. Suzuki, T. Orido, A. Takano, Y. Matsushita	ACS Nano, 16 (2022) 6111-6117 DOI: 10.1021/acsnano1c 11599	The Largest Quasi-Crystalline Tiling with Dodecagonal Symmetry from a Single Pentablock Quarterpolymer of the AB ₁ CB ₂ D Type
Y. Doi, J. Kitamura, T. Uneyama, Y. Masubuchi, A. Takano, Y. Takahashi, Y. Matsushita	<i>Polym. J.</i> , 54 (2022) 1267- 1277 DOI: 10.1038/s41428-022- 00686-0	Viscoelastic Properties of Comb-Shaped Ring Polystyrenes
Y. Doi, A. Takano, Y. Takahashi, Y. Matsushita	<i>Rheol. Acta</i> , 61 (2022) 681-688 DOI: 10.1007/s00397-022- 01355-y	Terminal Relaxation Behavior of Entangled Linear Polymers Blended with Ring and Dumbbell-Shaped Polymers in Melts
J. Suzuki, A.Takano, Y. Matsushita	<i>Macromol. Theory. Simul.</i> , 31 (2022) 2200015 DOI/ORG 10.1002/mats	Helical Microdomains with Homochirality Trapped in a Gyroid Network from Symmetric AB ₁ CB ₂ D Pentablock Quarterpolymer Melt Studied by Monte Carlo Simulation
T. Furuhara, Y. Zhang, M. Sato, G. Miyamoto, M. Enoki, H. Ohtani, T. Uesugi, H. Numakura	Scripta Materialia, 223 (2023) 115063	Sublattice alloy design of high-strength steels: application of clustering and nanoscale precipitation of interstitial and substitutional solutes
徳永辰也,元村優太, 恵良秀則,土山聡宏, 菖蒲一久,長谷部光弘, 大谷博司	<i>鉄と鋼</i> , 109 (2023) No.3, 158	α鉄におけるホウ素,炭素の粒界偏析に及ぼす合金元素の影響
M. Enoki, S. Minamoto, I. Ohnuma, T. Abe, H. Ohtani	ISIJ Int., 63 (2023) No.3, 印刷中	Current Status and Future Scope of Phase Diagram Studies
M. Matsumoto, H. Tanaka	Energy & Fuels, 36 (2022) 10667-10674	Structure Selectivity of Mixed Gas Hydrates and Group 14 Clathrates
H. Tanaka, M. Matsumoto, T. Yagasaki	J. Chem. Phys., 157 (2022) 174505	On the role of intermolecular vibrational motions for ice polymorphs. IV: Anisotropy in the thermal expansivity and the nonaffine deformation for ice IX and III
K. Kinjo, M. Manago, S. Kitagawa, Z. Q. Mao, S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Ishida	<i>Science</i> , 376 (2022) 397-400 DOI: 10.1126/science. abb0332	Superconducting spin smecticity evidencing the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov state in Sr_2RuO_4

論文リスト(2022年度分)

_

発 表 者	掲 載 誌	題名
R. A. Vitalone, A. J. Sternbach, B. A. Foutty, A. S. McLeod, C. Sow, D. Golez, F. Nakamura, Y. Maeno, A. N. Pasupathy, A. Georges, A. J. Millis, D. N. Basov	Nano Letters 2022, 22 (2022) 5689-5697 DOI: 10.1021/acs.nanolett. 2c00581	Nanoscale Femtosecond Dynamics of Mott Insulator $(Ca_{0.99}Sr_{0.01})_2RuO_4$
A. Ikeda, S. R. Saha, D. Graf, P. Saraf, D. Sergeevich-Sokratov, Y. Hu, H. Takahashi, S. Yamane, A. Jayaraj, J. Sławińska, M. B. Nardelli, S. Yonezawa, Y. Maeno, J. Paglione	<i>Physical Review B</i> , 106 (2022) 075151-1-9 DOI: 10.1103/PhysRevB. 106.075151	Quasi-two-dimensional Fermi surface of superconducting line- nodal metal CaSb ₂
D. Ootsuki, A. Hishikawa, T. Ishida, D. Shibata, Y. Takasuka, M. Kitamura, K. Horiba, Y. Takagi, A. Yasui, C. Sow, S. Yonezawa, Y. Maeno, T. Yoshida	<i>Journal of the Physical</i> <i>Society of Japan,</i> 91 (2022) 11470-1-6 DOI: https://doi.org/ 10.7566/JPSJ.91.114704	Metallic Surface State in the Bulk Insulating Phase of $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ (<i>x</i> = 0.06) Studied by Photoemission Spectroscopy
K. Egashira, Y. Hisamatsu, Y. Maeno	The Japanese Society for the History of Chemistry (KAGAKUSHI), 49 (2022) 122-125	Background of Writing the Article 'Ogawa's nipponium and its re-assignment to rhenium', published in Foundation of Chemistry
CW. Chuang, S. Souma, A. Moriya, K. Nakayama, A. Ikeda, M. Kawaguchi, K. Obata, S. R. Saha, H. Takahashi, S. Kitagawa, K. Ishida, K. Tanaka, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, S. Yonezawa, J. Paglione, Y. Maeno, T. Sato	<i>Physical Review Materials</i> , 6 (2022) 104203-1-6 DOI: 10.1103/PhysRev Materials.6.104203	Fermiology of a topological line-nodal compound CaSb ₂ and its implication to superconductivity: Angle-resolved photoemission study
N. Ueno, M. Takegoshi, A. Zaitceva, Y. Ozaki, Y. Morisawa	J. Chem. Phys., 156 074705 (2022); Invited; Special issue; JCP Special Topic on the Chemical Physics of the Electrode– Electrolyte Interface	Experimental verification of increased electronic excitation energy of water in hydrate-melt water by attenuated total reflection-far- ultraviolet spectroscopy
AQ. He, ZQ. Yu, J. Song, LM. Yang, YZ. Xu, I. Noda, Y. Ozaki	Anal. Chem., 94 (2022) 2348-2355	Novel Method for Extracting the Spectrum of a Supramolecular Complex via a Comprehensive Approach Involving Two Dimen- sional 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	Spectrochim. Acta, A, 272 (2022) 120968	Random swapping, an effective and efficient way to boost the intensities of cross peaks in a 2D asynchronous spectrum

論文リスト (2022年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題名
H. Uematsu, S. Nishimura, A. Yamaguchi, M. Yamane, Y. Ozaki, S. Tanoue	Polym. J., 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	NIR News, 2022 DOI: 10.1177/ 09603360211067093	NIR spectroscopy — What a wonderful world!
E. Mitani, Y. Ozaki, H. Sato	Polymer, 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	Analyst 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
T. Sukmanee, S. Vantasin, H. Gatemala, S. Ekgasit, P. Pienpinijtham, Y. Ozaki	J. Phys. Chem. C, 2022 DOI: 10.1021/acs.jpcc. 1c10295	3D SERS Imaging of Nanoporous Gold–Silver Microstructures: Exploring the Formation Mechanism Based on Galvanic Replace- ment Reaction
J. Guan, S. Wu, L. Li, X. Wang, W. Ji, Y. Ozaki	J. Phys. Chem. Lett., 13 (2022) 3571-3578	New Insights of Charge Transfer at Metal/Semiconductor Interfaces for Hot-Electron Generation Studied by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
P. Pienpinijtham, Y. Kitahama, Y. Ozaki	<i>Nanoscale</i> DOI: 10.1039/d2nr00274d	Progress of tip-enhanced Raman scattering for the last two decades and its challenges in very recent years
K. Hashimoto, Y. Morisawa, M. Tortora, B. Rossi, Y. Ozaki, H. Sato	Appl. Spectrosc., 2022 DOI: 10.1177/ 00037028211070835	Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet (ATR-FUV) Spectro- scopy is a Sensitive Tool for Investigation of Protein Adsorption
L. Xie, A. He, D. Li, T. Li, L. Yang, K. Huang, Y. Xu, G. Zhao, J. Liu, K. Liu, J. Chen, Y. Ozaki, I. Noda	<i>Inorg. Chem.</i> , 61 (2022) 6138-6148	Deprotonation from an OH on myo-Inositol Promoted by $\mu 2$ Bridges with Possible Regioselectivity/Chiral Selectivity
M. Imai, I. Tanabe, Y. Ozaki, K. Fukui	<i>J. Mol. Liq.</i> , 364 (2022) 119998	Solvation properties of silver ions in ionic liquids using attenuated total reflectance ultraviolet spectroscopy
A. He, L. Ni, H. Fu, X. Zhang, ZQ. Yu, J. Song, L. Yang, Y. Xu, Y. Ozaki, I. Noda	Anal. Chem., 94 (2022) 12360-12367	Retrieving Spectra of Pure Components from the DOSY-NMR Experiment via a Comprehensive Approach Involving the 2D Asynchronous Spectrum, 2D Quotient Spectrum, and Genetic Algorithm Refinement
H. Asano, N. Ueno, Y. Ozaki, H. Sato	J. Raman Spectrosc., 2022, 1–10	Temperature-dependent structural variations of water and super- cooled water and spectral analysis of Raman spectra of water in the OH-stretching band region and low frequency region studied by two-dimensional correlation Raman spectroscopy
H. Uematsu, N. Higashitani, A. Yamaguchi, A. Fukuishima, T. Asano, S. Mitsudo, S. Sugihara, M. Yamane, T. Irisawa, Y. Ozaki, S. Tanoue	Surf. Interf., 34 (2022) 102300	Effects of polycarbonate crystals, π - π interactions, and chemical bonds at an interface on the interfacial adhesion between poly- carbonate and reinforcing fibers

論文リスト(2022年度分)

_

発 表 者	揭 載 誌	題名
M. Ishigaki, A. Ito, R. Hara, S. Miyazaki, K. Murayama, S. Tusji, M. Inomata, K. Yoshikiyo, T. Yamamoto, Y. Ozaki	Analyst, 147 (2022) 3634	Development of an amino acid sequence-dependent analytical method for peptides using near-infrared spectroscopy
A. Ikehata, K. Nakamura, Y. Ozaki	<i>Chem. Phys. Lett.</i> , 806 (2022) 140055	Extended molar absorption analysis of confined states of water in reverse micelles using near-infrared spectroscopy
H. Sato, Y. Morisawa, S. Takaya, Y. Ozaki	<i>Appl. Spectrosc.</i> , 76 (2022) 831-840	A Study of C=O···HO and OH···OH (Dimer, Trimer, and Oligomer) Hydrogen Bonding in a Poly(4-vinylphenol) 30%/Poly(methyl methacrylate) 70% Blend and its Thermal Behavior Using Near- Infrared Spectroscopy and Infrared Spectroscopy
T. Itoh, M. Procházka, ZC. Dong, W. Ji, Y. S. Yamamoto, Y. Zhang, Y. Ozaki	<i>Chem. Rev.</i> , 2023 DOI: 10.1021/acs. chemrev.2c00316	Toward a New Era of SERS and TERS at the Nanometer Scale: From Fundamentals to Innovative Applications
S. Nagatomo, M. Nagai, T. Kitagawa	<i>Biophys. Rev.</i> , 14 (2022) 483-498	Structural origin of cooperativity in human hemoglobin: a view from different roles of α and β subunits in the $\alpha_2\beta_2$ tetramer
S. Nagatomo, M. Shoji, T. Terada, K. Nakatani, Y. Shigeta, S. Hirota, S. Yanagisawa, M. Kubo, T. Kitagawa, M. Nagai, M. Ohki, S-Y. Park, N. Shibayama	<i>Biophys. J.</i> , 121 (2022) 1-14	Heme-bound tyrosine vibrations in hemoglobin M: Resonance Raman, crystallography, and DFT calculation
S. Matsuda, K. Yokoyama, T. Yaita, T. Kobayashi, Y. Kaneta, M. Simonnet, T. Sekiguchi, M. Honda, K. Shimojo, R. Doi, N. Nakashima	<i>Sci. Adv.,</i> 8 (2022) eabn1991	Marking actinides for separation: Resonance-enhanced multiphoton charge transfer in actinide complexes
S. Matsuda, N. Nakashima, K. Yokoyama, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, T. Somekawa, T. Yatsuhashi	Chem. Phys. Lett., 802 (2022) 132759	Laser-fluence dependence of resonance-enhanced multiphoton reduction of trivalent europium
A. Miyake, M. Gen, A. Ikeda, K. Miyake, Y. Shimizu, Y. J. Sato, D. Li, A. Nakamura, Y. Homma, F. Honda, J. Flouquet, M. Tokunaga, D. Aoki	<i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> , 91 (2022) 063703-1-5 (Papers of Editors' Choice)	Magneto Volume Effect on the First-Order Metamagnetic Transition in UTe $_2$
H, Matsuura, H. Mukuda, K. Miyake	AAPPS Bulletin, 32 (2022) 30	Valence Skipping Phenomena, Charge Kondo Effect, and Supercon- ductivity
渡辺真仁,三宅和正	<i>固体物理,</i> 57 (2022) 451-460	「量子臨界現象の新展開」(その3)価数転移と価数クロスオーバー
T. Yamaguchi, M. Okawa, H. Wadachi, T. Z. Regier, T. Saitoh, Y. Takagi, A. Yasui, M. Isobe, Y. Ueda, T. Mizokawa	J. Phys. Soc. Jpn., 91 (2022) 074704/1-7	Electronic Structure of Spinel-Type MgTi ₂ O ₄ : Valence Change at Surface and Effect of Fe Substitution for Mg

論文リスト (2022年度分)

発表者	掲 載 誌	題名
N. Salah, A. Alshahrie, M. Aljaghtham, A. Saeed, N. Baghdadi, K. Koumoto	Adv. Electron. Mater., 2022, 2101214	Structural modifications and enhanced thermoelectric performance of CuI nanoparticles induced via Al-doping
S. Zhu, Z. Fan, B. Feng, R. Shi, Z. Jiang, Y. Peng, J. Gao, L. Miao, K. Koumoto	Energies, 15 (2022) 3375	Review on Wearable Thermoelectric Generators: From Devices to Applications
M. Almasoudi, A. Saeed, A. Alshahrie, M. Aljaghtham, N. Salah, K. Koumoto	Nanomaterials, 12 (2022) 2582	High Thermoelectric Power Generation by SWCNT/PPy Core- Shell Nanocomposites
M. Almasoudi, A. Saeed, N. Salah, A. Alshahrie, P. M. Z. Hasan, A. Melaibari, K. Koumoto	ACS Adv. Energy Mater., 5 (2022) 10177-10186	CuI: A Promising Halide for Thermoelectric Applications Below 373 K
J. Liang, R. Cui, X. Zhang, K. Koumoto, C. Wan	Adv. Funct. Mater., 2022, 2208813	Polymer/carbon composites with versatile interfacial interactions for high performance carbon-based thermoelectrics: principles and application
Y. Gu, A. Zhao, X. Hu, P. Zong, L. Pan, C. Lu, Z. Xu, K. Koumoto, Y. Wang, C. Wan	Acta Materialia, 244 (2023) 118564	High Thermoelectric Properties of Shear-exfoliation-derived TiS ₂ - AgSnSe ₂ Nano-composites via Ionized Impurity Scattering
N. Salah, N. Baghdadi, S. Abdullahi, A. Alshahrie, K. Koumoto	Nanomaterials, 13 (2023) 781	Thermoelectric power generation of TiS_2 /organic hybrid superlat- tices below room temperature
B. Ay, E. Yildiz, M. Enomoto, A. Okazawa, N. Kojima	Polyhedron, 226 (2022) 116110-1-11	Crystal Structures, Gas Storage and Magnetic Properties of Lanthanide-Organic Frameworks Built Up from Dicarboxylates, $[Ln_2(2,5-pydc)_2(2,5-pipdc)(H_2O)_2]_n$ (Ln = Ce, Pr, Eu) and $(H_2pip)_n$ $[Ln_2(2,6-pydc)_4(H_2O)_2]_n$ (Ln = Ce, Pr, Eu, Sm)
N. K. Sato, T. Ishimasa, K. Deguchi, K. Imura	<i>Journal of the Physical</i> <i>Society of Japan,</i> 91 (2022) 072001	Effects of Electron Correlation and Geometrical Frustration on Magnetism of Icosahedral Quasicrystals and Approximants — An Attempt to Bridge the Gap between Quasicrystals and Heavy Fermions
T. Watanuki, M. Mizumaki, S. Watanabe, N. Kawamura, K. Nitta, A. Machida, T. Ishimasa	<i>Materials Transactions</i> , 63 (2022) 1380-1383	Temperature Dependence of Yb Valence in an AuAlYb Intermediate- Valence Quasicrystal Investigated by Yb L3-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy
S. Kuroda, H. Tanaka, Y. Shimoi	Appl. Phys. Express, 15 (2022) 041004-1-5	Microscopic observation of efficient intergrain charge transport processes in organic transistors of semicrystalline poly(3- hexylthiophene)
T. Yoshida, S. Takaishi, L. Guérin, T. Kojima, H. Ohtsu, M. Kawano, T. Miyamoto, H. Okamoto, K. Kato, M. Takata, Y. Hosomi, S. Yoshida, H. Shigekawa, H. Tanaka, S. Kuroda, H. Iguchi, B. K. Breedlove, Z. Li, M. Yamashita	Inorg. Chem., 61 (2022) 14067-14074	Hydrogen bonding propagated phase separation in quasi-epitaxial single crystals: A Pd–Br molecular insulator

論文リスト (2022年度分)

	掲 載 誌	題名
K. Fuke	Molecular Science, 16 (2022) AC0017	Development of Cluster Science: A New Approach to Gas-phase NMR Spectroscopy for Mass Selected Molecular Ions
M. Sanekata, K. Fuke, et al.	J. Appl. Phys., 131 (2022) 243301	Time-of-flight mass spectrometry diagnostics in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) of titanium
W. Larsson, M. Morimoto, M. Irie, J. Andreasson, B. Albinsson	<i>Chem. Eur. J.</i> , 2023, e202203651	Diarylethene isomerization by using triplet-triplet Annihilation photon upconversion
I. Ikariko, S. Kim, Y. Hirayama, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Hirose, H. Sotome, H. Miyasaka, S. Yokojima, M. Irie, S. Kurihara, T. Fukaminato	J. Phys. Chem. Lett., 13 (2022) 7429	All-visible (> 500 nm)-light-induced diarylethene photochromism based on multiplicity conversion via intramolecular energy transfer
R. Nishimura, E. Fujisawa, I. Ban, R. Iwai, S. Takasu, M. Morimoto, M. Irie	<i>Chem. Commun.</i> , 58 (2022) 4715	Turn-on mode fluorescent diarylethene containing neopentyl sub- stituents that undergoes all-visible-light switching
S. Ito, M. Funaoka, I. Hanasaki, S. Takei, M. Morimoto, M. Irie. H. Miyasaka	Polym. Chem., 13 (2022) 736	Visualization of the microstructure and the position-dependent diffusion coefficient in a blended polymer solid using photo- activation localization microscopy combined with single-molecule tracking based on one-color fluorescence-switching of diarylethene
菅原 正,松尾宗征, 鈴木健太郎	<i>有機合成化学協会誌,</i> 80 (2022) 55-66	超分子自動機械としての人工細胞の構築
M. Matsuo, T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara	<i>Life</i> , 12 (2022) 1635 https://doi.org/10.3390/life 12101635	Evolution of Proliferative Model Protocells Highly Responsive to the Environment
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	J. Phys. Chem. C, 126 (2022) 1006-1016	Abnormal Metal Bond Distances in PtAu Alloy Nanoparticles: <i>In</i> <i>Situ</i> Back-Illumination XAFS Investigations of the Structure of PtAu Nanoparticles on a Flat HOPG Substrate Prepared by Arc Plasma Deposition
H. Matsui, S. Takao, K. Higashi, T. Kaneko, G. Samjeské, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa	ACS Appl. Mater. Interfaces, 14 (2022) 6762-6776	<i>Operando</i> Imaging of Ce Radical Scavenger in a Practical Polymer Electrolyte Fuel Cell by 3D Fluorescence CT–XAFS and Depth- Profiling Nano-XAFS–SEM/EDS Techniques
S. Ghosh, S. S. Acharyya, Y. Yoshida, T. Kaneko, Y. Iwasawa, T. Sasaki	ACS Appl. Mater. Interfaces, 14 (2022) 18464-18475	Non-Traditional Aldol Condensation Performance of Highly Efficient and Reusable Cs ⁺ Single Sites in β -Zeolite Channels
T. Yoshida, A. Shabana, D. C. Izuogu, K. Fuku, T. Sato, H. Zhang, Y. Yamamoto, J. Kamata, H. Ohmagari, M. Hasegawa, G. Cosquer, S. Takaishi, T. Kaneko, T. Uruga, Y. Iwasawa, M. Yamashita	J. Phys. Chem. C, 126 (2022) 7973-7979	Hidden Heterometallic Interaction Emerges from Resonant Inelastic X-ray Scattering in Luminescent Tb–Pt Molecules

論文リスト(2022年度分)

二	田 恭 社	雨 夕
一	构 戦 応	超 石
P. R. Varadwaj, H. M. Marques, A. Varadwaj, K. Yamashita	Inorganics, 10 (2022) 1	Chalcogen Bonding in Molybdenum Disulfide, Molybdenum Diselenide and Molybdenum Ditelluride 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	Int. J. Mol. Sciences, 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	Phys. Chem. Chem. Phys., 24 (2022) 5894-5902	Insights into the carbonate effect on water oxidation over metal oxide photocatalysts/photoanodes
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	Molecules, 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
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	<i>Compounds</i> , 2 (2022) 80-110	The Nitrogen Bond, or The Nitrogen-centered Pnictogen Bond: The Covalently Bound Nitrogen Atom in Molecular Entities and Crystals as a Pnictogen Bond Donor
A. Varadwaj, P. R. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	Molecules, 27 (2022) 3421	The Pnictogen Bond: The Covalently Bound Arsenic Atom in Molecular Entities and Crystals as a Pnictogen Bond Donor
A. Varadwaj, P. R. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	Int. J. Mol. Sciences, 23 (2022) 4674	The Stibium Bond, or The Antimony-Centered Pnictogen Bond: The Covalently Bound Antimony Atom in Molecular Entities in Crystal Lattices as a Pnictogen Bond Donor
M. Kaneko, S. Nozawa, K. Yamashita	Frontiers in Energy Research, section Solar Energy, 10 (2022) 933044	Electron-phonon interaction and structural changes in the electro- nically excited state of WO ₃ photocatalyst
N. Fujiwara, K. Yamashita, A. Muraoka	<i>JCCJ</i> , 21 (2022) 45-47	Theoretical Study on the Reaction Mechanism of the Water- Splitting Process on Cobalt Oxide Catalysts
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	Inorganics, 10 (2023) 149	Definition of the Pnictogen Bond: A Perspective
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	<i>CrystEngComm</i> , 25 (2023) 1411-1423	The Pnictogen Bond Formation Ability of Bonded Bismuth Atoms in Molecular Entities in the Crystalline Phase: A Perspective
M. Palummo, M. Re Fiorentin, K. Yamashita, I. Castelli, G. Giorgi	J. Phys. Chem. Lett., in press	Study of Optoelectronic Features in Polar and Non-Polar Polymorphs of the Oxynitride Tin-Based Semiconductor $InSnO_2N$

論文リスト(2022年度分)

発 表 者	学会名	題名	発表年月
Masatoshi Imada	International Superstripes 2022 Conference Rome-Frascati National Laboratory	Electron fractionalization and cuprate supercon- ductivity	2022-6
Masatoshi Imada	Variational Learning for Quantum Matter, Bernoulli Workshop — EPFL, (Lausanne, Switzerland)	Variational studies on classical simulation of quantum many-body problem and integrated analyses of spectroscopic experimental data — How can they describe complex real world well?	2022-7
Masatoshi Imada	日本物理学会シンポジウム 銅酸化物高温超伝導研究の 最前線	電子分数化と高温超伝導	2022-9
Masatoshi Imada	QMC in the Next Decade, Flatiron Institute	Variational Quantum Monte Carlo and Beyond	2022-9
Masatoshi Imada	The 13 th TOYOTA RIKEN International Workshop: Integrated Spectroscopy for Strong Electron Correlation, University of Tokyo — Theory, Computation and Experiment	Opening and Overview	2022-12
今田正俊	2022年度冬学期 第6回駒場物性セミナー	分数化と高温超伝導,量子スピン液体	2022-12
H. Daimon, H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth, Y. Masuda, K. Moriguchi, K. Ogai, Y. Hashimoto, T. Matsushita	IVC-22 (THE 22 ND INTERNA- TIONAL VACUUM CONGRESS) (Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan)	Atomic-resolution Holography Microscope Realized by Using Two-dimensional Analyzer CoDELMA [Wed-J2-2]	2022-9
Y. Hashimoto, M. Ogi, T. Matsushita, H. Daimon	ALC '22 (14 th International Sympo- sium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22) (Bankoku Shinryokan, Okinawa, Japan)	Cu dopant-site structure analysis in Bi ₂ Se ₃ by circular dichroism of photoelectron diffraction [18P-37]	2022-9
H. Daimon, H. Momono, H. Matsuda, L. Tóth, Y. Masuda, K. Moriguchi, K. Ogai, Y. Hashimoto, T. Matsushita	ALC '22 (14 th International Sympo- sium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22) (Bankoku Shinryokan, Okinawa, Japan)	Development of atomic-resolution holography microscope using two-dimensional analyzer CoDELMA [19P-44]	2022-9
大 門 寛	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11回研究会 (東北大学東京分室)	原子分解能ホログラフィー顕微鏡の開発	2022-12
T. Itoh, T. Nokami, HJ. Kim	28 th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids (Patras, Greece)	Design of Ionic Liquids as candidates of desiccants for green sustainable air-conditioning system (O14)	2022-6
伊藤敏幸, 野上敏材, HJ. Kim	第12回イオン液体討論会 (東京)	環境調和型空調機用のための調湿材イオン液 体のデザイン (20B10)	2022-11

講演リスト(2022年度分)

 発表者	学会名	題名	発表年月
伊藤敏幸	鳥取大学工学部附属グリー ン・サスティナブル・ケミ ストリー研究センター創立 10周年記念シンポジウム (鳥取)	吸湿性イオン液体のデザイン	2022-12
大谷博司,榎木勝徳	日本金属学会2022年秋期 (第171回)講演大会	ハイエントロピー合金における規則―不規則 変態挙動の熱力学的解析	2022-9
榎木勝徳, 大谷博司	日本物理学会2022年秋季 大会 領域5,7,8,10,11,12 合同一般シンポジウム	金属材料中の準安定ナノクラスター	2022-9
榎木勝徳,大谷博司	第32回日本MRS年次大会	第一原理クラスター展開を用いた合金中の SRO と MSADの評価	2022-12
大谷博司, 鈴木昂生, 榎木勝徳	日本金属学会 2023 年春期 (第172回)講演大会	第一原理計算に基づく理論状態図の作成	2023-3
鈴木昂生,榎木勝徳, 大谷博司	日本金属学会 2023 年春期 (第172回) 講演大会	Al-Cu二元系のG.Pゾーン形成に関する熱力学 的検討	2023-3
Yoshiteru Maeno	Citations for Chemical Breakthrough Award Commemorative Symposium (Nagoya University, Nagoya, Japan)	"Citations for Chemical Breakthrough Award", presented as a member of the American Chemical Society's History of Chemistry Division	2022-7
Yoshiteru Maeno	EPiQS-CREST Pan-Pacific Conference on Topology and Correlation in Exotic Materials (Moorea, French Polynesia)	Topological Aspects of Some Superconducting Materials	2022-10
Yoshiteru Maeno	Oxide Superconducting Spintronics Workshop 2022 (OSS2022) (Vietri sul Mare, Italy)	Still mystery: unconventional superconductivity of Sr_2RuO_4	2022-11
Yoshiteru Maeno	Oxide Superconducting Spintronics Workshop 2022 (OSS2022) (Vietri sul Mare, Italy)	Spontaneous superconducting diode effect (SDE) in <i>non-magnetic</i> Nb/Ru/Sr ₂ RuO ₄ topological junctions	2022-11
Yukihiro Ozaki	2022 European Symposium on Analytical Chemistry- Check-Slovac Spectroscopic Conference	(Award lecture) Chiral label-free SERS and TERS strategies for chiral discrimination	2022-9
Yukihiro Ozaki	SciX-2022	(Invited lecture) 3D SERS Imaging of Nanoporous Gold–Silver Microstructures: Exploring the Formation Mechanism Based on Galvanic Replace- ment Reaction	2022-10
尾崎幸洋	医用分光学研究会 第20回年会	(招待講演)糖の紫外共鳴ラマンスペクトルの 励起波長依存性	2022-10
尾崎幸洋	光とレーザーの科学技術 フェアー 2022	(招待講演)紫外フロンティア分光法概説	2022-11
尾崎幸洋	第6回 MAIRS ワークショップ	(基調講演)ATR-遠紫外分光法で表面を診る	2022-11
尾崎幸洋		(招待講演)表面増強ラマン散乱及びチップ増 強ラマン散乱を用いたラベルフリーでのエナ ンチオマーの区別	2022-12

講演リスト (2022年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Yukihiro Ozaki	Okinawa International NIR-Chemometrics Symposium	(Invited lecture) Principles of NIR spectroscopy with some applications from basic applications to practical ones	2023-1
尾 崎 幸 洋	日本表面真空学会・マイク ロビームアナリシス技術部 会(MBA)第12回研究会	(招待講演)ラマン分光の最前線	2023-3
水田千尋,溜島和哉, 迫田憲治,中島信昭, 八ツ橋知幸	2022光化学討論会 1P53 (京大, 桂キャンパス)	Euイオンの近赤外フェムト秒レーザー還元と 硫酸塩生成	2022-9
A. Miyake, M. Gen, A. Ikeda, K. Miyake, Y. Shimizu, Y. J. Sato, D. Li, A. Nakamura, Y. Homma, F. Honda, J. Flouquet, M. Tokunaga, D. Aoki	International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2022)	First-order metamagnetic transition in UTe ₂ studied by magnetostriction measurements	2022-7
Kazumasa Miyake	The 29 th International Conference on Low Temperature Physics (LT29)	Possible Non-unitary Superconducting State Induced by Spin-Orbit-Phonon Coupling	2022-8
三宅和正, 鶴田篤史	日本物理学会2022年 秋季大会 (東京工業大学)	CeRh ₂ As ₂ の非フェルミ液体的ノーマル状態の 理論	2022-9
鶴田篤史,三宅和正	日本物理学会2022年 秋季大会 (東京工業大学)	立方晶Ce化合物における2チャンネル非フェ ルミ液体状態の可能性	2022-9
 三宅厚志,嚴 正輝, 池田暁彦,三宅和正, 清水悠晴,佐藤芳樹, 李 徳新,仲村 愛, 本間佳哉,本多史憲, Jacques Flouquet, 徳永将史,青木 大 	日本物理学会2022年 秋季大会 (東京工業大学)	UTe ₂ のメタ磁性転移における磁気体積効果	2022-9
三宅和正,松浦弘泰	日本物理学会2023年 春季大会	近藤効果とスピン軌道相互作用の協奏により 生じる新しい固定点	2023-3
鶴田篤史, 三宅和正	日本物理学会2023年 春季大会	立方晶Ce化合物における2チャンネル非フェ ルミ液体状態の可能性 II	2023-3
下位幸弘, 黒田新一, 田中久暁	薄膜デバイス研究会	有機半導体高分子ポリアルキルチオフェンの 電荷キャリア:DFT計算ならびに電場誘起 ESR 計測	2022-11
黒田新一,田中久暁, 下位幸弘	電子スピンサイエンス学会 2022	結晶性高分子ポリチオフェンP3HTを用いた有 機トランジスタにおけるキャリアダイナミク ス	2022-12
横山英佐, 冨宅喜代一, 他	第83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パルス 設計とプラズマ発光分光計測	2022-9
E. Yokoyama, K. Fuke, et al.	11 th International Conference on Reactive Plasmas/2022 Gaseous Electronics Conference	An optical emission spectroscopic study of deep oscillation magnetron sputtering of titanium	2022-10
横山英佐, 冨宅喜代一, 他	第70回応用物理学会 春季学術講演会	間欠型深振動マグネトロンスパッタリングの 放電パルス設計とプラズマ分光計測	2023-3

講演リスト (2022年度分)

発 表 者	学 会 名	題名	発表年月
Yahachi Saito	14 th Atomic Level Characterization for New Materials and Devices 国際会議	Field-electron and field-ion microscopy of 2D materials — graphene and MoS_2	2022-10
Takao Ohta	25 th Anniversary Symposium of Japanese- German Joint Research Project on Nonequilibrium Statistical Physics — Perspectives and Future Collaboration	Lateral diffusion on a frozen random surface	2022-10
三輪寛子,吉田健文, 金子拓真,佐々木岳彦, 東晃太郎,坂田智裕, 関澤央輝,宇留賀朋哉, 岩澤康裕	第73回コロイドおよび 界面化学討論会	燃料電池内 Pt ナノ粒子表面の吸着酸素種のオ ペランドX線発光分光計測評価	2022-9
三輪寛子,吉田健文, 金子拓真,佐々木岳彦, 東晃太朗,坂田智裕, 関澤央輝,宇留賀朋哉, 岩澤 康裕	第36回日本放射光学会 年会放射光科学 合同シンポジウム	燃料電池内Ptナノ粒子表面の吸着種のオペラ ンドX線発光分光計測評価	2023-1
三輪寬子,吉田健文, 金子拓真,佐々木岳彦, 宇留賀朋哉,岩澤康裕	第103回日本化学会 春季年会	燃料電池電極触媒のオペランドHR-XANES/ RIXS/QXAFS/XRDマルチモーダル計測評価	2023-3
山下晃一	近畿化学協会コンピュータ 化学部会(第115回例会) 公開講演会	光エネルギー変換材料の計算科学	2023-3

講演リスト(2022年度分)

受賞者	組 織 名 ・ 団 体 名	受 賞	受賞月日
金子隆威, 森田悟史, 今田正俊	日本物理学会	第28回物理学会論文賞	2022年度
西川惠子	日本国内閣府	瑞宝中綬章	2022年4月29日
西川惠子	日本国文部科学省	文化功労者として顕彰	2022年11月4日
西川惠子	日本化学会	名誉会員	2023年3月23日
北川禎三	日本分光学会	名誉会員	2022年10月13日
尾崎幸洋	Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society	Medal of Ioannes Marcus Marci	2022年9月5日
尾 崎 幸 洋	中国政府	中国政府友誼賞	2022年9月30日
富 宅 喜代一	日本質量分析学会	2022年度日本質量分析学会 論文賞	2023年5月15日 (予定)
菅 原 正	分子科学会	分子科学会名誉会員	2022年9月19日

受賞リスト (2022年度分)

	2023年5月31日 印 刷 2023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	玉尾皓平
	〒 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