

ISSN 0372-039X
CODEN: TOKHA6

豊田研究報告

Reports of Toyota Physical and Chemical
Research Institute

No. 77

2024年5月

公益財団法人 豊田理化学研究所

題字 公益財団法人 豊田理化学研究所 前理事長 豊田 章一郎

公益財団法人豊田理化学研究所 所長挨拶

豊田理化学研究所は昨年、豊田章一郎前理事長のご逝去という誠に悲しむべき出来事によって大きな転機を迎えることとなりました。前理事長は2023年2月14日に97歳にて不帰の客とされました。改めて、心より哀悼の意を表し、謹んでご冥福をお祈り申し上げます次第です。

前理事長は1974年に理事長職に就かれ、ほぼ半世紀にも及ぶ長きにわたって当研究所の活動を率い、ご指導いただきました。理事長が「生涯の友」とよばれる科学者井口洋夫先生を理事、所長として迎え、豊田理研の再興を託され、現在のフェロー制度、スカラー制度などを始めると共に、豊田理研研究棟および井口洋夫記念ホールを建設し、当研究所の活動の確固たる基盤を築かれました。



玉尾皓平 所長

小職が、所長拝命時に仰せつかった宿題が「若手育成をよろしくたのむ」でした。それで始めたのが、スカラーを中心とした「一泊二日の異分野若手交流会」（2016年度開始）と、「海外大学院進学支援制度」（2019年度開始）です。これらの活動は、今も、発展、定着していることは喜ばしい限りですが、ひとつ心残りは、「異分野若手交流会」に理事長に参加いただけなかったことです。若いスカラーたちに一言激励の言葉を頂戴し、記念撮影に一緒に入っただけでどれほど盛り上がったことだろう、理事長にもきっと喜んでいただけたに違いない、と後悔しきりです。今ではかなわぬこととなってしまっ、痛恨の極みです。残された私たちとしては、理事長のご遺志に沿って、若手人材育成策を中心に事業をしっかりと進めていくことこそがご恩に報いることかと存じます。

豊田理研は、2023年6月にご就任いただいた豊田章男新理事長の下で、「新生豊田理研」の新たな歴史のページを刻み始めました。

昨年から強化した3件の若手育成制度が実行に移されました。

- ①「ライジングフェロー制度」はスカラー制度開始時の2011年度からこれまでのスカラーで構成される「スカラーコミュニティ（350余名）」から選ばれた新進気鋭の研究者を5年間強力に支援する制度で、昨年は3名が選ばれ、2024年度から支援を開始します。
- ②「スカラー共同研究」は「異分野若手交流会」参加者間の交流から生まれる異分野共同研究で、新分野創成とプロジェクトリーダー育成を目指す、選抜・再編を経る最長6年間の継続支援制度です。この春に、新制度として初めて10チームから3チームに絞り込みました。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アップに効果を発揮し、ステータスとなることを目指します。
- ③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（OSPDF）」は5年目を迎える現在までに13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、しっかりと支援し、学位取得後は国際舞台での活躍に期待しています。

加えて、「シニアフェロー制度」は、独自の分野を切り開き定年を控えた研究者を強力に5年間支援することで、さらなる飛躍に期待するもので、来年度、支援者第一号の出現に期待しています。

対面とオンラインのハイブリッド方式で会議やイベントが効率的かつ効果的となったのは、コロナ禍のプラス効果といえませんが、「異分野若手交流会」が4年ぶりに対面という形でのあるべき姿で実施できたのは、昨年最大の喜びでもありました。

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》

1,2,4-トリアゾリウムジメチルリン酸イオン液体の調湿機構の解明	伊 藤 敏 幸.....	5
5元ブロック共重合体を作る二次元12回対称準周期タイリングの構造的特徴	松 下 裕 秀.....	17
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.....	25
柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構： CH ₄ -CO ₂ ハイドレートの相挙動，2相および3相共存.....	田 中 秀 樹.....	33
超伝導の未解決問題に挑む	前 野 悦 輝.....	41

《特 別 寄 稿》

化学反応における対称性の破れの理論 (14) PSIIのOECにおけるS ₃ -[S ₄]-S ₀ 遷移過程のXFEL実験結果と酸素-酸素 結合反応の動的機構	山 口 兆・宮 川 晃 一・庄 司 光 男.....	49
	磯 部 寛・川 上 貴 資・中 嶋 隆 人	

《豊田理研スカラー》

純粋な反芳香族性を示す窒素架橋型環状 π 共役オリゴピリドンの創出.....	米 田 友 貴.....	60
リボソーム翻訳後修飾ペプチドにみられるD-アミノ酸の形成機構の解明.....	角 田 毅.....	62
金ナノ粒子と分子の相互作用を利用した光アンテナ材料の開発.....	今 枝 佳 祐.....	64
非芳香族／反芳香族スイッチングに基づく新奇応答系の構築	島 尻 拓 哉.....	66
ナノ磁石-セラミクス界面の束縛状態とトンネル伝導に基づく超広帯域 電気-磁気-光学効果の発現と制御	青 木 英 恵.....	68
ワイヤグリッド偏光子付きマルチコア光ファイバを用いた超小型・高分解能 ロータリエンコーダ	岡 谷 泰 佑.....	70
耐熱性と軟磁性を両立する磁気トンネル接合を用いた脳磁場センシング素子 の開発	中 野 貴 文.....	72
高分子電気化学トランジスタ素子の特性制御と神経模倣素子応用	山 本 俊 介.....	74
足場材コラーゲン分子のペプチド修飾により基底膜成分を付与した高機能化 口腔粘膜インビトロモデルの開発	鈴 木 絢 子.....	76

タンパク質の基質特異性発現メカニズムを解明する分子シミュレーション 手法の開発：新規基質の合理的デザイン実現にむけて.....	原 田 隆 平.....	78
完全な非侵襲的かつ高特異性，正確度の高いストレス検知を目指して： イメージングと薄膜高分子による非侵襲的な植物のストレス計測	木下奈都子.....	80
理論化学による無水水素イオン伝導プロセス機構の解明および材料開発への 理論提案	堀 優 太.....	82
量子化された細胞の性質を解明するための高機能マイクロカプセルの創出.....	磯 崎 瑛 宏.....	84
ねじれヘテロ2層遷移金属カルコゲナイド結晶における光機能性の研究	鈴 木 剛.....	86
ナノサイズの水滴を反応場としたグリーン微粒子作製技術の開発	福 井 有 香.....	88
2次元ディラックノーダルライン物質の構造と電子状態および輸送特性の 解明.....	高山あかり.....	90
ラマン分光法とリピドミクス解析による大動脈瘤破裂予測因子の探索.....	杉山夏緒里.....	92
食資源のサステナビリティを拓く高開口率足場シートを用いた3次元組織 構築技術の開発	堀 武 志.....	94
ヒト細胞とブタ細胞外マトリックスから成る小腸モデルの開発.....	根 岸 淳.....	96
シリカナノ粒子の多様な自己集合体を利用した高機能有機—無機ハイブリッド 材料の創製.....	高橋倫太郎.....	98
巨大磁気抵抗効果を示す酸化物トポロジカル物質の開発.....	平井大悟郎.....	100
量子ナノマテリアルとマイクロバブルによる近赤外応答性プローブ標的がん 治療評価法の確立	佐 藤 和 秀.....	102
暗黒物質検出器高感度化のためのハイブリッド光センサーの開発	風 間 慎 吾.....	104
バイオインスパイアード多孔質アンカーを介したポリマー／金属間接合の 構造最適化.....	ゾウ シャオユン.....	106
Fe-Ti 共晶合金へのCo添加による新規軽量高強度材料の開発.....	徳 永 透 子.....	108
液体金属中における様々な二物体間の平均力ポテンシャルの研究	天 野 健 一.....	110
放電プラズマを利用した極超音速気流制御と燃焼を利用した能動的空力制御 への応用	渡 邊 保 真.....	112
制約充足プログラミングと組合せテストを併用した離散最適化問題の求解手法 とその応用.....	盧 暁 南.....	114

正極／固体電解質界面の構築による高電圧正極反応の制御	田 港 聡	116
組織工学的人工腱開発のための筋—腱および腱—骨段階構造モデルの作製	晝 河 政 希	118
スマートフォニック結晶レーザーの開発	メーナカ デゾイサ	120
環状分子 Pillar[n]arene を用いた多孔質性ネットワークポリマーの合成と フッ素化合物への吸着特性評価	大 谷 俊 介	122
光るプラスチック太陽電池の開発	玉 井 康 成	124
腫瘍免疫環境を可視化する光音響応答性多糖ナノ粒子型免疫アジュバントの 開発	三浦理紗子	126
極端紫外レーザー光電子分光による気液界面における物質の電子構造と電気 二重層の形成の研究	山 本 遥 一	128
紫外線吸収による C=C 二重結合の超高速光異性化反応過程の解明	唐島秀太郎	130
二酸化炭素資源化を目指した均一系金属—硫黄触媒の創出	谷 藤 一 樹	132
高周期 14 族元素—炭素間三重化学種の創製と応用：含高周期 14 族元素 π 結合 と共役特性の解明	行本万里子	134
金属—カルバメート骨格の結晶化を利用した低濃度 CO ₂ 回収手法の開発	門田健太郎	136
原子濃度制御による高性能カルコゲナイド熱電薄膜の創製	石 部 貴 史	138
3 次元空間を飛び回る UAV 同士の無線通信のための確率幾何を用いた通信 性能解析と飛行高度の最適化	平 井 健 士	140
電子顕微鏡で特定の細胞小器官を観察するための電子染色プローブ開発	森 田 健 太	142
高度な製造のための多成分液体の熱流体物理の解明	王 振 英	144
電子移動型金属錯体の創出と磁気電気物性制御	関 根 良 博	146
《スカラー共同研究》		
酸化還元状態と共役したタンパク質の液—液相分離の解析と制御を可能にする 分子ツールの開発	池 田 将・吉田 紀 生・菅 瀬 謙 治	150
化学気相蒸着法による強相関電子系 2 次元物質の基盤的合成技術の確立と 創発機能デバイスの創出	柳 瀬 隆・福 地 厚・高牟礼光太郎	153
多次元脂質分布情報を活かす多変量解析法の研究	大 塚 洋 一・小 山 聡	156
植物空腹・指令シグナル分子の機能解明と高機能性成長調整剤の開発	重 田 育 照・田 畑 亮	159

光技術と微細加工技術の融合による生体分子反応ダイナミクス解析	永井萌土・中曽根祐介.....	161
光照射による特定反応誘導可能な新規試験管内生命現象解析ツールの構築と その評価	河添好孝・金森功吏.....	165
相変化材料を活用した高機能蓄熱装置の最適設計.....	宮田喜久子・竹澤晃弘.....	168
高ひずみ化合物の精密分子合成に基づくメカノクロミックポリマーの開発	石垣侑祐・百合野大雅・小野利和.....	172
再生医療を加速する細胞培養ツールの開発 ～ナノ細胞膜の編集・分析から細胞機能の制御～	湊元幹太・岡本行広・境 慎司.....	175
液晶を用いたスピン機能開拓	内田幸明・戸川欣彦.....	179
《エッセイ》		
トヨタとパラメトロン電子計算機FACOM202.....	石橋善弘.....	183
著書リスト		193
論文リスト		194
講演リスト		199
受賞リスト		202

CONTENTS

《Research Reports》

《Fellow》

Elucidation of the Moisture Absorption Mechanism of 1,2,4-Triazolium Dimethylphosphate Ionic Liquids	Toshiyuki ITOH.....	5
Structural Features of Quasiperiodic Tiling with Dodecagonal Symmetry from Four-component Pentablock Polymers	Yushu MATSUSHITA.....	17
Construction of Theoretical Phase Diagram Based on First-principles Calculation and Study on Metastable Substance Formation	Hiroshi OHTANI.....	25
On the Phase Behaviors of CH ₄ -CO ₂ Binary Clathrate Hydrates: Two-phase and Three-phase Coexistences	Hideki TANAKA.....	33
Resolving Outstanding Puzzle in Superconductivity	Yoshiteru MAENO.....	41

《Specially Appointed Fellow》

Theoretical Investigations of Time-resolved SFX XFEL and FTIR Experiments of the S ₃ -[S ₄]-S ₀ Transition and the Mechanism of the O-O Bond Formation in the OEC of PSII Kizashi YAMAGUCHI, Koichi MIYAGAWA, Mitsuo SHOJI, Hiroshi ISOBE.....	49
Takashi KAWAKAMI and Takahito NAKAJIMA	

《Toyota Riken Scholar》

“Purely” Antiaromatic Nitrogen-bridged π -conjugated Oligopyridone	Tomoki YONEDA.....	60
Formation Mechanism of D-Amino Acid in Ribosomally Synthesized and Post-translationally Modified Peptides.....	Takeshi TSUNODA.....	62
Development of Optical Nano-antennas Based on the Coupling between Gold Nanoparticles and Functional Molecules.....	Keisuke IMAEDA.....	64
Construction of a Novel Response System Based on the Non-aromatic/ Anti-aromatic Switching.....	Takuya SHIMAJIRI.....	66
Broad Band Electro-magnetic and Opto-magnetic Performance Tunneling Electron Bond State at Magnetic Metal-ceramics Interface.....	Hanae AOKI.....	68
Ultra-compact, High-resolution Rotary Encoders Using Multicore Optical Fibers with Wire Grid Polarizers	Taiyu OKATANI.....	70
Magnetoencephalography Sensor Based on Magnetic Tunnel Junctions with High Thermal Tolerance and Soft Magnetic Properties	Takafumi NAKANO.....	72
Performance Tuning of Organic Electrochemical Transistors and Application to Neuromorphic Devices.....	Shunsuke YAMAMOTO.....	74

Development of Highly Functionalized Oral Mucosa <i>In Vitro</i> Model with Basement Membrane Component by Peptide-coated Collagen Scaffold.....	Ayako SUZUKI.....	76
Development of a Molecular Simulation Method for Elucidating the Substrate Specificity of Protein Toward Rational Design of New Substrates	Ryuhei HARADA.....	78
Non-invasive, Real-time Plant Stress Measurement by Applying Ultra-thin Electrodes Using Flexible Thin Polymer Films and Combining Fluorescence Imaging	Natsuko KINOSHITA.....	80
Elucidation of Anhydrous Hydrogen Ion Conduction Process Mechanism by Theoretical Chemistry and Theoretical Proposal for Materials Design.....	Yuta HORI.....	82
Highly Functional Microcapsules for Elucidating Quantized-cell Properties	Akihiro ISOZAKI.....	84
Optical Properties of Twisted Hetero-structural Bilayer Transition Metal Dichalcogenides	Takeshi SUZUKI.....	86
Preparation of Green Polymer Particles Using Water Nanodroplets as a Reactor	Yuuka FUKUI.....	88
Study of Atomic Structure, Electronic Structure and Transport Properties of Two-dimensional Dirac Nodal Line Materials	Akari TAKAYAMA.....	90
Institute for Advanced Research of Biosystem Dynamics, Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University.....	Kaori SUGIYAMA.....	92
Development of a 3D Tissue Assembly Technology Employing a High Porosity Scaffold toward Food Supply Sustainability	Takeshi HORI.....	94
Development of a Small Intestine Model Consisting of Human Cells and Porcine Extracellular Matrix	Jun NEGISHI.....	96
Creating Organic–Inorganic Hybrid Materials of High Performance Using Various Self-assembly of Silica Nanoparticles.....	Rintaro TAKAHASHI.....	98
Material Investigation on Oxide Topological Materials with Extremely Large Magnetoresistance.....	Daigorou HIRAI.....	100
Quantum Nanomaterials and Nanobubbles for Evaluation of Near-infrared Photoimmunotherapy	Kazuhide SATO.....	102
Development of a Hybrid Photodetector for Direct Dark Matter Experiments	Shingo KAZAMA.....	104
Structural Optimization for Bonding between Polymers and Metals via Bioinspired Porous Anchors	Shaoyun ZHOU.....	106
Development of Novel Light High-strength Fe-Ti Eutectic Alloys by Co Addition.....	Toko TOKUNAGA.....	108

Study of Potentials of Mean Forces between Various Two Bodies in Liquid Metals	Ken-ichi AMANO.....	110
Plasma-assisted Hypersonic Flow Control and Application to Active Flow Control with Combustion	Yasumasa WATANABE.....	112
Discrete Optimization Solving Methods by Combining Constraint Satisfaction Programming and Combinatorial Testing and Their Applications	Xiao-Nan LU.....	114
Control of High Voltage Cathode Reaction of Lithium Secondary Batteries by Construction of Solid Electrolyte/Electrode Interface	Sou TAMINATO.....	116
Fabrication of Muscle-tendon and Tendon-bone Junction Models for Tissue-engineered Tendon Development	Masaki HIRUKAWA.....	118
Development of Smart Photonic Crystal Laser	Menaka DE ZOYSA.....	120
Synthesis of Porous Network Polymers Containing Pillar[n]arenes and Their Adsorption Properties toward Fluorinated Organic Compounds	Shunsuke OHTANI.....	122
Development of Highly Emissive Polymer Solar Cells.....	Yasunari TAMAI.....	124
Development of Adjuvant-conjugated and Photoacoustic Imaging-responsive Polysaccharide Nanogel Probe for Diagnosis of Tumor Immune Environment	Risako MIURA.....	126
Extreme Ultraviolet Laser Photoelectron Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Materials at the Gas-liquid Interface and the Formation of the Electric Double Layer	Yo-ichi YAMAMOTO.....	128
The Elucidation of Ultrafast Photoisomerization Process of C=C Double Bond Induced by UV Absorption	Shutaro KARASHIMA.....	130
Development of Homogeneous Metal-sulfur Catalysts for Carbon Dioxide Utilization	Kazuki TANIFUJI.....	132
Creation and Application of Triply Bonded Species between a Heavy Group-14 Element and a Carbon: Elucidation of π -Bonds Containing Heavier Group-14 Elements and their Properties.....	Mariko YUKIMOTO.....	134
Development of Capture of Diluted CO ₂ via Crystallization of Metal-Carbamate Frameworks	Kentaro KADOTA.....	136
Development of High Performance Chalcogenide Thermoelectric Film by Tuning Atomic Concentration	Takafumi ISHIBE.....	138
Stochastic Geometry-based Performance Analysis and UAV Height Optimization in 3D Space for UAV-to-UAV Communications	Takeshi HIRAI.....	140
Staining Probe for an Observation of Cell Organelle by Using Electron Microscope	Kenta MORITA.....	142

Revealing Thermofluid Physics of Multicomponent Liquids for Advanced Fabrication	Zhenying WANG..... 144
Construction of Coordination Metal Complex Exhibiting Electron Transfer and Control of the Magnetic and Electric Property	Yoshihiro SEKINE..... 146
《Toyota Riken Scholar Joint Research》	
Development of Molecular Tools to Analyze and Control the Liquid-liquid Phase Separation of Proteins Conjugated with Redox States	Masato IKEDA, Norio YOSHIDA and Kenji SUGASE..... 150
Synthesis of Strongly Correlated Two-dimensional Materials by Chemical Vapor Deposition and Application to Emergent Functional Devices	Takashi YANASE, Atsushi FUKUCHI and Kotaro TAKAMURE..... 153
Multivariate Analysis to Take Advantage of Multidimensional Lipids' Distribution Information.....	Yoichi OTSUKA and Satoshi OYAMA..... 156
Functional Analysis of Plant Hunger/Command Signals and Development of High-performance Growth Regulators.....	Yasuteru SHIGETA and Ryo TABATA..... 159
Novel Analysis of Biomolecular Reactions by Optical Technologies and Microfabrication	Moeto NAGAI and Yusuke NAKASONE..... 161
Establishment and Evaluation of a Novel Tool to Study Life Sciences by Light Irradiation	Yoshitaka KAWASOE and Takashi KANAMORI..... 165
Design Optimization of Phase Change Material Based High-performance Heat Storage Device	Kikuko MIYATA and Akihiro TAKEZAWA..... 168
Development of Mechanochromic Polymers Based on Precise Molecular Synthesis of Highly Strained Compounds	Yusuke ISHIGAKI, Taiga YURINO and Toshikazu ONO..... 172
Development of Cell Culture Tools for Realization of Regenerative Medicine ~ Modification/Analysis of Nano-cell Membrane to the Control of Cell Function ~	Kanta TSUMOTO, Yukihiro OKAMOTO and Shinji SAKAI..... 175
Exploration of Spin Functions Using Liquid Crystals	Yoshiaki UCHIDA and Yoshihiko TOGAWA..... 179
Essay	183
List of Books	193
List of Papers	194
List of Presentations	199
List of Awards	202

1,2,4-トリアゾリウムジメチルリン酸イオン液体の 調湿機構の解明

伊 藤 敏 幸*

Elucidation of the Moisture Absorption Mechanism of 1,2,4-Triazolium Dimethylphosphate Ionic Liquids

Toshiyuki ITOH*



*伊藤 敏幸 フェロー

Ionic liquids (ILs) have received an extensive attention due to their interesting physicochemical properties, and numerous applications of ILs have been proposed in various fields. However, the molecular origins of many of their properties are still not well understood. To clarify the origin of the moisture absorption capability of the ILs, we systematically synthesized 18 types of ILs by the combination of the dimethylphosphonium anion with various types of alkyl group-substituted cyclic cations, i.e., imidazolium, pyrazolium, 1,2,3-triazolium, and 1,2,4-triazolium cations, and found that the ILs exhibited a high dehumidification capability (DC); the best DC was attained for 1-(cyclohexylmethyl)-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethylphosphate and this salt displayed over a 14-times higher DC (mol) compared to that of the popular solid desiccants like CaCl_2 and silica gel. The small- and wide-angle X-ray scattering (SWAXS) analysis of 8 types of 1,2,4-triazolium dimethylphosphate ILs revealed that three types of nanostructures exist in these ILs and these forms depend on the water contents. Water molecules in the atmosphere are absorbed in the space of the nanostructure and the space works as a water pocket. Since the aggregation form of the ILs depends on the alkyl side chain of the cation, it can determine the DC and the temperature-driven equilibrium water vapor pressure of the IL. We thus succeeded in clarifying the origin of the moisture absorption mechanism of the IL from the molecular base.

1. は じ め に

社会が豊かになるにつれてエアコンの普及率が加速度的に増大し、現在では全世界で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な課題になっている。現行のコンプレッサー式空調機は、有機溶媒が気化する際に熱を奪い、液化する際に熱を放出する現象を利用して空調を行っている。ところが、その際に冷媒として優れた性能を示すフロンなどのフルオロアルカンが環境保全の観点から使用できなくなり、省エネコンプレッサー式空調機開発が困難になった。そこで、コンプレッサー式空調機とは異なる原理で動作する液式調湿空調機が省エネ空調機として脚光を浴びてきた²⁻⁸⁾。液式調湿空調機は現行のコンプレッサー式空調機と比較して20%以上の省電力運転が可能であり、しかも換気を行いつつ除湿冷房あるいは加湿暖房ができるという利点を持つ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質量%

水溶液を調湿材に使用している。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地政学的リスクが高い元素である⁹⁾。このため、元素戦略の観点からも塩化リチウムに替わる新たな調湿材が求められている。

イオン液体は常圧で100℃以下の融点を持つ熔融塩であり、分子液体、液体金属に続く第3の液体と呼ばれ、活用範囲がこの20年間に飛躍的に拡大した¹⁰⁾。イオン液体には水蒸気¹¹⁻¹³⁾や二酸化炭素¹⁴⁾などの気体を吸収する機能が知られている。従って、吸湿性が高いイオン液体は液式調湿空調機用の調湿材になると期待されている¹⁵⁻²⁴⁾。そこで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_{1,4,4,4}])とリン酸ジメチル、リン酸ジエチルアニオンと組み合わせたイオン液体が安定で且つ高い吸湿性を示すことを見いだし²⁵⁾、ついで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²⁶⁾。従来、イオン液体の吸湿性はアニオン構造に

2024年3月31日受理

*豊田理化学研究所フェロー

鳥取大学名誉教授、理学博士

専門分野：有機合成化学（イオン液体、フッ素化学）

大きく依存することが報告されていたが、当研究所に着任後はアニオンをリン酸アニオンに固定し、イオン液体の吸湿性を調べた結果、図1中のカチオン(Di-QA, Pip, Mor)からなるイオン液体が優れた調湿機能を持つことを明らかにした²⁷⁻³¹⁾。さらに、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(25℃)における平衡水蒸気圧はカチオン構造で大きな差が無いが、高温(50℃)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^{27,31)}。

イオン液体調湿空調機では、冷却したイオン液体を外気と接触させ、外気から水蒸気を吸収しつつドライ冷気を産出する。水蒸気を吸収したイオン液体は、ヒートポンプで加温したのちに外気と接触させると、今度は外気に水蒸気を渡して加湿暖気を産出して乾燥状態に戻る。従って、低温で大きな吸湿性を有することに加えて、高温時と低温時の平衡水蒸気圧の差が大きいイオン液体が必要になる²⁵⁾。そのようなイオン液体をデザインするためにはイオン液体の調湿機構の解明が不可欠である。

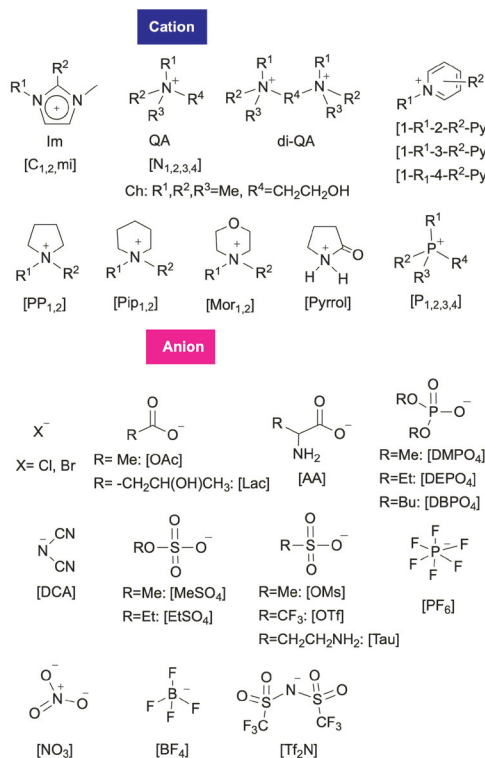


図1 吸湿性が報告されている主なイオン液体の構成カチオンとアニオン^{27,32)}。

2. カチオン構造による吸湿性能の相違

昨年度まで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シリカゲルや塩化カルシウムを遙かに凌駕する強力な吸湿性を示すことを明らかにした^{27,31)}。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、MDシミュレーシ

ン実験でイオン液体水溶液の集合状態を調べることを試みた。ところが、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カチオン構造の違いによる水蒸気圧変化をMDシミュレーションで考察することが難しいことがわかった²⁷⁾。そこで、今回、より単純な構造を取ると期待されるイミダゾリウム、ピラゾリウム、124-トリアゾリウム、123-トリアゾリウムカチオンについて系統的にアルキル置換基を変化させたカチオンとジメチルリン酸塩18種(図2)を合成し、これらイオン液体について水蒸気吸収力(DC)および水蒸気吸収速度(Rate)をモルならびに質量(g)で比較した結果を図3に示す。

3-メチルイミダゾリウム塩においては1位の置換基がエチル基からブチル基になると吸湿力、吸湿速度が共に低下した(図3)。Brennecke¹¹⁾、Mu¹²⁾らがイミダゾリウム=トリフルオロ酢酸塩ではイミダゾリウム環のアルキル置換基が疎水性になると吸湿性が低下すると報告しているが、ジメチルリン酸塩も同様の結果になることがわかった。さらに、123-トリアゾリウム=リン酸ジメチルもアルキル側鎖が長くなりカチオンの疎水性が増大すると吸湿力が低下し、なかでもメトキシエチル基を導入した123-Tz-1,4-MEにおいては最も吸湿力が低くなった(図3)。水分子はリン酸アニオン($[PO_4]^{3-}$)と水素結合ネットワークを形成することで水分子を捕捉し、さらにカチオン周囲にも水分子が水素結合で配位されるため、カチオンの疎水性が増大すると水分子の捕捉力が低下すると考えられている^{11,12,13,33,34)}。また、ヒドロキシエチ

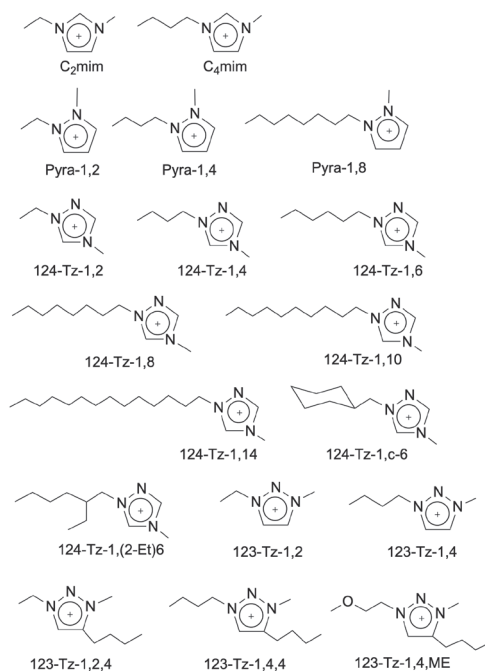


図2 吸湿機能を調べたイオン液体の構成カチオン。アニオンはジメチルリン酸に固定した。

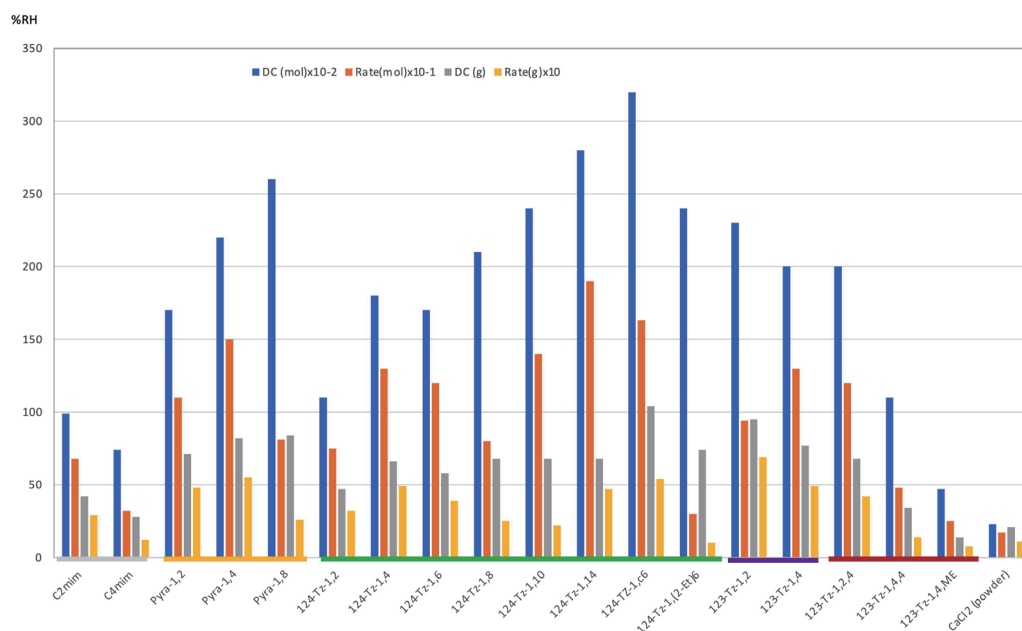


図3 イミダゾリウム, 1,2-ピラゾリウム, 1,2,4-トリアゾリウム, 1,2,3-トリアゾリウムリン酸ジメチル塩の吸湿性能。
 $DC (mol) = \%RH/mol$; $Rate (mol) = \%RH/min, mol$; $DC (g) = \%RH/g$; $Rate (g) = \%RH/min, g$.
 このグラフでは4種のデータをまとめて一つのグラフで視覚化するため, $DC (mol)$ は実測値に 10^{-2} 倍, $Rate (mol)$ は実測値に 10^{-1} 倍, $DC (g)$ ならびに $Rate (g)$ は実測値に 10 倍を掛けた値で示した.

ル基のようにアニオンと水素結合性がある官能基を導入すると, カチオンとアニオンの相互作用が強くなり, アニオン部と水分子のネットワーク形成を阻害するために吸湿力が低下すると説明されている¹¹⁾. メトキシエチル基を持つ 123-Tz-1,4-ME で吸湿力が低下した原因もこの理由で説明できると思われる. 一方, ピラゾリウムならびに 124-トリアゾリウム = リン酸ジメチルでは, アルキル基が長くなり疎水性が増大すると吸湿力が上がることがわかった (図 3). なかでも非常に疎水性の強いテトラデカニル基を持つ 124-Tz-1,14, シクロヘキシルメチル基を持つ 124-Tz-1,c6 が極めて強力な吸湿力を示したことは予想外の結果であった (図 3).

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差 ($\Delta P_{V_{50-25}}$) の測定結果を図 4 に示す. 図 4 における破線は現行の液式調湿空調機で調湿材として使用されている塩化リチウム (LiCl) 30 質量% 水溶液の $\Delta P_{V_{50-25}}$ 値 (37 hPa) を示している. 前述したように, 液式調湿空調機用においては高温時と低温の平衡水蒸気圧の差が大きい, すなわち大きな $\Delta P_{V_{50-25}}$ を示す調湿材が効率的な水蒸気交換を達成するために好ましい.

昨年までの研究により平衡水蒸気圧差 ($\Delta P_{V_{50-25}}$) はイオン液体のカチオン構造に大きく依存することがわっている^{27, 31)}. 今回の研究で LiCl 30 質量% 水溶液を上回る $\Delta P_{V_{50-25}}$ 値を示すイオン液体 8 種 (Pyra-1,2, Pyra-1,4, Pyra-1,8, 124-Tz-1,2, 124-Tz-1,6, 124-Tz-1,8, 124-Tz-1,14, 124-Tz-1,c-6) を見いだすことができた. これらの

イオン液体は, 水蒸気交換効率が LiCl 水溶液よりも優れており吸湿力も極めて高い.

なお, 昨年ジカチオン性イミダゾリウム塩, ピラゾリウム塩, 124-トリアゾリウムのリン酸ジメチル塩が極めて高い吸湿力を示すことを報告したが³¹⁾, ジカチオン塩は $\Delta P_{V_{50-25}}$ 値が低く, 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ため, 乾燥状態への再生が困難であった. 空調機の調湿材用途には今回開発したモノカチオン塩イオン液体が好ましい.

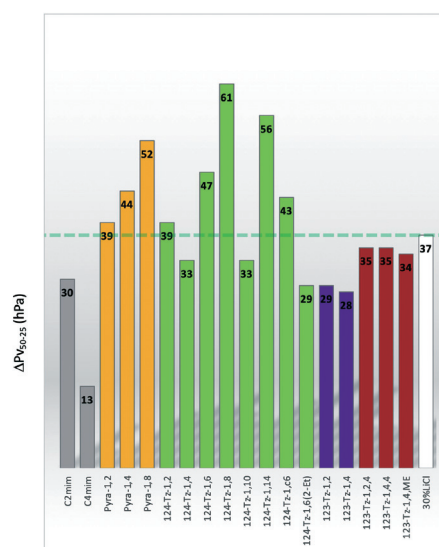


図4 イオン液体 80 質量% 水溶液の平衡水蒸気圧の温度変化.
 $\Delta P_{V_{50-25}} : P_{V_{50}} - P_{V_{25}}$ (hPa). $P_{V_{50}}$: 50℃ における平衡水蒸気圧 (hPa), $P_{V_{25}}$: 25℃ における平衡水蒸気圧 (hPa).

3. イオン液体水溶液の構造と吸湿性の相関

イオン液体がユニークなナノ集合体が形成することがMDシミュレーション実験や中性子散乱測定でわかっている³⁵⁻⁴⁰⁾。そこで、124-トリアゾリウム塩イオン液体に焦点を当て、124-トリアゾリウム塩水溶液の構造と吸湿機能との関係を考察することにした。先述したように、ピラゾリウム塩や124-トリアゾリウム塩はカチオンの疎水性を上げると吸湿性が上がるという従来のイオン液体の吸湿性の起源では説明できない性質を示した(図3)。また、これらのイオン液体は $\Delta P_{V_{50-25}}$ 値も大きいことがわかった。昨年の研究で $\Delta P_{V_{50-25}}$ 値はカチオン構造に依存することがわかっている²⁸⁾。水溶液中のナノ粒子の構造推定には小角X線散乱スペクトル測定(SWAXS)が有効であることがよく知られている。そこで、豊田中央研究所の井川泰爾博士に124-トリアゾリウム塩リン酸ジメチル水溶液のSWAXSを測定していただき、同時にカーネギーメロン大学のHyung J. Kim教授にMDシミュレーション実験を行っていただいた。

図5にアルキル側鎖がオクチル、ブチル、エチルからなる3種の124-トリアゾリウム塩イオン液体のSWAXS分析結果を示した。SWAXS分析では最も電子密度の大きな原子間距離に応じたピークが得られる。これらのイオン液体において最も電子密度の大きな原子はリン原子であり、図5の各々のピークはこれらイオン液体中のリン原子間の距離に対応している。いずれのイオン液体においても二つのピークが得られ、TZ8 (124-Tz-1,8) では

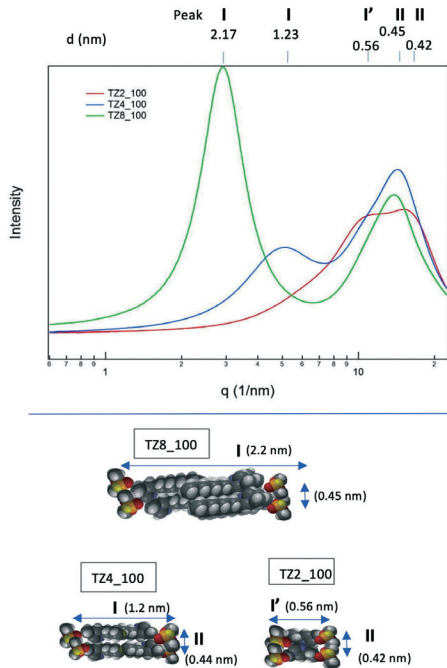


図5 3種124-トリアゾリウム＝ジメチルリン酸イオン液体のSWAXS実験結果。

TZ8-100 : 124-Tz-1,8. TZ4-100 : 124-Tz-1,4. TZ2-100 : 124-Tz-1,2. $q = |q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$, $d = \lambda/2 \sin\theta = 2\pi/q$.

2.17 nm (ピークI) と0.45 nm (ピークII), TZ4(124-Tz-1,4)では1.23 nm (ピークI) と0.44 nm (ピークII), TZ2 (124-Tz-1,2)では0.56 nm (ピークI') と0.42 nm (ピークII) の部分構造からなる構造が存在する事がわかった。MM計算からTZ8のカチオンの長軸の長さは1.2 nm, TZ4では0.83 nm, TZ2では0.65 nmであり、リン酸ジメチルの大きさは0.37 nm程度と推察された。従って、TZ8のSWAXS分析で観測されたピークI (2.17 nm) とピークIIは124-Tz-1,8とリン酸ジメチルの2対がお互いに向き合い、カチオンのアルキル鎖が一部入れ子状になった構造を示唆している。またTZ4, TZ2においても同様の構造を示唆していると考えられる(図5)。

次にTZ8について各水溶液のSWAXS分析を行ったところ、水分濃度に応じて長軸方向(Peak I)が10質量%毎に0.27 nm程度伸長してくることがわかった(図6-

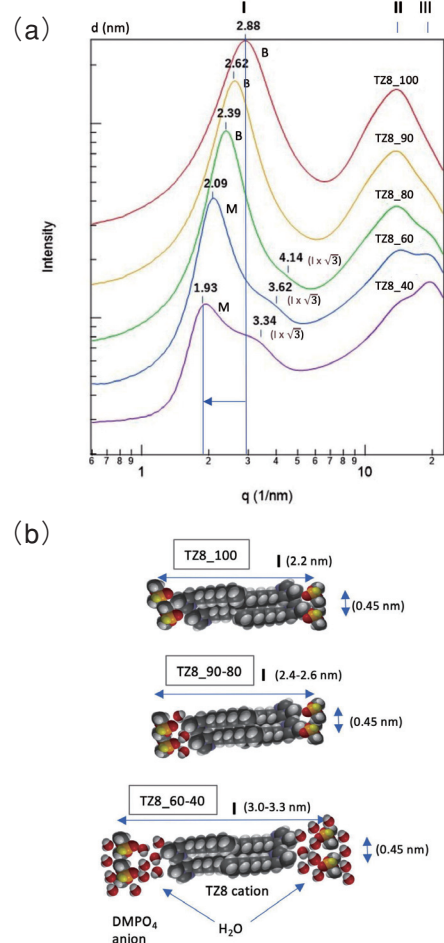


図6 124-Tz-1,8水溶液のSWAXS実験結果と各水分濃度における構造モデル。
 $q = |q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$, $d = \lambda/2 \sin\theta = 2\pi/q$. TZ8_100 : pure IL, TZ8_90 : 90% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.34$), TZ8_80 : 80% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.18$), TZ8_60 : 60% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.08$), TZ8_40 : 40% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.04$). B : Bicontinuous microemulsion-type form, M : Micelle-like form.

(a)). 一方、短軸方向 (Peak II) の距離は水分濃度を上げても変化しない。

MM計算から水分子の直径は0.15 nm程度であると推察され、広角X線散乱測定から得られた二つの水分子の酸素分子間距離は0.31 nmであった。従って、0.27 nmは水分子1ないし2個に相当する。また、MDシミュレーション実験によりTZ8 (124-Tz-1,8) はBicontinuous micro emulsion form⁵⁰⁾と名付けられたナノ構造体(B)を取る事がわかった(図7)。従ってTZ8においてはイオン対が集合しナノ集合体Bを形成しており、これに水を加えると、水分子がトリアゾリウムカチオンとジメチルリン酸アニオンで形成されている極性ドメイン部に入り込み³³⁾、極性ドメイン部分が拡大して構造変化を引き起こしたと思われる(図6-(b))。TZ8においてはカチオンのアルキル鎖がvan del Waals結合で強固に結びついているためにイオン対集合体が崩壊しづらいために80質量%水溶液でもB formをとっていると考えられる。ところが、さらに水分濃度が増加したTZ8_60においてはpeak Iに対して $\sqrt{3}$ 倍の位置に新たなシグナルが現れた(図6(a))。このようなSWAXSシグナルは界面活性剤水溶液においてはhexagonal cylinder formに認められることが知られている^{41, 42)}。一方、長鎖アルキル基を持つ疎水性イミダゾリウム塩イオン液体の水溶液においてはミセル粒子 (micelle-like form : M)^{43, 44)}もしくは透水性脂質二重膜様粒子が形成されることが示唆されている⁴⁵⁻⁴⁹⁾。いずれの集合体でも部分構造は同じになるが、TZ8の60%水溶液のモル濃度 (χ 値) はわずか8%であり、このような希薄条件ではエントロピー的にミセルが有利になると考えられる。そこでTZ8_60およびTZ8_40をM formと帰属した(図7)。

TZ8の80質量%水溶液 (TZ8-80) のMDシミュレーション実験結果を図8に示した。酸素原子 (赤で表示した) からなる大きな極性ドメインが認められ、水分子は

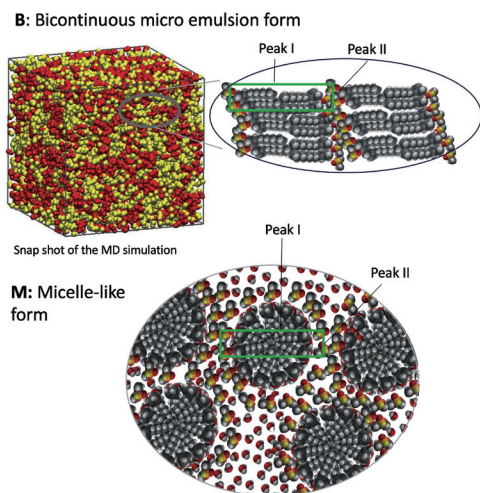


図7 124-Tz-1,8の二種のナノ構造体モデル。

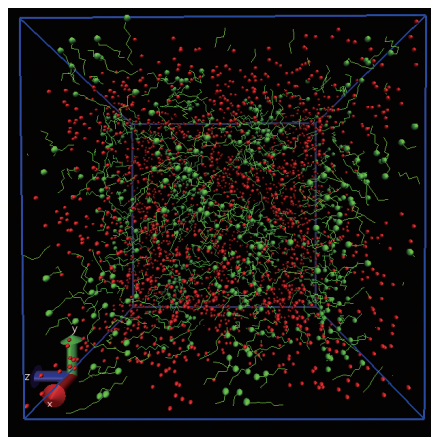


図8 TZ8 (124-Tz-1) 80質量%水溶液のMDシミュレーションのナップショット。

緑は炭素原子を示し、124-Tz-1,8のカチオン部に相当する。赤は酸素原子を示し、リン酸ジメチルアニオンと取り込まれた水分子中の酸素原子を示す。

この領域に取り込まれていることがわかる。炭素原子を緑で示したが、オクチル基同士がvan del Waals力で集合してからみついて極性ドメインを囲み、水分子を封じ込んでいる様子がよくわかる。この極性ドメインは阿部等が提唱しているイオン液体水溶液中のwater pocket⁵¹⁾に相当していると考えられる。これはTZ8の大きな吸湿力が極性ドメイン構造の安定さに起因していることを明確に示している。

テトラデカニル基という疎水性長鎖アルキル基を持つ124-Tz-1,14が非常に高い吸湿力を示した(図3)。そこで、次にTZ14 (124-Tz-1,14) についてSWAXS測定を行い、このイオン液体水溶液の構造を調べた(図9ならびに10)。

矢田らは界面活性剤ポリエチレンアルキルエーテル $C_{12}EO_8OM$ の会合状態の構造をSWAXS分析とCryo-TEM観測で調べ、 $C_{12}EO_8OM$ では水分濃度を増加させると会合体がラメラ→ヘキサゴナルシリンダー→棒状ミセルに構造転位することを報告している⁵²⁾。 $C_{12}EO_8OM$ は非イオン性、TZ14はイオン性という違いはあるが、TZ14は $C_{12}EO_8OM$ との構造類似性が高いと考えられる。そこで、 $C_{12}EO_8OM$ とのSWAXSスペクトルを比較してTZ14の各水分濃度の集合体構造を図9のように帰属した。TZ14の基本構造はラメラ (L form) であり、この構造が80質量%水溶液まで保持され、60質量%まで水分を増やすと構造が変化してヘキサゴナルシリンダー構造 (H form) を取り、40質量%水溶液になるとM formになると考えられる。図9に示したようにTZ14に水を加えていくと長軸方向が大きく伸長し、その値は水分10質量%あたり0.73~1.20 nmになった。水分子の直径は0.15 nm程度であるため、TZ14では10質量%当たり少なくとも水分子5個の厚みに相当する水が極性ド

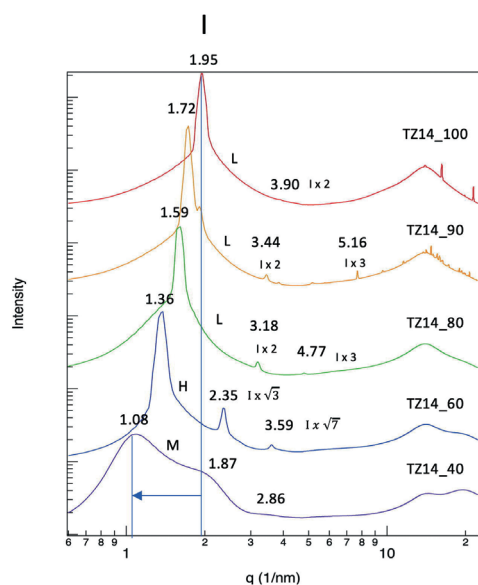
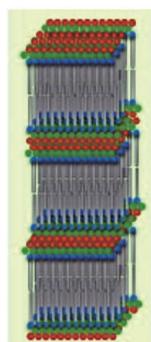


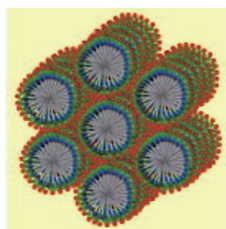
図9 TZ14のSWAXS分析結果。

$q = |q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$, $d = \lambda/2 \sin\theta = 2\pi/q$. TZ14_100: pure IL ($\chi_{IL} = 1.0$), TZ14_90: 90% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.29$), TZ14_80: 80% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.15$), TZ14_60: 60% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.06$), TZ14_40: 40% (w/w) aq. solution ($\chi_{IL} = 0.03$). L: Lamellar form, H: Hexagonal cylinder form, M: Micelle-like form.

L: Lamellar form



H: Hexagonal cylinder form



M: Micelle-like form

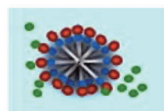


図10 TZ14の集合状態モデル。

メインに保持されたことを示している。この値はTZ8よりも大きく、TZ8とTZ14の吸湿力 (DC) の違いを良く反映している。TZ14 (124-Tz-1,14) においては長鎖アルキル鎖がvan der Waals力で強く結合しているためにラメラ構造が安定になり、極性ドメインに多くの水分子を捕捉することができたと考えられる。なお、TZ14は高い吸湿力を示すが、室温でゲル状であり、その水溶液の粘性が極めて高い。従って吸湿材には好適であるが調湿空調機の調湿材用途には向かないと考えられる。

残る6種の124-トリアゾリウム塩についてもSWAXS分析を行い、各水分濃度における集合状態を図11に示した。124-TZ-1,10, 124-TZ-1,8, 124-TZ-1,6, 124-TZ-1,(2-Et)6, 124-TZ-1,c6, 124-Tz-1,4では基本構造はB formであり、水濃度が増えていくと構造変化を起こし、124-TZ-1,10ではH formを経由してミセル構造 (M form) に変化することがわかる。このなかでは124-TZ-1,c-6の測定結果が注目される。このイオン液体は立体的に嵩高い疎水性シクロヘキシル基をカチオン部に有する。図11に示したように、124-TZ-1,c-6は60質量%水溶液までB formをとり、M formを経由せずにN formになることがわかった。N formは特別な集合体が形成されない「溶媒和」の状態である。また、124-Tz-1,4においてはM formを経由することなく60質量%水溶液でN formになることがわかった。124-Tz-1,2においては、80質量%水溶液まではP-P間の距離に対応するスペクトルがそろって認められたためN(B)と示したが、60質量%以下では完全にN formになり集合体を形成しないことがわかった。124-Tz-1,2の吸湿力が最低であり、124-Tz-1,4は次に吸湿力が低い。従って、この結果は、124-トリアゾリウム＝リン酸ジメチルイオン液体が大きな吸湿力を発揮するためにはL formもしくはB formが重要であることを示唆している。

124-Tz-1,6, 124-Tz-1,8, 124-TZ-1,10, および124-Tz-1,c-6は吸湿力が大きく、しかも80質量%水溶液の平衡水蒸気圧 ΔPV_{50-25} の値が大きい。従って、B formもしくは

IL	IL concentration				
	100% (w/w) $\chi_{IL}=1.0$	90% (w/w) $\chi_{IL}=0.29\sim$ 0.41	80% (w/w) $\chi_{IL}=0.15\sim$ 0.23	60% (w/w) $\chi_{IL}=0.06\sim$ 0.10	40% (w/w) $\chi_{IL}=0.03\sim$ 0.05
124-TZ-1,14	L			H	M
124-TZ-1,10	B			H	
124-TZ-1,8					
124-TZ-1,(2-Et)6					
124-TZ-1,6					
124-TZ-1,c6					
124-TZ-1,4					
124-TZ-1,2	N(B)			N	

図11 8種124-トリアゾリウム＝ジメチルリン酸イオン液体の各水分濃度における集合形態マップ。

L: Lamellar form, H: Hexagonal cylinder form, B: Bicontinuous micro emulsion form, M: Micelle-like form, N(B): Partly aggregated form, N: No aggregation form.

はL formが安定であり極性ドメイン構造が保持されることが、高い吸湿性と大きな ΔPV_{50-25} を示すために重要であると考えられる。

4. ま と め

イオン液体は次世代の省エネ空調機として期待される液式調湿空調機用の調湿材として期待されている。優れた調湿性イオン液体をデザインするために、系統的にアルキル置換基を変化させたイミダゾリウム、ピラゾリウム、124-トリアゾリウム、123-トリアゾリウムカチオンのジメチルリン酸塩18種を合成し、これらイオン液体について吸湿機能、平衡蒸気圧の温度変化を調べた。その結果、強力な吸湿力と大きな ΔPV_{50-25} を示すイオン液体が見つかった。つぎに、これらイオン液体の構造と吸湿機能の相関をしらべるために124-トリアゾリウム塩イオン液体に焦点を当てて小角X線散乱スペクトルを測定した結果、124-トリアゾリウム塩イオン液体およびその水溶液はラメラ (L form), hexagonal cylinder (H form), Bicontinuous micro emulsion (B form), ミセル様集合体 (M form), および無定型N formの集合状態をとり、その状態はイオン液体のカチオン置換基の構造と水分濃度に依存することが明らかになった。また、TZ8のMDシミュレーション実験により、水分子はイオン液体が形成するナノ集合体内の極性ドメインに蓄積し、水分量が増加するにつれてドメインサイズが拡大することがわかった。イオン液体が特有のナノ集合体を形成することが知られていたが³⁵⁻⁴⁰⁾、その構造がイオン液体のいかなる性質に反映されているかという点は不明であった⁴⁰⁾。本研究はイオン液体の吸湿性能がイオン液体のナノ集合体の構造に起因することを明らかにした最初の例である⁵³⁾。

液式調湿空調機の調湿材に使用するためには低粘性で金属腐食性を示さないことも求められている。今回合成したイオン液体水溶液はLiCl水溶液と較べて粘性が大きいものの、金属腐食性は顕著に低く、水蒸気交換効率もLiCl水溶液を上回るため液式調湿空調機用の調湿材になると期待される。これらのイオン液体は地政学的リスクが少なく入手容易な材料で合成できる点も特筆できる。実用化までに克服すべき課題はまだ多いと思われるが、イオン液体が液式調湿空調機に使われる日が来ることを楽しみにしている。

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 ^{13}C) あるいは日本電子製JNM-ECA500 (500 MHz for ^1H , 125 MHz for ^{13}C) を使用し、重クロロホルム (CDCl_3), 重メタノール (CD_3OD) もしくは重水 (D_2O) 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。

広角・小角X線散乱 (SWAXS) 測定はあいちシンクロトロン光センター BL8S3広角・小角X線散乱測定装置を使用して行った。各試料と水を混合し、イオン液体純品 (IL-100), 90 wt% (IL-90), 80 wt% (IL-80), 60 wt% (IL-60), 40 wt% (IL-40) を調製し、 ϕ 1.5 mmの石英キャピラリーに封入し、波長0.92 Å (13.5 KeV), カメラ長45 cm, qレンジ0.60 -23 (nm^{-1}) 検出器PILATUS 300Kで散乱スペクトルを測定した。

MDシミュレーションにはGromacs program⁵⁴⁾を使用した。OPLS-AA force field parameters⁵⁵⁾をカチオン、アニオンに使用し、水分子についてはTIP4P2005 potential model⁵⁶⁾を使用した。カチオン電荷はGaussian 09⁵⁷⁾MP2/cc-pVTZ (-f)/RHF/6-31G (d) levelでCHelpG method⁵⁸⁾で求めた結果を使用した。シミュレーションはCubic cellに180個のTZ8イオン対と820個の水分子を入れ (TZ8の80質量%水溶液 ($\chi_{\text{IL}} = 0.18$) に相当する), Nose-Hoover thermostat法^{59, 60)}で1 barの条件で緩和時間を0.1および5 psに設定し, isotropic Parrinello-Rahman barostatで行かない⁶¹⁾, クーロン力はsmooth Particle-Mesh Ewald法 (SPME)⁶²⁾で算出した。Real-space cut-off distanceはLennard-Jones (LJ) とクーロン相互作用, 共に1.2 nmで設定した。NPT ensembleにおけるStochastic dynamics simulationsを行い, Bennett Acceptance Ratio (BAR) 法⁶³⁾を使用して溶媒和における自由エネルギーを見積もった。

5.1.1. 1-ethyl-2-methylpyrazolium dimethylphosphate ([Pyra-1,2] [DMPO₄]) の合成

(1) 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) (12.4 g, ca. 60% in Mineral oil, 310 mmol) をはかり取り, アルゴン置換したのち室温でdryヘキサンを加えて上澄みを取り除き (2回), 鉱物油成分を除いた。ついでdryテトラヒドロフラン (THF) 100 mLを室温で加えて懸濁液とし, このフラスコを氷浴に浸け, ピラゾール (11) (20.42 g, 300 mL) の脱水THF (100 mL) 溶液を0°Cで滴下した。この時, 水素ガスが発生するため, 発生した水素ガスを逃がしながら1時間かけて滴下してナトリウム塩 (12) を生成させた。滴下終了後に室温で1時間攪拌し, ついでヨウ化エチル (51.47 g, 330 mmol) のdry THF (100 mL) 溶液を室温で30分かけて滴下し, 滴下終了後70°Cで19時間環流させた。放冷後に0°Cで氷片5.58 g (310 mmol) を加え, 室温で30分攪拌した。析出したヨウ化ナトリウムをセライト濾過して除き, 内容物を500 mL一口ナスフラスコに移

し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮して溶媒を概ね留去させたのち、vigilue管を装着して減圧条件でクライゼン蒸留を行い、1-ethyl-1,2-pyrazole (bp 72–75°C/22 hPa, 21.17 g, 220 mmol) を収率73%で得た：¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ1.47 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 4.17 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 6.22 (1H, t, *J* = 2.4 Hz), 7.37 (1H, d, *J* = 4.0 Hz), 7.48 (1H, d, *J* = 2.4 Hz); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ15.6, 45.8, 105.2, 128.1, 139.0; bp 72–75°C /22 hPa.

(2) ジムロートコンデンサーを装着した200 mL二口ナスフラスコに1-ethyl-1,2-pyrazole (20.60 g, 214 mmol) をとり、側管からリン酸トリメチル (33.1 g, 236 mmol) を室温に加え、アルゴンガスでフラッシュして反応系内をアルゴンガスで置換したのち120°Cで72時間攪拌した。室温まで放冷後に純水100 mLを加えて水溶液として、水層をエーテルで3回洗浄したのち、凍結乾燥、ついで50°C, 7.1 hPaで7時間乾燥したところ半融解状無色油状物として[Pyra-1,2] [DMPO₄] (49.29 g, 209 mmol) を収率97%で得た：¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ1.60 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.56 (3H, s), 3.71 (6H, s), 4.42 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 6.80 (1H, t, *J* = 2.4 Hz), 8.16 (2H, t, *J* = 3.2 Hz); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ13.1, 36.5, 45.3, 53.0, 53.2, 107.3, 137.1, 139.6 ppm. HRMS (ESI) C₆H₁₁N₂⁺ 111.09227; found 111.0922; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9995.

同様の手法で、1-butyl-2-methyl-1,2-pyrazolium dimethyl phosphate ([Pyra-1,4] [DMPO₄]), 1-octyl-2-methyl-1,2-pyrazolium dimethyl phosphate ([Pyra-1,8] [DMPO₄]) を合成した。

[Pyra-1,4] [DMPO₄] : ¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.87 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.23–1.60 (2H, m), 1.72–2.09 (2H, m), 3.42 (3H, s), 3.44 (3H, s), 4.28 (3H, s), 4.57 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.57 (1H, t, *J* = 2.4 Hz), 8.47 (1H, s), 8.84 (1H, d, *J* = 3.2 Hz); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ13.5, 19.4, 31.3, 37.1, 50.0, 52.2, 52.5, 107.7, 137.8, 139.7; HRMS (ESI) (M⁺) C₈H₁₅N₂⁺ 139.12359; found 139.1221; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9986.

[Pyra-1,8] [DMPO₄] : ¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.79 (3H, t, *J* = 5.6 Hz), 1.30–1.70 (10H, m), 1.76–2.50 (2H, m), 3.54 (3H, s), 3.41 (3H, s), 3.43 (3H, s), 4.19 (3H, s), 4.50 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.65 (1H, t, *J* = 3.2 Hz), 8.26 (1H, d, *J* = 3.2 Hz), 8.56 (1H, d, *J* = 3.2 Hz); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ14.1, 22.6, 26.2, 29.1, 29.4, 31.7, 37.2, 50.3, 52.3, 52.6, 107.5, 137.7, 139.7; HRMS (ESI) (M⁺) C₁₂H₂₃N₂⁺ 195.18623; found 195.1847; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9992.

5.1.2. 1-ethyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethylphosphate ([124-Tz-1,2] [DMPO₄]) の合成

(1) ジムロートコンデンサーと100 mL円筒型滴下ローートを装着した500 mL三口ナスフラスコにナトリウムエメトキシド (NaOMe: 10.86 g, 320 mmol) をはかり取り、アルゴン置換したのち室温で脱水メタノール (MeOH) 70 mLを加えて溶解した。この溶液に1*H*-1,2,4-triazole (13.81 g, 200 mmol) の脱水メタノール (50 mL) 溶液を0°Cで30分かけて滴下した。滴下終了後に混合液を室温で1時間攪拌し、ついで1-bromoethane (23.97 g, 220 mmol) の脱水メタノール (50 mL) 溶液を室温で30分かけて滴下した。滴下終了後、混合液を80°Cで24時間攪拌すると灰白色の懸濁液が得られた。析出した臭化ナトリウムをセライト濾過して除き、内容物を500 mL一口ナスフラスコに移し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮し、メタノールを概ね留去させたのち減圧条件でClaisen蒸留を行い1-ethyl-1*H*-1,2,4-triazole (13.19 g, 136 mmol) を無色液体として収率68%で得た：bp 53–55°C, 2.9 hPa; ¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ1.46 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 4.18 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 7.87 (1H, s), 8.04 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ15.0, 44.6, 142.2, 151.8.

(2) ジムロートコンデンサーを装着した100 mL一口ナスフラスコに1-ethyl-1*H*-1,2,4-triazole (13.14 g, 135 mmol) をとり、室温でtrimethyl phosphate (20.85 g, 149 mmol) を加え、アルゴンガスでフラッシュして反応系内をアルゴンガスで置換したのち120°Cで24時間攪拌した。室温まで放冷後にヘキサン (2回)、ジエチルエーテル1回デカント洗浄し、残渣をメタノール (50 mL) に溶かして活性炭 (1.0 g) を加えて50°Cで1時間攪拌し、活性炭をセライト濾過して除去した濾液からメタノールをロータリーエバポレータで減圧除去し、ついで50°Cで減圧 (5.7 hPa) 乾燥を5時間行うことで[123-Tz-1,4] [DMPO₄] (32.11 g, 135 mmol) を褐色油状物として定量的に得た：¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ1.63 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.53 (3H, s), 3.66 (3H, s), 4.20 (3H, s), 4.53 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 9.36 (1H, s), 11.53 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ14.3, 34.5, 47.8, 52.5, 52.7, 144.4, 145.7; HRMS (ESI) (M⁺) C₅H₁₀N₃⁺ 112.08751; found 112.0874; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9986.

同様の手法で、1-butyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,4] [DMPO₄]), 1-hexyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,6] [DMPO₄]), 1-octyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,8] [DMPO₄]), 1-decyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,10] [DMPO₄]), 1-tetradecyl-4-methyl-1,2,4-triazolium

dimethyl phosphate ([124-Tz-1,14] [DMPO₄]), 1-(cyclohexyl)methyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,c6] [DMPO₄]), ならびに 1-(2-ethyl)hexyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,92-Et]6] [DMPO₄]) を合成した.

[124-Tz-1,4] [DMPO₄]: ¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.99 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.19–1.54 (2H, m), 1.64–2.15 (2H, m), 3.53 (3H, s), 3.62 (3H, s), 4.19 (3H, s), 4.46 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 9.36 (1H, s), 11.63 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ13.4, 19.4, 30.9, 34.5, 52.2, 52.4, 52.7, 144.8, 145.7; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₇H₁₄N₃⁺ 140.11883; found 140.1183; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9986.

[124-Tz-1,6] [DMPO₄]: ¹H NMR (500MHz, ppm, CDCl₃) δ0.94 (3H, t, *J* = 5.6 Hz), 1.25–1.75 (6H, m), 1.70–2.25 (2H, m), 3.44 (3H, s), 3.57 (3H, s), 4.23 (3H, s), 4.49 (2H, *J* = 7.2), 9.4 (1H, s), 11.5 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ14.0, 22.4, 25.9, 29.0, 31.3, 52.5, 52.8, 52.8, 144.7, 145.8; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₉H₁₈N₃⁺ 166.15015; found 166.1494; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9992.

[124-Tz-1,8] [DMPO₄]: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.92 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.2–1.6 (10H, brs), 1.9–2.2 (4H, m), 3.56 (3H, s), 3.69 (3H, s), 4.22 (3H, s), 4.47 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 9.43 (1H, s), 11.55 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ14.1, 22.6, 26.2, 29.1, 31.7, 34.5, 52.5, 52.8, 144.7, 145.8; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₁₁H₂₂N₃⁺ 196.18147; found 196.1813; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9987.

[124-Tz-1,10] [DMPO₄]: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.95 (3H, t, *J* = 5.6 Hz), 1.25–1.75 (17H, m), 1.75–2.25 (2H, m), 3.57 (3H, s), 3.70 (3H, s), 4.25 (3H, s), 4.47 (2H, t, *J* = 5.6 Hz), 9.50 (1H, s), 11.5 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ14.2, 22.7, 26.3, 29.1, 29.3, 29.5, 31.9, 34.5, 52.5, 52.8, 144.6, 146.0; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₁₃H₂₆N₃⁺ 224.21279; found 224.212; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9994.

[124-Tz-1,14] [DMPO₄]: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.98 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.20–1.75 (22H, brs), 2.0 (2H, brs), 3.62 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.23 (3H, s), 4.52 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 9.02 (1H, s), 11.2 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ14.2, 22.8, 26.3, 29.1, 29.4, 29.5, 29.7, 32.0, 34.6, 52.6, 52.9, 144.6, 145.4; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₁₇H₃₄N₃⁺ 280.27543; found 280.2744; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9993.

[124-Tz-1,c6] [DMPO₄]: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.75–1.20 (5H, m), 1.20–20.0 (6H, m), 3.40 (3H, s), 3.52 (3H, s), 3.87 (3H, s), 4.16 (2H, d, *J* = 6.4),

8.70 (1H, s), 9.64 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ24.9, 25.2, 25.5, 29.4, 34.0, 37.0, 52.8, 52.9, 58.0, 142.5, 145.4; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₁₀H₁₈N₃⁺ 180.15015; found 112.0874; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9992.

1-(2-ethyl)hexyl-4-methyl-1,2,4-triazolium dimethyl phosphate ([124-Tz-1,92-Et]6] [DMPO₄]): ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ10.94 (3H, t, *J* = 5.6), 1.25–1.75 (6H, brs), 1.70–2.25 (2H, m), 3.44 (3H, s), 3.57 (3H, s), 4.23 (3H, s), 4.49 (2H, t, *J* = 7.2), 9.40 (1H, s), 11.46 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ9.6, 13.3, 22.2, 22.8, 27.7, 29.3, 34.0, 38.6, 52.8, 52.9, 55.5, 144.7, 145.8; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₁₁H₂₂N₃⁺ 196.18147; found 196.1804; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9992.

5.1.3. 1-butyl-3-methyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,4] [DMPO₄]) の合成

(1) ジムロートコンデンサーと円筒形滴下ロート (100 mL) を装着した 500 mL 三口フラスコに水素化ナトリウム (NaH, ca. 60% in 鉱物油) (4.00 g, 100 mmol) をはかり取り, アルゴン置換したのち室温で dry hexane を加え生じた懸濁液の上澄みを 2 回シリンジで取り出して被覆用鉱物油を除去した. ついで脱水 THF 50 mL を加えた. 生じた懸濁液に 1*H*-1,2,3-トリアゾール (25) (6.91 g, 100 mmol) の dry THF (25 mL) 溶液を 0℃ で 40 分かけて滴下し, ついで室温で 1 時間攪拌した. 滴下と共に水素ガスが発生し灰白色懸濁液が得られた. この懸濁液に室温で 1-ヨードブタン (20.2 g, 110 mmol) の THF (25 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し, 滴下終了後, アルゴンガス雰囲気下, 70℃ で 48 時間攪拌すると溶液は灰白色懸濁液から白色懸濁液に変化した. 放冷して室温になったところで, 水 (1.80 g, 100 mmol) を 0℃ で加え過剰の水素化ナトリウムを分解すると淡褐色透明の溶液が得られた. これに無水硫酸ナトリウムを加えて攪拌して脱水し, 濾液をエバポレータで濃縮したのちシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーを行い (ヘキサン–酢酸エチル 10:1~1:2) 1-butyl-1*H*-1,2,3-triazole (9.45 g, 75.5 mmol) を収率 76% で得た: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ0.98 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 1.20–1.62 (2H, m), 1.76–2.07 (2H, m), 4.44 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 7.66 (1H, s), 7.71 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ13.5, 19.7, 32.3, 49.9, 123.4, 133.7.

(2) 1-butyl-1*H*-1,2,3-triazole (9.45 g, 75.5 mmol) (9.45 g, 75.5 mmol) を 300 mL 一口ナスフラスコに取り, 室温でリン酸トリメチル (21) (11.63 g, 83.0 mmol) を加え, アルゴン雰囲気下 120℃, 48 時間攪拌した. 室温まで放冷した後, ヘキサンでデカント洗浄 (3 回) したのち, 酢酸エチル (100 mL) を加えて溶解

し、活性炭 (5.0 g) を加えて 40℃ で 1 時間攪拌した。セライト濾過して活性炭を除去し、濾液をロータリーエバポレータで濃縮、ついで真空乾燥して [123-Tz-1,4] [DMPO₄] (16.47 g, 62.1 mmol) を収率 83% で得た: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ 1.07 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.25–1.73 (2H, m), 1.92–2.28 (2H, m), 3.61 (3H, s), 3.74 (3H, s), 4.58 (3H, s), 4.84 (2H, q, *J* = 6.4 Hz), 9.90 (2H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ 13.4, 19.5, 31.7, 40.1, 52.4, 52.7, 53.6, 132.5, 133.3; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₇H₁₄N₃⁺ 140.11883; found 140.1183; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9987.

同様の手法で 1-ethyl-3-methyltriazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,2] [DMPO₄]) を合成した: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ 1.69 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.54 (3H, s), 3.68 (3H, s), 4.49 (3H, s), 4.82 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 9.56 (1H, s), 9.61 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ 14.8, 40.1, 49.3, 52.6, 52.9, 131.9, 133.0; HRMS (ESI) (*M*⁺) C₅H₁₀N₃⁺ 112.08751; found 112.0873; HRMS (ESI) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.000382; found 124.9985.

5.1.4. 4-butyl-1-ethyl-3-methyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,2,4] [DMPO₄]) の合成

(1) 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 1L 三口ナスフラスコにアジ化ナトリウム (NaN₃) (26.0 g, 400 mmol) をはかり取り、アルゴン置換したのち室温で DMF 50 mL を加えた (完全には溶解しない)。これに室温で臭化エチル (21.8 g, 200 mmol) の DMF (25 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し、滴下終了後 80℃ で 24 時間攪拌すると反応系内に白色沈殿が析出した。放冷して室温になったところで、側管からヨウ化銅 (CuI) (3.81 g, 20 mmol) を投入したところオレンジ色に着色した。ついで、滴下ロートから 1-hexyne (19.7 g, 240 mmol) の *N,N*-dimethylformamide (DMF) (25 mL) 溶液を 30 分かけて滴下し、ついで 80℃ で 24 時間攪拌した。1-hexyne の滴下と共にオレンジ色が消え灰白色懸濁液に変化した。放冷して反応液が室温になったことを確認後に酢酸エチル (100 mL) で希釈し、セライト濾過してヨウ化銅を除去した。濾過を行うと濾液は暗緑色に着色した。この濾液をロータリーエバポレータ (70℃) で DMF を除いた。残渣を酢酸エチル (100 mL) とジエチルエーテル (20 mL) に溶解後、水洗 (3 回) したのち、有機層を無水 MgSO₄ で乾燥し、ロータリーエバポレータ、ついで真空乾燥すると褐色液体 (42.36 g) が得られた。これを減圧条件 (4.8 hPa) でクライゼン蒸留すると 4-butyl-1-ethyl-1*H*-1,2,3-triazole (26.2 g, 171 mmol, bp 97℃, 4.6 hPa) が無色液体として収率 85% で得られた: ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ 0.98 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.33–1.89 (4H, m), 1.58 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.77 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 4.42 (2H, q, *J* = 7.2

Hz), 7.39 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ 13.9, 15.6, 22.4, 25.5, 31.7, 45.1, 120.1, 148.4.

(2) 4-Butyl-1-ethyl-1*H*-1,2,3-triazole (26.2 g, 171 mmol) を 500 mL 一口ナスフラスコに取り、室温でリン酸トリメチル (9) (205 mmol, 28.70 g) を加え、アルゴン雰囲気下で 120℃, 24 時間攪拌した。室温まで放冷した後、ヘキサンでデカント洗浄 (3 回) したのち、メタノール (100 mL) を加えて溶解し、活性炭 (5.0 g) を加えて 50℃ で 1 時間攪拌した。セライト濾過して活性炭を除去した後、5 時間真空乾燥 (65℃, 5.5 hPa) を行い [123-Tz-1,2,4] [DMPO₄] (45.74 g, 156 mmol) を淡褐色液体として収率 91% で得た: ¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃) δ 0.98 (3H, t, *J* = 7.3 Hz), 1.47–1.49 (2H, m), 1.67 (3H, t, *J* = 6.7 Hz), 1.75–1.85 (2H, m), 2.89 (2H, t, *J* = 7.8 Hz), 3.58 (6H, s), 4.22 (3H, s), 4.83 (2H, q, *J* = 7.1 Hz), 9.70 (1H, s); ¹³C NMR (125 MHz, ppm, CDCl₃) δ 13.6, 14.7, 22.2, 23.1, 29.1, 37.6, 49.3, 52.5, 130.3, 144.3; ESI-MS *m/z* (*M*⁺) calcd for C₉H₁₈N₃⁺ 168.15015, found 168.1486, *m/z* (*X*[−]) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.0004; found 124.9990; mp −77.4℃ (DSC), 10% decomposition temperature was 204℃ (TG-TDA).

同様の手法で 1,4-dibutyl-3-methyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,4,4] [DMPO₄]) (CAS 1198330-44-7) ならびに 1-(2-methoxy)ethyl-3-methyl-4-butyl-1,2,3-triazolium dimethylphosphate ([123-Tz-1,4,ME] [DMPO₄]) を合成した。

[123-Tz-1,4,4] [DMPO₄] (CAS 1198330-44-7): mp −65.7℃ (DSC), 10% decomposition temperature was 205℃ (TG-TDA); ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ 1.05 (3H, t, *J* = 6.4 Hz), 1.28–2.19 (8H, m), 3.02 (2H, t, *J* = 6.4 Hz), 3.56 (3H, s), 3.69 (3H, s), 4.37 (3H, s), 4.82 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 0, 9.56 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ 13.5, 13.7, 19.6, 22.3, 23.2, 29.3, 31.5, 37.7, 52.3, 52.6, 53.7, 130.4, 144.5; ESI-MS *m/z* (*M*⁺) calcd for C₁₁H₂₂N₃⁺ 196.18147, found 196.1797, *m/z* (*X*[−]) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.0004; found 124.9989.

[123-Tz-1,4,ME] [DMPO₄]: mp −61.7℃ (DSC); ¹H NMR (80 MHz, ppm, CDCl₃) δ 1.01 (3H, t, *J* = 6.4), 1.29–2.00 (4H, m), 2.93 (2H, t, *J* = 7.2), 3.97 (2H, t, *J* = 6.4), 3.39 (3H, s), 3.52 (3H, s), 3.65 (3H, s), 4.30 (3H, s), 9.75 (1H, s); ¹³C NMR (20 MHz, ppm, CDCl₃) δ 13.6, 22.3, 23.2, 29.1, 37.5, 52.2, 52.5, 53.7, 58.8, 69.6, 130.7, 144.35; ESI-MS *m/z* (*M*⁺) calcd for C₁₀H₂₀N₃O⁺ 196.16072, found 198.1601, *m/z* (*X*[−]) calcd for C₂H₆O₄P[−] 125.0004; found 124.9986.

5.2. イオン液体の吸湿性能試験²⁵⁾

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 1,110 cm³). 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 ($\Delta\%RH$) を塩のモル質量当たりおよびの値を算出し、吸収能 (DC (mol)) として表記した。また、吸湿速度は、飽和蒸気圧時から吸湿して飽和に達した湿度の中間値 ($1/2\Delta\%RH$) を求め、その値に達するまでの時間 ($1/2T$) で割りモル当たりで算出し Rate (mol) として示した。他の塩についても同様に吸湿能を評価し、比較として CaCl₂ (ナカライテスク脱水用, Lot No. MOA0090. 開封直後) 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。この実験方法は簡易であるが有効数字 2 桁で十分な再現性があることを確認している。

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^{27, 31)}

昨年度までの報告と同様に 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 (Okano i-Pascal) 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。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て $\Delta P_{v, 50-25}$ 値を算出した。

謝 辞

本研究は科研費基盤研究 (C) No. 21K05159 とダイキン工業、豊田理化学研究所の支援を受けて行った。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お世話になった。同氏は、現在、京都大学大学院エネルギー科学研究科博士後期課程でさらに研鑽を積んでいる。小角 X 線散乱スペクトル測定と解析は豊田中央研究所井川泰爾博士によるものであり、トリアゾリウ

ム塩イオン液体の MD シミュレーションは米国カーネギーメロン大学 Hyung J. Kim 教授と Andrew DeYoung 博士によるものである。また、イオン液体の 500 MHz NMR スペクトルの測定は豊田中央研究所の八木謙一氏にお世話になった。イオン液体の吸湿性の起源を分子レベルで解き明かす研究は非常に面白いテーマであり、ここに記した多くの方に助けていただき本研究を完遂することができた。深い謝意を表したい。

文 献

- 1) 「世界のエアコン需要推定」2023 年 6 月, JRAIA 日本冷凍空調工業会, https://www.jraia.or.jp/statistic/2306_aircon.pdf.
- 2) L. Mei and Y. J. Dai, *Renewable Sus. Energy Reviews*, **12** (2008) 662-689.
- 3) L. Yang, J. Yan and J. C. Lam, *Applied Energy*, **115** (2014) 164-173.
- 4) G. Fekadu and S. Subudhi, *Renewable Sus Energy Reviews*, **93** (2018) 364-379.
- 5) H-X. Fu and X-H. Liu, *Building and Environment*, **116** (2017) 158-172.
- 6) A. Giampieri, Z. Ma, A. Smallbone and A. P. Roskilly, *Applied Energy*, **220** (2018) 455-479.
- 7) R. P. Singh, V. K. Mishra and R. K. Das, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **404** (2018) 012005.
- 8) M. Salikandi, B. Ranjbar, E. Shirkhan, S. S. Priya, I. Thirunavukkarasu and K. Sudhakar, *J. Building Engineering*, **33** (2021) 101579.
- 9) 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.
- 11) 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.
- 15) Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, **31** (2011) 2722-2777.
- 16) Y. Luo, S. Shao, H. Xu and C. Tian, *Appl. Thermal Eng.*, **31** (2011) 2722-2777.
- 17) B. V. Feyecon, *Patent PCT/NL* (2011) 050909.
- 18) Y. Luo, S. Shao, F. Qin, C. Tian and H. Yang, *Solar Energy*, **86** (2012) 2718-2724.
- 19) G. García, M. Atilhan and S. Aparicio, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 5546-5557.

- 20) M. T. Zegenhagen, C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn and F. Ziegler, *Energy Procedia*, **70** (2015) 544-551.
- 21) R. J. Verela, N. Gianetti, S. Yamaguchi, K. Saito, X. M. Wang and H. Nakayama, *Int. J. Refrig.*, **88** (2018) 472-482.
- 22) N. Giannetti, R. J. Verela, H. M. Ariyadi, S. Yamaguchi, K. Saito, X. M. Wang and H. Nakayama, *ASME J. Fluids Eng.*, **140** (2018) 121109.
- 23) N. Giannetti, S. Yamaguchi, A. Rocchetti and K. Saito, *Entropy*, **20** (2018) 595.
- 24) M. Qu, O. Abdelaziz, X.-G. Sun and H. Yin, *Applied Thermal Eng.*, **124** (2017) 271-278.
- 25) H. Watanabe, T. Komura, R. Matsumoto, K. Ito, H. Nakayama, T. Nokami and T. Itoh, *Green Energy & Environment*, **4** (2019) 139-145.
- 26) S. Maekawa, R. Matsumoto, K. Ito, T. Nokami, J.-X. Li, H. Nakayama and T. Itoh, *Green Chemical Engineering*, **1** (2020) 109-116.
- 27) 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.
- 28) 伊藤敏幸, 豊田研究報告, **75** (2022) 49-57.
- 29) 「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.
- 30) 「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.
- 31) 伊藤敏幸, 豊田研究報告, **76** (2023) 29-37.
- 32) Z. Bai, A. Chinnappan, J. Deng, C.-M. Shu, E. R. Ghomi, S. Yao, X. Duan, B. Chinnappan and S. Ramakrishna, *J. Molecular Liquids*, **383** (2023) 122033.
- 33) K. E. Gutowski, G. A. Broker, H. D. Willauer, J. G. Huddleston, R. D. Swatoski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 6632-6633.
- 34) Y. Chen, C. Yan, X. Ma, Y. Cao and T. Mu, *J. Molecular Liquids*, **203** (2015) 169-180.
- 35) J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 3330-3335.
- 36) A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif and E. D. Cola, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4641-4644.
- 37) W. Jiang, Y. Wang and G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 4812-4818.
- 38) O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. A. Bartsch, E. L. Qutevis, N. Plechkova and K. R. Seddon, *J. Phys. Condens. Matter*, **21** (2009) 424121.
- 39) K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Kameda, S. Kohara, M. Kanakubo, M. Shibayama, S.-i. Ishiguro and Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.*, **135** (2011) 244502.
- 40) R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *Chem. Rev.*, **115** (2015) 6357-6426.
- 41) B. R. Pauw, *Phys. Condens. Matter*, **25** (38) (2013) 383201.
- 42) A. Milsom, A. M. Squires, I. Quant, N. J. Terrill, S. Huband, B. Woden, E. R. Cabrera-Martinez and C. Pfrang, *J. Phys. Chem. A*, **126** (2022) 7331-7341.
- 43) M. U. Araos and G. G. Warr, *Langmuir*, **24** (2008) 9354-9360.
- 44) M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B*, **117** (2013) 2773-2781.
- 45) K. O. Evans, *Int. J. Mol. Sci.*, **9** (2008) 498-511.
- 46) K. O. Evans, *Colloids Surf. A*, **274** (2006), 11.
- 47) G. Bhattacharya, R. P. Giri, H. Saxena, V. V. Agrawal, A. Gupta, M. K. Mukhopadhyay and S. K. Ghosh, *Langmuir*, **33** (2017) 1295-1304.
- 48) A. Benedetto, F. Heinrich, M. A. Gonzalez, G. Fragneto, E. Watkins and P. Ballone, *J. Phys. Chem. B*, **118** (2014) 12192-12206.
- 49) S. Kumar, H. A. Scheidt, N. Kaur, T. S. Kang, G. K. Gahlay, D. Huster and V. S. Mithu, *Langmuir*, **35** (2019) 12215-12223.
- 50) D. Melodia, A. Bhadra, K. Lee, R. Kuchel, D. Kundu, N. Corrigan and C. Boyer, *Small* (2023) 2206639.
- 51) H. Abe, T. Takekiyo, M. Aono, H. Kishimura, Y. Yoshimura and N. Hamaya, *J. Mol. Liquids*, **210** (2015) 200-214.
- 52) S. Yada, T. Suzuki, S. Hashimoto and T. Yoshimura, *J. Molecular Liquids*, **284** (2019) 586-591.
- 53) T. Itoh, K. Kamada, T. Nokami, T. Ikawa, K. Yagi, S. Ikegami, R. Inoue, A. DeYoung and H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, *submitted*.
- 54) M. J. Abraham, T. Murtola, R. S. Schulz, J. Páll, C. Smith, B. Hess and E. Lindahl, *SoftwareX*, **1** (2015) 19-25.
- 55) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 11225-11236.
- 56) J. L. F. Abascal and C. A. Vega, *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 234505.
- 57) M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc. (2013).
- 58) C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, **11** (1990) 361-373.
- 59) S. A. Nose, *Mol. Phys.*, **52** (1984) 255-268.
- 60) W. G. Hoover, *Phys. Rev. A*, **31** (1985) 1695-1697.
- 61) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 7182-7190.
- 62) U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee and L. G. A. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 8577-8593.
- 63) C. H. Bennett, *J. Comput. Phys.*, **22** (1976) 245-268.

5元ブロック共重合体を作る 二次元12回対称準周期タイリングの構造的特徴

松下 裕 秀*

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

Yushu MATSUSHITA*



*松下 裕秀 フェロー

Block polymers with incompatible components are known to form various self-assembled structures. Particularly assembly of cylinders or rods in matrix phases give two-dimensional periodic/apperiodic tiling patterns as their cross-sectional views. Many of them are periodic patterns including Archimedean tiling (AT), while quasiperiodic patterns have also been found in several types of molecules. Recently, co-existence of (3.3.4.3.4) periodic tiling, known as a Frank-Casper σ -phase, and a quasicrystalline tiling with dodecagonal symmetry (DDQC) have been found in a single four-component pentablock polymer molecule of the AS_1IS_2P type (A: poly(4-vinylbenzyl dimethylamine), S: polystyrene, I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)), whose molecular weight is 149 kg/mol and the asymmetric factor $\rho (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ is 0.93. In this report, the stability and the strength of phason strain included in the DDQC tilings was investigated by varying the ρ value by preparing various kinds of binary and ternary blends from three AS_1IS_2P molecules with different ρ , while keeping ϕ_A , ϕ_I , ϕ_P constant. It has been clarified that binary and also ternary blends predominantly reveals DDQC, whose triangle/square ratio are close enough to the theoretical value, $4/\sqrt{3} \div 2.31$ covering fairly wide window, $0.80 \leq \rho \leq 1.00$. Among them, a tiling from ternary blend, 4/5/6_90/5/5, reveals very weak phason strain, and the pattern is confirmed to possess a feature of random tiling rather than the theoretically ideal quasicrystalline tiling, where inflation-deflation operation can be applied.

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自己集合し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とされてきた。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内在するフェイゾン歪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により合成された3種の4成分5元共重合体 AS_1IS_2P (A: poly(4-vinylbenzyl dimethylamine), 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 S_1, S_2 の長さの比 $\rho (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ 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、 $0.80 \leq \rho \leq 1.00$ の広い範囲で $\Delta/\square$ 比 η が $\eta = 4/\sqrt{3} \div 2.31$ 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った。さらに画像処理の手法で三様ブレンド4/5/6_90/5/5の像を詳しく調べたところ、比較的狭い範囲に限ればフェイゾン空間上の歪が極めて小さな領域が存在することが判明し、かつSCFT理論から発生したランダムタイリングと酷似していることが明らかになった。一方、垂直空間を活用した解析の結果、自己相似性が成り立つ理想準結晶タイリングからのずれは観察領域が広がるほど大きくなることも明らかになった。

1. はじめに

斥力相互作用を持つ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に働く斥力のため分子内相分

離が起き、分子の長さが反映された10 nm–100 nmのメソスケール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。この相分離構造は、ホモポリマー同士が非平衡状態で示す μm オーダーのマクロ相分離構造と対比され、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高分子物質は、他では出せない空間長を与えるため各種高機能材料

2024年3月31日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

名古屋大学名誉教授、工学博士

専門分野：高分子材料科学、高分子形態学

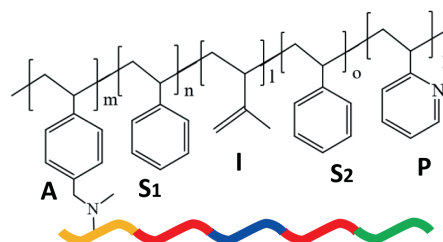
の有力候補として注目度が増しており、特に近年は国内外で極めて活発に研究されている。近年の方向性は、半導体の超精密ラインピッチ実現を追い求める10 nm以下の超微細周期構造と可視光制御が可能になる100 nm超の巨大周期構築の両者がある。

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（二次元周期）、二相連続構造（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・準周期を持つ柱状・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。最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。六方充填にしる正方充填にしるしばしば補助線を引く必要が生じる。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、結合点が線状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_1IS_2P 4元共重合体および AS_1IS_2P 5元共重合体に関する研究からこれまで未発見だった2種の3.3.3.3.6 ($3^4.6$) に極めて近い周期構造が得られ、3.12.12タイリングが見つければアルキメデスタイリングマップはほぼ埋め尽くされる。5元共重合体および二様ブレンドから断片的に準結晶タイリングが発見されたことをうけ、仕上げ段階ではより安定した準結晶タイリング構築の条件とその構造特性について詳細に検討した。併せて準結晶タイルの中に点在する周期構造、とりわけアルキメデスタイリング部位にも注目する。本最終報告では既報のものも含めて総まとめとして周期・準周期構造について報告する。

2. 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(TEM)、X線回折実験(SAXS)の双方でコントラスト



A: poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium), S₁, S₂: polystyrene, I: polyisoprene P: poly(2-vinylpyridine)

図1 AS_1IS_2P 型4成分5元ブロック共重合体の分子構造。

がつけやすいことを重要視し、重合条件も加味してpoly(4-vinylbenzyltrimethylammonium) (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°C 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を得られた。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。

表1 3種の4成分5元ブロック共重合体の分子特性

Sample code	M_n^a (kg/mol)	volume fraction ^b					M_w/M_n^c	$\rho_{\phi_{S1}/\phi_{S2}}$
		A	S ₁	I	S ₂	P		
AS_1IS_2P-4	149	0.121	0.269	0.196	0.287	0.127	1.04	0.93
AS_1IS_2P-5	165	0.126	0.200	0.186	0.358	0.130	1.04	0.56
AS_1IS_2P-6	172	0.127	0.371	0.185	0.193	0.124	1.05	1.94

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

^cMeasured from GPC chromatograms calibrated with PS.

また、本研究ではこれらの親ポリマーから二様および三様ブレンドを調製してブレンドが示す新規構造を調べた。それらの特性を表2、3に掲げる。

得られた試料からTHF中で稀薄溶液を調製し、溶媒キャスト法により約2週間かけて薄膜を作成したのち、 160°C 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。もう一つはジヨ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

表2 5元共重合体二様ブレンドの特性

Sample code (ASISP-4/ ASISP-m_X/Y)	Volume fraction					ρ_{ave}	η (N_3/N_4)	morphology
	A	S_{Iave}	I	S_{2ave}	P			
4/5_90/10	0.122	0.261	0.195	0.295	0.127	0.88	~2.3	DDQC
4/5_80/20	0.122	0.254	0.194	0.302	0.127	0.84	~2.3	DDQC
4/5_70/30	0.123	0.248	0.193	0.309	0.128	0.80	~2.3	DDQC
4/6_90/10	0.122	0.278	0.195	0.278	0.127	1.00	~2.3	DDQC
4/6_80/20	0.122	0.289	0.194	0.269	0.126	1.07	2.01	3.3.4.3.4
4/6_70/30	0.123	0.299	0.192	0.259	0.126	1.15	2.01	3.3.4.3.4

表3 5元共重合体三様ブレンドの特性

Sample code l/m/n_X/Y/Z	Volume fraction: v					ρ_{ave}	η (N_3/N_4)	morphology
	A	S_{Iave}	I	S_{2ave}	P			
4/5/6_92/5/3	0.122	0.272	0.195	0.285	0.127	0.97	~2.3	DDQC
4/5/6_90/5/5	0.122	0.270	0.195	0.287	0.127	0.96	~2.3	DDQC
4/5/6_86/8/6	0.122	0.267	0.194	0.290	0.127	0.94	~2.3	DDQC
4/5/6_80/15/5	0.122	0.263	0.194	0.294	0.127	0.92	~2.3	DDQC
4/5/6_70/25/5	0.123	0.256	0.193	0.300	0.127	0.89	2.10	3.3.4.3.4

Captions for Table 1 and -2 and -3: ρ is the ratio of two polystyrene blocks, i.e., $\rho(\phi_{S1}/\phi_{S2})$, η values and morphologies are experimental results.

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5–10 μm に切り出し, その薄膜の切り出し面方向からカメラ距離約3 m, ビームサイズ直径5 μm および10 μm , 露光時間1–2秒の条件で波長0.154 nmのX線を照射した。

3. 結果と考察

3.1. 5元共重合体の周期・準周期構造

図2にブレンドの親ポリマーとして働く5元共重合体 AS_1IS_2P 3種の構造を比べる。¹⁵⁾ 図2-(a)は AS_1IS_2P-5 ($\rho = \phi_{S1}/\phi_{S2} = 0.56$)の構造である。P(灰)の大きなドメイン

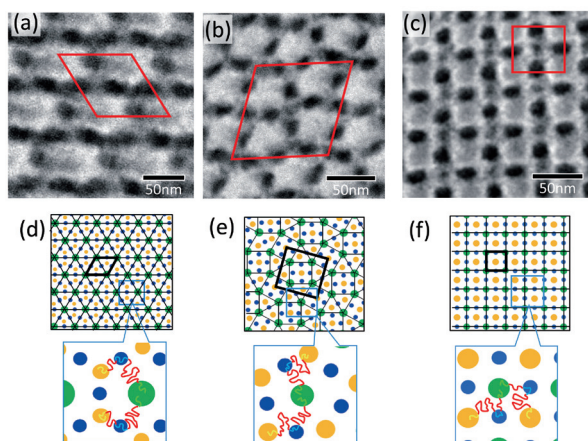


図2 5元共重合体のTEM像。

(a) AS_1IS_2P-5 , (b) AS_1IS_2P-4 , (c) AS_1IS_2P-6 。(a), (b), (c)中赤枠で表した平行四辺形, 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。黒枠は単位格子。

とそれを6個で囲むI(黒)のドメインが明瞭に観察され, 中間のAドメインは3個のIドメインに囲まれて, Pに対しては配位数6である。P(灰)を結べば 3^6 ATタイリングになり, I(黒)ドメインを結べば3.6.3.6 AT (6回対称)になる。図2-(b)は AS_1IS_2P-4 ($\rho = 0.93$)が示す構造である。Pに対するIの配位数が5であり, 特殊な構造ではあるがTEM上に赤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 AS_1IS_2P-6 ($\rho = 1.94$)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の場合も緑の中心を結ぶとFrank-Kasper相に分類される(3.3.4.3.4) ATが浮かび上がる。この AS_1IS_2P-4 ($\rho = 0.93$)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準周期構造の方が優勢であることが分かった。この分子が周期構造と準周期構造の臨界組成を持っていることを裏付けている。

図3には(3.3.4.3.4) AT構造(a)とDuanらによる理論的なランダムタイリング構造を比べている。¹⁶⁾ 両者の違いはa)と比べてb)には12角形の中心を占める $\triangle 6$ 個の集合体と $\triangle 3$ 個, $\square 2$ 個からなる(3.3.3.4.4) ATユニットが多数ある事である。マイクロドメイン中の分子鎖の配置を考えると3角のクラスターを増やすにはAの隣の S_1 が短い方が有利で, $\square$ を増やすには S_1 が長い方が良いことが分かる。そこで S_1 が中間の AS_1IS_2P-4 に対して短い AS_1IS_2P-5 や長い AS_1IS_2P-6 を少量混ぜた二様ブレンド(4/5及び4/6シリーズ)と両方を少量混ぜた三様ブレンド(4/5/6シリーズ)の構造を詳細に観察した。

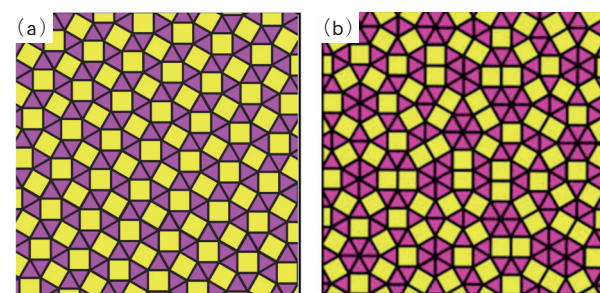


図3 $\triangle$ と $\square$ からなる(a) 3.3.4.3.4周期タイリング (F-K σ -phase, $\triangle/\square$ 比2) と(b) ランダムタイリング ($\triangle/\square$ 比約2.31). C. Duan, et al. *Macromolecules*, 51 (2018) 7713. ACSより掲載許可。

図4には観察の一例を示す。試料は二様ブレンド4/5_90/10である。図4-(a)はTEM上にP(灰)ドメインを結んだ $\triangle/\square$ タイルを青で上書きしている。赤の円は生成した $\triangle 6$ 個の集合体を, 黄色の楕円は(3.3.3.4.4.)ユ

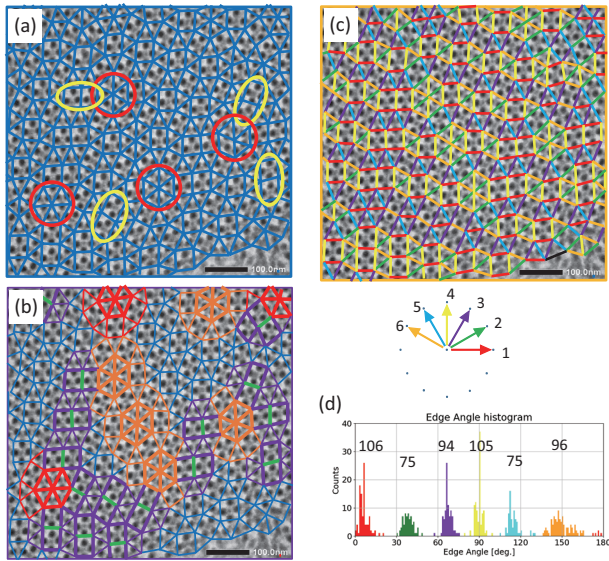


図4 5元共重合体二様ブレンドの構造，試料：4/5_90/10.

- (a) P相（灰色）を結んだTEM像上へ $\triangle/\square$ タイリング。(b) 30度方向が異なる2種の12角形（赤，オレンジ）と3.3.3.4.4 AT（紫）が書きこんであり，周辺の青は3.3.4.3.4タイリング。(c) 辺の6方向を色分けした図で (d) はそのヒストグラム。

ニットを示している。 $\triangle/\square$ 比は $233/102=2.28_4$ で準結晶タイルの必要条件 $4/\sqrt{3} \div 2.30_9$ をほぼ満たしている。¹⁷⁾ 図4-(b)には互いに30度回転した赤と橙2種の12角形，および(3.3.3.4.4)ユニットを紫で示している。このタイリングの対称性を見るために，図4-(c)には多角形の辺の方向毎に色分けした図を示し，図4-(d)はそのヒストグラムである。(d)の中に頻度数を書き込んであるが，90度おきに頻度が等しい。つまりこのパターンは4回対称の性質を持っていると判断できる。

図5にはもう一つの観察例を示す。図5-(a)は二様ブレンド4/6_90/10のTEM像である。ここでも図4と同様の色付けタイリングが施してあり，2種の12角形の分布は図3より周期性が低い。 $\triangle/\square$ 比は $544/235=2.31_4$ でこのパターンも12回対称準結晶の必要条件を満たして

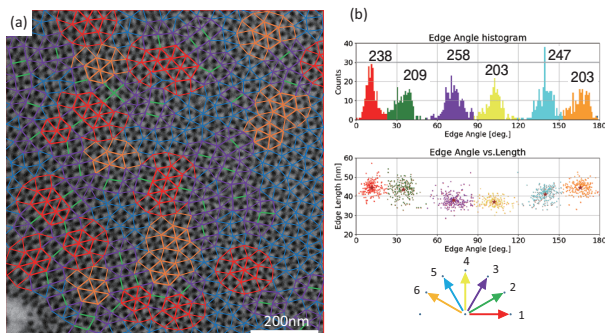


図5 5元共重合体二様ブレンドの構造，試料：4/6_90/10.

- (a) 30度方向が異なる2種の12角形（赤，オレンジ）と3.3.3.4.4 AT（紫）を書き入れた。(b) 辺の6方向のヒストグラム（上段）とその長さ分布（下段）。

いる。この試料についても辺の角度分布をとり図5-(b)に示した。この試料では辺の出現頻度は60度おきに強弱があることは明白で，6回対称性を持ったタイリングであることが分かる。このように $4/\sqrt{3} \div 2.30_9$ を満たしていても，異なる対称性を持った $\triangle/\square$ タイリングが実現していることが明らかになった。

ここからは三様ブレンドの構造特性について紹介する。図6は三様ブレンド4/5/6_90/5/5のTEM観察結果である。二様ブレンドと同様の表示をしたものが図6-(a)である。図4，図5の二様ブレンドの例よりもさらに12角形配置の乱雑度が高いように見受けられる。 $\triangle/\square$ 比は $293/127=2.30_7$ で条件を満たしている。図6-(b)はマイクロビーム小角散乱の結果得られた回折図で，検出器の中心から等距離に12個の $\{1101\}$ 回折スポットが見られる。これらの回折点の平均の q^* 値は 0.155 nm^{-1} であり，これからタイルの辺長を l を $l = 2\pi \frac{\sqrt{2+\sqrt{3}}}{\sqrt{3}} q^*$ の関係から求めると $l_{\text{SAXS}} = 45.2 \text{ nm}$ が得られる。¹⁸⁾ 図6-(c)上段は6方向のヒストグラムであり，図5で示したもののより相関が弱い6回対称性を有している。同下段を見ると辺長の揺れ幅が極めて小さいきれいなタイリングでありその平均値は $l_{\text{TEM}} = 40.5 \text{ nm}$ となり，逆格子のデータとおおむね一致している。

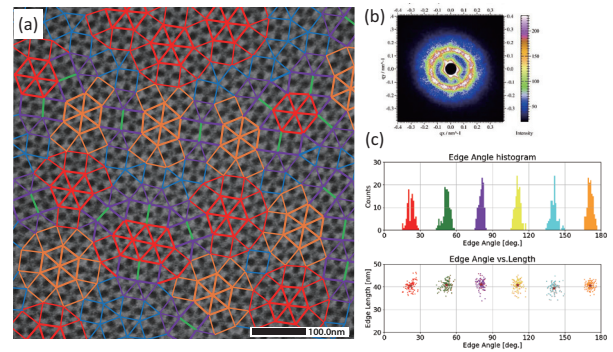


図6 5元共重合体三様ブレンドの構造，試料：4/5/6_90/5/5.

- (a) 30度方向が異なる2種の12角形（赤，オレンジ）と3.3.3.4.4 AT（紫）を書き入れたタイリング。周辺の青は3.3.4.3.4タイルを示したものである。 $\triangle/\square$ 比は $\eta = 293/127=2.30_7$ 。(b) X線小角散乱回折図。(c) 辺の6方向のヒストグラム（上段）とその長さ分布（下段）。

図7-(a)には三様ブレンドのもう一つの代表的な像を載せている。このTEM像中には多くの12角形が存在し，部分的に見れば結晶の要素を持っているのでそれら色分けした。ここでもDuanらの表記を用いると橙(QCAP-X₁, $\eta = 2.28_6$)，黄(QCAP-X₂, $\eta = 2.33_3$)，緑(QCAP-X₃, $\eta = 2.40$)，赤(QCAP-X₄, $\eta = 2.66_7$)の4種は二次元の周期タイリングであり，明るい青は側面で重なりながら一次元の配列をしている。赤と緑は構成12角形が多く，単位格子を白で示している。この比較的広い領域でも $\eta = N_3/N_4 = 1181/509 = 2.32_0$ となっている

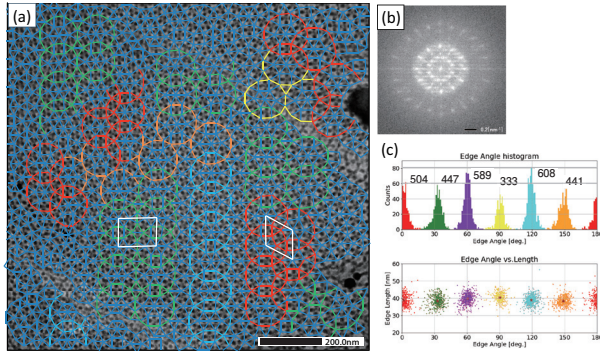


図7 5元共重合体三様ブレンドの構造，試料：4/5/6_90/5/5.

(a) 5種の微結晶領域が色分けしてある。Duan等の表現を使うと橙 (QCAP- X_1)，黄 (QCAP- X_2)，緑 (QCAP- X_3)，赤 (QCAP- X_4) と単純な一次元連続体である明るい青からなり，周りの濃い青は3.3.4.3.4. (b) X線小角散乱回折図。 (c) 辺の6方向のヒストグラム (上段) とその長さ分布 (下段)。

ことは注目に値する。7-(b) にこのTEM像のFT図を載せているが，12個の回折点がきれいに並んでいて， η 値と呼応するタイリングになっているし，Duanらが実空間像に対応させて示したFTパターンを実証している。図7-(c) に辺のヒストグラムを載せているが，このような微結晶の集合体であることを反映して，6方向の相関は弱い。

色々の対称性を有するタイルが揃ったところで，準結晶タイル特有のフェイズン歪解析を行う。¹⁹⁾ その時 $\triangle/\square$ タイルネットワークの頂点位置と辺の角度の分布状態が問題になる。これらは通常の二次元空間では，図8-(a) のような30度毎の4本の基本ベクトルで記述できる。^{17, 20)} これを物理空間 (平行空間) と呼びその位置は $r_{\parallel}$ と記述する。一方，これと垂直な空間 (Phason空間ともいう) における位置 $r_{\perp}$ を定義するとフェイズン歪の解析が可能になる。垂直空間の4本の基本ベクトルを図8-(b) に示すが，この空間はマイナス π を基準として反時計周りに150回転した方向に基本ベクトルを持つ。物理空間，垂直空間におけるすべての頂点は次の二式で表現できる。

$$r_{\parallel} = \sum_{i=1}^4 n_i e_{i\parallel} \quad (1)$$

$$r_{\perp} = \sum_{i=1}^4 n_i e_{i\perp} \quad (2)$$

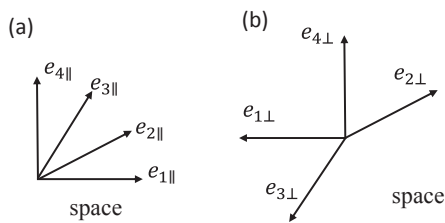


図8 物理空間 (a) と垂直空間 (b) の各々4本の基本ベクトル。

ここで一般の $\triangle/\square$ タイリングには垂直空間に構造の歪が表われることが知られる。それを $\mathbf{A}$ で表記すると， $r_{\parallel}$ と $r_{\perp}$ は近似的に

$$r_{\perp} \cong \mathbf{A} r_{\parallel} \quad (3)$$

と結ぶことができる。この $\mathbf{A}$ はフェイズン歪といわれ，その中身は次の3つの項で記述できる。

$$\mathbf{A} = \alpha \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \beta \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \gamma & \mu \\ \mu & -\gamma \end{bmatrix} \quad (4)$$

式 (4) の第1項，第2項は直交する二つの一次元歪要素であり，第3項は回転要素であるため実質的には $|\alpha|$ ， $|\beta|$ と $\sqrt{\gamma^2 + \mu^2}$ の値を求めれば $\mathbf{A}$ の大きさを評価できる。評価にあたっては，東北大藤田博士に提供いただいた解析プログラムを改良し，これまでに紹介して来た図4-7のTEM像上のタイリングに適用した。計算により求めた歪パラメーターを $\triangle/\square$ 比と併せて表4にまとめている。二様ブレンド4/5_90/10が示した4回対称のタイリングから得られた $\sqrt{\gamma^2 + \mu^2}$ と三様ブレンド4/5/6_90/5/5の微結集合部位である12角形クラスター (Cry-Clu) が作ったタイリングの $|\alpha|$ は比較的大きいが，他のパラメーターはどれも0.1以下で非常に小さい。このうち特に図6で示した三様ブレンド4/5/6_90/5/5はどのパラメーターも0.02程度と非常に小さく，この像の面積は広くないものの，フェイズン歪が極めて小さいタイルが得られていることがわかる。

表4 5元共重合体二様および三様ブレンドが持つフェイズン歪

Label	4/5_90/10	4/6_90/10	4/5/6_90/5/5	4/5/6_90/5/5
type	Tet	Hex	Cyr-Clu	Hex
$ \alpha $	0.0260	0.0757	0.1155	0.0217
$ \beta $	0.0239	0.0160	0.0167	0.0040
γ	0.0286	0.0146	-0.0240	0.0197
μ	-0.1122	-0.0006	-0.0853	-0.0092
$\sqrt{\gamma^2 + \mu^2}$	0.1160	0.0146	0.0890	0.0217
$N_{\parallel}/N_{\perp}$	232/102	544/235	1181/509	293/127
η	2.27	2.31	2.32	2.31

次に上記で評価した歪の小さなタイルの構造的な性質をさらに掘り下げて評価し，理想タイルと比較する。理想タイルにも二種類あることが知られる。一つは理論的な自己相似性を持つタイリングで，これは図9に掲げている。自己相似性を示す3世代間のタイルサイズは黒で示しており，これらの相似比は $2 + \sqrt{3}$ である。また，もう一つの理想状態はランダムタイリングである。実際にDuanらによりSCFT手法で発生された論文中的図 (図3 (b)) を理想性評価のために用いた。これらの評価のためには，再び垂直空間を活用するのが良い。この時垂直空間における各頂点の座標 $r_{\perp}$ の相対的な位置付けを知る

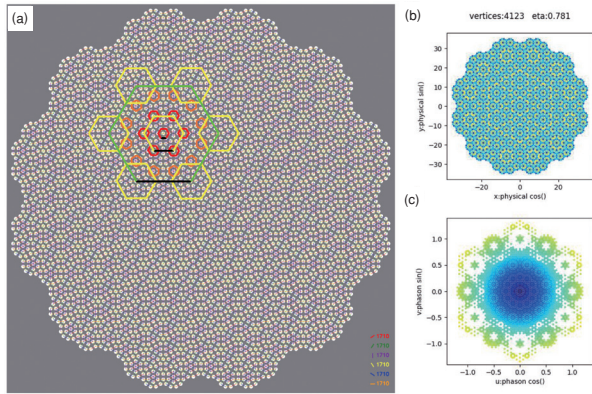


図9 (a) 自己相似比 $2 + \sqrt{3}$ で発生させた3世代の $\Delta/\square$ タイリング。図中に3世代の6角形(赤或いは橙, 黄, 緑)が表示してあり, 黒の横線が相似比を表す。(b) は4123個に及ぶ頂点数の物理空間分布で, (c) は対応する垂直空間マップ。(b) と (c) の色は対応している。

ために理想タイルの中心位置 $c_\perp$ を探すと解析が容易になる。具体的には, n 個の頂点を持つタイリングに対して, 次式で定義する“理想中心”からのずれの平均を求めると準結晶タイルの質の評価になる。

$$H = \left[(1/n) \sum_{j=1}^n |r_{j\perp} - c_\perp|^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

この指標 H (ギリシャ文字 η の大文字)は上記理想タイルでは n に拘わらず一定値約0.787を持ち, 歪を持ったタイルでは, n の増大につれて大きくなることが知られる。表からわかるようにランダムタイリング(RT_{SCFT})では理論タイル(IDDQC)よりも少し大きい。

表5 垂直空間データを用いた準結晶タイリングの質の評価
試料: 5元ブロック三様ブレンド 4/5/6_90_5_5

	N_3	N_4	η	n	H
IDDQC	4284	1854	2.31 ₀	4123	0.78 ₁
RT_{SCFT}	224	97	2.30 ₉	242	0.82 ₄
	100	45	2.22 ₂	115	0.82 ₉
	193	83	2.32 ₅	214	0.86 ₅
	356	154	2.31 ₂	318	0.95 ₃
	1098	477	2.30 ₂	1085	1.75 ₆
	2512	1090	2.30 ₅	2453	2.73 ₀

表5にこのように評価した H を比べた。上から2行は自己相似操作で発生させた理論的な理想12回対称準結晶タイル(IDDQC)とランダムタイリング(RT_{SCFT})に対する評価値である。境界の取り方にも依存する値であるが, IDDQCではほぼ理論値であり, ランダムタイリングではやや大きな値となっている。これに対して3行目からは図10に比べるTEM上の各領域(色付き□内)に対する計算値である。この表から明らかなように $\Delta/\square$ 比 η は面積に拘わらずほぼ一定値を保っていて, 対象領域が狭い場合(橙, 紫)は H が比較的小さいが, 赤, 緑, 青と n が大きくなるにつれて H は大きくなっている。これは共重合体を作る準結晶タイルが, 自己相似性が成り立つような理想タイルではなく, ランダムタイリングとして位置づけられることを明確に示している。

尚, 付加的であるが三様ブレンド4/5/6_90/5/5が示す構造をさらに丁寧に観察したところ, 図12に示した12角形のクラスター部位が見つかった。

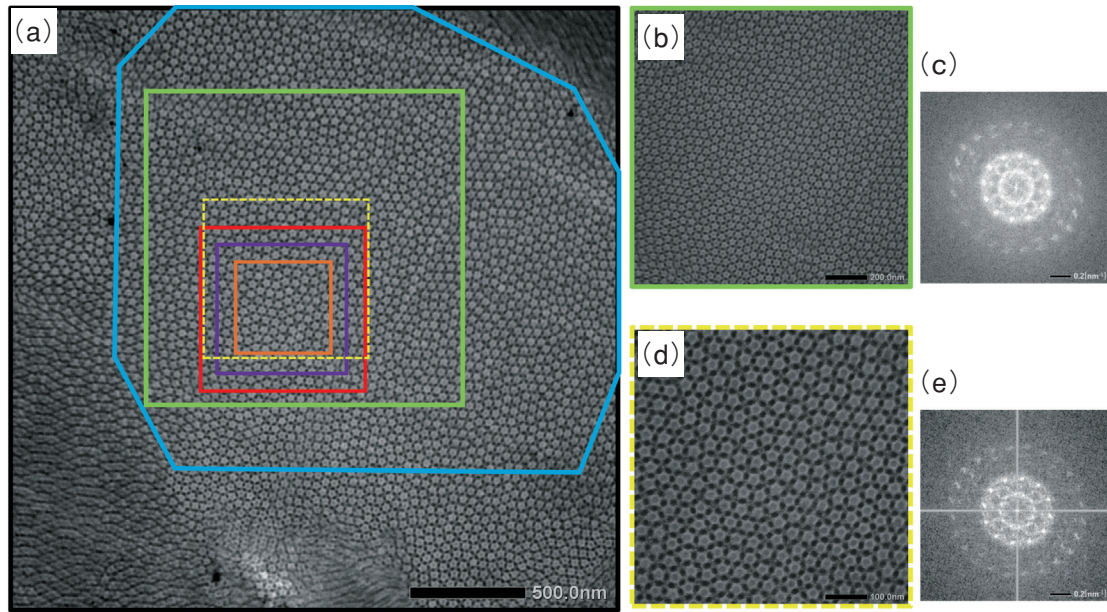


図10 5元共重合体三様ブレンドの構造。試料: 4/5/6_90/5/5。

(a) 広域TEM像中に色分けした理想度指標(H : ギリシャ文字 η の大文字)対象領域(図11参照)(b), (d)は(a)中の緑枠, 黄枠の領域で (c), (e)はそれらのFTイメージ。

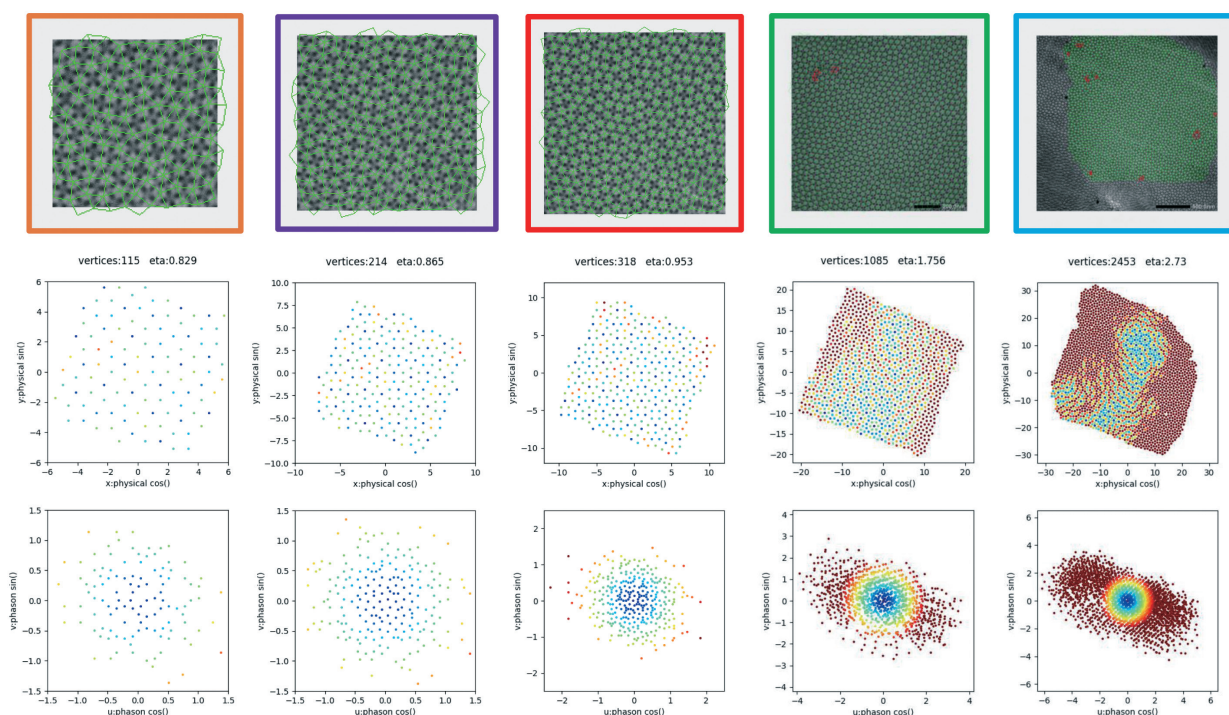


図11 5元共重合体三様ブレンドの構造評価。試料：4/5/6_90/5/5。

図10中に示した色囲いに相当する領域のTEM像上の $\triangle/\square$ タイリング（上段）と物理空間の頂点分布（中段）及び垂直空間の頂点分布（下段）。

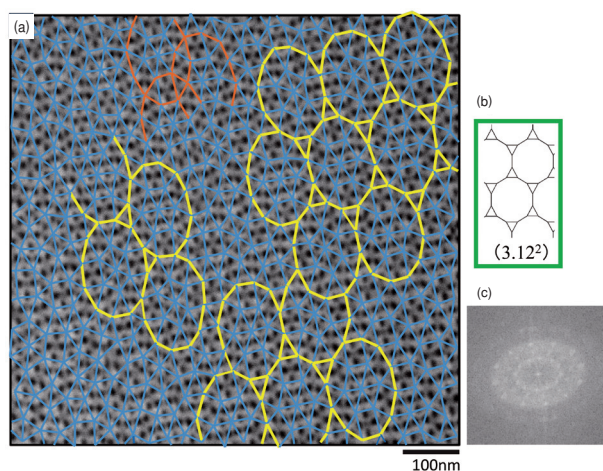


図12 (a) 5元共重合体三様ブレンドの4/5/6_90/5/5に発見された(3.12.12) AT (黄)。(b) は12角形3個が接する(3.12.12) タイリング模様。(c) はTEM像のFT像。

ここでも η は約2.3であり、12回対称準結晶の近似結晶と位置付けられるが、12角形の連結様式は色付きの辺で示したように、黄(QCAP- X_2 , $\eta = 2.33_3$)がほとんどで橙(QCAP- X_4 , $\eta = 2.66_7$)が僅かに混じった連結をしている。この黄色12角形の連結様式は、(3.12.12) アルキメデスタイリングにほかならず、少なくとも高分子モルフォロジーで初めて発見された周期タイリングである。これで先に同じく5元共重合体で見られた鏡像体タイリング構造(豊田研究報告75, p.96参照)を2種の(3⁴.6)

ATの近似構造とみなせば、共重合体のモルフォロジーでアルキメデスタイリングマップを埋め尽くすことができる。

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種の高分子種のマイクロドメインを配置させる方法で3種間に優劣を付け、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。多くの二様・三様ブレンドにおいて $\triangle/\square$ 比はいずれも広い組成範囲で12回対称準結晶の必要条件を満たしている。フェイズ歪解析では、三様ブレンドから極めて歪の小さな領域が発見された。さらに、準結晶タイルの質を調べると観察面積が広がると理論タイリングからのずれが大きくなることも判明した。より定量的には、タイル数が500以下の場合には、ほぼ理想的なランダムタイリングを形成することが明らかになった。尚、準結晶タイルの解析を進める過程で、各種の12角形クラスター微結晶が見られ、今まで高分子モルフォロジーで未発見であった(3.12.12) アルキメデスタイリングも発見された。

5. 最終年度の研究活動

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モンテカルロ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の構造特性に関する研究も行った（発表論文リスト参照）。最終年度は、研究成果の発表を国内外で積極的に行った（学会発表参照）。

謝 辞

本稿に記した項目3の前半までの研究は、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）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。3の後半、特に3様ブレンドの研究は全て豊田理研で行われたものであり、電顕観察を担当してくれた鈴木教友氏、画像解析その他を担当してくれた太田充彦氏の寄与があってこそ挙げた成果である。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（2023A1234, 2023B1127）。本研究を推進するにあたり、フェイズン歪解析に関しては藤田尚久博士（東北大学多元研）に多大なご教示と支援を頂いた。準結晶の構造的性質に関する解析では石政勉博士（北海道大学名誉教授）に幅広い教示を頂いた。両博士に大きな感謝の意を表したい。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、その財政支援に対し豊田理研からの財政面や人的サポートと併せて感謝するところ大である。

参 考 文 献

- 1) M. Matsuo, S. Sagae and A. Asai, *Polymer*, **10** (1969) 79.
- 2) E. Helfand and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 3592.
- 3) L. Leibler, *Macromolecules*, **13** (1980) 1602.
- 4) M. W. Matsen and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 2660.
- 5) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita and I. Noda, *Macromolecules*, **25** (1992) 5408.
- 6) Y. Asai, K. Yamada, M. Yamada, A. Takano and Y. Matsushita, *ACS Macro Lett.*, **3** (2014) 166.
- 7) A. Guliyeva, M. Vayer, F. Warmont, A.-M. Faugère, P. Andreazza, A. Takano, Y. Matsushita and C. Sinturel, *ACS Macro Lett.*, **7** (2018) 78.
- 8) C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecules*, **26** (1993) 2171.
- 9) S. Sioula, N. Hadjichristidis and E. L. Thomas *Macromolecules*, **31** (1998) 8429.
- 10) A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera and Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **43** (2005) 2427.
- 11) K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **39** (2006) 9402.
- 12) K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera and Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 195502.
- 13) B. Grunbaum and G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, Freeman, 1987, Chap. 2.1, pp. 63.
- 14) M. Suzuki, J. Suzuki, A. Takano and Y. Matsushita, *ACS Macro Lett.*, **10** (2021) 359.
- 15) M. Suzuki, T. Orido, A. Takano and Y. Matsushita, *ACS Nano*, **16** (2022) 6111.
- 16) C. Duan, *et al.*, *Macromolecules*, **51** (2018) 7713.
- 17) P. W. Leung, *et al. Phys. Rev. B*, **39** (1989) 446.
- 18) P. Stampfli, *Helv. Phys. Acta*, **59** (1986) 1260.
- 19) C. Xiao, N. Fujita, K. Miyasaka, Y. Sakamoto and O. Terasaki, *Nature*, **487** (2012) 349.
- 20) D. Joseph, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 8175.
- 21) T. Ishimasa, S. Iwami, N. Sakaguchi, R. Oorta and M. Mihalkvic, *Phil. Mag.*, **95** (2015) 3745.

第一原理計算に基づく理論状態図の構築と 準安定物質創成に関する研究

大 谷 博 司*

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



*大谷 博司 フェロー

Hiroshi OHTANI*

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. By the research until now, it was clarified that the thermodynamic properties evaluated by the first-principles calculation showed the accuracy which is comparable to the experimental values. In the phase diagram calculation, however, it has been found that the phase equilibrium is significantly affected only by around 1 kJ/mol of energy-difference between each phase, and the calculation needs to be sufficiently examined for the construction of an accurate theoretical phase diagram. In this fiscal year, when all calculation conditions in the calculation technique until now were reexamined from the beginning, it was proven that overlooking on the technique and reconsideration of the calculation conditions were necessary in some points. In particular, the large effect on the phase equilibrium is attributed to the lattice vibration in the cluster expansion and variational methods of solid solutions. Therefore, a new method has been developed to calculate the free energy of the solid solution by incorporating the contribution of the vibrational energy into the cluster expansion and variational method, and the effectiveness of the vibrational entropy into the solid solution of the Fe-Si binary system was incorporated. As a result, the solid-liquid equilibrium temperature, which has been expanding to high temperatures, was greatly reduced, and the comparable theoretical phase diagram with experimental phase boundaries was obtained. Thus, it is found that consideration of the vibrational entropy is necessary especially in the solid solution of alloy systems with large interatomic interactions. In addition, it is necessary to establish a detection method of the solid solution range of the compound at high temperature, and to examine the origin of the difference and detailed comparison with the thermodynamic property values of each 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、第一原理計算によって評価された熱力学的物性は実験値に匹敵する精度を示すことが明らかになった。しかし状態図計算では、各相のエネルギー差が1 kJ/mol程度異なるだけで相平衡に大きな影響が現れることが分かっており、正確な理論状態図の構築のためには計算条件を十分に検討する必要がある。本年度は、これまでの計算手法における計算条件を全て一から見直したところ、いくつかの点で手法上の見落としや計算条件の再考が必要であることがわかった。この中で特に相平衡に影響が大きかったのが固溶体のクラスター展開・変分法における格子振動の影響である。そこでクラスター展開・変分法に振動エネルギーの寄与を取り入れ、固溶体の自由エネルギーを計算する手法を新たに構築した。Fe-Si二元系の固溶体に対して振動エントロピーの効果を取り入れたところ、高温まで拡大していた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た。このように、特に原子間相互作用が大きな合金系の固溶体では振動エントロピーの考慮が必要であることが分かった。この他にも高温における化合物の固溶範囲の検出方法の確立、各相の熱力学的物性値との詳細な比較と相違の起源の検討が必要であるので、引き続きこれらの問題解決に取り組む。

2024年2月15日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

東北大学名誉教授、工学博士

専門分野：金属組織学、計算材料熱力学

1. はじめに

1800年代に始まったとされる状態図に関する研究は、その後現象論的な状態図計算法の著しい発展によって大きな躍進を遂げた。これまでに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前後とされるが、実際にその全容が明らかにされている系はその5%以下であると考えられる。さらに準安定相を含めると未踏の物質探索空間は無限であるが、この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。これからの材料研究には、この広大な物質空間に関する知識の集積が必要である。本研究では第一原理を基盤とする熱力学物性の計算による理論状態図の構築と、そこから得られる準安定相の利用の検討を行うことを目的としている。このような手法は探索すべき物質空間の拡大、特性の優れた多くの準安定物質の探索とその合成法の探求、安定相に隠されていたために理解不能であった様々な現象に対する新たな知識の獲得に寄与できると考えている。

2. 理論状態図の計算方法

本研究では、第一原理計算を基盤技術にして一切のフィッティングパラメータを用いずに、原子番号だけを指定して有限温度の理論状態図を計算する手法について検討してきた。この手法の概念図を図1に示した。まずこの手法では、実験による事前の情報が全くないので、目的の合金系に出現する安定、準安定相の予測が必要である。そこで遺伝的アルゴリズムによって基底状態で生成する相を特定し、その生成エネルギーを計算する。この結果をエネルギー最小の多面体である凸包、つまり

convex-hullによって解析すれば、基底状態での相平衡を計算できる。次にこれらの規則構造（化合物）の有限温度での自由エネルギーを計算する必要がある。しかし金属材料では、これらの化合物ばかりではなく、異種原子が固溶することで広い組成範囲にわたって相領域を示す固溶体や、高温での熱処理では液相も関与するのでこれらの自由エネルギーもそれぞれ異なる方法を用いて計算する必要がある。化合物の自由エネルギーへの温度効果は熱振動と格子膨張を計算し、固溶体の自由エネルギーはクラスター展開によって、広い温度、組成範囲にわたって評価する。さらに液体は第一原理分子動力学法によってその熱力学量を計算する。このように化合物、固溶体、液相に対して電子論ベースとはいえ異なる計算手法を用いるため、相互の計算精度の整合性が大変重要になる。目的の合金系における有限温度での自由エネルギー空間が計算されれば、エネルギー空間の凸包を求めることで相平衡を計算することができる。これらの手法の詳細を以下で述べる¹⁾。

2.1. 遺伝的アルゴリズム

遺伝的アルゴリズムはダーウィンの進化論を模倣し、自然淘汰と遺伝と突然変異を採用した計算手法である。図2は横軸に世代数を取った樹形図で、最適化する物性としては基底構造探索では一般にエネルギーを用いる。この手法の具体的な計算は以下の流れで行われる。

- (1) ランダムに作成した複数の規則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し、不安定な構造群を除去（淘汰）する。

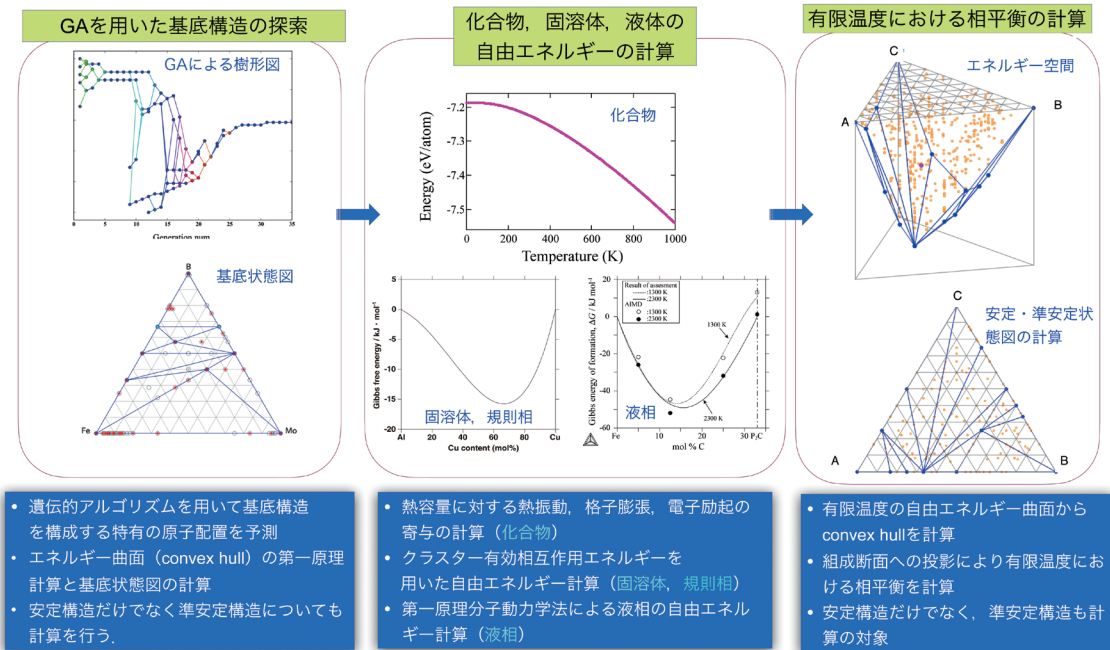


図1 理論状態図の計算手法。

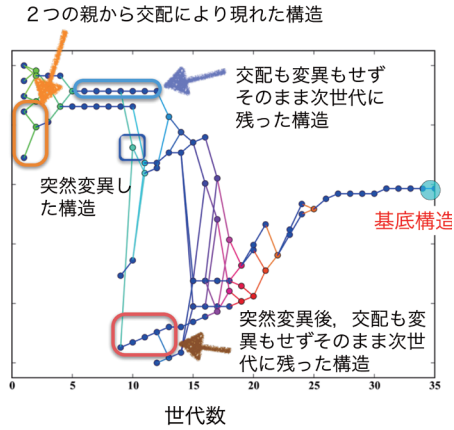


図2 遺伝的アルゴリズムによる基底構造の探索。

- (2) 残された安定構造の局所原子配置などの構成要素を遺伝子と見立て、以下の操作により新たな構造群を作成する。
 - (2-1) 安定構造のパラメータを改変しない同一構造 (生存)
 - (2-2) 安定構造である二つの構造パラメータを組み合わせた構造 (交配)
 - (2-3) 安定構造のパラメータの一部を乱数により変化させた構造 (突然変異)
- (3) 新たな世代の構造群に対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。

その後(2)と(3)の過程を繰り返し実行しながら低エネルギー構造群を更新していくことで、安定構造を探索する。次にこのようにして得られた構造群の組成-エネルギー点から、構成される最低エネルギーの凸包体(convex-hull)を計算する。凸包体の頂点の構造が絶対零度における基底構造であり、第一原理計算をもとにした状態図が作成される。さらに得られた基底構造およびそこからエネルギー差が小さい準安定構造に対して、有限温度における自由エネルギー計算を行うことで、理論状態図を作成することができる。

2.2. 化合物の自由エネルギー計算

遺伝的アルゴリズムから生成が予測された構造(化合物)の自由エネルギーは、準安定構造も含めてそれらの熱振動と格子膨張を計算して評価する。本研究ではフォノン計算による準調和近似計算を適用した。この手法では具体的には結晶格子を拡張したスーパーセルを用いて、原子位置を平衡位置から微小変位させることで生じる復元力を評価する。これらの復元力から原子変位に対する二次の力定数を計算し、フォノンの振動数(ω)の波数依存性を求める。この二次の力定数の近似手法を調和振動近似と呼ぶ。これによって得られるフォノンの状態密度から、有限温度における格子振動の効果を含むヘルムホルツの自由エネルギーが式(1)のように与えられる。

$$F(T) = U_0 + \frac{\hbar}{2} \sum_j \omega(q_j) + k_B T \sum_j \ln \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar \omega(q_j)}{k_B T} \right) \right] \quad (1)$$

ここで U_0 は原子位置平衡状態におけるエネルギー、 q_j は j 番目のフォノンモードにおける波数ベクトルを表す。第二項は不確定性原理のために絶対零度でも原子振動が存在する効果に由来するゼロ点エネルギーである。ギブスの自由エネルギーは体積 V におけるヘルムホルツの自由エネルギー(F_V)から体積-エネルギー曲線を計算し、圧力一定の条件でエネルギー最小となる体積を求めることで計算される。

$$G(T) = \min_V [F_V(T) + PV] \approx \min_V [F_V(T)] \quad (2)$$

右辺の近似は PV 項の寄与が F_V に対して十分小さく無視できるとしたもので、常圧下($P = 10^5 \text{ Pa}$)の条件では良い近似となる。

2.3. 固溶体の自由エネルギー計算

フォノンによる自由エネルギーの計算は特定の規則構造を対象に行うが、固溶体のような連続的な組成範囲をもつ相は構造モデルの記述の困難さ、計算量の増大などの理由によって、クラスター展開・変分法(CE-CVM)という近似法を用いる。この手法では固溶体中に存在する様々な原子配置(クラスター)に着目し、それらのクラスターが持つ有効クラスター相互作用エネルギー(ECI)を解析的に決定する手法である。

具体的には規則構造に含まれるクラスターの濃度と一対一の対応関係を持つ相関関数 $\langle \phi_\alpha \rangle$ を導入して、規則構造のエネルギー E_R を相関関数とECI($e_{\text{null}}, e_{\text{point}}, e_{\text{pair}}, e_{\text{tri}}, \dots$)との積の総和で表す。

$$E_R = \sum_\alpha \alpha_{\text{max}} e_\alpha \cdot \langle \phi_\alpha \rangle \quad (3)$$

式(3)において、理論上は無限の種類クラスターを用いることで厳密に規則構造のエネルギーを再現することが可能であるが、現実の計算においては使用するクラスターを有限の数で打ち切る必要がある。クラスターの相互作用は短距離のものほど強く、長距離になると弱くなる傾向にあるため、考慮するクラスターの種類はクラスターの結合距離に閾値を設けて、それ以下のサイズのクラスターのみを選択する手法が一般的に採用される。そこで定められる最大サイズのクラスターを α_{max} として、最大クラスターに内包されるクラスター群(サブクラスター)についての相関関数とECIの総和をとる。相関関数 $\langle \phi_\alpha \rangle$ は規則構造から求まり、左辺の全エネルギーは第一原理計算から得られるために、未知数はECIの e_α のみであるが、異なる規則構造とエネルギーの関係式を多数用意することで、最小二乗法によりECIを決定する²⁾。

一旦ECIが決まると、任意の原子配列のエネルギーは第一原理計算を行うことなくクラスター展開の精度内で決定することができる。また、クラスターの配置の場合の数を考慮することで、配置のエントロピーを含む自由エネルギーを以下のように表すことができる。

$$F(T) = \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} e_{\alpha} \cdot \langle \phi_{\alpha} \rangle - T \sum_{\alpha}^{\alpha_{\max}} \gamma_{\alpha} \cdot S_{\alpha} \quad (4)$$

これは右辺第二項のエントロピー項が式(3)に加わったものであり、 $\gamma_{\alpha} S_{\alpha}$ はKikuchi-Barker係数を用いたクラスター α からのエントロピーの寄与である³⁾。

2.4. 液相の自由エネルギー計算

第一原理計算では原子核に作用する力が計算できるため、この力に基づいた分子動力学計算が可能である。これは第一原理分子動力学法と呼ばれる。この手法では有限温度の原子の振動を非調和成分も含めて計算することが可能であると共に、液体のような無秩序な原子配列を有する系の熱力学量の評価も行うことができる⁴⁾。本研究では液相の自由エネルギー計算に二相モデルと呼ばれる近似計算法を適用した。

液相における振動エントロピーが固相と大きく異なる点として、振動数0における状態密度が存在することが挙げられる。このため式(1)の計算を行うと無限大に発散することから、固相と同様の計算が行えない。これを解決する一つの計算手法として、有限温度の振動エントロピーを解析的に計算する二相モデルが考案されている⁵⁾。このモデルでは液相の状態密度 $D^l(\omega)$ が式(5)のように固相成分 $D^s(\omega)$ と気相成分 $D^g(\omega)$ の2つから構成されると近似することにより、振動数0におけるエネルギー計算の発散の問題を回避する。

$$D^l(\omega) = D^s(\omega) + D^g(\omega) \quad (5)$$

具体的には、振動数0の状態密度は気相にすべて由来するものとして剛体球流体のエントロピー計算を適用し、固相成分とのエントロピーの和から振動のエントロピー S^{vib} を求める。

$$S^{vib} = k_B \int [D^s(\omega) W^s(\omega) + D^g(\omega) W^g(\omega)] d\omega \quad (6)$$

ここで W^s , W^g はエントロピーに対する固相成分と気相成分の重み関数である。一例として図3に $T=2000$ KにおけるFe-P二元系液相の二相モデルによる状態密度の計算結果を示した。太線が全状態密度を表し、破線と細線がそれぞれ解析から求められた気相成分と固相成分の状態密度である。

一方、配置エントロピーは各原子の配位数と配位している原子種の存在確率から求める配置の場合の数に基づいて計算される。本研究では最隣接位置での配位数だけを考慮した。またエンタルピーは、数百程度の原子数の

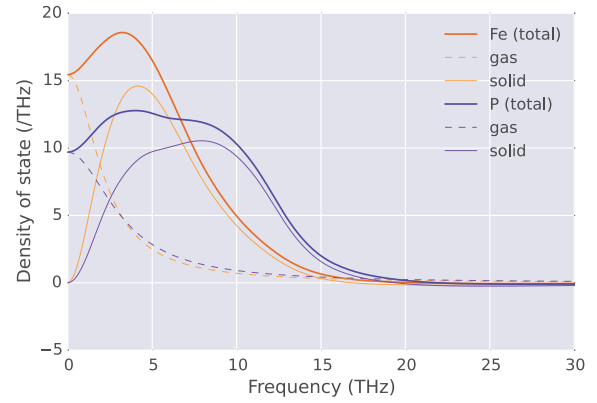


図3 Fe-P液相の二相モデルによる状態密度の計算結果。

ランダム構造から構成されるアンサンブルの全エネルギーの統計平均から求める。

3. 計算結果と考察

本年度は、これまでの計算手法における計算条件を全て一から見直したところ、いくつかの点で手法上の見落としや計算条件の再考が必要であることがわかった。この中で特に相平衡に影響が大きかったのが固溶体のクラスター展開・変分法における格子振動の問題であったので、これを取り上げて説明を行う。

3.1. 固溶体における格子振動の影響

Fe-Si二元系の理論状態図を図4に示した。実験状態図と比較すると、特にbcc固溶体と液相の固液平衡に大きな乖離があり、bcc固溶体の著しい安定化傾向があることが推測された。これについては、固溶体の自由エネルギーを計算するクラスター変分法において考慮されていない格子振動によるエントロピーの寄与が疑われる。そこで2.3節で述べたクラスター展開・変分法に振動エネルギーの寄与を取り入れ、固溶体の自由エネルギーを計算する手法を新たに開発した。はじめに目的とする基

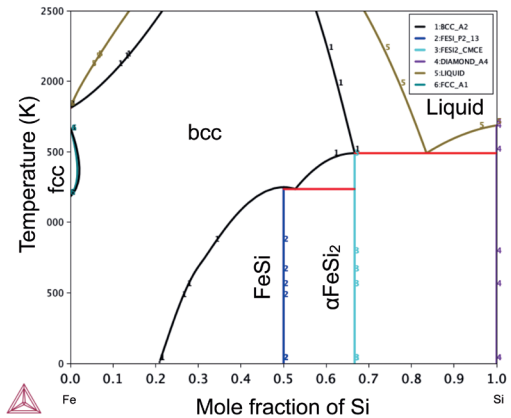


図4 Fe-Si二元系理論状態図。

bcc固溶体における格子振動が考慮されていないために高温領域で著しい安定化傾向がみられる。

本構造のプロトタイプを数百程度作成し、そのエネルギーを第一原理計算により評価する。さらにこれら全ての規則構造について準調和振動モデルを用いて零点振動を含む振動自由エネルギーを有限温度で計算した。この新しい手法により零点振動エネルギー、エンタルピーの温度依存性、格子振動効果を取り入れた固溶体の自由エネルギーを計算することが可能になる。

この振動項をFe-Si二元系の固溶体に導入すると、図5(b)に示したように、bcc固溶体の自由エネルギーは組成中央部で13 kJ/mol前後も上昇する。その結果液相線温度は大きく低下し、熱力学的解析による計算状態図にほとんど一致する理論状態図が得られた。この結果を図6に示した。

3.2. Cu-Ni-Si三元系状態図

このような計算条件の再考を行うことによって、多くの理論状態図に改善が見られた。今年度は優れた強度、導電率バランスを有している析出型合金であり、電子機器のコネクタ等に広く利用されているCu-Ni-Si三元系

の理論状態図を計算し、実験結果と比較した。この計算結果は、現在論文を執筆中であるためここには記載しないが、化合物の相互溶解度や液相の生成を含めて、実験値と良く一致することが明らかになった。しかし三元化合物として報告されている ϵ 相の存在は理論的には説明できず、この相の結晶構造の同定などを今後の研究課題としたい。

3.3. 準安定相の合成について

ここで説明した研究手段は、物質探索空間の飛躍的拡大をもたらし、これまで主として安定相だけを対象にしていた私たちの物質に関する知識を準安定相や不安定相まで飛躍的に拡大できることが期待される。実際このような計算を行うと特性の優れた物質が容易に探索されるが、残念ながらそれらの多くは安定構造に分解することを我々はしばしば経験する。このような準安定構造を巡るエネルギーの状態を図7に模式的に描いた。出発合金が安定構造である場合に準安定構造を作成するには、出発合金を不安定にする必要があるが、それは例えば温度

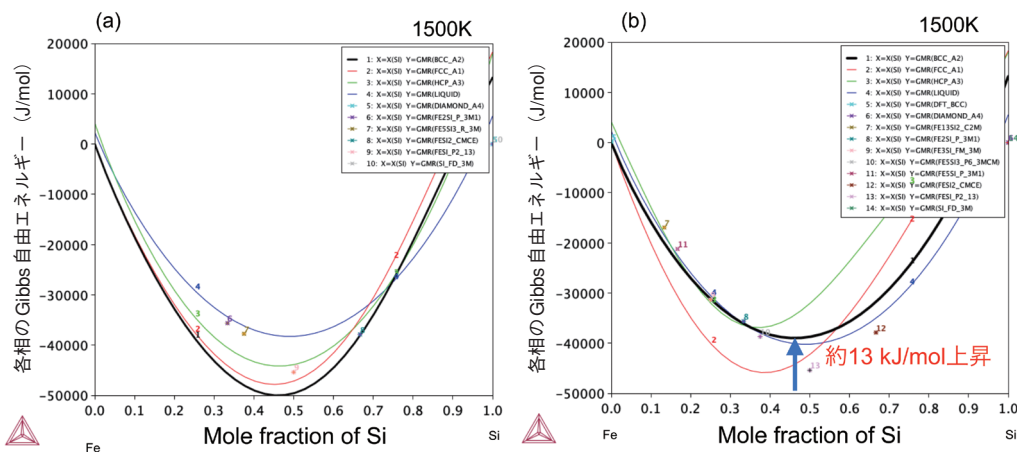


図5 Fe-Si二元系1500Kにおける自由エネルギー・組成曲線。

(a) 格子振動の導入前と (b) 導入後のエネルギーの比較を行った。格子振動の効果によってbcc固溶体でエネルギーの不安定化がみられた。

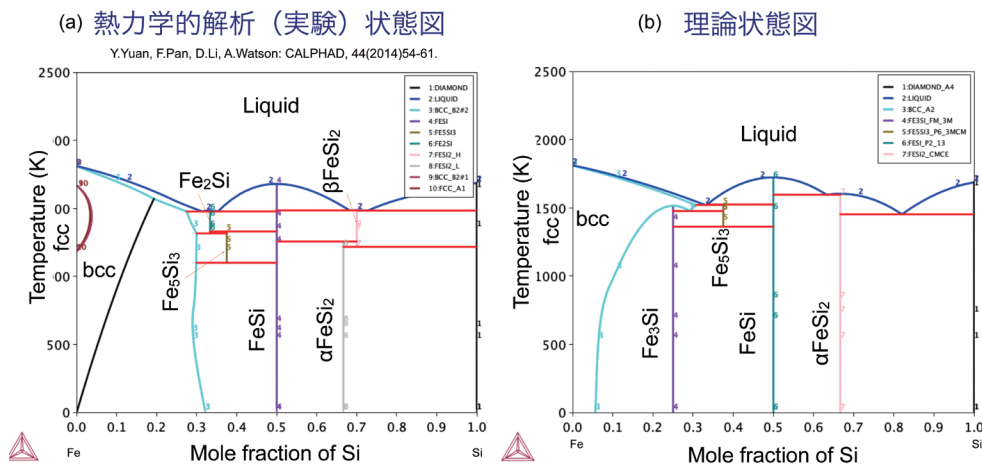


図6 Fe-Si二元系平衡状態図。

(a) CALPHAD法による実験状態図、(b) 理論状態図。格子振動の導入によって実験値をよく再現する理論状態図が得られた。

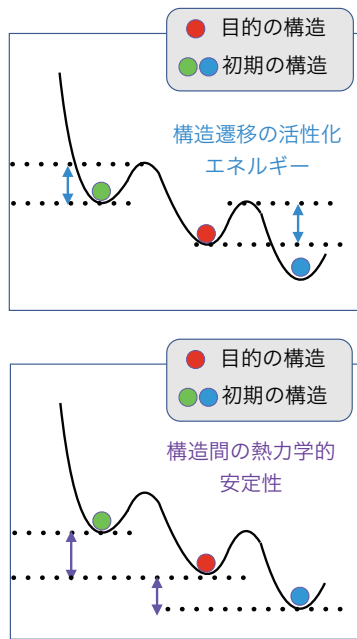


図7 準安定構造のエネルギーの模式図.

や圧力条件の変化で可能かもしれない。一方出発合金を、より不安定な、例えばアモルファス状態などにして、そこから準安定相を作成する場合も考えられる。どちらの場合でも、図7下図のエネルギー差は構造間の熱力学的安定性を示し、これは電子論計算によって簡単に計算ができる。この熱力学的安定性をしばしば準安定相を得るための指標と考えがちであるが、実際にはいかなる構造も local minimum の状態にトラップされているために、構造遷移には必ず越えるべきエネルギーギャップ、すなわち上図に示した活性化エネルギーが存在する。したがって実際に準安定物質を作成するためにはこの活性化エネルギーの大きさを知る必要がある。

この活性化エネルギーは、例えばある合金系のエネルギー曲面がわかれば評価できる。そこで、遺伝的アルゴリズムによって探索されたさまざまな構造のエネルギーを、ベイズ最適化の手法で連結してCu-Ni-Si三元系のエネルギー曲面を推定した結果が図8である。右下の図はエネルギーの大きさによって表示した曲面で、上の図はベイズ最適化における標準偏差に従って表示した結果である。明るい色ほど偏差が大きく、推定値に任意性があることを示している。計算されたエネルギー曲面は非常に複雑な形状をしているものの、このような手法によって、目的の準安定構造への反応経路パスに沿った活性化エネルギーを推定することは可能かもしれない。しかし、反応経路に沿った変化を通常の金属学的プロセスによって起こすためには拡散過程が必要であることが問題を複雑にしている。

拡散の問題を回避するために、図9に示したように目的の準安定相の組成を有する過飽和固溶体から、メカニカルアロイングでアモルファス状態にした試料を放電プラズマ焼結法 (SPS) で瞬間的に焼き固める手法は、実験的には最も簡単である。この手法は目的の準安定構造の組成の過飽和固溶体を用いるので、原子の拡散をほとんど必要としない。また構造遷移に伴うエネルギー障壁も第一原理的に計算できる。そこでこの方法を用いてFe-Ni-Si三元系のホイスラー構造を持つ準安定相の作成を試みた。Fe₂NiSiの組成の粉末をメカニカルアロイングによりアモルファス状態にして、これに700℃でごく短時間のSPSで焼結を行ったところ、結果的には安定相に分解して目的のホイスラー構造は得られなかった。この点については今後も実験条件の検討などを行いながら、研究を継続していく。

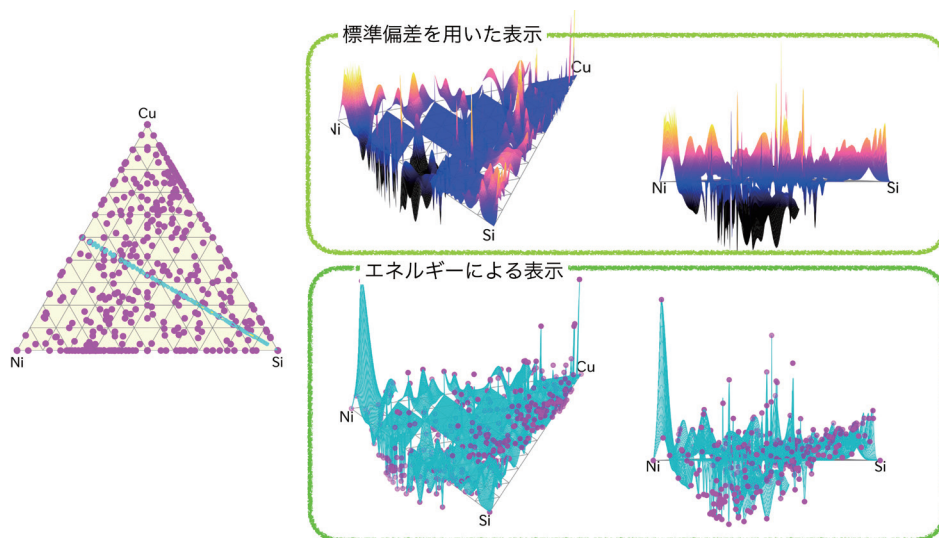


図8 ベイズ最適化によるCu-Ni-Si三元系のエネルギー曲面の推定.

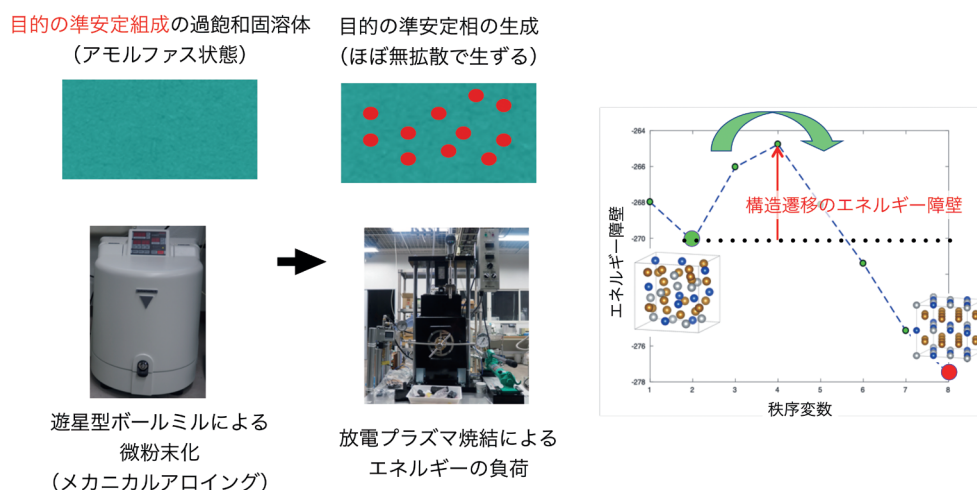


図9 放電プラズマ焼結法による準安定構造の合成法。

4. ま と め

本報告書に記載した理論状態図の計算は、まだ多くの解決すべき問題点があるものの、実験値に匹敵する精度で相平衡を予測できることがわかった。そこで、このような研究から何が明らかになったのか、どのような応用が可能なのかについて触れておきたい。第一原理に基づく合金熱力学量の計算手法はそれぞれ独立に発展してきたために、手法相互の整合性に関する検証が全く行われてこなかった。1 kJ/mol of atomsの違いで相平衡に大きな影響が現れる平衡状態図を作成することによって、異なる計算原理に立脚したそれぞれの手法は、少なくとも熱力学量として成立する範囲において科学的に正しい結果を導くことが本研究により明らかになった。またいかなる合金系においても、安定相のみならず準安定相の正確なエネルギー空間（組成、温度など）と競合相との平衡に関する情報が得られる。これにより未知の合金状態図の計算が可能になる。本手法では熱力学的に安定な相平衡に隠された準安定相に関する情報を自由に扱えるため、これを利用した準安定相を用いた合金の特性向上、優れた特性をもつ準安定相の合成などへの応用ができる。さらに複雑なエネルギー空間の定式化によるモンテカルロ法、フェーズフィールド法などのさまざまなシミュレーション技法への応用も可能になる。

謝 辞

本研究は島根大学材料マテリアル学部の榎木勝徳准教授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な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21H01602の助成を受けて得られました。ここに謝意を表します。

5. 参 考 文 献

- 1) M. Enoki, S. Minamoto, I. Ohnuma, T. Abe and H. Ohtani, *ISIJ International*, **63** (2023) 407-418.
- 2) Marcel H. F. Sluiter, C. Colinet and Alain Pasturel, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 174204.
- 3) R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81** (1951) 988-1003.
- 4) L. F. Zhu, B. Grabowski and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 224202.
- 5) S-T. Lin, M. Blanco and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 11792-11805.

柔軟な水素結合による水と氷の多様性の発現機構： CH₄-CO₂ ハイドレートの相挙動，2相および3相共存

田 中 秀 樹*

On the Phase Behaviors of CH₄-CO₂ Binary Clathrate Hydrates:
Two-phase and Three-phase Coexistences

Hideki TANAKA*



*田中 秀樹 フェロー

We develop a statistical mechanical theory on clathrate hydrates in order to investigate the phase behaviors of clathrate hydrates containing two sorts of guest species. It is applied to CH₄-CO₂ binary hydrate. The two boundaries separating water and hydrate and separating hydrate and guest fluid mixtures are calculated, which are extended to the lower temperature and the higher pressure region far distant from the three-phase coexisting conditions. The chemical potentials of the individual guest components can be obtained from the free energies of cage occupations, which are available from the intermolecular interactions. This enables to derive all thermodynamic properties pertinent to the phase behaviors in the whole space of thermodynamic variables of temperature, pressure, and guest compositions. It is found that the phase boundaries of CH₄-CO₂ binary hydrates with water and with fluid mixture locate between simple CH₄ and CO₂ hydrates but the composition ratios of CH₄ guest in hydrate are disproportional to those in fluid mixture. Such differences arise from the affinities of each guest species to the large and small cages of CS-I hydrate and affect significantly occupation of each cage type which results in a deviation of the guest composition in hydrate from that in fluid on the two-phase equilibrium conditions.

本研究では、2種類のゲスト種を含むハイドレートの相挙動を探るために、ハイドレートに関する統計力学的理論を構築し、CH₄-CO₂二元系ハイドレートに適用した。水とハイドレートの境界、およびハイドレートとゲスト流体混合物の境界を定め、3相共存条件から遠く離れた低温・高圧領域まで拡張した。個々のゲスト成分の化学ポテンシャルは、ホスト水分子とゲスト分子間の分子間相互作用から得られる空洞占有自由エネルギーから計算する。これにより、温度、圧力、ゲスト組成の熱力学的変数に対して、相挙動の熱力学的特性を導き出すことができるようにする。その結果、CH₄-CO₂二元系ハイドレートの水および混合流体との相境界は、一元系CH₄ハイドレートとCO₂ハイドレートの間に位置するが、ハイドレート中のCH₄ゲストの組成比は混合流体中とは比例しない。これはハイドレートの大小の空洞に対する各ゲスト種の親和性から生じ、各空洞種の占有率に大きく影響する。ここで開発した方法は、二相平衡条件下のハイドレート中でのCH₄からCO₂への置換効率を評価するための基礎も与える。

1. は じ め に

クラスレートハイドレートとは、ホストとなる水と疎水性または弱く分極した小さなゲスト分子からなる非化学量論的化合物である^{1,2)}。天然に存在するホスト格子は限られており、よく知られている例としてCS-IとCS-IIがある^{3,4)}。CS-I格子は2つの12面体空洞と6つの14面体空洞からなり、CS-II格子は16の12面体空洞と8個の16面体空洞を持つ。空洞のゲスト分子による占有は、水とゲスト分子間の引力相互作用の大きさに依存する。

2024年2月16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

もう一つの重要な事実、空洞に取り込まれるゲスト分子の数は、温度 (T) と圧力 (p) の両方の関数であり、 $T \rightarrow 0$ や $p \rightarrow \infty$ のような極端な条件下以外では、空洞の一部は非占有の可能性があるということである。

ハイドレートの熱力学的安定性は、その生成/解離に関する基本的な性質である。その中で重要な実験値のひとつが解離圧である。解離圧とは、与えられた温度でのハイドレートが水とゲスト流体と同時に平衡状態にあるときの圧力である。

様々なゲスト分子を包接したハイドレートは、エネルギー資源、各種ガスの貯蔵媒体、CO₂の隔離媒体、脱塩材料として期待されている²⁾。信頼性の高い相挙動の予

測法を開発し、ゲスト種と水の分子間相互作用に由来する熱力学的安定性の起源を解明することは、ハイドレートの工業的応用にとっても非常に重要である。

ハイドレートの熱力学的安定性を理論的に予測するための統計力学理論が発展してきた (vdWP 理論)⁵⁾。水、ハイドレート、ゲスト流体の三相平衡のためには、ハイドレート相の水の化学ポテンシャルが共存する水相 (氷相) の化学ポテンシャルと等しくなければならず、ゲストの化学ポテンシャルはハイドレートと接するゲスト流体相の化学ポテンシャルと同じ値でなければならない。この熱力学的安定性の計算を扱いやすくするために従来は、(1) ゲストが大きい場合にも、ホスト格子に対するゲスト種の影響を無視する、(2) ゲスト-ゲスト相互作用を無視する、(3) 空洞占有はゲスト分子 1 個までに制限する、(4) 体積一定のアンサンブルとする、などの近似に基づいてきた。

我々はこれまでに、(1) ゲスト分子の存在によるホスト格子の振動数変調を考慮する、(2) ゲスト-ゲスト相互作用を平均的に考慮した自由エネルギーを導入する、(3) 多重占有も考慮する、(4) 定圧アンサンブルに変換する、などにより、上記の制約を取り除いてきた⁶⁻¹¹⁾。これらでは、空のハイドレートと水 (氷) 間の化学ポテンシャルの差の実験値に頼らずに、水に対して適切な分子間相互作用モデルを用いて計算できることがメリットとなる。

vdWP 理論は、三相平衡の計算を可能にする。しかし、ハイドレートは、水が豊富な条件下では水 (氷) と、ゲストが豊富な条件下ではゲスト流体と平衡になる。これまでに、三相共存のために vdWP 理論で採用されているのは別のアンサンブルを用いることで、二相平衡がより容易に定式化されることを示してきた¹²⁾。その結果、二相境界は三相共存条件から遠く離れた低温領域や高圧領域まで広がっていること、また比較的大きな C₂H₆ などに対しては、二相境界で囲まれたハイドレート一相安定領域は、組成に対しても広い範囲を占めることが明らかになった。

2 種類のゲスト種を含む 2 元系ハイドレートは、より複雑な相挙動を示すことが予想される。水とハイドレート (水/ハイドレート)、ハイドレートとゲスト流体 (ハイドレート/流体) の境界は、通常 (1) 温度 T 、(2) 圧力 p 、(3) ゲストの合計のモル分率 y 、(4) 2 つのゲスト種内の組成 z_i のうち、3 つの熱力学変数によって特徴づけられる。さらに、ゲスト流体混合物の二相平衡が起こす可能性がある。したがって、ハイドレート/流体の平衡だけでなく、ハイドレートと接している流体/流体の平衡も考慮しなければならない。氷 (液体の水) および空のハイドレート中の水の化学ポテンシャルは、これまでに我々が開発した方法で計算する。混合流体中のゲストの化学ポテンシャルは、臨界温度と臨界圧力のみを

必要とする状態方程式を用いて見積もることができる。ハイドレート中のゲスト種の化学ポテンシャルは、空洞占有の自由エネルギーと 2 つの熱力学変数 y と z の関係から計算することができる。

ここでは、二元系ハイドレートの代表として CH₄ と CO₂ をゲスト分子とするハイドレートを取り上げ、その熱力学的安定性を調べる。CH₄ または CO₂ をゲストとする一元系ハイドレートはいずれも CS-I 格子を形成する。CH₄ 分子は無極性であり、その大きさはかなり小さい。CO₂ 分子もまた無極性であるが、CH₄ と異なり大きな四重極モーメントを持ち、CS-I の小さな 12 面体の空洞に比べて大きい。したがって、2 つのゲスト種間の各空洞型に対する親和性に大きな差があり、それぞれどちらかのゲスト種が優先的に包接される可能性がある。また、CH₄ と CO₂ の混合流体は、低温・中圧域において気液共存状態にあり、このような混合流体中の気液共存が相挙動に及ぼす影響があるはずである。

本研究では、二元系ハイドレートの熱力学的安定性と相挙動をシミュレーションや関連する手法により検討した。とくに、CH₄-CO₂ ハイドレートの熱力学変数の全範囲における全体的な相図を描く。これらは相挙動の再現や安定性の起源を理解するために役立つ。また、CH₄-CO₂ ハイドレートのエネルギー資源としての回収、CO₂ の隔離手段、CO₂ の CH₄ への置換など、CH₄-CO₂ ハイドレートの工業的利用にも貢献すると考えられる。

2. 理論と計算方法

2.1. 二相平衡の条件

我々は、三相平衡の予測に関する理論を拡張し、単一ゲスト成分の二相境界、すなわちハイドレートと水 (液体の水または氷) の境界 (ハイドレート/水境界) と、ハイドレートとゲスト種の境界 (ハイドレート/ゲスト境界) を扱えるようにした。この 2 つの境界の交点は、ハイドレート、水、ゲスト流体が共存する温度の関数である解離圧に相当する。水/ハイドレートの境界は水の化学ポテンシャルの等価性から得られ、ハイドレート/ゲストの境界はゲスト流体混合物中のゲストの化学ポテンシャルを用いて計算される。

ハイドレートは二相境界で囲まれた領域で安定である。この境界は、水とゲストの化学ポテンシャルにより決定する。 N_w の水と $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots)$ のゲスト種 i の n_i 個の分子を含むハイドレートの Helmholtz 自由エネルギー $A_c(T, V, N_w, \mathbf{n})$ は、一定の体積 V と温度 T において次のように与えられる。

$$A_c(T, V, N_w, \mathbf{n}) = A_c^0(T, V, N_w) + k_B T N_w \sum_j \alpha_j \left[\sum_i (\beta x_{ij} f_{ij} + x_{ij} \ln x_{ij}) + (1 - \sum_i x_{ij}) \ln (1 - \sum_i x_{ij}) \right], \quad (1)$$

ここで $A_c^0(T, V, N_w)$ は空のハイドレートの Helmholtz 自由エネルギーであり，和は全てのゲスト種 i と空洞種 j についてとる．水分子数に対する j 種の空洞数を α_j により表し， i 種のゲストの j 種空洞の占有率を x_{ij} とする．さらに，Boltzmann 定数を k_B とし， β は $\beta = 1/k_B T$ で定義され， f_{ij} はゲスト種 i による j 型の空洞占有の自由エネルギーを表す．空のハイドレートの Helmholtz 自由エネルギー $A_c^0(T, V, N_w)$ は，最適化された構造の相互作用エネルギー，振動自由エネルギー，および残余エントロピー項の和として計算される．

空洞占有の自由エネルギーは，球形分子と見做すことのできる CH₄ に対して

$$f_{ij} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int \exp(-\beta \psi_{ij}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right], \quad (2)$$

また線形の CO₂ 分子に対しては

$$f_{ij} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\pi I_i k_B T}{sh^2} \iint \exp(-\beta \psi_{ij}(\mathbf{r}, \Omega)) d\mathbf{r} d\Omega \right], \quad (3)$$

となる．ここで， m_i と I_i は i 種ゲスト分子の質量と慣性モーメント，CO₂ 分子の対称数であるここでは $s = 2$ ，また j タイプ空洞におけるゲスト種 i と周囲全ての水分子との相互作用を $\psi_{ij}(\mathbf{r}, \Omega)$ とする．この中で， $\mathbf{r}$ と Ω は関与する分子重心の位置と配向である．

以下の相平衡の説明では，流体相とハイドレート相をそれぞれ上付き (f) と (hy) により示す．ハイドレートの熱力学的条件を規定する変数の 1 つは，ゲストのモル分率 y であり，これは各ゲストのモル分率 y_i の和である．ここでは水の蒸気圧は無視できるので，流体相におけるゲスト種 i の組成である $z_i^{(f)}$ はモル分率でもあり， i は m (CH₄) または c (CO₂) のいずれかである．水/ハイドレートまたはハイドレート/流体の境界で 3 つの独立変数があることになり，ハイドレートでは $z_m^{(hy)}$ 混合流体では $z_m^{(f)}$ を選択するのが自然である．この選択は三相共存曲線（水/ハイドレート/ゲスト流体）を記述するのに便利である．

ゲスト種 i の分子はタイプ j の空洞に n_{ij} 個が分配される．ゲスト分子の総数 n_i ，またはモル分率 y_i のみが， T と V 以外の独立変数であり，個々の空洞への配分 n_{ij} には， $n_i = \sum_j n_{ij}$ の制約条件が課され，タイプ j の空洞内の占有率 x_{ij} を指定することによって決められる．この占有率は，化学ポテンシャル μ_i を用いて次のように計算される．

$$x_{ij} = \frac{\exp[\beta(\mu_i - f_{ij})]}{\sum_i \exp[\beta(\mu_i - f_{ij})] + 1}. \quad (4)$$

ここでは， $\mu_i = \mu_i^{(hy)}$ である．占有率は， $n_{ij} = \alpha_j x_{ij} N_w$ として，タイプ j の空洞内のゲスト数に直接関係する．したがって，ゲスト種 i のハイドレート中のモル分率 y_i は次式で与えられる．

$$y_i = y z_i^{(hy)} = \frac{\sum_j n_{ij}}{\sum_{i,j} n_{ij} + N_w} = \frac{\sum_j \alpha_j x_{ij}}{\sum_{i,j} \alpha_j x_{ij} + 1}. \quad (5)$$

CH₄-CO₂ ハイドレートの y_m と y_c の代わりに， y と $z_m^{(hy)}$ を選択することもできる．いずれにしても，化学ポテンシャルは式 (5) から得られる．CH₄-CO₂ ハイドレートのような二元系ハイドレートの場合， $\exp(\beta \mu_i)$ の連立二次方程式を繰り返しにより解くことができる．このようにして，ゲストの化学ポテンシャル $\mu_i^{(hy)}$ は， T ， V/N_w ，と y および $z_m^{(hy)}$ で表される．式 (1) の Helmholtz 自由エネルギーを用いて，熱力学的変数を V から p に変換し，その際に対応するギブス自由エネルギーに置き換えられる．

ハイドレートが水（氷）と共存する条件は，水/ハイドレートの境界において，水相または結晶氷相の水の化学ポテンシャル $\mu_w(T, p)$ がハイドレートの化学ポテンシャル $\mu_c(T, p)$ と等しくなることである：

$$\mu_w(T, p) = \mu_c(T, p, y, z_m^{(hy)}). \quad (6)$$

ある圧力における平衡体積は，式 (1) の自由エネルギーを最小化することによって次のように計算される．

$$\frac{\partial A_c^0}{\partial V} + p + \frac{\partial}{\partial V} \sum_j \alpha_j N_w (\sum_i x_{ij} \mu_i^{(hy)} - k_B T \ln [1 + \sum_i \exp\{\beta(\mu_i^{(hy)} - f_{ij})\}]) = 0. \quad (7)$$

$\mu_c^0(T, p)$ の他に， f_{ij} は平衡体積のものに置き換える必要があり，圧力の関数である．ゲストの化学ポテンシャル $\mu_i^{(hy)}$ は，式 (5) と式 (6) から求められる．

平衡条件である式 (6) は，空のハイドレートの化学ポテンシャル $\mu_c^0(T, p)$ を用いて以下のように書き直される：

$$\begin{aligned} \mu_w(T, p) &= \mu_c^0(T, p) + k_B T \sum_j \alpha_j \ln(1 - \sum_i x_{ij}) \\ &= \mu_c^0(T, p) - k_B T \sum_j \alpha_j \ln[1 + \sum_i \exp\{\beta(\mu_i^{(hy)} - f_{ij})\}] \end{aligned} \quad (8)$$

水/ハイドレート境界を求めるには，ハイドレートと平衡状態にある氷の化学ポテンシャルが必要である．氷の化学ポテンシャルは空のハイドレートと同じ方法で計算され，液体の水の化学ポテンシャルは氷の融点と液体の水と氷の熱力学的性質から求められる¹²⁾．

ハイドレートとゲスト流体の平衡は，ゲストの全成分に対して，以下の条件で起きる．

$$\mu_i^{(hy)}(T, p, y, z_m^{(hy)}) = \mu_i^{(f)}(T, p, z_m^{(f)}) \quad (9)$$

流体相におけるゲスト種の化学ポテンシャルは，臨界温度と圧力のみが必要な Redlich-Kwong 状態方程式から

計算した¹³⁾．与えられた圧力での体積は，次式で得られる．

$$\frac{\partial A_c^0}{\partial V} + p - \frac{\partial}{\partial V} \sum_j \alpha_j N_w k_B T \ln [1 + \sum_i \exp \{ \beta (\mu_i^{(n)} - f_{ij}) \}] = 0. \quad (10)$$

ここでも， f_{ij} は平衡体積におけるものに置き換えられ，圧力の関数となる．

2.2. 結晶構造 CS-I と Ice Ih の生成

GenIce ツールを用いて，CS-I と ice Ih の各構造について 100 個の水素無秩序配置を生成し¹⁴⁾，これらの構造を用いて自由エネルギーとその他の特性を計算した．CS-I と ice Ih 構造は，それぞれ水分子数 368 個と 1120 個とした．生成された各構成は分極を持たず，ice rule を満たす¹⁵⁾．各構成は，ある範囲の様々なモル体積を持つように伸縮して，これらをもとに与えられた温度圧力における平衡体積を求める．ゲスト分子は，ハイドレート中の空洞中心に配置する．また，各構成は相互作用エネルギーを最小化して，それを用いてホスト格子の自由エネルギーを準調和振動近似に基づき計算した¹²⁾．

2.3. 分子間相互作用

ここでの二元系ハイドレートは，水とゲスト分子である CH₄ と CO₂ からできている．水-水の相互作用は，ice Ih の融解温度をよく再現する TIP4P/ice モデルによって記述する¹⁶⁾．これにより，理論計算と実験測定との比較が容易になる．CH₄ は，単一の Lennard-Jones (LJ) 相互作用で表される球状分子として表す¹⁷⁾．CO₂ 分子は 3 つの相互作用点を持つ剛体回転子として扱う¹⁸⁾．これらのパラメータを **Table I** に示す．TIP4P/ice と CO₂ の同種分子異種原子の LJ エネルギーパラメータには Lorentz-Berthelot 則を適用した．TIP4P/ice 上の酸素と CO₂ 上の相互作用点のいずれかとの間の LJ エネルギーパラメータについては，Berthelot 則の値に 0.88 を乗じた．これは，一元系 CO₂ ハイドレートの解離圧を 270 K 付近で実験と一致させるための最適値である．

Table I Interaction site parameters for charge and LJ size (σ), energy (ϵ) parameters for guest species, CH₄ and CO₂. The C-O distance in the CO₂ molecule is 0.1149 nm.

site	q (e)	σ /nm	ϵ /kJ mol ⁻¹
CH ₄	0	0.3882	1.139
C	0.652	0.3493	0.6099
O	-0.6	0.2994	0.4796

3. 結果および考察

3.1. CH₄ と CO₂ ハイドレートの解離圧と共存条件

CH₄ を 1 つのゲスト種として含む一元系ハイドレートの解離圧は，以前にハイドレートを含む二相平衡とともに様々な温度で調べられた．これらの解離圧は，実験的

な測定値と非常によく一致している．CO₂ ハイドレートの解離圧は，前に説明したように，水分子と CO₂ 分子間の相互作用に対して Berthelot 則からのずれを許して最適化した LJ 相互作用を用いて新たに計算した．CO₂ ハイドレートについても，200 MPa 以下の圧力領域では実験との一致が良好である²⁾．

解離圧は 2 つの相境界の交点であり，それ以下ではハイドレート相は消滅する．これら 2 種類の境界（水/ハイドレートおよびハイドレート/流体）は，CH₄ または CO₂ を包接する一元系ハイドレートについて，**Fig. 2** に 4 つの圧力で描かれている． T - y 平面における CH₄ ハイドレートの安定領域は，CO₂ の安定領域よりもはるかに狭い．CO₂ のゲスト種においてハイドレートのみが安定である領域が広いのは，小空洞と大空洞の間でゲストの親

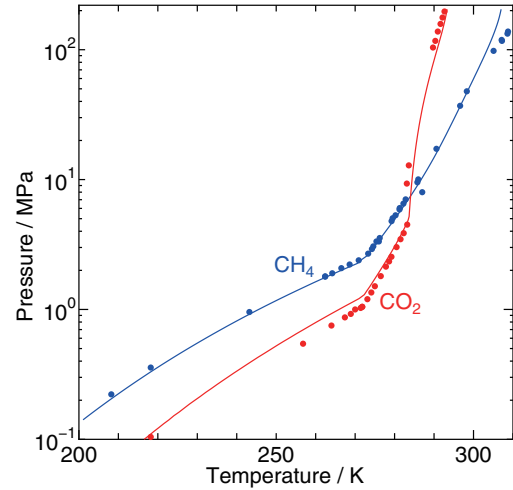


Fig. 1 Dissociation pressures of CH₄ (blue) and CO₂ (red) hydrates against temperature along with experimental measurements (filled circles).

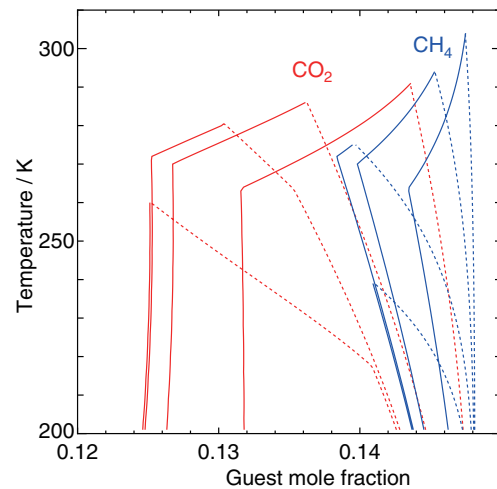


Fig. 2 Phase boundaries of simple hydrates in equilibrium with water (solid lines) and guest fluid (dotted lines) of either CH₄ (blue) or CO₂ (red) against mole fraction of guest. Pressures are set to 0.8, 3.2, 25.6, and 102.4 MPa (from left to right).

和性に大きな差があるためであり、その主な原因は、小空洞に対してゲストのCO₂分子のサイズが大きいことにある。一方、CH₄はどちらのタイプの空洞にも包接されるため、低圧ではCO₂よりも高い濃度で貯蔵される。

空洞占有率は、個々の空洞型とゲスト種、および熱力学的条件に大きく依存する。例えばC₃H₈ハイドレートの大きな空洞（格子構造はCS-II）は、式(8)に従ってハイドレート中の水の化学ポテンシャルを下げるためにほぼ完全に占有され、小空洞は安定化に寄与しない。同様に、大きな空洞のほとんどはゲストのCO₂分子を収容し、小さな空洞の半分以上は数MPa以下の圧力では空のままである。大きな空洞と小空洞におけるCH₄の占有率はあまり変わらない。Fig. 3に3.2 MPaにおける一元系ハイドレートの占有率を温度の関数として表している。小空洞は大きな空洞に比べ、CO₂ハイドレートの安定化への寄与が非常に小さいことが分かる。

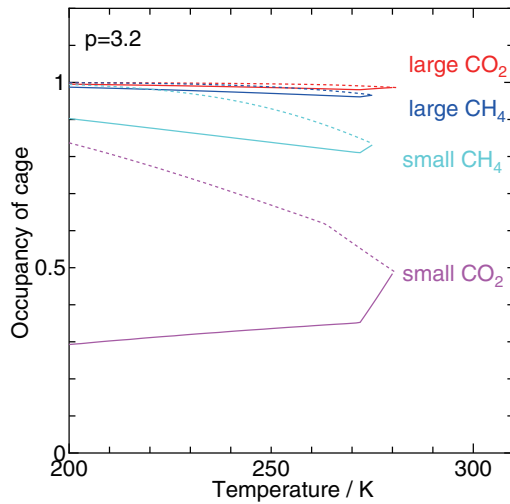


Fig. 3 Temperature dependence of cage occupancy at 3.2 MPa (blue: CH₄ in the large cage, light blue: CH₄ in the small cage, red: CO₂ in the large cage, magenta: CO₂ in the small cage).

3.2. 組成 $z_m^{(f)}$ と $z_m^{(hy)}$ の関係

ハイドレート/流体境界の占有率は、ゲスト種の空洞に対する親和性に依存する。これはゲストと水の相互作用からの空洞占有自由エネルギー f_{ij} として表され、もう1つの占有率の大きさの原因はゲストの化学ポテンシャル μ_i である。ゲスト種の化学ポテンシャルは、ハイドレート/流体の境界における $T, p, z_m^{(f)}$ の関数として求めることができる。ハイドレートの安定性の起源を理解するため、CH₄とCO₂のこれらの量を比較する。Fig. 4は、3.2 MPaにおける流体相の化学ポテンシャルと空洞占有自由エネルギーを温度に対してプロットしたものである。CO₂分子が大きな空洞に最も優先的に収容されるのに対し、CH₄ゲストの収容においては、2種類の空洞はほとんど差がない。自由エネルギーと化学ポテンシャルの温

度依存性から、ハイドレート/流体境界の空洞占有率をほぼ説明することができる。

水/CO₂ハイドレートの境界におけるゲスト分率は、Fig. 2（実線）に示すように、水/CH₄ハイドレートよりも低い。CH₄ハイドレートもCO₂ハイドレートも、それぞれの空洞のゲスト分子の占有率によって水の化学ポテンシャルは以下のように低下する。

$$\mu_w(T, p) - \mu_w^0(T, p) = k_B T \sum_j \alpha_j \ln(1 - x_j) \quad (11)$$

ここで x_j は、ゲスト種であるCH₄またはCO₂による j 型空洞の占有率である（式(8)と比較）。この境界における水の化学ポテンシャルは、個々のゲスト種を選択とは無関係であるため、1つの型の空洞における高い占有率

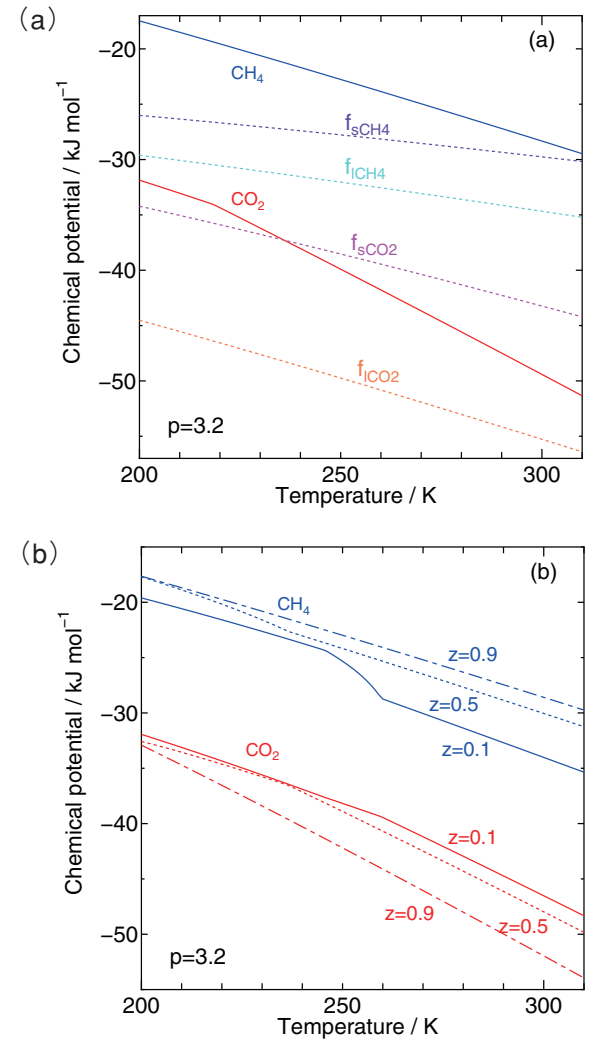


Fig. 4 (a) Temperature dependence of the chemical potentials (solid lines) of CH₄ (blue) and CO₂ (red) in pure fluid and free energies of occupation (dotted lines) for CH₄ (light blue) and CO₂ (orange) in the large cage and for CH₄ (violet) and CO₂ (magenta) in the small cage at 3.2 MPa.

(b) Temperature dependence of the chemical potentials of CH₄ (blue) and CO₂ (red) in mixtures of $z_m^{(f)} = 0.1$ (solid lines), 0.5 (dotted lines), 0.9 (dot-dash lines) at 3.2 MPa.

は、どのようなゲスト種に対しても、他のタイプにおける低い占有率と相殺されるはずである。大きな空洞への CO₂ の親和性が強いと 1 に近い高い占有率になり、小さな空洞の占有率は比較的低くなる。低い占有率は、小空洞における CH₄ よりも CO₂ 分子の親和性が低いという観点からも予想される。二元系ハイドレートについては、単純な相殺以上のより複雑なメカニズムが働くと予想される。

3.3. 固定された $z_m^{(hy)}$ におけるハイドレートと混合流体の共存線

ここでは、水/ハイドレート境界とハイドレート/流体の境界を同時に記述するために、独立変数の 1 つを $z_i^{(n)}$ から $z_i^{(hy)}$ に変更する。なぜなら、ハイドレート単独は 2 つの境界に囲まれた領域で安定であり、2 つの境界に共通するより適切な独立熱力学変数は $z_i^{(hy)}$ であるためである。 $z_i^{(n)}$ から $z_i^{(hy)}$ への変換は、前に述べた多数の離散 $z_i^{(n)}$ 値 (10,000) における占有率を用いて行う。このようにして、ハイドレートのみが安定な領域全体のゲストの組成比を表す独立変数 $z_i^{(hy)}$ を用いて、二元系ハイドレートの相挙動を表す。

2 つの二相境界上における占有率 x_{ij} を温度に対して Fig. 5 に表した。ハイドレート/流体境界上の占有率は、3.2 MPa における混合流体の気液平衡のもとで、異状な挙動を示す。しかし、これらの温度依存性は、 $z_m^{(n)}$ ほど明確ではない。なぜなら、組成比 $z_m^{(n)}$ は、化学ポテンシャルを介して占有率に直接影響するからである。他の (水/ハイドレート) 境界では、水の相転移が占有率曲線を曲げ、氷から液体水への転移に伴い、大きな空洞の CH₄ を除いて、どの空洞でも占有率が増加する。

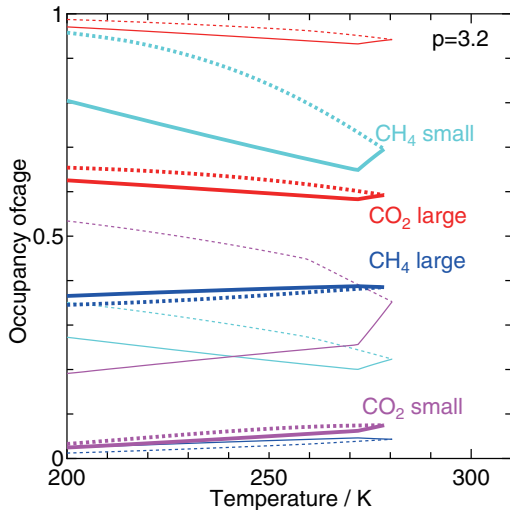


Fig. 5 Occupancies of binary hydrates, for large cages by CH₄ (blue) and by CO₂ (red), for small cages by CH₄ (light blue) and by CO₂ (magenta) at pressure $p = 3.2$ MPa and at guest fractions, $z_m^{(hy)} = 0.1$ (thin lines) and 0.5 (thick lines) in equilibrium with water (solid line) and with guest fluid (dotted line).

CH₄ 分子は、組成比 ($z_i^{(hy)} = 0.1$) において、CO₂ よりも小さな空洞に優先的に取り込まれる。CO₂ 分子はこのような条件下では小さな空洞には入る確率は低く、この傾向は圧力が低いほど顕著になる。CO₂ 分子による大きな空洞の優先的な占有により化学ポテンシャルの必要な低下は補償される。この傾向は $z_i^{(hy)} = 0.5$ でも観測されるが、 $z_i^{(hy)} = 0.1$ の場合よりも明確ではない。ハイドレート/流体境界のいくつかの占有率は温度の上昇とともに増加するが、これは一元系ハイドレートでは見られない。

一元系ハイドレートとは異なるもう一つの顕著な特徴として、両曲線間のギャップは小さいが、大空洞中の CH₄ に対する 2 つの曲線の占有率が逆転していることが挙げられる。ゲスト種の化学ポテンシャルは、ゲストのモル分率が低いほど低下するため、通常、ハイドレート/流体境界の占有率は、水/ハイドレート境界の占有率よりも高くなる。この逆転は、2 つの境界の関係が正常である Fig. 2 の一元系 CH₄ ハイドレートの場合と対照的である。これは、Fig. 4 に示すように、ハイドレート/流体境界から水/ハイドレート境界への CO₂ の化学ポテンシャルの低下がより顕著であることに起因している。2 つの境界間の大きなギャップは、 $z_i^{(hy)} = 0.5$ の CH₄ を包接する小空洞と、 $z_i^{(hy)} = 0.1$ の CO₂ を包接する小空洞に見られる。

4. 結 論

本研究では、2 種類のゲスト種を含むハイドレートの相挙動を探るために、二元系ハイドレートの統計力学的理論を構築した。水/ハイドレート、ハイドレート/流体の 2 つの相境界を分子間相互作用から調べ、一元系ハイドレートでは 3 相共存条件 (解離圧/温度) から相図上では遠く離れていることを示した。二元系ハイドレートの熱力学的安定性の計算方法は一元系ハイドレートと同様であるが、二元系ハイドレートの相図は、温度、圧力、ゲスト種の合計のモル分率に加えて、2 つのゲストの組成比の関数として表す必要がある。この新たな変数と、ある温度-圧力-組成範囲における混合流体の二相共存の可能性により、相挙動の更なる複雑さが生じる。

ここでは、この理論的手法を CH₄-CO₂ 二元系ハイドレートに適用した。カノニカルアンサンブルの枠組みにおいて、各成分の化学ポテンシャルをゲストの組成に関係つけるために、空洞占有率の自由エネルギーを利用する。これにより、熱力学的変数の全空間における空洞占有率だけでなく、この二元ハイドレートの相挙動を精緻に調べることができる。経験的パラメータとして、CH₄ と CO₂ の臨界温度と圧力、CH₄ と CO₂ の異種分子間相互作用を調整する因子のみを使用した。水とゲスト種の化学ポテンシャルは、分子間相互作用が固定されればすべて計算される。二元系ハイドレートの大空洞と小空洞に

対する各ゲスト種の親和性の違いが各空洞の占有率に大きく影響し，ハイドレート/流体境界におけるゲストの組成が流体中の組成から大きくずれることがわかった。また，ハイドレートと平衡状態にある混合流体の二相共存は，低圧におけるハイドレート/流体境界と 2 種類の空洞における各ゲストの占有率を変化させる。

本手法は，CH₄をCO₂に置換する効率を評価するための基礎となっている。化学ポテンシャルは，温度 T ，圧力 p ，ゲストのモル分率 y ，または組成比 z の関数として計算されるため，一定量のCO₂流体と混合した後，CH₄の一部がCO₂で置換された安定ハイドレートの組成比を推定することができる。これは，熱力学的限界における置換効率の評価につながる。さらに，任意のゲスト分率 y と任意の組成比 z における化学ポテンシャルの温度依存性から，各成分のモルエンタルピーを計算し，置換反応におけるエネルギー収支を論じることができると期待される。

謝 辞

本研究を進めるにあたり，松本正和准教授（岡山大学）と矢ヶ崎琢磨准教授（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提供の支援を受けた。

参 考 文 献

- 1) D. W. Davidson, *Water — A Comprehensive Treatise* (Plenum, New York, 1973), Vol. 2.
- 2) E. D. Sloan and C. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (CPC Press, Boca Raton, 2008).
- 3) F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 483.
- 4) M. Matsumoto and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 8257.
- 5) J. H. van der Waals and J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.*, **2** (1959) 1.
- 6) H. Tanaka and K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 4098.
- 7) H. Tanaka and K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 8110.
- 8) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 10833.
- 9) H. Tanaka, T. Nakatsuka and K. Koga, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 5488.
- 10) H. Tanaka and M. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 14256.
- 11) T. Yagasaki, M. Matsumoto and H. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 054118.
- 12) H. Tanaka, T. Yagasaki and M. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 297.
- 13) O. Redlich and J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44** (1949) 233.
- 14) M. Matsumoto, T. Yagasaki and H. Tanaka, *J. Comput. Chem.*, **39** (2018) 61.
- 15) J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1** (1933) 515.
- 16) J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 234511.
- 17) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).
- 18) S. C. Velaga and B. J. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **118** (2014) 577.

超伝導の未解決問題に挑む

前 野 悦 輝*

Resolving Outstanding Puzzle in Superconductivity

Yoshiteru MAENO*



*前野 悦輝 フェロー

We will introduce our research results focusing on the layered ruthenium oxide Sr_2RuO_4 , which is a typical quantum material with the complexities treatable in modern *condensed matter* physics, such as electron correlation, spin-orbit coupling, and multiband. The electronic excitation mode named “Pines’ demon”, which was predicted almost 70 years ago but had never been actually observed, was reported in the normal state of Sr_2RuO_4 . In order to elucidate the unconventional superconducting state of Sr_2RuO_4 , a few challenging paradoxes are present among the results obtained by different experimental techniques. We will explain how available theoretical models can explain different experimental results and discuss the ongoing research to resolve them. Other results including superconductivity in topological materials, as well as future prospects are also discussed.

電子相関、スピン軌道相互作用、マルチバンドなど、現代の物性物理学で扱われる複雑性を兼ね備えた典型的な量子物質といえる、層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 を中心とした研究成果を紹介する。70年近く前に予言されたものの実証報告の無かった「パインズの悪魔」と名付けられた電子励起モードを Sr_2RuO_4 の常伝導状態で観測した。その非従来型超伝導状態の解明に関しては、異なる実験手法での結果の間でいくつかのパラドックスが鮮明になった。本稿ではそれらを解説するとともに、解明に向けて現在進行中の研究についても触れる。また、トポロジカル物質の超伝導を含む、その他の研究成果と今後の研究展望についても述べる。

1. は じ め に

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）の研究施設で特定助教の若手研究者2名とともに研究を進めた¹⁾。本稿では現在進めている研究の狙いと、国際共同研究を含む活動成果について報告する。本研究の中心課題である、層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 の超伝導研究の現状は以下3節で解説する。これに関して、日本物理学会刊行の論文雑誌 *J. Phys. Soc. Jpn.* から依頼された招待レビュー論文²⁾と、*Nature Physics* 誌からの Invited Perspective 記事³⁾を投稿した。

2. 量子物質 Sr_2RuO_4 とパインズの悪魔

「量子物質」という言葉は、近年、先端機能性材料を成る物質群としてよく用いられる。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。 Sr_2RuO_4 は典型的な現代的量子物質である；電子同志のクーロン斥力の効果が顕著な強相関電子系特有の「非従来型」の超伝導を示し⁴⁾、スピン・軌道相互作用の効果も大きい複数のバンドからなる電子構造を持つ（図1左上）。

Sr_2RuO_4 を用いたイリノイ大学の Abbamonte 教授らとの共同研究から、1956年にパインズが Distinct Electron Motion (DEM) を成る量子 “DEM-on”（デーモン、悪魔）と名付けた電子励起モード「パインズの悪魔」を初めて観測した⁵⁾。金属中の電子励起モードとしてよく知られたプラズモンは、静電エネルギーを復元力とする電子密度の振動であり、その励起には1 eV程度のエネルギーが必要である（図1左下と中）。これに対してパインズの悪魔モードは、多バンドの金属中で異なるバンドの電子密度が逆位相で変動するもので、空間的には電子密度は変化せず、励起エネルギーも長波長極限でゼロになる音響プラズモンモードである（図1左下と右）。

京都大学で育成した Sr_2RuO_4 高純度単結晶を用いて、測定はイリノイ大学の運動量分解電子エネルギー損失分光 (M-EELS) 装置を用いて行い、観測した新たな励起モードのエネルギー依存性や強度の運動量依存性・臨界

2024年2月19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

専門分野：低温物理学, 量子物質

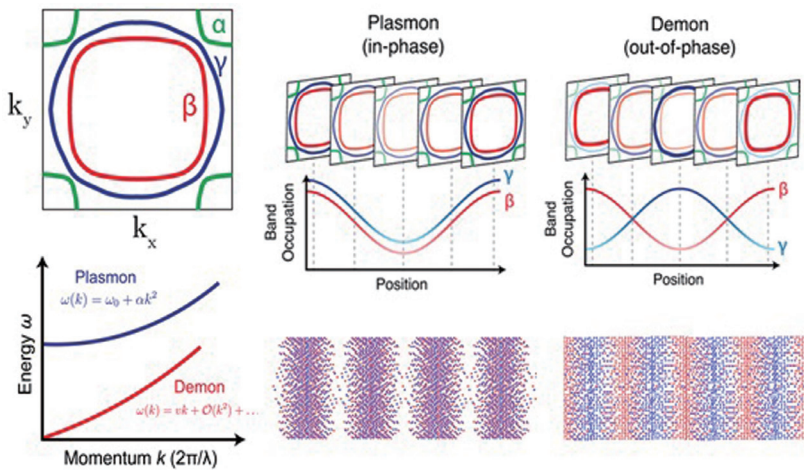


図1 パインズの悪魔モードの概念図。

(左上) Sr_2RuO_4 のバンド構造。性質の異なる3つのバンドからなる。(左下) プラズモンとパインズの悪魔のエネルギー・運動量分散関係。(中) プラズモン励起と電子密度の振動の概念図。(右) パインズの悪魔モード。 γ バンドと β バンドの電子数が逆位相で振動する。上図では線の太さで電子の数を表現している。

運動量などからパインズの悪魔と解釈できた(図2)。理論的に予想されるデーモンは、 β バンドと γ バンドの電子占拠数の位相のずれた動きからなる電氣的に中性の励起モードである。

Sr_2RuO_4 の電子状態は一軸圧印加によって、 γ バンドが円筒状から面状に劇的に変化し、それに伴い超伝導転移温度が倍増することがわかっている⁶⁾。この変化に伴うパインズの悪魔モードの振る舞いの変化を観測するための準備を進めている。M-EELS実験では試料付近に電場をかけられないので、圧電素子ではなく2種の金属の熱収縮率の違いを利用した一軸ひずみセルの製作と予備実験を京都大学で進めている。

我々の研究成果は70年近く前の予言を実現したもので、パインズの悪魔は他のマルチバンド金属でも広く存在するものと期待される。例えば、金属ナノ粒子の光学特性、金属水素化物における高温超伝導などで重要な役割をになうと考えられており、様々な物質での存在発見と研究展開も今後の課題である。

3. 超伝導状態のパラドックス

超伝導発見⁴⁾当初からこの30年間、 Sr_2RuO_4 の研究はしばしば既存の実験手法にとってチャレンジであった。角度分解光電子分光(ARPES)は電子構造を観測する手法として欠かせないが、当初、世界をリードする複数のグループから報告された結果は、いずれも表面での原子構造の再構築による電子状態を観測したもので、超伝導をになう実際の電子状態とは異なることが分かった。この経験はその後、物質内部(バルク)の電子構造をARPESで精確に観測する技術の確立に発展した⁷⁾。また、超伝導電子対のスピン状態の観測手法として欠かせ

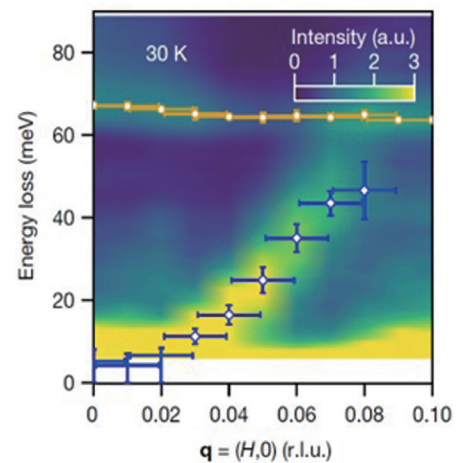


図2 M-EELSで観測された低エネルギー励起モード⁵⁾。

エネルギー 67 meV の信号は音響フォノンモード。通常のプラズモンは1.2 eVに観測される。

ない核磁気共鳴(NMR)によるナイトシフトの観測も、2019年になって以前のデータが過熱による常伝導状態を反映したデータと判明し、関係者に激震が走った^{8,9)}。 Sr_2RuO_4 の導電性が極めて高いために、NMRのバルス印加で発生するジュール熱が大きく、約10 msの間、試料温度が超伝導転移温度以上になっていたのである。現在では、これまで考えられてきたスピン三重項の電子対ではなく、スピン一重項的な電子対による超伝導の振る舞いが明らかになった。なお後述するように、異なる軌道の電子対によるスピン三重項超伝導のモデルも、実験との整合性の良いモデルとして新たに提案されている。

これら最近の発展を踏まえても Sr_2RuO_4 の非従来型超伝導の全容が解明できていないのが現状で、むしろ異なる手法の実験結果の間の矛盾点が鮮明になってきた。図3に、現在有力と考えられている超伝導状態のいくつかのモデルの特徴とエネルギーギャップ、および主な実験結果との対応をまとめた。実験結果の間には主に二つの問題点が浮き彫りになっている。その一つは、超伝導状態で自発的に内部磁場が発生する「時間反転対称性を破る超伝導状態」なのか否かをめぐるパラドックス、もう一つは面間方向の運動量 k_z の特定の値で超伝導エネルギーギャップがゼロになる「水平ラインノード」があるのか否か、という点である。以下ではこれらを中心に解説する。

3.1. 時間反転対称性(TRS)は破れているのか?

超伝導電子対があたかも強磁性体のスピンのようにふるまう、時間反転対称性(time-reversal symmetry, TRS)を破る画期的な超伝導が Sr_2RuO_4 で起こっていることがミュオンスピン回転の実験から明らかになって以来¹⁰⁾、いくつかの研究グループがその結果を再現してきた¹¹⁻¹⁴⁾

◎: very positive, ○: positive, ▲: marginal, ×: negative

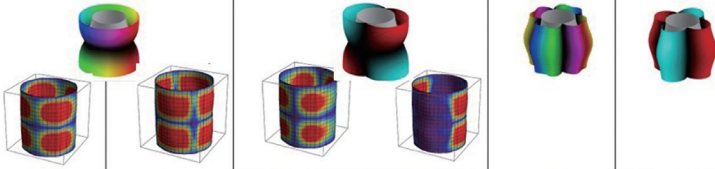
超伝導秩序変数の候補	$d_{xz}+id_{yz}$	$[5,3]+i[6,3]$	d_{xz} or d_{yz}	$[5,3]$ or $[6,3]$	$d_{x^2-y^2}+ig_{xy}(x^2-y^2)$	$d_{x^2-y^2}$	
超伝導電子対のスピンと軌道の状態	spin-singlet, chiral d-wave	spin-triplet, orb-antisym, chiral d-wave	spin-singlet, nematic d-wave	spin-triplet, orb-antisym, nematic d-wave	spin-singlet, AD*, d+ig-wave	spin-singlet, d-wave	*AD: accidentally degenerate
成分の数と既約表現の次元	2-2D	2-2D	1-2D	1-2D	2-1D	1-1D	
既約表現	E_g	E_g	E_g	E_g	$B1g + A2g$	$B1g$	
超伝導エネルギーギャップ						Illustrations by S. Yonezawa (top: symmetry) and A. Ramires (bottom: based on realistic FS)	
TRSの破れ	◎	◎	×	×	◎	×	
Experiments							
μSR TRSB	◎	◎	×	×	○	×	ミュオン
μSR: split Tc under uniaxial strain	◎	◎	×	×	○	×	
Jump in shear ultrasound velocity	◎	◎	◎	◎	◎	×	超音波
specific heat and elastocaloric: unsplit Tc under uniax. strain	×	×	◎	◎	▲	◎	比熱や超伝導接合実験
SIS' junction: symmetric under I-H inversion	×	×	◎	◎	×	◎	
dynamical behavior of junctions (sc domains)	◎	◎	○	○	○	×	

図3 Sr₂RuO₄の超伝導状態のいくつかの候補とその超伝導ギャップ、および主な実験結果との整合性。
[5,3], [6,3]は軌道間電子対状態を示す。

(図3の「ミュオン」の行)。特にRuO₂面内の一方向にひずみを加えると超伝導転移温度が1.5 Kから3.5 Kにまで上昇するのに伴い、超伝導転移温度とTRSを破る超伝導への転移温度とが分裂することが明らかになった¹³⁾。また静水圧や不純物添加など、正方晶の結晶対称性を保った実験では、超伝導転移温度の変化に伴い、TRSの破れも超伝導と同時に発生することも明らかになった¹⁴⁾。これらは超伝導状態が2成分の秩序変数からなることを意味する重要な結果である。

さらに図3の「超音波」の行にあるよう、縦波の超音波音速だけでなく、横波の音速も超伝導転移温度で飛びを生じる特異な振る舞いが二つの研究グループから報告された^{15,16)}。この結果はミュオン実験と同様、超伝導状態の秩序変数が2成分を持つことを示し、その対称性点群の既約表現もある程度絞り込まれた。

ところが、図3の「比熱や超伝導接合実験」の行にあるように、一軸ひずみ印加の元での比熱¹⁷⁾と弾性熱量効果¹⁸⁾の実験からは、ミュオンで観測された超伝導転移温度の分裂に伴う信号は全く観測されなかった。これは明らかなパラドックスで、正しい実験結果の解釈の違いの問題なのか、矛盾する実験結果なのかを早急に解明する必要がある。

ミュオンのスピン歳差運動の周波数によって内部磁場の変化をきわめて精度よく敏感に検出できる。超伝導電子対のスピン状態を決定する有力な手法としてNMR以外にも偏極中性子によるナイトシフトの観測¹⁹⁾があるが、Sr₂RuO₄での研究を通じて、それぞれの問題点も明らかになった。第三の実験手法として、スイスのパウル・シェラー研究所(PSI)で、最近ナイトシフトの測定に適したミュオン実験装置の運用を開始した。そこで2023年12月に京都大学で育成したSr₂RuO₄の高純度単結晶試料を持ち込んで実験を行った(図4)。その結果、内部磁場の値に対して僅か3 ppmの高精度で、Sr₂RuO₄の常伝導状態のナイトシフト(外部印加磁場とミュオンのスピンが感じる磁場との差)の値が初めて明らかになり、超伝導状態でスピン三重項を示すナイトシフトの減少の観測にも成功した。同時に予想外の振る舞いも観測したため、その解釈をめぐる現在、理論家との共同研究を進めている。

3.2. 水平ラインノードはあるのか？

図3の理論モデルのうち、既約表現が E_g の秩序変数は2成分で、TRSの破れや横波超音波のとびをはじめとする実験結果の多くを説明できる。しかしながら、超伝導エネルギーギャップには対称性から要請される水平ライ

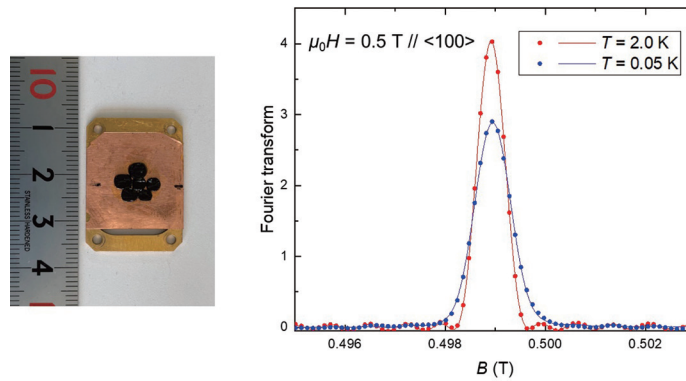


図4 (左) ミュオンスピン回転の実験に用いた Sr_2RuO_4 の単結晶試料. (右) 磁場中でのミュオンスピン歳差運動のスペクトル. 超伝導転移温度以下でスピンの磁化率が減少する方向への共鳴線のシフトが観測された.

ンノードがある. これは, RuO_2 面内を走る電子同志が超伝導電子対を組めないということを意味し, Sr_2RuO_4 が円筒状のフェルミ面を持つ擬2次元性の強い物質であることと一見矛盾する. このパラドックスを説明できる理論モデルとして, 異なる軌道 (d_{xy} と $\{\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz}\}$) の電子の間で対形成が起こる可能性が実際の多バンドの電子構造に基づく計算から提案されている²⁰⁾. 一方, $k_z = 0$ での水平ラインノードを持たない既約表現の秩序変数にも有力な候補があるが, それらでは説明できない実験結果も多い (図3).

いずれにせよ, これまでの多くの実験から, 超伝導ギャップに線状のノードもしくはギャップがきわめて小さくなる構造があることはほぼ確実である. 水平ラインノードの存在は, RuO_2 に平行な面で磁場方向を精密制御した比熱の結果を説明するために必要である^{21,22)}. 最近ではミュオンスピン回転²³⁾, 走査型の磁気プローブ及びトンネル効果²⁴⁾, 交流磁化率測定による下部臨界磁場 H_{c1} ²⁵⁾ の測定から, 磁場侵入深さの精密測定が行われ, ラインノードがあることは確定的といえる. しかし垂直方向のラインノードだけなのか, それに加えて水平ラインノードもあるのかの判定には至っていない.

3.3. 謎の解明に向けて

一軸性ひずみのもとでの超伝導転移が, TRSを破らない高温相と破る低温相に分裂するのかどうかの実験の矛盾点を解決することは喫緊の課題である. ミュオンスピン回転の実験結果は多くの再現が行われており, それを覆すには現在行われている実験手法の妥当性そのものを問うことになる. 一方, 比熱の実験で2段目の転移を示唆するエントロピー変化が観測されないことも同時に説明するには, 既存の2成分秩序変数のモデルではなかなか困難である.

水平ラインノードの存在が確立した場合, 軌道間電子対形成 (スピン三重項, 軌道間反対称, 偶パリティ) というこれまでに実証された例のない新奇な超伝導状態が実現しているのかどうかは, 実験的に検証する必

要がある. どのような現象にこのような新奇な超伝導状態ならではの特徴が現れるのかの理論的提案も必要である.

これらと並行して, ひずみ印加による超伝導転移温度の変化の定量的・統一的理解は, 異なる手法での実験結果の間をつなぐ重要な役割をになうだろう. 我々も実験を進めているピエゾ素子を用いた一軸圧印加装置による転移温度変化に加えて, 静水圧による超伝導転移温度の抑制, そして超音波音速のとりと Ehrenfest の熱力学関係式から導かれる転移温度の変化の間で満たすべき関係の値にもかなり大きな違いが見られる³⁾. TRiKUCでは, これらの食い違いの原因を明らかにするための実験も進めている.

4. トポロジカル物質の超伝導など

我々が超伝導を発見した CaSb_2 は, 「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²³⁾. 静水圧の増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²⁴⁾. 圧力下での核磁気共鳴実験から, この転移温度上昇に伴って電子の状態密度は変化しておらず, 電子対の引力相互作用に変化がみられることが分かった²⁵⁾. また, バンド計算の結果から, CaをSr, Mg, Euなどで元素置換すると線ノード状態のエネルギーをフェルミレベルまで移動できることが予想される. 実際にこれらの元素置換実験を行ったところ, Mgの部分置換で超伝導転移温度が1.7 Kから1.9 Kまで上昇することが分かったので, それらの結果を論文投稿した²⁶⁾ (図5).

超伝導体 Sr_2RuO_4 のSrを同じ原子価数のCaで置換した Ca_2RuO_4 は, 強い電子相関のためにモット絶縁体になる²⁷⁾. その絶縁ギャップは小さく, 電流の下で電気抵抗が非線形に減少して新たな非平衡定常状態を生む可能性が盛んに研究されてきた. そのような効果は電流によって物質の性質を制御できる可能性を秘めている. しかしながら, 電流と高抵抗のもたらすジュール加熱の

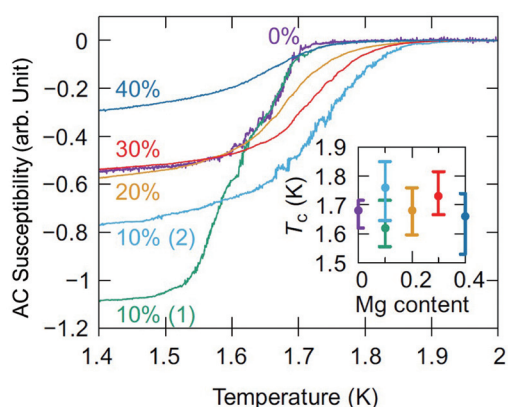


図5 デイラック線ノード金属 CaSb_2 の元素置換系 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Sb}_2$ の交流磁化率. Mgによる部分置換で超伝導転移温度が上昇する²⁶⁾.

ために、特に低温では非平衡定常効果を明らかにするのは容易ではない。我々は電気抵抗と磁化の同時測定を行って、その効果の特定を試みて試料内に生じる温度勾配の効果も取り入れた解析を行った。しかし実験精度の範囲で電流による電子状態の変化は観測できていない²⁸⁾。

5. その他の活動成果

J. G. Bednorz博士と共に銅酸化物の高温超伝導を発見し²⁹⁾、1987年のノーベル物理学賞も受賞したK. Alex Müller教授が2023年1月に95歳で亡くなった。筆者はチューリッヒのIBM研究所でBednorz・Müller両博士のもとで1年間研究した関係から、Müller教授を偲んで2023年7月にイタリア、シシリー島で開催された国際会議に出席し、追悼特集号に「Copper Mountain Report」の題で寄稿した³⁰⁾。高温超伝導発見を初めて伝えた論文²⁹⁾は“*At the extreme forefront of research in superconductivity is the empirical search for new materials*”（「超伝導研究の最前線にあるのは、経験則に基づく新物質の探索である」）という引用文から始まる。その引用元は1983年に米国のCopper Mountainで開催された、超伝導の将来を議論する研究会の報告書であった。銅酸化物での発見の3年前に「銅の山」で会議が開催された偶然は興味深い。私の論文ではMüller教授とこの報告書の執筆関係者との交流にまつわるエピソードを述べた。

1908年に小川正孝（のちの東北帝国大学総長）が発表した新元素「nipponium」は再現できずに幻の発見に終わった。吉原賢二博士（元東北大学教授）は1990年代後半からその論文の内容を吟味考察して、nipponiumが実は1925年になって発見されたレニウム（Re）であったことを明らかにした。筆者らは、吉原博士の業績を正確に国際コミュニティに伝えるべく、米国化学会の論文誌に同博士の追悼記事を公表した³¹⁾。

2020年初頭からのCOVID-19パンデミックに伴い、国際会議の開催も困難を極めたが、第29回低温物理学国際会議（LT29）を2年間の延期ののち、2022年8月に札幌で開催した。その共同委員長を務めたので、大型ハイブリッド国際会議の開催のノウハウをまとめた記事を日本物理学会誌の2023年6月号に掲載した³²⁾。観光庁からの「ハイブリッド国際会議実証事業」の補助も受けて、感染対策を含めた様々な試みに挑戦できた。この時期は、まだ査証取得に国内での身元引受人が必要など厳しい制限があったが、7日間の会期で海外からの参加147名を含む778名の現地参加があり、会議登録者合計は34の国・地域から1,143名、講演数は1,003件に上った。また国際紛争の影響も少なからず受けたが、ウクライナからもリモートで5名の参加があった。

6. まとめと展望

量子物質としての現代的要素を兼ね備えた典型物質である Sr_2RuO_4 の非従来型超伝導状態の徹底解明に向けて、避けて通れないパラドックスが鮮明になり、それらの解決に向けて焦点を絞った研究を進めている。

ルテニウム酸化物に関する2022年以降の新しい研究展開として、従来知られていた強磁性体と反強磁性体の利点を併せ持つ、「第三の磁性体」Altermagnet（アルター磁性）の研究が挙げられる³³⁾。これは従来、反強磁性体に分類されていた中で、結晶の対称性によってパリティとTRSが破れている物質である。アルター磁性体では、交換分裂が d 波超伝導体のような波数依存性で生じるとともに、異常ホール効果やスピン流生成の機能が注目されている。その中で交換分裂エネルギーが最大の物質として RuO_2 が中心的に研究されている。筆者は上述のルテニウム酸化物の超伝導体発見を目指した研究をしていた時期に副産物として RuO_2 の単結晶も得ており、最近試したところ比較的簡単に単結晶が得られた。薄膜での一軸性ひずみ印加によって RuO_2 の超伝導が誘起されることも報告されており³⁴⁾、今後の関連研究課題として注目している。

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、池田敦俊、Giordano Mattoni、米澤進吾、石田憲二、北川俊作、Jake Bobowski、Chanchal Sow、Shubhankar Paul、Clifford Hicks、Vadim Grinenko、Andy Mackenzieの各氏に感謝したい。また、TRiKUCの運営を強力にご支援いただいている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、TRiKUCの児玉知子、土橋明美の各氏に御礼申し上げたい。

文 献

- 1) <http://trikuc.jp/>
- 2) Y. Maeno, S. Yonezawa and A. Ramires, *submitted to J. Phys. Soc. Japan* (2023), arXiv: 2402.12117 (2024).
- 3) Y. Maeno, A. Ikeda and G. Mattoni, *submitted to Nature Physics* (invited Perspective).
- 4) Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, *Nature*, **372** (1994) 532. DOI: 10.1038/372532a0.
- 5) A. A. Husain, E. W. Huang, M. Mitran, M. S. Rak, S. I. Rubeck, X. Guo, H. Yang, C. Sow, Y. Maeno, B. Uchoa, T. C. Chiang, P. E. Batson, P. W. Phillips and P. Abbamonte, *Nature*, **621** (2023) 66.
- 6) 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 Mater.*, **4** (2019) 46.
- 7) C. N. Veenstra, Z.-H. Zhu, B. Ludbrook, M. Capsoni, G. Levy, A. Nicolaou, J. A. Rosen, R. Comin, S. Kittaka, Y. Maeno, I. S. Elfimov and A. Damascelli, *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 097004.
- 8) A. Pustogow, Y. Luo, A. Chronister, Y.-S. Su, 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.
- 9) K. Ishida, M. Manago, K. Kinjo and Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2020) 034712.
- 10) G. Luke, Y. Fudamoto, K. Kojima, M. Larkin, B. Nachumi, Y. Uemura, J. Sonier, Y. Maeno, Z. Mao, Y. Mori and D. Agterberg, *Physica B*, **289-290** (2000) 373.
- 11) W. Higemoto, A. Koda, R. Kadono, Y. Yoshida and Y. Onuki, In *Proceedings of the international symposium on science explored by ultra slow muon* (USM2013), 010202 (2014). DOI: 10.7566/JPSJP.2.010202.
- 12) T. Shiroka, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 134527. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.134527.
- 13) V. Grinenko, S. Ghosh, R. Sarkar, J.-C. Orain, A. Nikitin, M. Elender, D. Das, Z. Guguchia, F. Bruckner, M. E. Barber, J. Park, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, J. S. Bobowski, T. Miyoshi, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, H. Luetkens, C. W. Hicks and H.-H. Klauss, *Nature Phys.*, **17** (2021) 748.
- 14) 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.
- 15) S. Benhabib, C. Lupien, I. Paul, L. Berges, M. Dion, M. Nardone, A. Zitouni, Z. Q. Mao, Y. Maeno, A. Georges, L. Taillefer and C. Proust, *Nature Phys.*, **17** (2021) 194.
- 16) S. Ghosh, A. Shekhter, F. Jerzembeck, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, M. Brando, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks and B. J. Ramshaw, *Nature Phys.*, **17** (2021) 199.
- 17) Y.-S. Li, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. S. Gibbs, Y. Maeno, C. W. Hicks, J. Schmalian, M. Nicklas and A. P. Mackenzie, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **118** (2021) 226504.
- 18) Y.-S. Li, M. Garst, J. Schmalian, S. Ghosh, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, C. W. Hicks, F. Jerzembeck, M. S. Ikeda, Z. Hu, B. J. Ramshaw, A. W. Rost, M. Nicklas and A. P. Mackenzie, *Nature*, **607** (2022) 276.
- 19) A. N. Petsch, M. Zhu, M. Enderle, Z. Q. Mao, Y. Maeno, I. I. Mazin and S. M. Hayden, *Phys. Rev. Lett.*, **125** (2020) 217004.
- 20) H. G. Suh, H. Menke, P. M. R. Brydon, C. Timm, A. Ramires and D. F. Agterberg, *Phys. Rev. Res.*, **2** (2020) 032023.
- 21) K. Deguchi, Z. Q. Mao, H. Yaguchi and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 047002.
- 22) S. Kittaka, A. Kasahara, T. Sakakibara, D. Shibata, S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Tenya and K. Machida, *Phys. Rev. B*, **90** (2014) 220502(R).
- 23) A. Ikeda, M. Kawaguchi, S. Koibuchi, T. Hashimoto, T. Kawakami, S. Yonezawa, M. Sato, Y. Maeno, *Phys. Rev. Mater.*, **4** (2020) 041801(R). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.041801.
- 24) S. Kitagawa, K. Ishida, A. Ikeda, M. Kawaguchi, S. Yonezawa and Y. Maeno, *Phys. Rev. B*, **104** (2021) L060504.
- 25) H. Takahashi, S. Kitagawa, K. Ishida, A. Ikeda, S. R. Saha, S. Yonezawa, J. Paglione and Y. Maeno, to appear in *Phys. Rev. B* (2024).
- 26) A. Ikeda, S. Yonezawa and Y. Maeno, *submitted to J. Phys. Soc. Jpn.* (2023).
- 27) S. Nakatsuji, S. Ikeda and Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997) 1868-1871. DOI: 10.1143/JPSJ.66.1868.
- 28) G. Mattoni, K. Fukushima, S. Yonezawa, F. Nakamura and Y. Maeno, *to be submitted to Phys. Rev. Matter.* (2024).
- 29) J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B – Condensed Matter*, **64** (1986) 189-193. DOI: 10.1007/BF01303701.
- 30) Y. Maeno, *Physica C, Supercond. Appl.*, **613** (2023) 1354341-1-4. DOI: 10.1016/j.physc.2023.1354341.
- 31) Y. Maeno, Y. Hisamatsu and K. Egashira, *Bull. Hist. Chem.*, **48** (2023) 236-241.
- 32) 前野悦輝, 永長直人, *日本物理学会誌*, **78** (2023) 332-334.
- 33) L. Šmejkal, J. Sinova and T. Jungwirth, *Phys. Rev. X*, **12** (2022) 040501.
- 34) M. Uchida, T. Nomoto, M. Musashi, R. Arita and M. Kawasaki, *Phys. Rev. Lett.*, **125** (2020) 147001.

化学反応における対称性の破れの理論 (14) PSII の OEC における S_3 -[S_4]- S_0 遷移過程の XFEL 実験結果と酸素-酸素結合反応の動的機構

山口 兆^{*1, *5, *6}
庄 司 光 男^{*2}
川 上 貴 資^{*4, *6}

宮 川 晃 一^{*2}
磯 部 寛^{*3}
中 嶋 隆 人^{*6}



*山口 兆 元フェロー

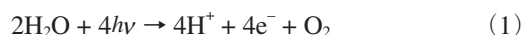
Theoretical Investigations of Time-resolved SFX XFEL and FTIR Experiments of the S_3 -[S_4]- S_0 Transition and the Mechanism of the O-O Bond Formation in the OEC of PSII

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

Recent time-resolved (TR) SFX-XFEL experiments for microcrystal of cyanobacteria have provided snapshots for time-dependent variations of the biosystems structures in the $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ transition in the oxygen-evolving complex (OEC) of photosystem II (PSII). Recent TR-FTIR experiments for spinach combined with the theoretical modeling have also provided the spectroscopic results responding for proton-transfer and oxygen evolution in the water oxidation. These experiments have provided indispensable information to elucidate possible mechanisms of the O-O bond formation and molecular oxygen evolution through the invisible final transition state " S_4 " of the Kok cycle for water oxidation. On the other hand, theoretical and computational investigations have elucidated that timing of the one electron transfer (OET) from the CaMn_4O_6 core to Tyr161-O $\cdot$ radical in the transition is a key factor for understanding and explanation of the possible mechanisms for the water oxidation in OEC of PSII. The TR SFX-XFEL experiments have revealed that the OET and O-O bond formation reactions occur in an almost parallel manner in the $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ transition within 730-1200 μs and the O_2 evolution starts around 1200 μs after the third flash in the cyanobacteria. Other theoretical computations and TR-FTIR experiments have proposed the O-O bond formations before or after the OET. The formation of the high-valent Mn(V)=O (or $\cdot\text{Mn(IV)-O}\cdot$) oxo bond is formally formed after 2500 μs by TR-FTIR for spinach. The nature of the chemical bonds in the possible transition structures revealed by the HDFT calculations is also revisited in relation to the mechanisms of water oxidation in OEC of PSII.

1. 序 章

本シリーズでは (1) 式に示した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_5 クラスターの分子・電子・スピン構造を詳細に検討し、その周辺の水素結合ネットワーク構造なども解析し、さらに水挿入経路やプロトン放出経路などを特定することにより、天然光合成反応の学理解明を進めてきた。¹⁾



本シリーズで解説してきたように PSII における水分解反応は Kok サイクル²⁾と称される 5 段階 S_i ($i = 0 \sim 4$) の反応プロセスで進行することが判明している。近年 $S_0 \sim S_3$ 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 X 線構造解析 (X-ray diffraction; XRD) 法^{3, 4)}や X 線自由電子レーザー (X-ray free electron laser; XFEL) を使用した時間分割 (time-resolved; TR) 連続フェムト秒結晶構造解析 (serial femtosecond X-ray crystallography; SFX)⁵⁻⁹⁾法, TR fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)^{10, 11)}法を用いた研究が進展している。昨年の研究報告 (13)¹⁾で紹介したように, TR SFX-XFEL⁵⁻⁹⁾実験は PSII の OEC の S_2 および S_3 状態における CaMn_4O_5 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の常温での変化も解明した。その結

2024 年 2 月 6 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

*⁵ 大阪大学量子情報・量子生命研究センター

*⁶ 理化学研究所計算科学センター

果, $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ 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 (1) 式に示した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に関する重要な構造情報が得られることになった。さらに, 昨年5月には水分解反応の最終段階である $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 状態遷移の酸素発生反応過程に関する TR SFX-XFEL 実験による中間体の動的構造変化⁸⁾と TR-FTIR (赤外分光) 実験によるプロトンおよび酸素分子放出時系列変化¹¹⁾が Nature 誌に発表された。このように, 2023年には酸素-酸素結合形成や酸素発生過程に関する動的構造や時間情報が得られることになり, 水分解反応の動的反応機構を電子・原子レベルで解明する新しい時代が到来したと言えよう。本稿ではこれらの実験結果^{8, 11)}の紹介を含めて, 水分解反応機構の学理解明についての最近の進展状況を紹介する。

2. S_3 状態の理論計算モデル再訪

2.1. S_3 状態における CaMn_4O_5 クラスタモデルの構築

昨年の研究報告 (13)¹⁾では PSII の OEC の蛋白場に埋め込まれた CaMn_4O_x クラスタに連結する水素結合ネットワークにより構成された生体分子システム構造を紹介した。本稿では今回の TR SFX-XFEL 実験⁸⁾による $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移過程に於ける動的構造変化の理解を容易にするために出発点にあたる S_3 状態における可能な中間体構造を拡大226原子レベルでのQMモデルを用い, UB3LYP-D3法で構造最適化を実行した結果^{12, 13)}の紹介から始めたい。図1に示すように, PSII の OEC における水分解触媒サイトに相当する CaMn_4O_5 クラスタでは右 (Right; R) および左 (Left; L) 側が開いたキューバン構造¹⁴⁾が可能であり, S_i ($i = 0 \sim 4$) 状態において変動可能な部位, X ($\text{O}_{(1)}$ サイト), Y (W2), Z (W1), U ($\text{O}_{(4)}$ サイト) における水の酸化状態, O^{2-} (= a), OH^- (= b) および H_2O (= c) に応じて種々の中間体 S_{iXYZU} (R or L) ($i = 0 \sim 2$) 構造が可能である。さらに, $S_2 \rightarrow S_3$ 状態遷移過程では反応サイトに水 (W) が挿入されるので^{13, 14)}, その状態に依存して S_{iXYZU} (R or L)-W で表現される種々の S_3 中間体構造が可能である。表1に S_3 状態で可能な R

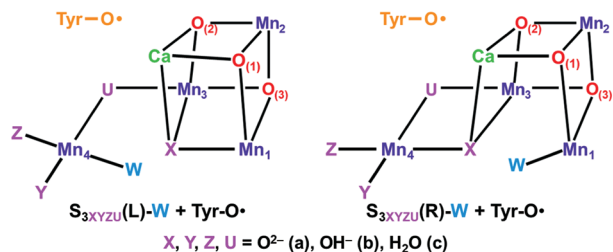


図1 S_3 状態で可能な左側 (Left; L) および右側 (Right; R) の開いた CaMn_4O_x (R or L) に水 (W) が挿入された中間体の構造最適化モデル, およびその水の酸化状態と PSII の光励起電子移動に伴い生成された Tyr161-O• ラジカルより構成された [S_3 + Tyr161-O•] 系の概念図。¹³⁾

Table 1 S_3 状態 R 型の可能な中間体の最適化構造。¹³⁾

Types	Exp. ^{b)}	OH	OH _{glu}	Oxo	Oxyl	OH _w	Perox
Mn ₁ -Mn ₂	2.75	2.76	2.79	2.80	2.78	2.79	2.77
Mn ₂ -Mn ₃	2.86	2.86	2.85	2.82	2.83	2.85	2.81
Mn ₃ -Mn ₄	2.77	2.77	2.75	2.73	2.83	2.92	2.95
Mn ₁ -Mn ₃	3.33	3.55	3.53	3.46	3.27	3.55	3.36
Mn ₁ -Mn ₄	5.06	5.35	5.37	5.33	5.25	5.53	5.23
Ca-Mn ₁	3.37	3.34	3.37	3.20	3.27	3.46	3.39
Ca-Mn ₂	3.32	3.29	3.26	3.25	3.31	3.27	3.35
Ca-Mn ₃	3.52	3.51	3.30	3.37	3.35	3.38	3.57
Ca-Mn ₄	4.00	4.19	3.90	4.06	4.01	4.14	4.23
Mn ₁ -O ₍₆₎	1.79	1.80	1.80	1.67	1.72	1.82	2.14
Mn ₃ -O ₍₅₎	2.00	1.83	1.82	1.84	1.78	1.89	1.88
Mn ₄ -O ₍₅₎	2.22	1.82	1.81	1.79	2.09	2.00	2.26
Ca-O ₍₅₎	2.60	2.85	2.56	2.67	2.55	2.61	2.97
Ca-O ₍₆₎	2.49	2.53	2.45	2.36	2.45	2.59	2.36
O ₍₆₎ -O ₍₅₎	2.09	2.46	2.54	2.49	2.03	2.47	1.41

^{a)}The molecular structures of the water (W) inserted CaMn_4O_x -W S_3 intermediates are abbreviated as W in this table: OH = S_{3abca} -OH(R), OH_{glu} = S_{3abca} -OH_{glu}(R), Oxo = S_{3acca} -Oxo(R), Oxyl = S_{3acca} -Oxyl(R), and Perox = S_{3acca} -Peroxide(R). ^{b)}The experimental values were taken from PDB ID (6DHO) (Kern, *et al.*, 2018).

型の中間体の最適化構造における Mn-Mn, Mn-O, Ca-O 距離などをまとめた。^{12, 13)}

表1に示すように TR SFX-XFEL 実験⁷⁻⁹⁾により解明された S_3 構造は R 型に対応することがわかる。一方, L 型の構造データは Mn₃-Mn₄ の距離が長くなる L 型の特徴を示す以外には R 型それと大きくは変化しないので本稿では省略する。表1より, 本稿で問題となる $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移過程で生成する S_3 中間体における構造最適化による O₍₅₎-O₍₆₎ 間距離は Mn-hydroxide (W = OH⁻; S_{3abca} (R)-OH), Mn-Oxo (W = O²⁻; S_{3acca} (R)-O) 中間体では約 2.5 Å であり, Mn-Oxyl (W = O•; S_{3acca} (R)-O•) 中間体では約 2.1 Å であることより S_3 状態では未だ O-O 結合形成には (結合距離=約 1.4 Å) 至っていないことがわかる。本稿では Mn-Mn, Mn-O, Ca-O 距離の詳細な検討^{12, 13)}は紙数の都合で省略する。

図1に示した CaMn_4O_x クラスタは量子化学的には図2に示すように電子間反発効果を無視できない強相関電子系に属するので, その化学結合状態の本質解明には4個の自由度; スピン (状態), 電荷 (Mn₄ の価電子構造), 軌道 (Mn(III) の Jahn-Teller (JT) 変形効果), 分子運動効果 (proton-shift も含む動的構造), の詳細な検討が必要となる。¹²⁻¹⁴⁾ さらに, 触媒サイト CaMn_4O_x クラスタは PSII の OEC を構成する蛋白場の中に埋め込まれており, 研究報告 (13)¹⁾で紹介したように表在性蛋白質; PsbO, PsbU, PsbV で保護されている複雑分子システムである。筆者らの使用している Hybrid-DFT (HDFT) 計算結果は厳密解ではないのでその妥当性はこれらの自由度に関係する種々の分光実験 (EPR, EXAFS, XES, FTIR など)^{10, 11, 15, 16)}による実験結果との整合性の確認が必要である。本稿では理論計算とこれらの実験結果を統合することにより水分解反応の学理解明を目指したい。

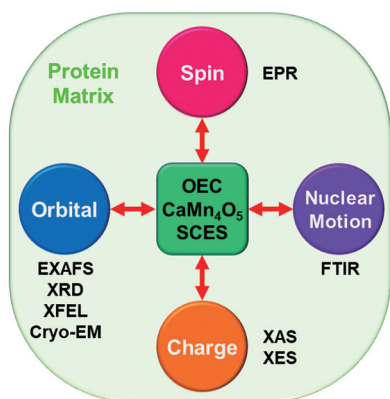


図2 強相関電子系 CaMn_4O_5 に関する4個の自由度とそれらに関する種々の分光実験、時間分割X線構造解析、理論計算のInterplayによる光合成水分解反応の学理解明。

2.2. S_3 状態における種々の中間体の相対安定性

表1に示したように S_3 状態では幾つかの構造の異なる中間体構造が可能であるが、その相対安定性は構築したQMモデルのサイズや計算法により変化する。今回227原子モデルを用いてUB3LYP-D3法^{17, 18)}で構造最適化した3次元 S_3 構造を用いて4種類の計算方法で相対安定性を検討した。総合報告¹³⁾に示したように S_3 状態で理論的には可能な中間体の相対安定性は CaMn_4O_5 クラスタが強相関電子系に属する特徴を反映して、hybrid-DFT (HDFT) 法¹⁷⁾を使用する場合には交換ポテンシャルに含まれるHartree-Fock (HF) 項の割合 (w) に依存して変化しうる。そこで通常のUB3LYP法の場合には $w = 20\%$ であるがこの近似では電子反発 (U) の項を過剰に見積もる傾向にあるので $w = 15\%$ (UB3LYP*), $w = 10\%$ (UB3LYP**) の場合も検討した。また、beyond-HDFT計算の一例としてDLPNO-CCSD (T_0) 計算^{19, 20)}による結果も図3に示した。表2には他の近似法により求めた計算結果もまとめた。¹³⁾ 図2に示したように、EPRやXESによる実験結果も計算結果の総合判断に使用した。

図3および表2より S_3 状態ではWサイトにOHアニオンが挿入されたOH基が $\text{O}_{(5)}$ サイトと水素結合している $S_{3\text{abca}}(\text{R})\text{-OH}$ 構造および挿入されたOH基がGlu189の

酸素アニオンサイトと水素結合している $S_{3\text{abca}}(\text{R})\text{-OH}_{\text{glu}}$ 構造が、使用した方法に依存せず絶対零度では最も安定であることが理解される。^{12, 13)} これらの構造ではMnイオンの価電子構造は全て4価の(4444)構造でありXAS, XES実験結果¹⁶⁾と整合している。さらに、低温EPR実験²¹⁾による基底スピン状態は7重項 (Septet: $S = 3$) 状態であるが、これら中間体の理論計算も $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$ 型のスピン構造^{12, 22)}を持つ $S = 3$ 状態であることより矛盾は無い。一方、最新のTR SFX-XFEL実験^{8, 9)}では水素原子が見えていないことを反映してWサイトに挿入された水分子を O_x あるいは $\text{O}_{(6)}$ と表現し、 $\text{O}_{(6)}^2$ と $\text{O}_{(6)}\text{H}^-$ を識別しない表記が使用されている。表1に示したように $\text{O}_{(5)}\text{-O}_{(6)}$ の室温における実測の距離⁸⁾は $2.09 \text{ \AA}$ であるが、理論計算^{12, 22)}では上記のOH挿入構造では $2.46, 2.54 \text{ \AA}$ となっており実測との整合性が悪いといえよう (5章で検討)。

一方、表1より室温TR SFX-XFEL実験⁸⁾による $\text{O}_{(5)}\text{-O}_{(6)}$ 距離 ($2.09 \text{ \AA}$) に近い最適化構造^{12, 13, 23)}は Mn-Oxyl , $S_{3\text{acca}}(\text{R})\text{-O}\cdot$ 構造である。表2に示すようにこの構造の相対安定性はHDFT法ではHF項の割合 (w) に強く依存しており電子相関効果に極めて敏感であることが理解される。 Mn-Oxyl 構造の基底スピン状態は $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ 型の最高スピン (HS) 状態 ($S = 6$) でありESR測定²⁴⁾では不活性な構造に相当する。 Mn-Oxyl 構造は(4444)の価電子構造を持つ Mn-hydroxide の $\text{O}_{(6)}\text{H}$ からのproton-coupled electron-transfer (PCET) によりW2サイトにプロトンが移動し、 Mn(IV)_4 サイトが Mn(III)_4 に一電子還元された構造に相当する。 Mn-Oxyl 構造は従来よりEXAFS測定により提案されてきた S_3 状態での(4443)- $\text{O}\cdot$ 構造に相当する。¹⁶⁾ しかし、この構造ではHS状態を反映してスピンの非局在化が起こり実際には酸素原子上のスピン密度は小さく(4444)に近いといえる。²³⁾ 一方、興味あることに、DLPNO-CCSD (T_0) 計算^{12, 13, 25)}では左側の開いた Mn-Oxo ($S_{3\text{acca}}(\text{L})=\text{O}$), Mn-Peroxo ($(S_{3\text{acca}}(\text{L})=\text{O})$) 構造も比較的安定であり今回取り扱っているシアノバクテリア以外の蛋白場によってはこれらの構造も形成される可能性を示している。本稿ではシアノバクテリアの蛋

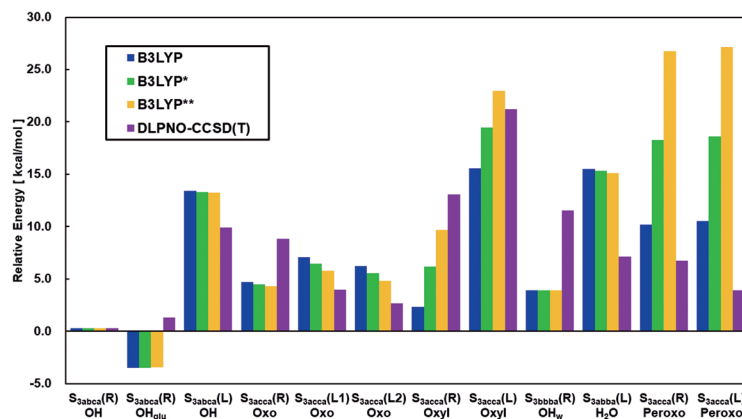


図3 HDFTおよびDLPNO-CCSD (T_0) 計算による S_3 中間体の相対安定性。^{12, 13)}

Table 2 S_3 状態で可能な中間体の HDFT および DLPNO CCSD (T_0) 法による相対安定性.¹³⁾

Types/Methods ^{a)}	B3	B3*	B3**	B3***	B3D3	B3*D2	B2P	DLPNO
$S_{3abca}(R)$ -OH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$S_{3abca}(R)$ -OH _{glu}	-3.49	-3.48	-3.44	-3.42	-1.32	-0.23	-0.74	1.32
$S_{3abca}(L)$ -OH	13.4	13.3	13.3	13.1	9.22	8.79	11.1	9.88
$S_{3acca}(R)$ -oxo	4.71	4.50	4.30	4.13	9.91	9.82	13.1	8.85
$S_{3acca}(L1)$ -oxo	7.06	6.44	5.78	5.09	9.84	8.76	11.6	3.97
$S_{3acca}(L2)$ -oxo	6.24	5.55	4.83	4.08	9.76	7.73	10.2	2.64
$S_{3acca}(R)$ -oxyl	2.33	6.19	9.65	12.5	11.6	17.8	16.0	13.1
$S_{3acca}(L)$ -oxyl	15.5	19.5	23.0	25.8	21.8	25.0	28.0	21.2
$S_{3bbba}(R)$ -OH _w	3.89	3.89	3.90	3.89	4.28	5.99	9.73	11.5
$S_{3abba}(L)$ -H ₂ O	15.5	15.3	15.0	14.8	7.97	7.55	12.8	7.16
$S_{3acca}(R)$ -peroxide	10.2	18.2	26.8	35.2	10.3	22.1	23.2	6.75
$S_{3acca}(L)$ -peroxide	10.5	18.6	27.1	35.5	10.6	21.5	23.0	3.90

^{a)}The abbreviations of the method indicate B3 = B3LYP, B3* = B3LYP*, B3** = B3LYP**, B3*** = B3LYP***, B3D3 = B3LYP-D3, B3*D2 = B3LYP*-D2, B2P = B2PLYP, and DLPNO = DLPNO CCSD (T_0), respectively.

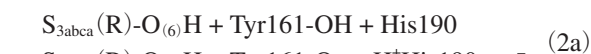
白場でかつ室温状態では^{8,9)}Mn-hydroxideとMn-Oxyl構造の平衡状態が実現していると考えるのが図2に示したCaMn₄O₅クラスターの4自由度の視点と温度効果から判断して妥当であると言えよう。^{12, 13, 23, 24, 26, 27)}さらに、後述するように、TR SFX-XFEL実験⁸⁾で求められた比較的实验誤差の少ないMn₃-Mn₄間距離から判断すると、Berkeleyグループによる S_3 構造(2量体結晶のA構造)はMn-hydroxideがOkayamaグループの S_3 構造はMn-Oxylが卓越していると考えられる。²⁸⁾実際、BerkeleyグループのXES実験結果で¹⁶⁾は S_3 構造の価電子状態は(4444)でありMn-hydroxideのそれに近いと言える。

3. PSIIのOECにおける酸素-酸素結合 反応の動的基盤構造

3.1. TR SFX-XFEL実験による酸素-酸素結合反応の 動的構造変化の解明

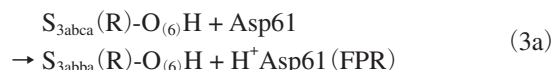
過去数十年間、Kokサイクル²⁾の $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移過程における酸素-酸素結合反応機構に対して種々の提案が成されてきた。^{13, 16)}今回のTR SFX-XFEL実験⁸⁾はシアノバクテリアの蛋白場に埋め込まれたCaMn₄O₆クラスターで進行する種々の中間体の時間変化をThird Flash後の数点(250, 500, 730, 1200, 2000 μs)で観測した結果である。その結果判明した時間依存構造変化を(2)-(7)式にまとめた。これらの実験結果⁸⁾を理論的に解釈するために表1に示した数多くの可能な S_3 構造の中からThird Flashにより生成した初期 S_4 状態の構造を[$S_3 + \text{Tyr161-O}\cdot$]とし、 S_3 構造を最安定成分の $S_{3abca}(R)$ -O₍₆₎Hと仮定して、BerkeleyグループのTR SFX-XFEL実験結果^{8, 16)}を解析して見よう。

TR SFX-XFEL実験⁸⁾によればThird Flash後最初の50-100 μsの間に観測される構造変化はP680カチオンラジカルへの一電子移動により誘起されるTyr161-OH周辺の構造変化であることよりその酸化によるTyr161-O・ラジカルの生成であると帰属される。



この初期過程でHis190は(2a)式に示すようにBaseとしてH⁺を格納している。一方、放出される電子は(2b)式に示すようにP680カチオンラジカルの還元に使われている。

次に250-500 (730) μsの間に観測されるのは $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移で起こる第1番目のプロトン放出(First Proton Release (FPR))である。この過程の詳細に関してはTR-FTIR¹¹⁾実験結果があるが、本稿ではまずMn₄サイトに配位しAsp61と水素結合している水(W1)の脱プロトン化であると仮定する。¹³⁾



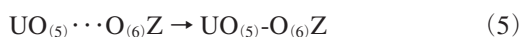
研究報告(13)¹⁾で紹介したようにAsp61はProton Release Pathway (PRP) Iと連結しているアミノ酸残基であり後述するようにプロトン放出機構との関連で極めて重要な残基である。^{3, 15)}

第3番目に観測されるのは、(2)式で生成したTyr161-O・(Y₂)ラジカルへの一電子移動(一電子還元)であるがTR SFX-XFEL実験⁸⁾では比較的長く500-730-1200 μsの間に起こると結論されている。このように S_4 状態の初期過程でY₂ラジカルの寿命が他の状態に比較して長いので後述するように電子移動のtimingには種々の実験結果より3種類の仮説が可能となる。^{12, 13)}



ここでXと表現されているのはY₂ラジカルの長寿命に応じて S_3 中間体に幾つかの候補が考えられるからであ

る。さらに、(4) 式の Y_Z ラジカルの一電子還元に関連して第4番目に観測されるのは500–1200 μ s 間に起こる酸素-酸素結合 (O–O) 形成反応である。この結論はTR SFX-XFEL 実験⁸⁾により観測された $O_X(O_{(6)}H)$ サイトの電子密度の減少から結論されている。しかし、 $O_{(5)}$ サイトの電子密度は1200 μ s まで減少しないことが観測されている。⁸⁾



ここで、U, Zは $CaMn_4O_6$ クラスタで生成しうる中間体構造の簡略表現である。残念ながらO–O形成反応過程は遷移状態 (Transition State; TS) に相当するためにTR SFX-XFEL 実験⁸⁾でもその構造は観測出来ない。さらに、表1より Peroxide 中間体が生成するとすれば $O_{(5)}-O_{(6)}$ 距離が1.4 Å 程度まで減少することが観測されることが期待されるが、今回のTR SFX-XFEL 実験⁸⁾ではそれに対応する構造変化は捉えられていない。その原因の一つには次の(6)式に示す置換反応が急速におこり Peroxide の濃度が小さくなり観測に掛からないことが考えられている。^{11, 23, 29)}

実際、第5番目に観測されるのは、(5)式で生成した Peroxide を追い出すために730–1200 μ s 間にCaに配位して挿入される2番目の水の動きに関連していると考えられる $O_{(5)}$, W2, W3 サイトの動きであり、 $O_{(5)}-O_{(6)}$ 結合形成反応に関係する $O_X(O_{(6)}H)$ サイトの電子密度の減少である。さらに、Caの最大配位数は8なので $H_2O_{(7)}$ を挿入するために Asp170 の CO_2 アニオンのOサイト–Caイオン間の配位結合が(6)式に示すように730–1200 μ s 間に外れることも観測されている。



さらに、1200 μ s 後になると(5)式で生成した Peroxide が(6)式で挿入された $H_2O_{(7)}$ で置換されるためにそれまで定常的であった $O_{(5)}$ サイトの電子密度が急減するが1200–2000 μ s 間に電子密度が回復することが観測されているので、同サイトに新しく協奏的に $HO_{(7)}$ が挿入されることに対応していると³⁰⁾と考えられる。



また、酸素放出が起こる1200–4000 μ s 間には Asp170 の CO_2 アニオンのOサイトのCaイオンへの配位結合も回復し、第2番目のプロトン放出 (Second Proton Release; SPR) も起こることが結論されている。後述するように、2000 μ s 以降にも幾つかの構造変化 (W1–W4 サイトなど) が起こり S_0 状態に至るシステム構造の再構築が観測されている。このように、TR SFX-XFEL 実験⁸⁾に

よる室温におけるシアノバクテリアのOECにおける水分解反応の動的構造変化の観測結果を解釈してみたが、上記の説明は可能な合理的推測であり、図2の視点からは反応に伴う価電子構造の変化やスピン状態の変化などの測定値は未だ発表されていないのでその確証は今後の問題であるといえよう。

ホウレンソウのOECにおけるTR-FTIR 実験¹¹⁾でも(3)式のプロトン放出過程は340 μ s 後に観測され、さらにPRP Iにおける動的構造変化も観測されシアノバクテリアと同様の結論が得られている。一方、式(5)の $UO_{(5)} \cdots O_{(6)}Z$ 中間体の形成は2500 μ s 後に起こり、O–O結合反応はその後急速に起こることが結論されている。この論文ではMDなどの理論計算も活用されている。触媒サイトである $CaMn_4O_x$ クラスタの部分はシアノバクテリアとホウレンソウ間で同じと考えられるので、これらの生物種による蛋白場の相違による反応速度の違いは光合成反応の動的反応機構の学理の理解に重要な情報を与ええると思われる。今後、藻類の場合の結果も明らかになってくることを期待したい。また、O–O結合形成の timing に関しても、実験グループにより異なる提案³¹⁾があるので、実験条件やサンプル調整条件にも影響されるのかも知れない。いずれにしても動的反応機構の全貌の分解能の向上による精緻な解明が待たれる。

3.2. WIP (O1-Channel) における水分子の流入と動的構造変化

昨年の研究報告(13)¹⁾で紹介したように、高分解能XRD 実験³⁾でOECにおける水分子が観測され、QM/MM 計算により水素結合構造も検証³⁰⁾できたので(1)式の水分解反応における2個の水分子の挿入経路 (WIP) やプロトンの放出経路 (PRP) には大別すると3経路^{32, 33)}が存在することが判明した。TR SFX-XFEL 実験^{5–9)}は実際にWIPやPRPに関する動的構造変化を観測している。Okayama グループ^{3, 5, 6, 9)}とBerkeley グループ^{7, 8, 34)}では水の命名やChannel構造の命名が異なるので一見異なる観測結果と思われるかもしれないが実質的に同じ動的構造変化を観測している。¹³⁾例えば、PRP III ($O_{(4)}$ channel) の入り口に存在するW16 (20) (括弧内はBerkeley グループの水命名番号) は S_1 – S_2 遷移過程で動的効果のために観測にされなくなる。さらに、 $S_2 \rightarrow S_3$ 遷移で導入される第1番目の水の $CaMn_4O_6$ クラスタへの挿入に関係するWIP ($O_{(1)}$ channel) に連結する水の5員環構造、それに連結する結合ネットワークの^{7–9)}動的構造変化も研究報告(9)²²⁾及び(10)²⁸⁾で紹介したように概ね同じである。

今回のTR SFX-XFEL 実験⁸⁾は $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 過程で導入される第2番目の水もWIP ($O_{(1)}$ channel) 経路で挿入されることを解明した。実際、同実験⁸⁾によればThird Flashの1200 μ s 後に5員環構造を形成するW20 (27),

W21 (28) およびそれに連結する W24 (32) サイトに電子密度の低下が見られ, W22 (29) に比較して動きが大きいことが判明した. この結果は酸素放出後の WIP (O1-Channel) からの2番目の水の挿入に対応していると解釈⁸⁾されている. 一方, WIPの入り口に存在する水分子の5員環の中でも $O_{(1)}$ サイトに配位している W10 (26) の動きは小さく, 水素結合により強く固定されていることを反映している. このように TR SFX-XFEL 実験⁸⁾は WIP (O1-Channel)^{32, 33)} が2番目の水に関しても流入経路であることを確定した.

3.3. PRPI (C11-Channel) におけるプロトン放出と動的構造変化

(1) 式に示したように, 水分解反応では4個のプロトンが放出される. 研究報告 (13)¹⁾で紹介したように, プロトン放出経路 (Proton Release Pathway (PRP I); C11-channel)³⁴⁾ は Asp61, Glu65, Glu312, W12 (40), W13 (42), W14 (41) など構成され^{32, 33)}, さらに W37 (W119), W38 (W117), W40 (W121), W38 (129) など構成される RPR I-D1 (C11-A) 経路と W36 (66), W41 (60), W42 (67), W43 (69) など構成される RPR I-D2 (C11-B) 経路¹³⁾とに分歧している. このように, PRP I 経路も両グループ間で命名は異なっているが同じ水素結合ネットワークを示している. さらに, TR SFX-XFEL⁷⁻⁹⁾ および TR-FTIR 実験¹¹⁾によれば PRP I における Glu65, Asp344, Glu312 の領域はプロトン放出を制御する gating 機能を有すると結論されている.

今回の TR SFX-XFEL 実験⁸⁾によれば, Third-Flash の 500 μ s 後に Glu65, W12 (40) サイトの動的構造変化が最大となる. この構造変化は $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移過程における第1番目のプロトン放出 (FPR) に対応していると結論された.⁸⁾ さらに, 1200–4000 μ s 後には再び Glu65, G312 の水素結合ネットワークの構造変化が観測されるが, この変化は第2番目のプロトン放出 (SPR) に対応していると帰属された. 一方, 4000 μ s 後には S_2 , S_3 状態で見えなくなっていた W16 (20)⁷⁻⁹⁾ の電子密度が回復し S_0 状態が生成されている. このように酸素放出および2番目のプロトン放出後 (SPR) の水素結合ネットワークの回復は Kok サイクルの最終段階 S_4 状態で達成されることが判明した.

PRP III (O4-channel) に関しても W11 (19), W16 (20), W17 (48), W18 (49), W31 (50), W32 (51), W33 (53), W34 (52) と両グループで同じ水素結合ネットワークが観測され, W16 (20) の disorder も観測されている. しかし, 今回の TR SFX-XFEL 実験⁸⁾によれば, W31-W34 の水クラスターの構造変化は観測されず $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 過程での2個のプロトン放出にはこの経路は関与していないようである.

4. TR SFX-XFEL 実験結果と理論的 反応モデルとの比較検討

4.1. 酸素-酸素結合反応過程の分類

過去数十年間, Kok サイクルの $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移における酸素-酸素結合反応機構に対して数多くの提案がなされてきた. 今回の TR SFX-XFEL⁸⁾ および TR-FTIR¹¹⁾ 実験はこれらの提案を分類し, その妥当性を検討するための動的構造基盤情報を提供した. まず, 酸素-酸素結合形成反応は (5) 式に示すように Third Flash 後の 500–1200 μ s 間に起こることが解明されたが, Tyr161-O• ラジカルへの一電子還元も (4) 式に示すように 500–730–1200 μ s 間に起こることも判明した. 従って, 種々の提案を分類する基準の一つとして Third Flash の後生成する [S_3 + Tyr161-O• ラジカル] ((2a) 式参照) で表現される初期 S_4 状態において CaMn_4O_6 クラスターから Tyr161-O• ラジカルへの一電子移動 (OET) の適時選択 (timing) を考えることができる.^{12, 13)}

図4(A)に示すように, まず考えられるのは OET の前にすでに酸素-酸素結合 (O-O) 形成反応が起こる場合 (図4の Case I) であり, つぎに OET と OO 形成反応がほぼ同時期に起こる場合 (図4の Case II), さらに OET のあとに OO 形成反応が起こる場合 (図4の Case III) である. Case I では S_3 状態で生成した中間体 ($\text{UO}_{(5)} \cdots \text{O}_{(6)}\text{Z}$) が O-O 結合形成 ($\text{UO}_{(5)}\text{-O}_{(6)}\text{Z}$) 反応を終えた後, 例えば生成した (3443) 価電子構造¹³⁾を持つ Mn-Peroxide 中間体の形成の後, Tyr161-O• ラジカルへの OET が起こり (4443) 価電子状態を持つ Mn-Peroxide 中間体に変換されることになる. Pushkar³¹⁾らの XES 実験に基づく O-O 結合形成反応機構, Isobe³⁵⁾, O'Malley³⁶⁾らの理論計算に基づく提案は Case I に相当する.

一方, Case III では OET が OO 結合形成反応の前に起こるので, S_3 構造の価電子状態が (4444) の成分の場合に

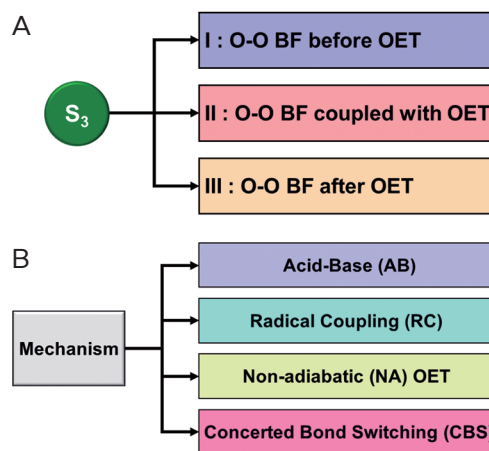


図4 (A) CaMn_4O_6 クラスターから Tyr161-O• ラジカルへの一電子移動 (OET) と酸素-酸素結合 (OO) 形成反応の timing による反応機構の分類, (B) O-O 結合形成反応様式と同クラスターの電子・スピン状態との相関関係.¹²⁾

は Mn(V) 価のサイトの形成が可能で S_4 状態で (5444) 価電子状態が形成され, CaMn_4O_6 クラスター内に Mn(V)=O 結合反応サイトの形成が可能となる. この場合は Mn(V)-Mn(III) の 2 電子 O-O 結合過程なので後述する Acid-Base (AB) 機構^{37,38)} などが可能となる. 一方, (4443)-O• 成分の場合には Mn(III) サイトが酸化され (4444)-O• の価電子状態が可能になり, 形式的には Mn(V)=O 結合がスピン分極して Mn(IV)-O₍₆₎• サイトの形成された状態³⁹⁾ になる. Siegbahn⁴⁰⁾, Yamaguchi⁴¹⁾, Dau (TR-FTIR)¹¹⁾ らの Radical Coupling (RC) 機構, Shoji らの Ca-assisted CBS (Concerted Bond Switching) 機構⁴²⁾ は Case III に分類される.

今回の TR SFX-XFEL 実験⁸⁾ も分解能の Tyr161-O• ラジカルの寿命から判断して微妙ではあるが Berkeley グループは Mn(V)=O あるいは Mn(IV)-O₍₆₎• の生成³⁹⁾ が OO 形成反応の前に起こると結論しているので大局的には Case III に分類される. しかし, X 線分光実験により Mn サイトの価電子状態を確認する実験結果が未だ公表されていないので本稿では時間依存電荷・スピン構造の変化や上記のどちらのタイプの Mn-酸素結合が生成して OO 形成反応進行 (CBS あるいは RC) しているのかについては区別出来ない状況である. TR SFX-XFEL 実験⁸⁾ によれば 500–730–1200 μs の短い間に OET, OO 結合形成反応, 2 番目の水の反応場への挿入が起こることから, 全ての過程は連結しており CBS 機構⁴³⁾ を考慮すれば全体として Ca-assisted concerted (CAC) 機構¹³⁾ で反応が進んでいると見なすことも可能である.

Cytochrome *c* Oxydase (CcO) における酸素分子の還元反応では Tyr-O• ラジカルが関与するので Fe(V)=O の生成が必要なく Fe(IV)=O の段階に留まる機構が提案¹³⁾ されている. Isolobal-Isospin 類推の視点¹³⁾ では, PSII における酸素発生反応でも, Tyr161-O• ラジカルへの電子移動 OO 形成反応が連動し, Mn(V)=O 状態の形成を必要としない可能性も残されている. Shoji らにより提案された OO 結合形成反応過程に Tyr161-O• ラジカルが関与する NA-OET (Nonadiabatic OET) 機構⁴³⁾ では OO 形成と OET は並行して起こるので Case II に相当する. このように, $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移における CaMn_4O_6 クラスターからの Tyr161-O• ラジカルへの OET の timing は O-O 結合反応機構の分類と特徴の把握¹³⁾ に有効である. ごく最近, Ru-O 系の人工光合成錯体の水分解反応でも Phenoxy ラジカルの OET への寄与が観測され, Case II に相当する.⁴⁴⁾

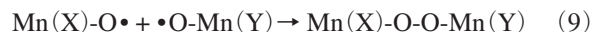
4.2. 酸素-酸素結合反応過程の理論モデル再訪

過去数十年間, 光合成の水分解 O-O 結合反応に関する電子・スピン反応機構についても数多くの提案が成されて来た. 図 4(B) にその中でも代表的な電子機構を図示した. Case III のように高原子価 Mn オキソ結合 (Mn(V)

=O) が生成すると仮定すれば非ラジカルの Acid-Base (AB) 型反応機構の可能性が考えられる. Brudvig³⁷⁾ ら, Iwata と Barber³⁸⁾ らの提案はこの範疇に分類される.



一方, Case III でも Mn(V)=O 結合はスピン分極により Mn(IV)-O• 型のラジカル性が顕著である場合には研究報告 (5)⁴⁵⁾ で紹介したように Radical Coupling (RC)^{40–42)} 型反応機構が考えられる.



ここで, X, Y は III, IV のどちらかである. 人工系の $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ 錯体による水分解反応などはキューバン構造の閉じた構造でも RC 機構が適用可能である.¹³⁾

PSII の OEC に埋め込まれた CaMn_4O_6 クラスターでは表 1 に示したように挿入された S_3 状態で挿入された O₍₆₎X と Ca イオンとの結合距離 (Ca-O₍₆₎) は TR SFX-XFEL 実験⁷⁾ では 2.49 Å であり O₍₆₎ サイトは Ca に強く配位していることが理解される. 表 1 に示した構造最適化により得られた当該距離は Mn-Oxo, Mn-Oxyl, Mn-OH_{glu} に対して 2.36, 2.45, 2.45 Å であり実験結果⁸⁾ と矛盾しない. この Ca への配位効果が Case III で生じた Mn(V)=O 結合のラジカル性 (Mn(IV)-O•) を低減させる場合⁴⁶⁾ には O-O 結合形成反応も RC 機構でなく Ca-assisted CBS 機構⁴²⁾ が可能となる. CBS 機構の詳細は研究報告 (8)⁴⁷⁾ で紹介した. このように, Ca イオンは W3, W4, H₂O₍₇₎ などの水の配位挿入サイトだけではなく O₍₆₎-O₍₅₎ 結合形成反応にも重要な役割をしている. 従って, シアノバクテリアの反応場における酸素発生反応は Ca-assisted concerted (CAC) 機構で進行している可能性が浮上して来ている.¹³⁾

5. 今後の問題

5.1. SFX-XFEL 構造の検討

Kern⁷⁾ による S_2 状態での CaMn_4O_5 クラスターにおける Mn4-O₍₅₎ 距離の実測値は 2.22 Å であり, 数多くの Mn 酸素錯体で観測されている Mn(IV)-O²⁻ 間距離 (1.8–1.9 Å)¹³⁾ に比較して長すぎるように思われる. 筆者らは CaMn_4O_5 クラスターの実測あるいは計算による Mn4-Mn3 距離を用いて Mn4-O₍₅₎ 距離を推算する経験式を^{13,28,48)} 導出している.

$$R(\text{Mn4-O}_{(5)}) = 2.18 + x + \Delta \quad (10a)$$

$$R(\text{Mn4-Mn3}) = 2.80 + x/4 \quad (10b)$$

ここで, x は Mn(IV)-O²⁻ 間距離の増減を表現する変数であり, Δ は O₍₆₎ あるいは O_x の挿入による変形因子である. 例えば, S_2 状態での $S_{2\text{acca}}$ (R) 中間体の UB3LYP-D3 法による構造最適化により得られた Mn4-Mn3 および Mn4-

$O_{(5)}$ 距離はそれぞれ 2.70, 1.79 Å であった.^{13, 28, 48)} 一方, (10b) 式を用いて, x の値を求めると -0.4 Å であるので $Mn4-O_{(5)}$ 距離の推算値は 1.78 Å となり計算値と整合している (ここで S_2 状態では $O_{(6)}$ あるいは O_x の挿入がないので $\Delta = 0$ である).

$S_{3abca}(R)-OH_{glu}$ の構造最適化により得られた $Mn4-Mn3$ 距離は 2.75 Å であるので, $\Delta = 0$ と仮定すれば $Mn4-O_{(5)}$ 距離の推算値は 1.98 Å となる. 一方, $S_{3abca}(R)-OH_{glu}$ の最適化構造では $Mn4-O_{(5)}$ 距離は 1.81 Å であるので Δ は約 -0.2 (-0.17) Å となる. 最適化した O_{xyl} 構造の $Mn4-Mn3$ 距離は 2.83 Å なので $Mn4-O_{(5)}$ 距離は $\Delta = 0$ と仮定すれば 2.30 Å と推算されるが, さらに図 1 に示した W の挿入効果による補正項 $\Delta = -0.2$ (-0.17) Å を加えると 2.10 (2.13) Å となる. この値は構造最適化により得られた 2.09 Å と整合する.¹³⁾ $Mn4-O_{(5)}$ 距離が短くなると, $O_{(5)}-O_{(6)}$ 間距離が伸びることになるのでこの結果は無視できない.

$$\Delta\Delta = R(Mn4-O_{(5)})_{obs(SFX-XFEL)} - R(Mn4-O_{(5)})_{est} \quad (11a)$$

$$R(O_{(5)}-O_{(6)})_{est} = R(O_{(5)}-O_{(6)})_{obs} + \Delta\Delta \quad (11b)$$

SFX-XFEL 実験による $Mn4-O_{(5)}$ 距離は 2.22 Å であるので $\Delta\Delta$ は約 0.1 (0.12) Å となる. 従って, 修正後の $O_{(5)}-O_{(6)}$ 距離も 2.21 Å と少し長くなる傾向を示す.

5.2. S_3 状態における 2 状態モデルの再検討

上記の考察から SFX-XFEL 実験⁵⁻⁹⁾ で観測された $Mn4-Mn3$ 距離に含まれる実験誤差は $Mn4-O_{(5)}$ 距離に比較して少ないと考えられる. 従って, $Mn4-Mn3$ 距離を推算に使用するとすれば, 測定された $Mn4-Mn3$ 距離は研究報告 (12)⁴⁹⁾ で考察した S_3 状態の 2 中間体平衡モデルの範囲^{13, 26, 49)} では $S_{3abca}(R)-OH_{glu}$ の構造と O_{xyl} 構造 ($S_{3acca}(R)-oxy$) に対応する $Mn4-Mn3$ 距離の重ね合わせで表現される.

$$R(Mn4-Mn3)_{obs} = p R(Mn4-Mn3)_{S3abca(R)-OHglu} + (1-p) R(Mn4-Mn3)_{S3acca(R)-oxy} \quad (12a)$$

ここで, p は混合係数であり, hydroxide, oxy 構造の最適化 $Mn4-Mn3$ 距離はそれぞれ 2.75, 2.83 Å である. Kern ら⁷⁾ による SFX-XFEL 実験による $Mn4-Mn3$ 距離は A および B(a) モノマーの平均値をとれば 2.77 Å であるので (4a) 式から p の値は 0.75 ($p \times 100\%$) と推算される. このように, 実験誤差が少ないと仮定した $Mn4-Mn3$ 距離から推算すると Berkeley グループの SFX-XFEL 構造は室温状態でも hydroxide 構造の割合が多いと言える. (12a) 式で p 値が求められたので, $Mn4-O_{(5)}$ 及び $O_{(5)}-O_{(6)}$ 距離も同様に推算可能である.

$$R(Mn4-O_{(5)})_{obs} = p R(Mn4-O_{(5)})_{S3abca(R)-OHglu} + (1-p) R(Mn4-O_{(5)})_{S3acca(R)-oxy} \quad (12b)$$

$$R(O_{(5)}-O_{(6)})_{obs} = p R(O_{(5)}-O_{(6)})_{S3abca(R)-OHglu} + (1-p) R(O_{(5)}-O_{(6)})_{S3acca(R)-oxy} \quad (12c)$$

(12c) 式から明らかなように, 推算された $O_{(5)}-O_{(6)}$ 距離は 2.4–2.5 Å に伸びることになり, Berkeley グループの SFX-XFEL 構造で求められた $O_{(5)}-O_{(6)}$ 距離 (2.1 Å) よりも長くなる. 従って, (12) 式の仮説では O_x と表現されている挿入基⁷⁾ は OH (Mn-hydroxide) であると考えられる.²⁸⁾

5.3. おわりに

本稿では Berkeley グループの最新の TR SFX-XFEL 実験結果⁸⁾ をシアノバクテリア 2 両体構造の A モノマーに対する構造解析結果と分光実験, 理論計算の結果を用いて解析した. この解析結果では TR SFX-XFEL 実験⁸⁾ により観測された時間依存動的構造変化と我々の理論計算結果を総合すると (1) 式の水分解反応は Ca-assited concerted (CAC) 機構で進行する描像が得られた. 一方, Berkeley グループの B モノマーや岡山大学の TR SFX-XFEL 実験^{7, 9)} による A, B モノマーの構造から解析すると出発の S_3 状態で $Mn-O_{xyl}$ 中間体の寄与が無視出来ないので $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0$ 遷移過程の TR SFX-XFEL 実験⁷⁻⁹⁾ による時系列変化に対応する解釈も異なる可能性がある. A, B モノマー間の相違は結晶状態の packing の仕方に起因することを考慮すると, 水分解反応機構は温度, pH, その他の環境因子により変動しうる可能性 (研究報告 (3) 参照¹⁵⁾), さらに TR-FTIR¹¹⁾ の結果を考えると生物種によって OEC を保護する表在性蛋白質が異なる理由も判明するかも知れない. 今後, 水分解反応の動的反応機構の多様性の解明に向けてより分解能の向上した TR SFX-XFEL 実験結果や X 線分光などによる価電子構造の時系列変化の解明が望まれる. 一方, 理論計算では化学反応過程も含む構造変化も取り扱える Large-scale QM (> 400 atoms)/MM/MD 計算 (研究報告 (3)¹⁵⁾) に基づく考究が必要となつて来たと言えよう.

謝 辞

本総説を書くにあたり種々の議論をしていただいた数多くの先生方や共同研究者心よりお礼申しあげます. また, 自然科学研究所の計算機センターには長時間の計算時間の使用許可を頂き心より感謝申しあげたい. XFEL 法による時間依存 SFX 構造解析は現在進行中の技術であり今回の S_3 状態の SFX 構造に関する小生らの理論的解析結果に関しては勉強不足のために今後大きな間違いが指摘される可能性がありうる. 本稿の内容に関して全ての責任は筆者 (山口) にある事を明記しておきたい.

文 献

- 1) 山口 兆, 庄司光男, 宮川晃一, 磯部 寛, 川上貴資, 中嶋隆人, *豊田研究報告*, **76** (2023) 87-95.
- 2) B. Kok, B. Forbush and M. McGloin, *Photochem. Photobiol.*, **11** (1970) 457-475.
- 3) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen and N. Kamiya, *Nature*, **473** (2011) 55-60.
- 4) A. Tanaka, Y. 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*, **563** (2017) 131-135.
- 7) J. Kern, *et al.*, *Nature*, **563** (2018) 421-425.
- 8) A. Bhowmick, *et al.*, *Nature*, **617** (2023) 629-636.
- 9) H. Li, *et al.*, *Nature*, **626** (2024) 670-677.
- 10) T. Noguchi, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **363** (2008) 1189-1195.
- 11) P. Greife, M. Schönborn, M. Capone, R. Assunção, D. Narzi, L. Guidoni and H. Dau, *Nature*, **617** (2018) 623-628.
- 12) K. Miyagawa, M. Shoji, H. Isobe, T. Kawakami, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **793** (2022) 139439.
- 13) K. Yamaguchi, K. Miyagawa, M. Shoji, T. Kawakami, H. Isobe, S. Yamanaka and T. Nakajima, *Photosynth. Res.*, (2023). DOI: 10.1007/s1120-023-01053-7.
- 14) H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 13727-13740.
- 15) 山口 兆, 齊藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, *豊田研究報告*, **64** (2011) 37-51.
- 16) J. Yano and V. Yachandra, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 4175-4205.
- 17) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 11623-11627.
- 18) S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 034108.
- 19) C. Riplinger and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **138** (2013) 034106.
- 20) M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **146** (2017) 164105.
- 21) N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D. A. Pantazis, A. Boussac and W. Lubitz, *Science*, **345** (2014) 804-808.
- 22) 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*, **72** (2019) 131-151.
- 23) H. Isobe, M. Shioji, T. Suzuki, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *J. Chem. Theory Comput.*, **15** (2019) 2375-2391.
- 24) A. Boussac, I. Ugur, A. Marion, M. Sugiura, V. R. I. Kaila and A. W. Rutherford, *Biochim. Biophys. Acta*, **1859** (2018) 342-356.
- 25) M. Drosou and D. A. Pantazis, *Chem. Eur. J.*, **27** (2021) 12815-12825.
- 26) H. Isobe, M. Shoji, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, **55** (2016) 502-511.
- 27) 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*, **68** (2015) 85-106.
- 28) K. Yamaguchi, K. Miyagawa, M. Shoji, H. Isobe and T. Kawakami, *Chem. Phys. Lett.*, **806** (2022) 140042.
- 29) 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*, **73** (2020) 113-130.
- 30) M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 6491-6502.
- 31) Y. Pushkar, K. M. Davis and M. C. Palenik, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9** (2018) 3525-3531.
- 32) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **70** (2015) 327-406.
- 33) 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寛, 山中秀介, 川上貴資, 中嶋隆人, *豊田研究報告*, **70** (2017) 85-106.
- 34) 山口 兆, 庄司光男, 齊藤 徹, 磯部 寛, 山中秀介, *豊田研究報告*, **65** (2012) 9-19.
- 35) H. Isobe, M. Shoji, T. Suzuki, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **405** (2021) 112905.
- 36) T. A. Corry and P. J. O'Malley, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9** (2018) 6269-6274.
- 37) E. M. Sproviero, J. A. Gascón, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig and V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 3428-3442.
- 38) S. Iwata and J. Barber, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **14** (2004) 447-453.
- 39) K. Yamaguchi, Y. Takahara and T. Fueno, In *Applied Quantum Chemistry*, edited by V. H. Smith, Jr., H. F. Schaefer, III and K. Morokuma (D. Reidel Pub. Com., Lancaster, 1986) pp. 155-184.
- 40) P. E. M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 8290-8302.
- 41) K. Yamaguchi, M. Shoji, T. Saito, H. Isobe, S. Nishihara, K. Koizumi, S. Yamada, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka and M. Okumura, *Int. J. Quant. Chem.*, **110** (2010) 3101-3128.
- 42) M. Shoji, H. Isobe and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **714** (2019) 219-226.
- 43) M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **698** (2018) 138-146.
- 44) Y. Kumagai, R. Takabe, T. Nakazono, M. Shoji, H. Isobe, K. Yamaguchi, Y. Misawa-Suzuki, H. Nagao and T. Wada, *Sustainable Energy Fuels* (2024). DOI: 10.1039/D3SE01610B.
- 45) 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寛, 山中秀介, *豊田研究報告*, **66** (2013) 1-19.
- 46) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami and M. Okumura, *Polyhedron*, **26** (2007) 2216-2224.
- 47) 山口 兆, 庄司光男, 磯部 寛, 山田 悟, 宮川晃一, *豊田研究報告*, **71** (2018) 129-142.
- 48) M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya and K. Yamaguchi, *Adv. Quant. Chem.*, **78** (2019) 307-451.
- 49) 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*, **72** (2022) 107-128.

純粋な反芳香族性を示す 窒素架橋型環状 π 共役オリゴピリドンの創出

米 田 友 貴*

“Purely” Antiaromatic Nitrogen-bridged π -conjugated Oligopyridone

Tomoki YONEDA*

Antiaromatic macrocyclic conjugated compounds are attractive for their unique optical and magnetic properties. As representative antiaromatic macrocyclic compounds, porphyrinoids are well known. However, in the case of porphyrinoids, the local aromaticity of pyrrole units weakens the antiaromaticity of macrocyclic conjugation. Therefore, the author proposed an antiaromatic macrocycle consisting of pyridones. A cyclic oligopyridone was planned to be synthesized by coupling reaction of 2-amino-3-benzyloxy-6-iodopyridine, following deprotection and oxidation. At this stage, 2-amino-3-benzyloxy-6-iodopyridine and 2-benzylamino-3-benzyloxy-6-iodopyridine have been successfully prepared and the macrocyclization of them is now under investigation.

1. 研究の背景および目的

環状 π 共役化合物は、 π 共役系に由来する光化学的や磁氣的物性に加えて、環構造に由来する環中心でのゲスト分子の取り込みなどの豊富な物性が期待される。その中でも、環状構造が反芳香族性を示すマクロサイクルは、その特異的な電子物性から強く興味を持たれている。近年、ポルフィリン類縁体において平面構造を有しながら反芳香族性を示す π 共役マクロサイクルの例がいくつか報告され、その興味深い物性が研究されている。^{1,2} しかしながら、ポルフィリン類縁体における反芳香族性は、ポルフィリンを構築するピロール環の芳香族性との重ね合わせとなっている。そこで局所芳香族性の影響を受けないマクロサイクルとして、構成要素として3位がオキシ化されたピリジンである「ピリドン」の利用に着目した。「ピリドン」は芳香環から容易に誘導ができる上に、環外部に伸びた共役系を生み出すことができる。この環外に伸びた共役系を利用して反芳香族性のマクロサイクルを構築することで、局所芳香族性の影響を一切受けない反芳香族マクロサイクルの構築が可能であると考えられる(図1)。さらにピリドン骨格は、ヒドロキシピリジン骨格の酸化によって容易に得られることもわかっている。筆者はこの性質に着目し、保護されたヒドロキシピリジンの多量化による環状骨格の構築に続く脱保護、およびその酸化による π 共役系の構築、というステップを踏むことで効率よくマクロサイクル共役系の構築を生み出すことを試みた。

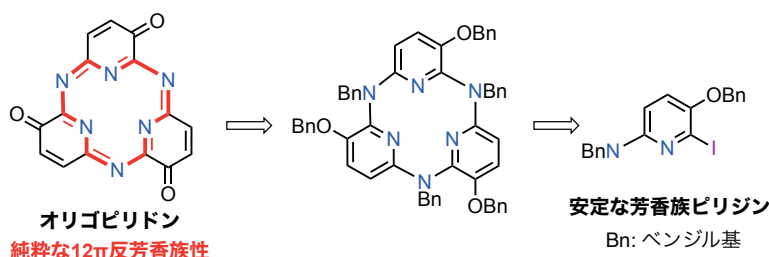


図1 環状オリゴピリドンの12 π 反芳香族性と合成計画。

2. 合成経路

本研究の目的化合物は、3位にベンジルオキシ基を有するピリジンの環状三量化によって合成し、脱保護に続く酸化によって環状骨格を生み出す計画を立てた。3-ヒドロキシピリジンの2, 6位のジヨード化³に続くヒドロキシ部位のベンジル保護によって、3-ベンジルオキシ-2,6-ジヨードピリジンを得た(図2)。

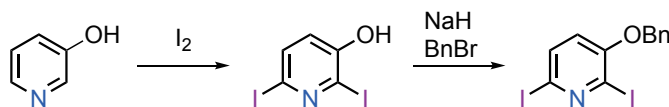


図2 3-ヒドロキシピリジンのヨウ素化、ベンジル保護。

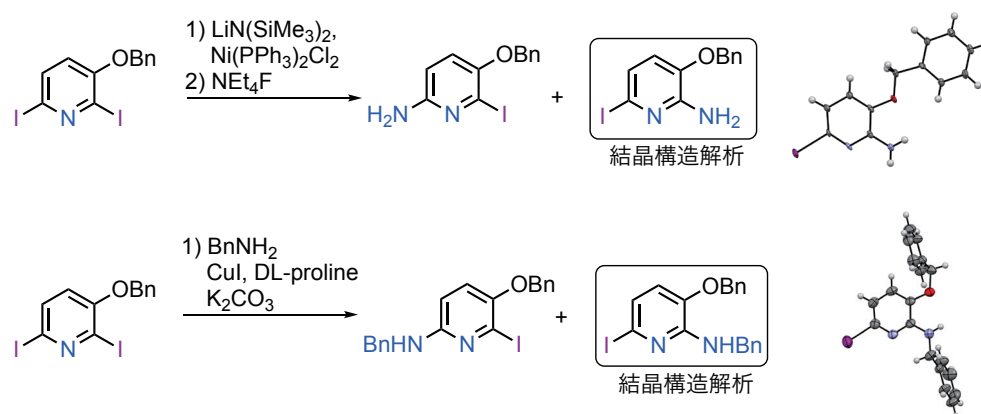


図3 ジョードピリジンの非対称アミノ化とその生成物のX線結晶構造.

位置選択的な置換基導入を達成するために、2つあるヨード部位のうち片方を非対称にアミノ化することを試みた. シリルアミノ化に続くシリル基の脱保護⁴によって、2-アミノ-5-ヨード-3-ベンジルオキシピリジンおよび、5-アミノ-2-ヨード-3-ベンジルオキシピリジンの異性体の混合物を得た. これらの構造の詳細は、クロマトグラフィーによる分離を行った上で、片方の異性体のX線結晶構造解析により明らかにした (図3 上段). 続く環化反応の反応性が低かったことを受けて、ベンジルアミノ基を導入した化学種の合成にも類似の手法を用いて成功した. これについても異性体を分離した上で、X線結晶構造解析によって構造を明らかにした. (図3 下段)

得られたモノアミノ化された化学種について、パラジウム、ニッケル触媒を用いた Buchwald-Hartwig アミノ化、および銅触媒を用いた Goldberg アミノ化による窒素架橋部位を持つ環状三量体の合成を試みている.⁵ 各種等量、濃度、温度条件などについて検討しているが、目的の環状三量体は現在のところ反応混合物中に観測されていない (図4). その原因として、系中において不溶性物質が大量に生成していることから、多量化自体は起こっているものの目的の環状化合物とならず何らかのポリマー化が起こっていると考えられる. そのほかにも副反応としてピリジン環のヨウ素部位同士でのホモカップリングや脱ヨウ素化が起こり、これらの生成物が系中に存在していることが確かめられた. アミノ基の導入によりピリジン環が電子豊富となっていることが、副反応の進行に関連していると考えている. 銅触媒を用いた Goldberg アミノ化や Ni 触媒を用いた合成についても各種の条件を試みたが、同様に不溶性物質や脱ヨウ素化した化合物が生成し、反応にさらなる検討が必要である.

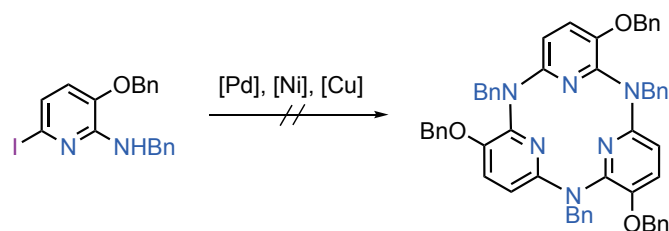


図4 非対称アミノ化されたピリジンの環状三量体への変換.

3. まとめと今後の展望

本手法によるマクロサイクルの構築について、原料となる非対称にアミノ化されたピリジン類の合成に成功した. これらを効果的にカップリングさせて環状三量体を効率よく構築する手法について、今後検討することで環状三量体を生み出し、脱保護に続く酸化による反芳香族環状 π 共役系の合成の達成を目指す.

REFERENCES

- 1) T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J.-Y. Shin, N. Kobayashi and H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 8542.
- 2) J. Conradie, C. Foroutan-Nejed and A. Ghosh, *Sci. Rep.*, **9** (2019) 4852.
- 3) G. T. Bourne, D. J. Kuster and G. R. Marshall, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 8439.
- 4) G. E. Martinez, J. W. Nugent and A. R. Fout, *Organometallics*, **37** (2018) 2941.
- 5) Y. Suzuki, T. Yanagi, T. Kanbara and T. Yamamoto, Preparation of *N*-(*p*-Tolyl)azacalix[n](2,6)pyridines Constructed of Various Numbers of the Recurring Unit.

リボソーム翻訳後修飾ペプチドにみられる D-アミノ酸の形成機構の解明

角 田 毅*

Formation Mechanism of D-Amino Acid in Ribosomally Synthesized and Post-translationally Modified Peptides

Takeshi TSUNODA*

Ribosomally synthesized and post-translationally modified peptides (RiPPs) are one of the important groups of natural products because of their diverse chemical structures and biological activities. RiPPs are classified based on their chemical structures and type A linaridins are a small group of linear RiPPs possessing some threonine-derived dehydrobutyrines (Dhb) also multiple D-amino acid residues like saliniptins, and grisemycin. Since there are few examples of the presence of multiple D-amino acid residues in RiPPs and the enzymes capable of catalyzing such a reaction, we were interested in the biosynthesis of linaridins. In this report, we demonstrated that two proteins GrmH and GrmL, in the biosynthesis of grisemycin, make a heterodimer and catalyze multiple dehydration/epimerization reactions and hydrolysis to remove a leader peptide.

1. 背景

Ribosomally synthesized and post-translationally modified peptides (RiPPs) はその名の通りリボソームによって翻訳されその後翻訳後修飾を受けることにより生合成されるペプチド系天然物の一群である¹。RiPPs は興味深い化学構造や生物活性を有し、基本骨格であるペプチドが遺伝子としてコードされていることから簡単な遺伝子操作で多様な類縁体を創造できる可能性が高い。このような背景のもと中分子創薬への機運も相まって生合成研究が非常に盛んに行われている。

RiPPs はその化学構造から多様なサブグループへと分類でき、その中には linaridins という RiPPs の一群が存在する。Linaridins は linear arid peptide (直鎖で脱水したペプチド) がその名の由来であり、化学構造の特徴としては脱水アミノ酸が多く存在していることが挙げられる²。これまでに、saliniptin, grisemycin, cypemycin, legonaridin, cacaoidin などが linaridins として報告されており、それらは type A から C まで分類される。なかでも、saliniptin, grisemycin, cypemycin などが属する type A は脱水アミノ酸に加えて複数の D-アミノ酸を有することがこれまでに当研究室や他のグループから報告されている (Figure 1)^{3,4}。

Type A linaridin の生合成については当研究室により以下の順で行われることが示唆されている (Figure 2)⁴。まず、LinA (前駆体ペプチド) がリボソームによって生成し、続いて、LinA が LinH と LinL (もしくはどちらか一方) により脱水、異性化をうける。さらに、LinA の N 末端に存在する基質認識に重要なリーダーペプチドが在来ペプチダーゼ (もしくは未知の酵素) によって除去され、最後に LinA が LinM, LinD によってメチル化と脱炭酸をそれぞれ受ける。また、LinM と LinD をコードする遺伝子の破壊株からは全ての脱水、異性化反応が完了した生成物が単離されているため、LinH と LinL (もしくはどちらか一方) が複数の脱水反応と異性化反応を触媒していることが強く示唆されている。しかし、LinH と LinL は既知の異性化酵素と相同性を示しておらず、どのように複数の異性化反応を触媒しているのかに興味もたれる。このような背景のもと本研究課題では異性化の触媒機構を明らかにすることとした。

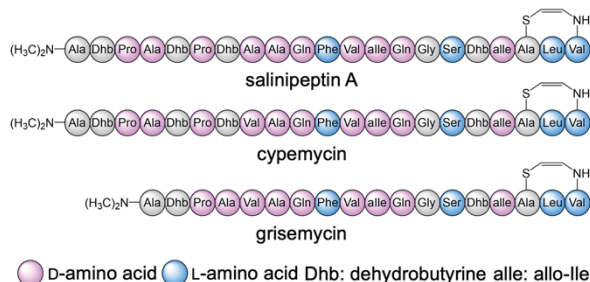


Figure 1 Type A linaridin の化学構造の模式図。

2. 結果と考察⁵

LinH と LinL の破壊株では生合成中間体の蓄積が見られなかったため、まず、LinH と LinL が実際に脱水と異性化反応を触媒するかどうかを検証することとした (以降の実験は *grisemycin* の生合成遺伝子を使用したためこれまでに *lin* と表記したものを *grm* と表記する)。まず、*in vitro* 実験を行うために大腸菌からの組換えタンパク質の取得を試みた。その結果、GrmA の組換えタンパク質は取得できたものの、GrmH と GrmL はいずれも組換え酵素の取得にいたらなかった。そこで大腸菌を用いた *in vivo* での実験を行うこととした。*grmA* 単独での発現や *grmA/grmH*, *grmA/grmL*, *grmA/grmH/grmL* の共発現系を構築し、それぞれの条件下での GrmA を精製した。続いて、GrmA を加水分解し、 N^{α} -(5-Fluoro-2,4-dinitrophenyl)-L-leucinamide (L-FDLA) を用いて誘導体化を行い、GrmA 構成アミノ酸の立体配置を決定した。その結果、いずれの条件においても L 体のアミノ酸のみが検出され、異性化反応は起こっていないことが分かった。また、各条件下における GrmA の LC-MS 分析を行ったところ、*grmA* 単独発現での GrmA と保持時間、分子量の差はともに見られず、脱水反応がおこなっていないことが分かった。

今回用いた *grm* 遺伝子は *Streptomyces* 属放線菌由来のため、異種発現のホストを大腸菌から *Streptomyces* 属の汎用異種発現ホストである *Streptomyces lividans* に変更することにした。大腸菌を用いた際と同様の実験を行ったところ、*grmA/grmH/grmL* の 3 つを共発現した際に GrmA のピークが消失し、保持時間、分子量ともに異なる新規ピークを発見した。高分解能質量分析の結果、本ピークに含まれる化合物は GrmA からリーダーペプチドが除かれ、さらに規定の回数の脱水反応が起きた化合物であることが分かった。さらに、先と同様にアミノ酸の立体配置を調べたところ、規定のアミノ酸において D 体のアミノ酸が観測され、異性化反応が起きていることが分かった。また、同様の解析を *grmA/grmH*, *grmA/grmL* においても行ったが、脱水反応、異性化反応共に観測されなかった。これらの結果より GrmH と GrmL は協働し、脱水反応・異性化反応・加水分解によるリーダーペプチドの除去という 3 種類の異なる反応を行うことが分かった。

これまでの結果から GrmH と GrmL は複合体を形成すると予想し、GrmL にアフィニティータグを付加し *grmA/H/L* を発現させ、アフィニティー精製を行った。その結果、GrmH と GrmL は共精製され、2 つのタンパク質が相互作用していることが分かった。続いて、タンパク質構造予測プログラムである colabfold を用いて GrmA-GrmH-GrmL の 3 者複合体構造を予測した。その結果、GrmH と GrmL は複合体を形成しており、本複合体には 2 つの入り口を有する 1 つの反応ポケットが存在した。興味深いことに GrmA は 2 つの入り口を貫通するように反応ポケットに格納されていた (Figure 3)。

3. 今後の展望

これらの結果より GrmH と GrmL は複合体を形成し、1 つの反応ポケットで脱水反応・異性化反応・加水分解反応を触媒し、さらに脱水反応、異性化反応においては複数箇所の反応を行う、という非常に新規性の高い酵素であることが分かった。残念ながら基質特異性は他のグループにより明らかにされてしまったものの⁶、詳細な触媒機構は明らかになっていない。今後は様々な条件検討を行うことで *in vitro* での活性の検出を行い、さらに結晶構造解析を行うことで GrmH/L 複合体が 1 つのポケットで 3 つの異なる反応をどのように行うのかまた、どのように複数箇所の反応を行うのかを明らかにしていきたい。

REFERENCES

- 1) M. Montalbán-López, *et al*, *Nat. Prod. Rep.*, **38** (2021) 130-239.
- 2) S. Ma and Q. Zhang, *Nat. Prod. Rep.*, **37** (2020) 1152-1163.
- 3) Z. Shang, *et al.*, *ACS Chem. Biol.*, **14** (2019) 415-425.
- 4) W. Xiao, *et al.*, *ChemBioChem.*, **23** (2022) e202100705.
- 5) W. Xiao and T. Tsunoda, *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **87** (2023) 1316-1322.
- 6) Y. Xue, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **145** (2023) 7040-7047.

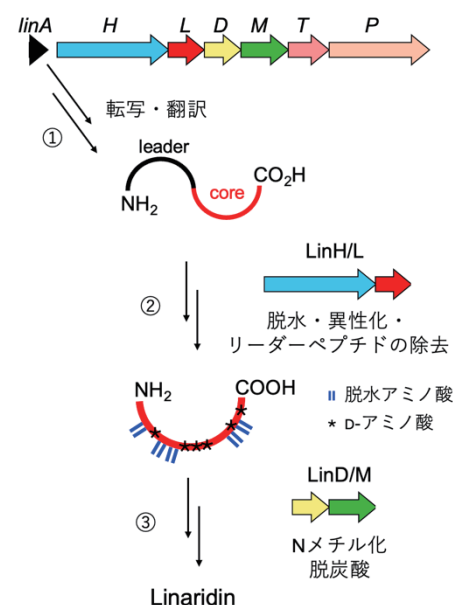


Figure 2 Linaridin の生合成の模式図。

(*lin* は linaridin 生合成遺伝子を表す)

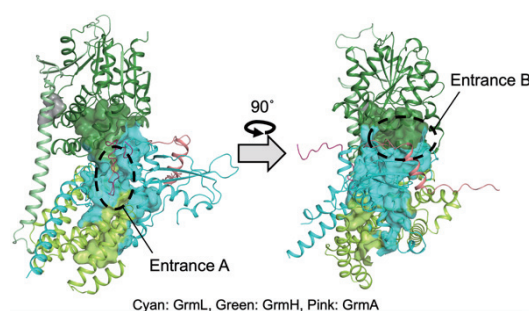


Figure 3 colabfold による三者複合体のモデル構造。

金ナノ粒子と分子の相互作用を利用した 光アンテナ材料の開発

今 枝 佳 祐*

Development of Optical Nano-antennas Based on the Coupling between Gold Nanoparticles and Functional Molecules

Keisuke IMAEDA*

Plasmon resonances induced in metallic nanoparticles confine electromagnetic fields of light spatially as well as temporally and generates dramatically enhanced near-fields in the vicinity of the nanoparticles. To implement plasmonic near-fields in various applications, active control of the near-field enhancement is indispensable. To achieve this, extension of the plasmon dephasing time is essentially significant. However, the plasmon dephasing time is seriously degraded by the inherent ohmic loss of metals, and therefore it is great challenge to extend the plasmon dephasing time of single metallic nanoparticles. In this study, we proposed the coupling systems composed by plasmonic nanoparticles and other materials with unique optical functionalities, such as photonic crystals and J-aggregations. From the ultrafast time-resolved spectroscopic measurements, we confirmed that the longer dephasing time was realized in the coupled systems.

1. 緒言

環境・エネルギー問題を解決する上で光エネルギーを効率的に利用することは重要な課題である。光の波長よりも小さな金属ナノ粒子は、光を効率的に捕集するアンテナとして機能するため、光エネルギー変換材料として有望視されている。金属ナノ粒子を光エネルギー変換材料として実用化するためには、金属ナノ粒子の光アンテナ機能を向上させることが非常に重要となる。金属ナノ粒子の光アンテナ機能は、ナノ粒子内部に光励起される自由電子の集団振動（プラズモン共鳴）により、光エネルギーを時間的・空間的に閉じ込めることに起因する。したがって、金属ナノ粒子の光アンテナ機能は、光を「空間的に閉じ込める機能」と「時間的に閉じ込める機能」の二つに分類することができる。従来の研究では、金属ナノ粒子の「空間的な光閉じ込め機能」に注目し、ナノ粒子の形状や配置を精緻に制御することで、数ナノメートルの微小空間に光エネルギーを局在させ、空間的な光閉じ込めを極限まで向上できることが報告されている。一方、金属ナノ粒子の「時間的な光閉じ込め機能」を向上させた研究は極めて少ない。これは、プラズモン位相緩和時間には金属の誘電関数により起因する理論的上限が存在し、金属ナノ粒子のみではこの上限を超えられないことが原因として考えられる。「時間的な光閉じ込め機能」を向上し、実用化に足る光アンテナ機能を達成するためには、この理論的上限を超える新しい手法の確立が不可欠である。本研究では、単体の金属ナノ粒子ではなく、ナノ粒子と別のナノ物質や分子系などを相互作用させることによりプラズモンの長寿命化を実現し、金属ナノ粒子の「時間的な光閉じ込め機能」を向上させることを目的とした。金属ナノ粒子間の相互作用、金属ナノ粒子とフォトニックモードの相互作用を駆使してプラズモンの長寿命化を実現することに成功した。

2. 金属ナノ粒子の周期配列構造を利用したプラズモンの長寿命化

金属ナノ粒子の周期配列は、ナノ粒子から生じる遠方場散乱が互いに相互作用し、単体のナノ粒子とは異なる光学特性を示す。特に、ナノ粒子のプラズモン共鳴波長が配列周期（ピッチサイズ）に近づくと、個々のナノ粒子の遠方場散乱が互いに同位相で干渉し、プラズモン共鳴の長寿命化が期待されている。この特性に注目し、図1の模式図に示すような金ナノブロック二量体の周期配列構造を電子線リソグラフィ／リフトオフ法により作製した。

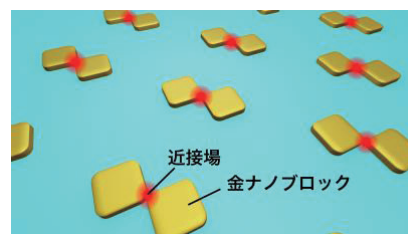


図1 金ナノブロック二量体の周期配列の模式図。

2024年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院理学院化学部門

光学顕微鏡を用いた透過スペクトル測定から、ピッチサイズに依存してプラズモン共鳴バンドのスペクトル幅が変化することがわかった。この結果は、ピッチサイズによりプラズモン位相緩和時間を制御できることを示唆している。超短パルスレーザー（中心波長 800 nm、パルス幅<20 fs、繰り返し周波数 80 MHz）を用いた時間分解計測によりプラズモン位相緩和ダイナミクスを時間領域で評価した結果、ピッチサイズが 500 nm とのきにプラズモン位相緩和時間が長くなることが明らかとなった。この位相緩和時間のピッチサイズ依存性は、配列構造における格子結合条件とよく整合することがわかった。また、電磁気学シミュレーションでも実験結果をよく再現できること、長いプラズモン位相緩和時間を示す配列構造において近接場強度が顕著に増大することがわかった。以上の結果から、金属ナノ粒子の配列周期構造を利用することで、単一のナノ粒子に比べてプラズモン共鳴の長寿命化を実現し、光アンテナ機能の高効率化を実現できることが示された。

3. 金属ナノ粒子と光学モードとの相互作用によるプラズモンの長寿命化

異なる屈折率が周期的に配列した構造体であるフォトニック結晶には、特定の周波数の光の存在が禁止されるフォトニックバンドギャップが存在する。このフォトニックバンドギャップ近傍においては光の群速度が遅くなることが知られており、長時間にわたって光と物質を相互作用させることができることから注目されている。ここでは、1次元フォトニック結晶のフォトニックバンドと金属ナノ構造を組み合わせることで、プラズモン共鳴の長寿命化を試みた。

波長 808 nm にフォトニックバンドギャップをもつノッチフィルター上に金ナノブロック二量体構造を作製した。ここでは、フォトニックバンドギャップと金ナノブロック二量体のプラズモン共鳴波長が一致するように設計した。波長可変パルスレーザーを用いてサンプルの二光子発光励起スペクトルを測定したところ、フォトニックバンドギャップ近傍において金の二光子発光強度が顕著に増大されることがわかった。これは、フォトニックバンド端において光の群速度が低下し、長時間にわたって光電磁場とプラズモン共鳴が相互作用したことに起因すると考えられる。超短パルスレーザーを用いた時間分解計測および電磁気学計算から、ガラス基板上よりもノッチフィルター上においてプラズモンの寿命が長くなることが確認できた（図 2）。この結果は、フォトニック結晶のバンド端における低い群速度をもつスローライトによりプラズモンの長寿命化が達成できたことを示している。

上記のフォトニック結晶との相互作用に加えて、ポルフィリン分子の J 会合体と金属ナノ構造のカップリング系についても研究を行った。J 会合体とエキシトンと金属ナノ構造のプラズモン共鳴モードがコヒーレントに相互作用し、強結合状態と呼ばれる新しい励起準位（ポラリトン準位）が形成される。波長可変レーザーを用いた励起スペクトル測定から、強結合状態に起因するポラリトン準位が存在することを確認した。また、J 会合体の発光スペクトルが、ポラリトン準位のスペクトル特性を反映して変調されることがわかった。さらに、時間分解測定から単体の金ナノ構造のプラズモン共鳴に比べて、ポラリトン準位の寿命が長くなることが明らかとなった。以上から、J 会合体などの分子系と金属ナノ構造との強結合状態を誘起することで、プラズモンの長寿命化を実現できることがわかった。

4. 結言

本研究では、金属ナノ粒子の光アンテナ機能の向上を図るために、様々な光機能材料の光学特性を利用してプラズモンの長寿命化を試みた。微細加工技術により金属ナノ構造を精緻に作製し、光機能材料と周波数領域でカップリングさせることで、長寿命なプラズモン共鳴を実現することに成功した。プラズモンの寿命が長いことは、長時間にわたって光と物質の相互作用を誘起できることを意味しており、光エネルギーの高効率利用に寄与できると期待される。

なお本研究は2023年度豊田理研スカラー「金ナノ粒子と分子の相互作用を利用した光アンテナ材料の開発」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。

REFERENCE

- 1) H. Takeuchi, K. Imaeda, S. Ryuzaki and K. Ueno, *J. Phys. Chem. C*, **128** (2024) 2567-2576.

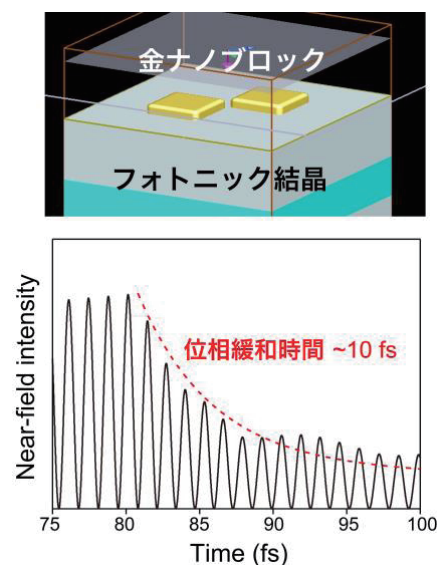


図2 サンプルの模式図とプラズモン位相緩和.

非芳香族／反芳香族スイッチングに基づく新奇応答系の構築

島 尻 拓 哉*

Construction of a Novel Response System Based on the Non-aromatic/Anti-aromatic Switching

Takuya SHIMAJIRI*

An anti-aromatic molecule possesses potentially attractive properties such as a narrow HOMO-LUMO gap; however, its preparation is limited due to the higher reactivity than (non-)aromatic compounds with the same number of π -electrons. In this work, we establish a facile synthetic method for constructing the anti-aromatic structure via oxidation of non-aromatic cyclic π -conjugated molecules with two *exo*-olefin moieties. The resulting cationic anti-aromatic molecule is stable enough investigate their properties, and we revealed that it exhibits near-infrared (NIR) absorption. The current work offers a new system to form stable anti-aromatic compounds via oxidation with narrow band gap and attractive photophysical properties.

1. 緒言

環状 π 共役系分子において、芳香族性・反芳香族性は化合物の特性理解に極めて重要な概念である。ヒュッケル芳香族分子は平面環状共役系において $4n+2$ 個の π 電子を有し、様々な応用がなされてきた一方、 $4n$ 個の π 電子を有するヒュッケル反芳香族分子は一般に不安定であり、安定な反芳香族分子の設計やその性質調査は未だ多くの課題を残している。反芳香族分子合成の汎用的手法と、その機能を効果的に引き出す新たな指針が求められる。

また、反芳香族分子は、小さな分子構造であっても狭い HOMO-LUMO Gap を有するため、それに由来した極めて魅力的な特性を示すと期待される。ここで、近赤外 (NIR) 領域の光はほとんどの物質が吸収しないため、たいていの物質を透過する。この性質を利用してバイオイメージング材料の開発やがんの光線力学療法への応用が進んでいる。しかしながら、NIR 領域に吸収を有する分子の構築は分子設計に工夫が必要である。特に、有機化合物で実現するには、ベンゼン環などの芳香族分子を縮環させる方法が多く用いられるが、溶解性の低下や高い HOMO に起因する化合物の不安定化が課題となる。これに対し、反芳香族分子は、小さい分子骨格であっても狭い HOMO-LUMO Gap を有するものの、HOMO-LUMO 遷移はラポルテ禁制の場合が多く、効果的に NIR 吸収を発現させるには金属イオンとの配位や分子構造の非対称化により軌道の対称性を崩すなどの工夫が必要である。

そこで本研究では、安定な反芳香族分子の構築手法確立と、反芳香族分子の小さな HOMO-LUMO Gap を活用した機能性有機材料の開発を目指すこととした。最初の標的分子骨格に、代表的な反芳香族分子として知られるシクロブタジエンを選択した。シクロブタジエンは、中性反芳香族炭化水素で最小の構造を持つ。図 1 に示すように、かさ高い置換基により速度論的に保護することで分解を抑制し、シクロブタジエン骨格を持つ化合物がこれまでにいくつか単離されている^{ref. 1-4}。しかし、合成が困難であることや反応性の高さから、その性質を活用した応答性材料の例は無い。

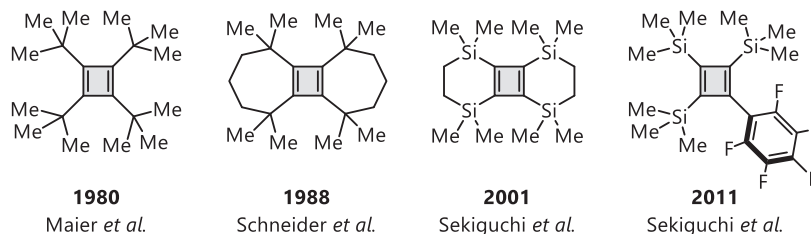
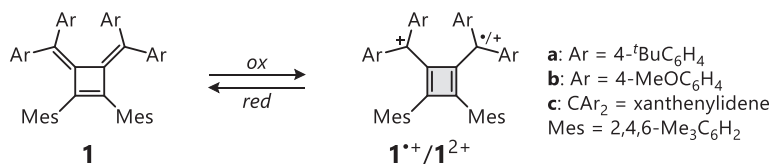


図 1 構造決定に成功したシクロブタジエンの研究例。

2. ジメチレンシクロブテン誘導体の合成

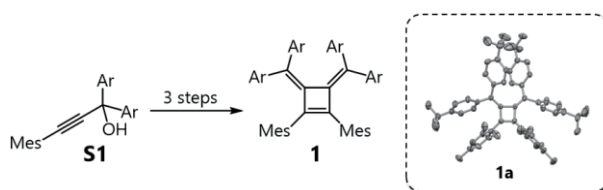
申請者は、テトラアリアルブタジエン型分子が二電子酸化によって、二つのジアリールメチルカチオンと環状骨格内部に新たな π 結合を形成するユニークな酸化還元特性に着目した^{ref. 5}。非芳香族骨格にジアリールメチレンユニットを組

み込むことで、非芳香族構造から酸化を駆動力として反芳香族構造を一挙に構築可能である。そこで、シクロブタジエン誘導体 **1^{+/1²⁺}** と、シクロブタジエン骨格を構築する鍵中間体として、ジメチレンシクロブテン誘導体 **1** を設計した。



スキーム 1 標的分子.

ジメチレンシクロブテンはベンゼンの構造異性体として知られ、古くから研究がなされているが、四員環構造による高い環ひずみのために、その合成、特にかさ高い置換基を有するジメチレンシクロブテンの合成は極めて例が少ない^{ref. 6}。従って、かさ高い置換基を有するジメチレンシクロブテンの合成手法の確立は本研究を遂行する上でカギとなる。種々の検討の結果、プロパルギルアルコール **S1** から簡便かつ高収率でジメチレンシクロブテン誘導体 **1** を与える合成手法を確立し、種々の置換基を有するジメチレンシクロブテン誘導体 **1a-1c** の合成に成功した (スキーム 2)。得られたジメチレンシクロブテン **1a-1c** は蒸気拡散法を用いた再結晶により良質な単結晶を与え、X 線結晶構造解析による構造決定にも成功した。



スキーム 2 ジメチレンシクロブテン誘導体 **1** の合成.

3. ジメチレンシクロブテン誘導体の酸化還元特性

得られたジメチレンシクロブテン誘導体 **1a-1c** の酸化還元特性について調査するためにサイクリックボルタメトリー測定を行った。その結果、二電子酸化に対応するボルタモグラムが得られた。これは、酸化によるシクロブタジエン構造の形成を示唆している。また、酸化剤を用いて化学酸化を試みたところ、劇的な色調の変化が見られた。紫外可視近赤外吸収分光測定を実施したところ、得られたカチオン種は紫外可視光領域全域を覆うブロードな吸収帯を有しており、吸収端は IR 領域にも及ぶことが明らかとなった。今後は、カチオン種の単離を目指し、さらなる検討を進める計画である。

4. 結言

ジメチレンシクロブテン誘導体の酸化を駆動力とするシクロブタジエン構造の構築を目指して研究を行った。独自のジメチレンシクロブテン合成手法により、かさ高い置換基を有するジメチレンシクロブテン誘導体 **1a-1c** を合成し、それらの X 線結晶構造解析にも成功した。得られたジメチレンシクロブテン誘導体は二電子まで酸化が進行することが明らかとなり、化学酸化により得られたカチオン種は紫外可視近赤外領域に及び幅広い吸収帯を示すことが明らかとなった。今後はカチオン種の単離を行うとともに、本手法を他の反芳香族分子骨格構築へと展開する計画である。

5. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によりご支援いただきました。この場を借りて深く感謝申し上げます。また、本研究を共に遂行してくれた津江大雅さん、小坪駿平さん、および関係各位に心より感謝致します。

REFERENCES

- 1) H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider and G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 211-212.
- 2) H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kimling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch and K.-A. Schneider, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 673-677.
- 3) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo and H. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 1675-1677.
- 4) Y. Inagaki, M. Nakamoto and A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 16436-16439.
- 5) T. Suzuki, H. Higuchi, M. Ohkita and T. Tsuji, *Chem. Commun.*, (2001) 1574-1575.
- 6) S. Qiu, Y. Zhang, X. Huang, L. Bao, Y. Hong, Z. Zeng and J. Wu, *Org. Lett.*, **18** (2016) 6018-6021.

ナノ磁石-セラミクス界面の束縛状態とトンネル伝導に基づく超広帯域電気-磁気-光学効果の発現と制御

青 木 英 恵*

Broad Band Electro-magnetic and Opto-magnetic Performance Tunneling Electron Bond State at Magnetic Metal-ceramics Interface

Hanae AOKI*

The magneto-dielectric nano-composite film, in which nano-sized magnets are dispersed in ceramics, is known to exhibit magnetic multifunctionalities, such as magneto-resistive, magneto-dielectric, and magneto-optical, and is obtained over multiple and wide frequency bands. In this study, magneto-dielectric nano-composite films with various magnetic metal nanoparticle shapes were fabricated to achieve variable interparticle gaps. In-plane and out-of-plane electrical resistivities were also changed, subjected to several electron binding states with different relaxation times. We demonstrated frequency control of the magnetodielectric effect via electrical resistivity by structural modulation of the lateral nanogranular system.

1. 背景と目的

ナノサイズの磁石がセラミクスに分散する「ナノ複相膜」の磁気機能性(磁気-抵抗、磁気-誘電、磁気-光)は、単一材料と異なり、複数・幅広い周波数帯で得られることが知られる⁽¹⁾。ナノ磁石間のトンネル伝導(分極)が磁石のスピンの(磁化の向き)に依存することが起源とされるが、直流から光領域にわたる広い周波数帯にわたり電磁機能性が発現する機構やその制御手法は確立していないのが現状である。本研究課題では、ナノ磁石-セラミクス界面の半導体的な電子の束縛状態に着目する。広帯域で磁気機能性を示す原因は、トンネル電子を含むスピン依存電子が緩和時間の異なるいくつかの束縛を受けていることを示唆する。本研究では、ナノ複相膜の磁気-電気-光学効果について周波数を軸に系統的に評価し、さらに膜中の電子が主に磁性金属-セラミクスマトリクス界面に束縛されるモデルを仮定して、発現機構の解明と制御を行うことを目的とする。磁性金属ナノ粒子の分散形態と高周波電磁気特性の関係を定量的に実証することで、今後のスマート材料の設計指針を提供できる。

2. 実験内容

1. ナノ複相膜の作製

磁性金属およびセラミクスを交互に成膜可能なタンデムスパッタ法を用いて、基板回転速度を変化させることにより粒子形状・配列の異なる Co-BaF₂ 系ナノ複相膜を作製した。直径 5 nm 程度の扁平粒子が層状に並ぶ成膜条件において、セラミクスの投入電力を変化させたところ、セラミクス層の厚み(t_{BaF_2})すなわち縦方向の粒子間隔を 0.4~2.0 nm まで変化させることに成功した(図 1)。膜面垂直方向に測定した電気比抵抗($\rho_{\perp}$)測定では、 $10^{10}\sim 10^{14} \mu\Omega\text{cm}$ の広い範囲で $\rho_{\perp}$ は変化した。 t_{BaF_2} と $\rho_{\perp}$ の間には正の相関があり、垂直方向に粒子間隔の拡大が粒子間のトンネル障壁が厚みの増加に対応すると考えられる。

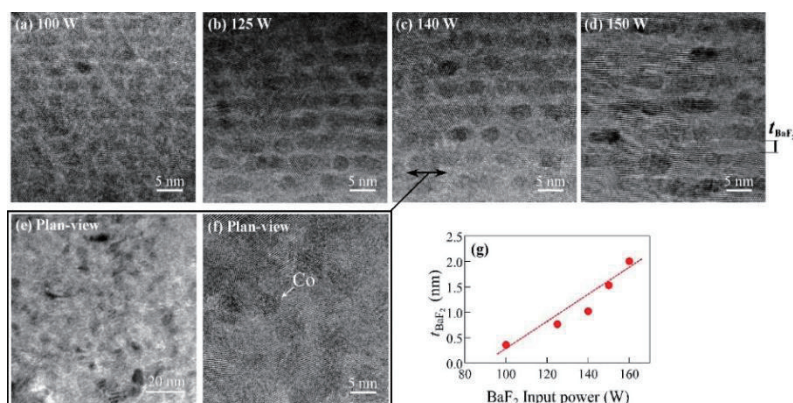


図 1 膜面垂直方向に異なる粒子間隔を有するナノ複相膜⁽⁶⁾。

2024年3月13日 受理

* 豊田理研スカラー

東北大学大学院工学研究科電気エネルギーシステム専攻

2. 本研究で検討したナノ複相膜のモデル

磁性金属-誘電体マトリクス界面に束縛された電子が緩和時間(τ)を持つという仮定のもと、実測定で得られたナノ複相構造を反映する電磁気特性の緩和周波数が、膜の電気比抵抗(導電率)と一定の相関関係を示すと考えた。磁性金属ナノ粒子がセラミクス中に分散する系では、スピン依存トンネル電子が直流から高周波帯の電磁気特性に重要な役割を示すため、トンネル電子も粒子間のトンネル障壁を含めた界面準位に束縛されているとみなすと、粒子間隔を変化させることで ρ が変化し、緩和周波数および電磁変換周波数帯を制御できる可能性がある。すなわち、ナノ複相膜と等価であるコンデンサと抵抗が並行または直列に連なった電気回路の誘電率の周波数依存性に対応すると考えた。

3. 広帯域電磁気効果

作製した膜の広帯域電磁気測定は、いずれも面内磁界(1T)印加のもと、直流は定電圧源を用いた4探針法、kHz~MHz帯はインピーダンスアナライザ、光周波数帯は分光法を用いて評価した。磁性金属ナノ粒子を含むナノ複相膜はkHz~MHz帯に緩和する数100の巨大誘電率を示す(図2(a))。 $D(=\tan \delta)$ が最大となる緩和周波数(f_{relax})付近(f_{TMD})において、外部磁界に対する誘電率の増加率(トンネル磁気誘電効果, TMD)も最大値を示した(図2(b), (c))。これらの周波数を前述の $\rho_{\perp}$ で整理すると線形の関係性が認められた。 $\rho_{\perp}$ はセラミクス層厚により制御できるため、構造により高周波数帯の電磁気特性の調整が可能であることを実証できた。

3. まとめと今後の展望

基板回転により異種材料が交互積層できるタンデムスパッタ法を用いて、垂直方向にセラミクス層の厚みを調整可能な磁性金属-セラミクスナノ複相膜を作製した。膜の電気比抵抗および磁気誘電効果は膜構造一定の相関を持つことが示され、kHz~MHz帯の電磁変換を制御可能な扁平粒子からなる層状ナノ複相構造の設計指針が得られた。最近の検証で、トンネル伝導電子を含む膜の電子が界面準位の弱い束縛を受けたときに調和振動子のふるまいをすると仮定すると、その電子密度に応じた巨大誘電率が得られることが示唆された⁽⁵⁾。誘電率増加の影響が光波長帯の屈折率にも影響すると考え、現在磁性金属粒子の形状を制御するとともに高屈折率マトリクスについても検討を行っている。

謝辞

本研究の遂行にあたりご助言をいただいた横浜国立大学の川井哲郎博士に感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) N. Kobayashi, *et al.*, *Sci. Rep.*, **8** (2018) 4978.
- 2) H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa and H. Fujimori, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 46.
- 3) H. Kijima-Aoki, K. Ikeda, N. Kobayashi, M. Ohnuma, Y. Honda and H. Masumoto, *2023 IEEE International Magnetic Conference – Short Papers (INTERMAG Short Papers)*, 2023, pp. 1-2, 0305022.
- 4) 青木英恵, 池田賢司, 小林伸聖, 増本 博, 遠藤 恭, 日本金属学会春期講演大会, 2023.
- 5) H. Kijima-Aoki and H. Masumoto, *Summit of Materials Science 2023 and GIMRT User Meeting 2023*, 2023.
- 6) H. Kijima-Aoki, K. Uchikoshi, T. Miyazaki, M. Ohnuma, Y. Honda, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto, *Materials Transaction*, 2024, *Accepted*.

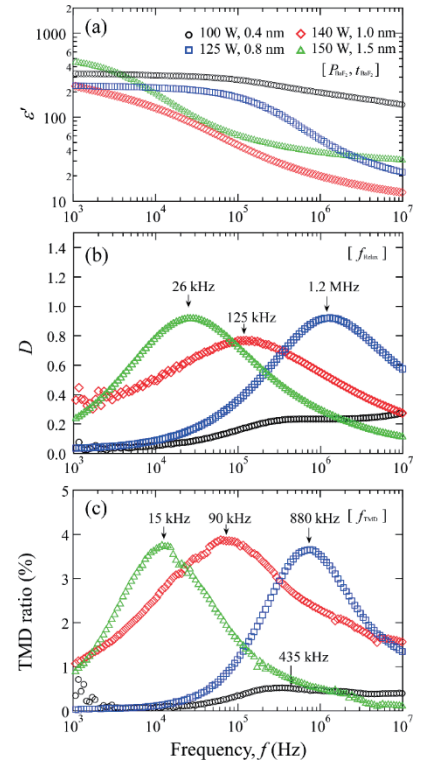


図2 (a) ϵ' , (b) D および(c) トンネル磁気誘電効果(TMD)の周波数依存性⁽⁶⁾.

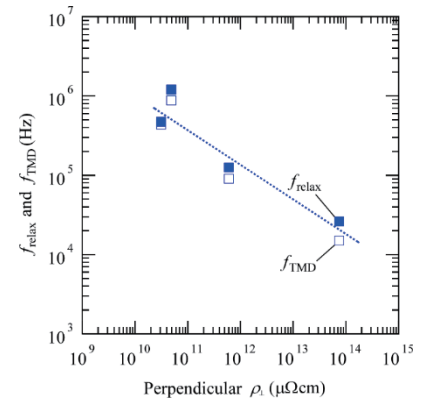


図3 緩和周波数(f_{relax})および最大TMD周波数(f_{TMD})と $\rho_{\perp}$ の関係⁽⁶⁾.

ワイヤグリッド偏光子付きマルチコア光ファイバを用いた超小型・高分解能ロータリエンコーダ

岡 谷 泰 佑*

Ultra-compact, High-resolution Rotary Encoders Using Multicore Optical Fibers with Wire Grid Polarizers

Taiyu OKATANI*

We propose a rotary encoder in which wire grid polarizers are formed on the end face of an optical fiber with multiple cores. The rotation angle is determined from the polarization angle of the light reflected from the rotating polarizer. In this study, we designed and fabricated a wire grid polarizer that matched the core arrangement. The Al wires constituting the wire grid polarizer were formed by electron beam lithography and a lift-off process. Transmittance measurement results of the fabricated wire grid polarizer showed characteristics as a polarizer and agreed with calculation results from rigorous coupled-wave analysis.

1. 目的・背景

本研究では、マルチコア光ファイバ端面に形成したワイヤグリッド偏光子と回転偏光子を用いて、偏光角から回転角を求める偏光式ロータリエンコーダの実現を目的とする（図 1）。マルチコア光ファイバの分岐端には光源とフォトダイオードが接続される。中央のコアから入射した光は非偏光であるが、回転偏光子で反射した光は偏光となる。その直線偏光角、すなわち回転偏光子の角度は、4 方向のワイヤグリッド偏光子を通してフォトダイオードで測定した光強度から求められる。偏光角というスケールによらない物理量を検出対象とするため、高分解能を維持したまま小型化が可能である。また、構成部品は光学素子のみで、信号伝送にも光ファイバを用いるため、非電化かつ長距離伝送が可能である。

ロータリエンコーダは回転角検出に用いられるセンサであり、半導体製造、工作機械、ロボット等の分野で小型化・高精度化の需要が拡大している[1]。従来の光学式ロータリエンコーダでは、光源から発せられた光が回転するスリット板を通過することで変調され、それを受光素子で検出することで回転角を算出する。分解能はスリットの数によって決まるため、スリット板を小型化すると配置可能なスリット数が減少し、分解能が低下するという問題がある。分解能を維持したまま小型化が可能なロータリエンコーダとして、偏光式ロータリエンコーダがある[2]。偏光式ロータリエンコーダは回転偏光子と受光素子、及びその前に配置された 45°ずつ偏光軸が異なる 4 つの偏光子から構成される。回転偏光子と 4 方向の偏光子を通過した後の光の強度から、回転偏光子の角度を算出することができる。偏光角は回転偏光子の大きさによらないため、分解能を維持したまま小型化可能である。偏光式ロータリエンコーダとしては光源と受光素子が回転偏光子を挟んで向かい合う透過型が提案されているが、光源と受光素子を同一平面上に位置させる反射型にすることでより小型化することが可能となる。また、従来のロータリエンコーダは信号伝送に電線を用いており、ノイズや放射線の影響が問題となる場合がある。ロータリエンコーダ本体の外部に光源と受光素子を設置し光ファイバによって信号伝送を行うことで、ノイズや周囲環境の影響を受けないロータリエンコーダが報告されている[3]。

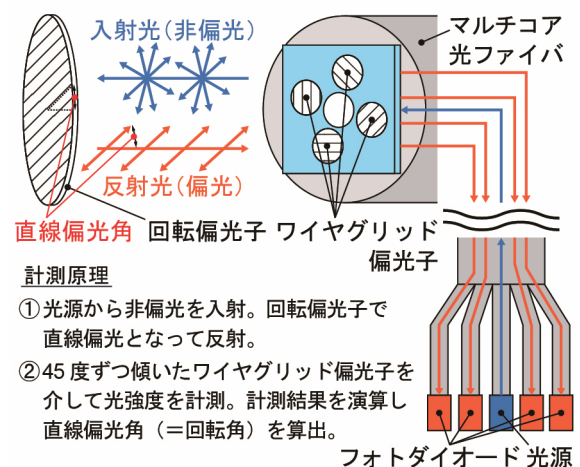


図 1 光ファイバ偏光式ロータリエンコーダの概念図。

2. 方法

マルチコア光ファイバ端面のコア配置に合わせてワイヤグリッド偏光子を形成したチップを作製し、それをマルチコア光ファイバに接合する。ワイヤグリッド偏光子はサブ波長周期で並ぶ金属ワイヤで構成される。ワイヤに対して垂直な電場を持つ偏光 (TM 偏光) は透過し、ワイヤに対して平行な電場を持つ偏光 (TE 偏光) は反射する。マルチコア光ファイバとして、7本の光ファイバを束ねた光ファイババンドル (BF74LS01, Thorlabs) を用いた。バンドル端面には直径 1300 μm の円の中に直径 400 μm のコアが 7つ配置されている。中央のコアには光源を接続し、ワイヤグリッド偏光子はその周囲にある 4つのコアに配置する。

ワイヤグリッド偏光子付きチップの基板には 20 mm 角、厚さ 500 μm のガラス基板を用いた。まず、基板上に電子線レジスト (ZEP520A, 日本ゼオン) を 2500 rpm でスピンコートし、180 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレートで 180 秒間ベークした。その上にチャージアップ防止剤 (エスペイサー-300Z, レゾナック) を 2000 rpm でスピンコートした。電子線描画を行った後、まずサンプルを純水でリンスしてチャージアップ防止剤を除去し、次に現像液 (ZED-N50, 日本ゼオン) 及びリンス液 (ZMD-B, 日本ゼオン) にそれぞれ 23 $^{\circ}\text{C}$ で 90 秒間浸してレジストパターンを得た。その後、イオンビームスパッタ装置 (EIS-220P, エリオニクス) を用いて Al を成膜し、50 $^{\circ}\text{C}$ のジメチルスルホキシド中で 15 分間超音波洗浄を行うリフトオフプロセスにより Al からなるワイヤグリッド偏光子を得た。

3. 結果・考察

製作したワイヤグリッド偏光子を図 4 に示す。光ファイババンドルのコア配置に合わせて 0 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、90 $^{\circ}$ 、135 $^{\circ}$ 方向のワイヤグリッド偏光子が形成された。Al ワイヤの線幅を SEM 観察により測定した結果、137 nm であった。Al ワイヤの高さを原子間力顕微鏡により測定した結果、45 nm であった。

製作したワイヤグリッド偏光子の透過率を顕微分光装置により測定した。測定結果、及び厳密結合波解析によるシミュレーション結果を図 3 に示す。赤色実線は TM 偏光透過率の測定結果、青色実線は TE 偏光透過率の測定結果、赤色点線は TM 偏光透過率の計算結果、青色点線は TE 偏光透過率の計算結果を示している。計算に使用した Al ワイヤの線幅及び高さは製作したワイヤグリッド偏光子の測定値と同じくそれぞれ、周期は 137 nm 及び 45 nm、周期は 230 nm とした。測定結果を見ると、波長約 400 nm 以上の領域で TM 偏光透過率が TE 偏光透過率を上回っており、製作したワイヤグリッド偏光子が偏光子として機能していることが確認できた。測定結果は計算結果とほぼ一致しており、理論的に実験結果の妥当性を裏付けることができた。

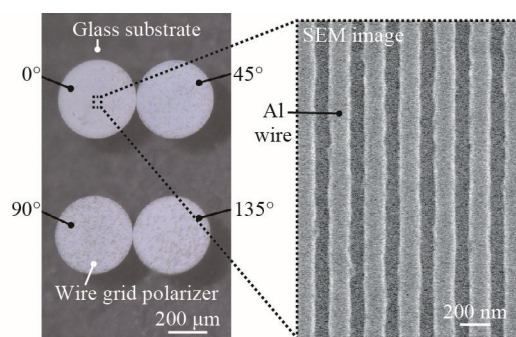


図2 作製したワイヤグリッド偏光子。

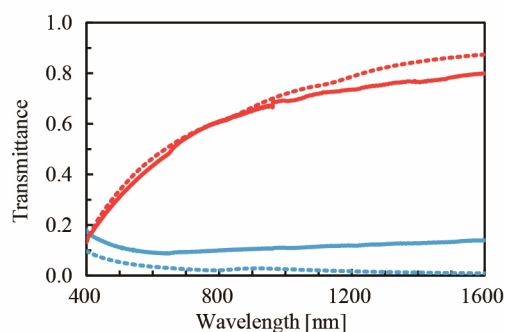


図3 透過率の測定結果及び計算結果。

4. 結論

マルチコア光ファイバを用いた偏光式ロータリエンコーダの実現に向けて、バンドルファイバ端面のコア配置に合わせてワイヤグリッド偏光子を作製した。電子線リソグラフィとリフトオフプロセスにより、ガラス基板上に設計した4方向のワイヤグリッド偏光子を作製することに成功した。製作したワイヤグリッド偏光子は約 400 nm 以上の波長帯で偏光子として機能することを確認した。今後は、作製したワイヤグリッド偏光子のチップ化、光ファイババンドル端面への接合、回転偏光子等の周囲部品のアセンブリにより、ロータリエンコーダを試作することを目指す。

REFERENCES

- 1) 高 偉, 精密工学会誌, **82** (2016) 773-777.
- 2) 古川秀樹, 小口寿明, 高橋邦彦, 高橋隆一, 2017年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2017) 507-508.
- 3) 株式会社雄島試作研究所, 計測と制御, **54** (2015) 777.

耐熱性と軟磁性を両立する磁気トンネル接合を用いた 脳磁場センシング素子の開発

中 野 貴 文*

Magnetoencephalography Sensor Based on Magnetic Tunnel Junctions with High Thermal Tolerance and Soft Magnetic Properties

Takafumi NAKANO*

A tunnel magnetoresistance (TMR) sensor using an CoFeSiB soft magnetic layer shows a high sensitivity, allowing us to detect bio-magnetic fields as small as sub-pT. For further improvements to the sensitivity, in this study, I doped the CoFeSiB layer with Ta to raise its crystallization temperature and reduce its anisotropy field. TMR sensors using the Ta-doped CoFeSiB layers showed thermal tolerance to annealing temperatures above 425°C, whereas the sensor without the doping was tolerant up to 325°C. As well, the Ta doping effectively reduced the anisotropy field, which resulted in a sensitivity of 50%/Oe, over three times higher than the sensor with the undoped CoFeSiB layer. These results pave the way toward next-generation TMR sensors having higher sensitivity and wider applicability.

1. 背景

トンネル磁気抵抗 (TMR) センサは、室温動作・小型・低消費電力などの特徴を持つ、磁気センサの一種である。強磁性体/絶縁体/強磁性体の三層からなる磁気トンネル接合 (MTJ) がその基本構造であり、二つの強磁性体の磁化の相対角度によって電気抵抗が変化する、TMR 効果を利用する (図 1)。一方の強磁性体 (固定層) の磁化は固定され、もう一方の強磁性体 (自由層) の磁化が外部磁場を追従して回転することで、磁場に比例する抵抗変化を示す。このとき、自由層には、微少な磁場でも磁化が回転するように、軟磁性材料を用いる [1]。

わたしはこれまで、ウェアラブルな脳磁計の実現を目指して、TMR センサの開発を推進してきた。最近では、fT 級の磁場分解能を達成し [2]、脳磁場の検出にも成功している [3]。しかしながら、脳磁計としてすでに普及している、超伝導量子干渉計 (SQUID) と同等の精度を得るには、さらなる磁場分解能の向上が必要である。そのためには、感度 (磁気抵抗曲線の傾きに相当) の向上、すなわち「抵抗変化率の増大」および「自由層の異方性磁界 (磁化回転に必要な磁場の大きさ) の低減」が不可欠である。

本研究では、高い耐熱性を有する軟磁性材料を開発し、MTJ の自由層に組み込むことで、感度の向上を狙った。MTJ の抵抗変化率を最大化するには、高温の熱処理が不可欠だが、従来用いていた軟磁性材料であるアモルファス CoFeSiB は、高温の熱処理を施すと結晶化によりその軟磁性を失って (保磁力と異方性磁界が増大して) しまい、この耐熱性の低さが MTJ の熱処理温度を律速している。そこで、CoFeSiB の結晶化温度を向上させるべく、原子半径が大きく、かつ B との親和性が高い Ta を添加した [4]。この手法では、Ta が非磁性元素であることから、異方性磁界の低減も同時に期待できる。

2. 研究方法

超高真空スパッタ装置を用いて、熱酸化膜付き Si(001) 基板上に (CoFeSiB)_{1-x}Ta_x を用いた 2 種類の積層構造を成膜した。一方は、Ta 5 nm/CoFeSiB(Ta) 30 nm/Ta 2 nm からなる、CoFeSiB(Ta) の単膜である。もう一方は、Ta 5 nm/Ru 40 nm/Ta 5 nm/CoFeSiB(Ta) 100 nm/Ta 0.2 nm/CoFeB 2 nm/CoFe 1 nm/MgO/CoFeB 3 nm/TaB 0.1 nm/CoFe 0.8 nm/Ru 0.8 nm/CoFe 3 nm/IrMn 10 nm/Ta 2 nm

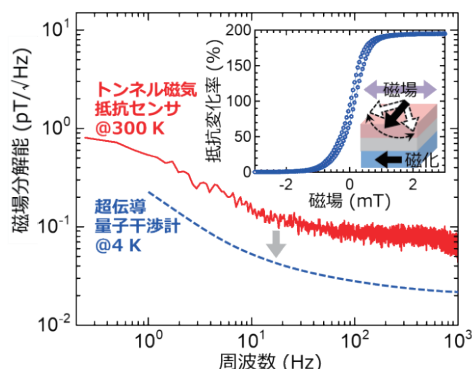


図 1 TMR センサの磁気抵抗曲線と磁場分解能。

2024 年 2 月 9 日 受理

* 豊田理研スカラー

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

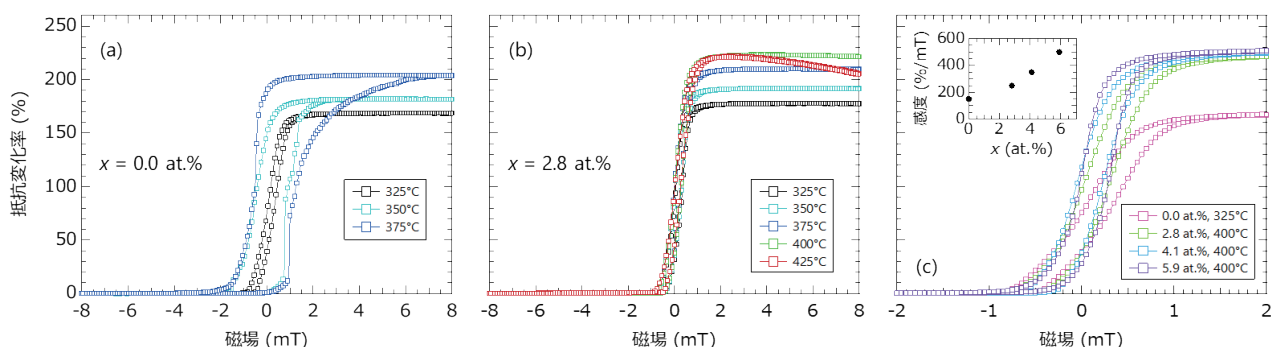


図2 (a) (b) $x = 0.0$ および 2.8 at.% とした TMR センサの磁気抵抗曲線。 (c) Ta 濃度が異なる TMR センサの磁気抵抗曲線およびそれらの最大感度の比較。

/Ru 7 nm からなる, TMR センサの多層膜である。コスバツタ法により, Ta 濃度が異なる ($x = 0.0, 2.8, 5.9, 7.9$ at.%) CoFeSiB(Ta) 薄膜を作製した。試料の磁気特性, 結晶構造, および表面形態の測定には, それぞれ, 試料振動型磁力計, X 線回折装置, および原子力顕微鏡を用いた。微細加工および磁気抵抗測定には, それぞれ, フォトリソグラフィ法および直流四端子法を用いた。熱処理は, 任意の温度 ($300\text{--}500^\circ\text{C}$) において, 膜面内方向に 1 T の直流磁場を印加しながら, 真空中でおこなった。

3. 研究成果

図 2(a) および 2(b) に, CoFeSiB(Ta) 自由層を用いた TMR センサの磁気抵抗曲線を示す。Ta を添加していない TMR センサ ($x = 0.0$ at.%) は, 325°C での熱処理後には線形で連続的な抵抗変化を示した。しかしながら, 350°C 以上の熱処理温度では, 抵抗変化が非連続的になり, 大きな保磁力と飽和磁場を示した。これは, CoFeSiB の結晶化に伴う軟磁性の劣化によると考えられる。一方, Ta を添加した TMR センサ ($x = 2.8$ at.%) は, 425°C での熱処理後も, 線形で軟磁気的な抵抗変化を維持した。これらの結果は, Ta を添加した CoFeSiB 単膜において確認された高い結晶化温度 (紙幅の都合上, 割愛した) と定性的に一致している。加えて, その抵抗変化率は, 熱処理温度の上昇とともに 183% から 228% まで増大した。図 2(c) に, Ta 濃度が異なる TMR センサの磁気抵抗曲線の比較を示す。Ta を添加した自由層を用いた TMR センサは, 前述のとおり高温の熱処理が可能になったため, Ta を添加しない場合よりも高い抵抗変化率を示した。さらに, 磁気抵抗曲線の傾きは, Ta 濃度の増大とともに大きくなった。これは, Ta を添加した CoFeSiB 単膜において確認された異方性磁界の低減 (紙幅の都合上, 割愛した) を反映している。これらの磁気抵抗曲線を微分して求めた感度を挿入図に示す。感度は, CoFeSiB への Ta 添加により, $15\%/Oe$ ($x = 0.0$ at.%) から $50\%/Oe$ ($x = 5.9$ at.%) まで 3 倍以上も増大した。

図 3 に, 400°C で熱処理をおこなった TMR センサ多層膜の断面電子顕微鏡像を示す。Ta を添加していない CoFeSiB 層 ($x = 0.0$ at.%) は, アモルファスの母相中に, 数 10 nm 径の結晶粒を多数含んでいる。一方, Ta を添加した CoFeSiB 層 ($x = 2.8$ at.%) は, 全領域にわたって均一なアモルファス構造を保っている。この結果は, Ta 添加により CoFeSiB 層の結晶化温度が 400°C 以上に向上したことを明瞭に示している。

TMR センサの磁場分解能は感度とノイズの比で決まるが, 本研究では感度の向上に焦点を絞った。今後, 本研究とは別の手法でノイズを約 $1/3$ に低減し, 合わせて約 1 桁の磁場分解能の向上を狙う。また, 本研究で着目したアモルファス材料の他に, むしろ高温の熱処理によって優れた軟磁性を示す, ナノ結晶や規則合金の材料開発をおこない, さらに耐熱性と軟磁性に優れた TMR センサの実現を目指す。

REFERENCES

- 1) T. Nakano, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **122** (2023) 072405.
- 2) M. Oogane, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **14** (2021) 123002.
- 3) A. Kanno, *et al.*, *Sci. Rep.*, **12** (2022) 6106.
- 4) T. Nakano, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **123** (2023) 072404.

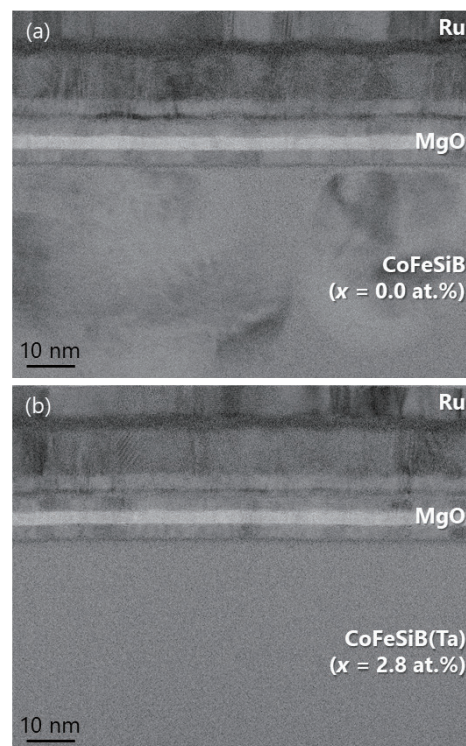


図3 (a) (b) $x = 0.0$ at.% および 2.8 at.% とした TMR センサ多層膜の断面電子顕微鏡像 (400°C での熱処理後)。

高分子電気化学トランジスタ素子の特性制御と 神経模倣素子応用

山 本 俊 介*

Performance Tuning of Organic Electrochemical Transistors and Application to Neuromorphic Devices

Shunsuke YAMAMOTO*

The development of conjugated polymer materials with electron (or hole) transport properties has played a major role in the development of organic electronics. On the other hand, polymers with “mixed conductivity,” which transport both electrons and ions, have been attracting attention in recent years. Herein, sequential soaking process was introduced to show a facile preparation of water resistance mixed conducting films. Microscopic and spectroscopic techniques were used to monitor the process and confirmed that the ethanol soaking eluted the excess PSS from the film bulk, which stabilized the film prior to the water-soaking process. The obtained films acted as conductors and semiconductors on curved surface. A film deposited on a curved surface was successfully applied as the channel layer in a neuromorphic organic electrochemical transistor. This approach will enable integrated bioelectronic and neuromorphic applications that can be readily deployed for facile prototyping.

1. はじめに

有機エレクトロニクス的发展において、電子（もしくは正孔）輸送性をもつ共役高分子材料の開発は大きな役割を担ってきた。一方、電子とイオンの両方を輸送する「混合伝導性」を持つ高分子に近年注目が集まっており、その中でも PEDOT:PSS は代表的な有機混合伝導体として生体センシング向けの電極や、有機電気化学トランジスタ(OECT)の活性層として広く用いられている。筆者らは数年前から OECT 素子に関する研究を進めており、本稿では神経模倣素子バイオエレクトロニクス分野への応用および新規に開発した素子作製プロセスに関して紹介する。

2. 有機電気化学トランジスタを用いた神経模倣素子⁽¹⁾

はじめに神経模倣素子への応用に向けて、OECT 素子の応答速度制御を試み、イオン拡散挙動と神経模倣動作の関係の解明を目指した研究を紹介する。パターン金電極上に PEDOT:PSS とイオン伝導性高分子 PSS-Na を種々の割合で混合した水溶液（架橋剤 GOPS および界面活性剤 dodecyl benzenesulfonic acid を含む）をスピンコート後、熱アニール、純水中への浸漬によって OECT 素子(W = L = 50 μm)を完成させた。素子測定では 0.1 M NaCl 水溶液中において Ag/AgCl ペレットをゲート電極として測定した。PEDOT:PSS / PSS-Na 混合 OECT の出力特性では PSS-Na を混合した場合でもデプレッション型の OECT 動作が確認できた。また伝達特性測定からトランスコンダクタンスを求め、最大値を混合分率に対してプロットすると経験的なパーコレーション挙動に従うことが示され、本実験の濃度範囲において PEDOT が形成する電子伝導パスが確保されていることを意味している。次に、ゲートおよびドレインへのステップ電圧入力に対する過渡応答を検討した。その結果、ゲート電流応答の時定数は PSS-Na の添加によって単調減少するが、ドレイン電流の応答時定数は PSS-Na の割合が少ない場合には短縮するものの、ブレンド比が 1:9 を超えるとむしろ時定数が長くなることを見出した。このことはイオン伝導性高分子の添加によってイオン応答が高速化するものの、ドレイン電流応答は単純にイオン応答速度と相関しないことを示している。さらに神経模倣動作(PPD 動作)を検討した結果、この動作に関してはゲート応答時定数ゲート電流の過渡応答と相関し、神経模倣動作はチャネル層内におけるイオン拡散挙動によって決定づけられていることが明らかになった。このようにブレンド比率の変更という極めて単純な手法で神経模倣応答を制御できることが明らかになり、今後の回路網構築への利用が期待できる。

2024年3月10日 受理

* 豊田理研スカラー

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻

3. ディップ法による耐水性を有する PEDOT:PSS 薄膜の作製と神経模倣素子応用⁽²⁾

従来、PEDOT:PSS の製膜にはスピンコート法が主に用いられており、加えて水性環境の対応のために化学架橋が用いられてきた。このため非平面試料上への成膜が難しいだけでなく、架橋反応の進行によるインク物性の経時変化が問題となってきた。本研究では非平面にも対応可能なディップコート法によって水に対して安定な PEDOT:PSS 膜の作製手法を検討した。実験として、石英基板を超音波洗浄、UV-オゾン処理し、接着層として GOPS を修飾した。この基板を PEDOT:PSS 水分散液に浸漬し、ディップ法で PEDOT:PSS を成膜した。この膜をエタノール、純水に浸漬し、各過程を追跡した。

得られた膜の UV-Vis スペクトルには PSS 由来の吸収ピークが見られ、成膜直後、エタノール浸漬後、純水浸漬後の順で吸光度が減少した。さらに浸漬後の液相の UV-Vis スペクトルには PEDOT の吸収が検出されなかったことから、膜をエタノールに浸漬することで PSS が選択的に除去されることを確認した。また導電率の測定結果から、エタノール浸漬後に導電率が増加し、純水浸漬後も 500 S cm^{-1} 程度で維持されることを確認した。以上から、ディップ法で成膜した PEDOT:PSS 膜をエタノールおよび純水に浸漬することで、膜から余剰な PSS が除去され、水不溶化と導電性向上が実現することが分かった。

この手法を用いて非平面の表面上への OECT 素子作製と神経模倣素子応用を試みた。ディップコートした PEDOT:PSS 膜を用いて、非平面上に OECT デバイスを作製した。このデバイスはリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 中でデプレッションモード動作を示した (図 1 (b) および (c))。さらに、図 1(d)~(f) に示すように、OECT を神経模倣素子として応用し、

PPD 試験と適応試験を行った。その結果、曲線は典型的な PPD 挙動を示し、パルス間隔が長くなるにつれて抑圧の程度が減少し保持時間は 178 ms であった。図 1(f) は、パルス列印加に対して得られた OECT ドレイン電流の適応を示している。パルス間隔が時定数より短いとき、パルス列に対するドレイン電流応答は定常値に適応した。これは、PBS 緩衝液から注入された陽イオンが、新しいパルスが注入される前に電解液に戻る時間が十分でなかったためである。この結果は、生体電子プローブ、生体電極、センサーと情報処理ユニットを統合した埋め込み型デバイスの効率的な試作を簡便に行う基盤を与える。

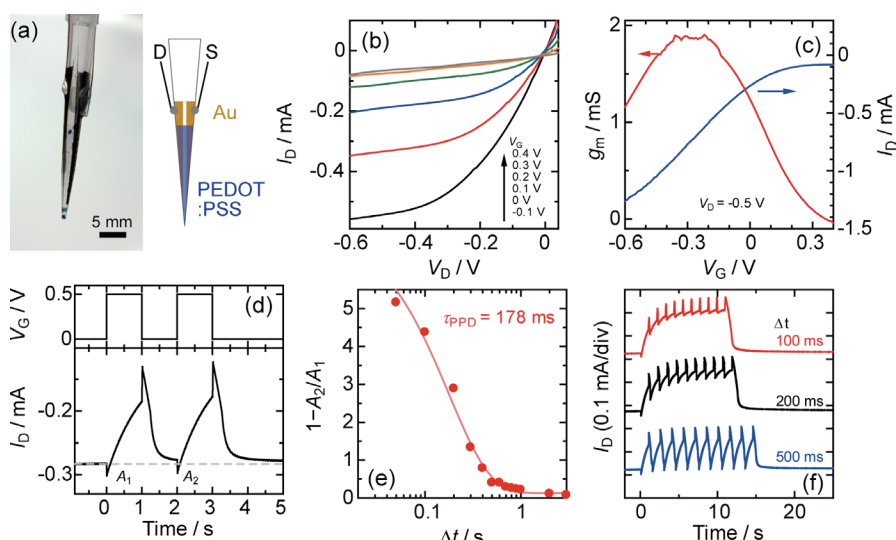


図 1 (a) ピペットチップ上に作製した OECT デバイスの写真と模式図。 (b) PBS 緩衝液中で作動させたデバイスの出力および (c) 伝達曲線。 (d) OECTs における PPD 試験。 (e) OECT のパルス間隔の関数としてのベースラインからのドレイン電流の落ち込み。 (f) 様々なパルス間隔を持つパルス列を印加した際の OECT における適応試験。

4. まとめ

このように、一般的な混合伝導体である PEDOT:PSS をベースとして OECT の機能化、動作原理解明や作製技術の開発を進めている。また今回提案する作製法は、インクジェットプリント等の印刷技術を用いた高密度集積化・ハイスループット作製との適合性がある。本研究が実現されれば全印刷技術を用いた生体イオンプローブ作製への道が拓かれ、応用研究への寄与は大きい。さらにイオン感応膜の薄層化によって素子応答速度の上昇が期待でき、早い変化を捉えるリアルタイムセンシングが可能になる。またこのほかにもフレキシブル素子に向けた基板材料の開発や分子配向と素子特性の相関に関する議論、さらに PEDOT:PSS 以外の混合伝導体を用いた検討などにも着手しており、より包括的な検討を進めたい。

REFERENCES

- 1) S. Yamamoto, A. G. Polykravos, S. Han and G. G. Malliaras, *Adv. Electron. Mater.*, **8** (2022) 2101186.
- 2) S. Yamamoto, R. Miyako, R. Maeda, Y. Ishizaki and M. Mitsuishi, *Macromol. Mater. Eng.*, **308** (2023) 2300247.

足場材コラーゲン分子のペプチド修飾により基底膜成分を付与した高機能化口腔粘膜インビトロモデルの開発

鈴木 絢 子*

Development of Highly Functionalized Oral Mucosa *In Vitro* Model with Basement Membrane Component by Peptide-coated Collagen Scaffold

Ayako SUZUKI*

To develop a highly-functionalized tissue-engineered oral mucosa (TEOM) possessing basement membrane component, instead of our initial plan using fluorination, this study examined the effect of peptide coating (CPPP-RGDTFI) on the attachment between the collagen scaffold and an overlying newly-formed epithelium. When the TEOM using non-treated scaffold was fixed into a formalin solution, the newly-formed epithelium was detached from the scaffold, which is a usual event. In contrast, the epithelium of TEOM did not separate from using the peptide coating collagen scaffold, suggesting the peptide coating enhanced the attachment between the collagen and the oral mucosa epithelium. Histological examination is underway.

1. 研究背景と目的

上皮細胞と線維芽細胞を含む培養皮膚では、細胞相互作用で界面に基底膜が形成されるが、界面は平坦で上皮脚と結合組織乳頭から構成される真皮-表皮接合は再現されておらず、これを再現した再生医療製品は前例がない。申請者はこれまで魚うろこコラーゲン足場材の開発に取り組み、コラーゲン足場材に微細な波状構造（マイクロパターン）の付与に成功し、上皮脚構造をもつ培養口腔粘膜を開発した（特願 2018-242505: 2018 年 12 月 26 日）。一方、散見される課題は培養口腔粘膜作製後の上皮剥離である。その解決策として基底膜の再現が欠かせないと考え本研究の着想に至った。具体的解決策として注目したのがアミノ酸のフッ素化である（石田 康博, 有機合成化学協会誌, 2020）。魚うろこコラーゲンのペプチド鎖をフッ素原子に置換した 4(R)-フルオロプロリン非天然アミノ酸を含むペプチドを合成することで、ラミニン、タイプ IV コラーゲンといった基底膜成分を足場材のコラーゲン表面に結合させることができると考えた。

しかし、コラーゲン分子のフッ素化は仮説通りに働かず、途中でコラーゲン表面分子をペプチド修飾する方法に変更した。基底膜成分を足場材に付与するプランではないが、コラーゲンのペプチド修飾により口腔粘膜上皮細胞が発現しているインテグリンに結合する RGD モチーフを付与して、細胞の接着活性が上がることを期待して、コラーゲン製材に各種ペプチド修飾を行い、最も接着活性の高いペプチドを用いて高機能化口腔粘膜インビトロモデルの開発を目的とする。

2. 実験手法

修飾に使用する多くのペプチドのうち、上皮系の HaCaT 細胞で試験したことのある RGDTFI（インテグリンに結合）と AG73（シンデカンに結合）を候補とした。予備実験で AG73 は HaCaT 細胞に毒性を示した。一方、統計学的解析は時間の関係で実施しなかったが、RGDTFI では細胞の接着活性が未処理プレートより高い傾向が見られたので、RGDTFI をこの後の培養口腔粘膜作製に用いることとした。使用するコラーゲンはマイクロパターンが付与されていない、平坦なコラーゲンをを用いた。表面が平坦なコラーゲンに播種して再生する培養口腔粘膜は、嵌合効力が発揮されないのため、通常は固定時に上皮剥離が起きるのでその有無でペプチド修飾の効果を確認することとした。

2024年2月29日 受理

* 豊田理研スカラー

新潟大学大学院医歯学総合研究科（歯学系）生体組織再生工学分野

ペプチド修飾コラーゲンシートの作製

48-well サイズのコラーゲンシートを1枚ずつ24-well plateのwellに移し、1 mLのPBSに浸した。コラーゲンシートにマレイミド基を導入するため、それぞれのシートに300 μ LのMilli-Q水に溶解した4.1 μ molのマレイミド化試薬(sulfo-SMCC)を加えた。室温で30分反応させた

後、シートを1 mLのPBSで3回洗浄した。次に、30 nmolの

ペプチド(CPPP-RGDTFI)を含む1 mLのPBSを加え、一晚室温で反応させた。このCPPP-RGDTFIはインテグリン結合性細胞接着配列であるRGDTFIのN末端に、プロリン3残基のスペーサーを介してシステインが導入されたものである。このシステイン側鎖のチオール基がコラーゲンシート上のマレイミド基と反応し共有結合する。ペプチドの結合後、シートを1 mLのPBSで3回洗浄し、細胞培養実験に用いた。ペプチド修飾のイメージを図1に示した。

口腔粘膜角化細胞の培養は、患者様からご提供頂いた歯肉から角化細胞を単離しヒト初代培養細胞を用いて培養を開始する。タイプIVコラーゲン溶液に一晚浸漬した、表面平坦な魚うろこコラーゲン製足場材に細胞を播種し、我々の「ヒト培養口腔粘膜作成プロトコールに準じて11日間培養した培養口腔粘膜を作製し、ホルマリンで固定した。

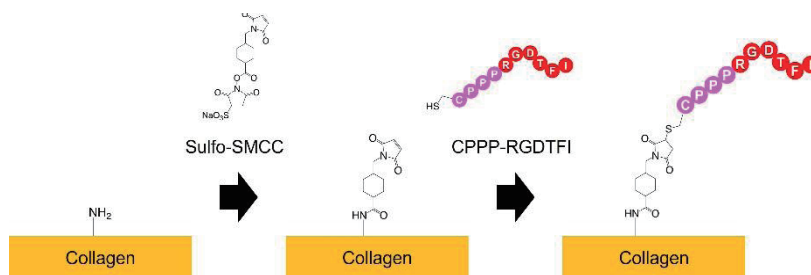


図1 ペプチド修飾のイメージ図。

3. 実験結果および考察

培養口腔粘膜作製中の最初4日間の液相培養、その後7日間続く気相液相培養中にコラーゲン足場材の未処理群とペプチド修飾群に肉眼的な違いは認めなかった。図2上段に7日目の写真を示したが、両者とも表面は平坦ではなく、播種した上皮細胞が重層化している様子が間接的にうかがえる。培養11日目まで完成となった培養口腔粘膜をホルマリン液で固定した。その時の様子を図2下段に示した。左の未処理群では、平坦なコラーゲン足場材で作製した培養口腔粘膜におこる、形成された上皮細胞層の剥離が観察された。完全に分離すると、上皮細胞層は疎水性なのでホルマリン液に浮いたまま、一方コラーゲン製材は沈む。しかしながら、ペプチド修飾群では、鑷子で液中に培養口腔粘膜を押し込んでも、右の写真のように上皮細胞層とコラーゲン製材が剥離、分離することなく一体化したままで、平坦な表面に対して、コラーゲンと上皮層が強固に接着していることが示唆された。上皮の疎水性により培養口腔粘膜は浮いたままであった。

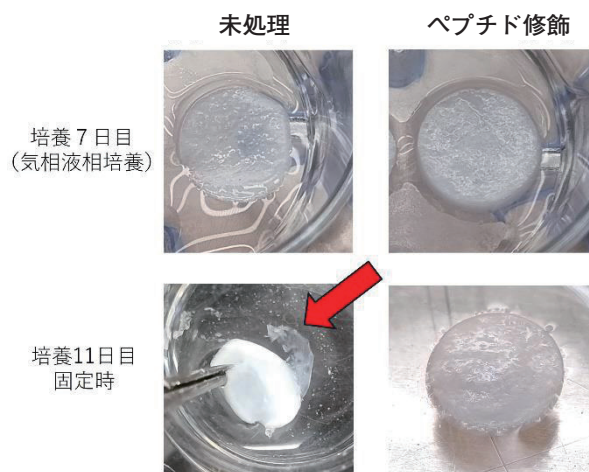


図2 培養口腔粘膜の肉眼的観察。

4. 今後の展望

真皮-表皮接合構造の再現に加え、基底膜成分を足場材に再現することは、口腔上皮幹細胞ニッチを創生でき、口腔粘膜インビトロモデルの高機能化につながり、究極の生体模倣した足場材の開発につながる。途中で実験計画を変更したことから、ペプチド修飾したコラーゲン足場材を用いた培養口腔粘膜は現在切片作製途中で、時間の関係で最低限のHE染色を施した組織像を示すまでに至っていないが、近日中に、HE染色、免疫組織化学的および電子顕微鏡学的観察を加えて、上皮と足場材の界面に、基底膜成分や基底膜構造の有無を確認する予定である。ペプチド(CPPP-RGDTFI)修飾の3次元培養モデルにおける接着性向上効果が組織/細胞レベルで確認された暁には、マイクロパターン付のコラーゲン足場材もペプチド化を施し、CollaWind社における製品展開へつなげる。また、タイプIVコラーゲン溶液のほかにラミニン-511など、作製前に異なる基底膜成分の浸漬や、細胞サイドのインテグリン発現の点でも接着効果を判定したい。

REFERENCES

- 1) A. Suzuki, Y. Kodama, K. Miwa, K. Kishimoto, E. Hoshikawa, K. Haga, T. Sato, J. Mizuno and K. Izumi, *Sci Rep*, **10** (2020) 2219231.
- 2) 泉 健次, 鈴木 絢子, 岸本一真, 水野 潤, 小松隆史, 大澤康暁, 特願2021-054133, 2021年3月26日出願.
- 3) Y. Yamada, T. Onda, Y. Wasa, K. Hamada, Y. Kikkawa and M. Nomizu, *ACS Omega*, **8** (2023) 4687-4693.
- 4) Y. Yamada, T. Onda, A. Hagiuda, R. Kan, M. Matsunuma, K. Hamada, Y. Kikkawa and M. Nomizu, *FASEB J*, **36** (2022) e22389.

タンパク質の基質特異性発現メカニズムを 解明する分子シミュレーション手法の開発： 新規基質の合理的デザイン実現にむけて

原 田 隆 平*

Development of a Molecular Simulation Method for Elucidating the Substrate Specificity of Protein Toward Rational Design of New Substrates

Ryuhei HARADA*

Proteins specifically recognize several ligands to make their biological functions. To design a new ligand, its specificity is important, i.e., the interaction between the active site of a target protein and the ligand plays an essential role of controlling the binding affinity. Computationally, molecular dynamics simulation (MD) is powerful to investigate the interaction. However, the ligand-binding process is induced over the accessible timescale of MD. Therefore, it is difficult to sample the ligand-binding processes as a rare event. To tackle this issue, a rare event sampling method called parallel cascade selection MD (PaCS-MD) was applied to sample the ligand-binding process instead of the conventional MD. Finally, we analyzed the protein-ligand interaction of the complex sampled by PaCS-MD to obtain information on the design of a new ligand.

1. 研究背景と目的

タンパク質は基質を特異的に認識・結合して複合体を形成する「基質特異性」をもつ。標的タンパク質と特異的に結合する新規基質を設計するうえで、基質特異性発現メカニズムを解明することは重要である。分子動力学計算（MD）は標的分子の構造変化を原子レベルの分解能で追跡できるが、計算技術の限界から基質結合の時間スケールまで

到達できないという問題を抱えている（図1）。一般的に、特異性発現メカニズムをはじめとする生体機能に重要な構造変化は長時間スケールで観測される「レアイベント」であるため抽出が難しく、現状の計算技術ではタンパク質の基質特異性発現メカニズムの解明は困難であるため、計算手法の開発が不可欠である。本研究では、従来の MD では抽出が難しい標的分子（タンパク質）と基質（リガンド）の結合プロセスを独自開発のレアイベントサンプリング法（Parallel Cascade Selection MD: PaCS-MD）(1) を適用することで抽出して複合体構造を予測する。さらに、基質結合に伴う相互作用の変化をエネルギー移動ネットワークに基づき解析し、特異性発現メカニズムを解明する。

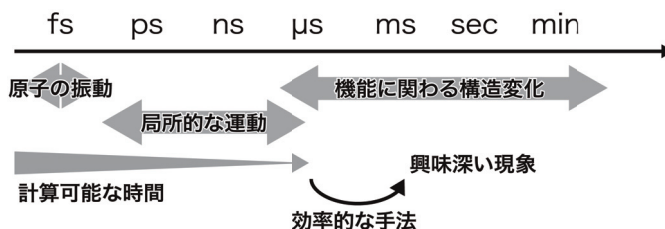


図1 MDの到達時間スケール問題。

2. 計算手法

PaCS-MD による長時間ダイナミクス抽出では、単一構造から長時間 MD を実行するのではなく、初期条件が異なる MD を独立に実行する「分散型 MD」を駆使する。タンパク質ダイナミクスは確率的であるため、長時間 MD を実行しても、基質結合プロセスを観測できる保証はない。そこで、基質結合の可能性が高い（結合確率が高い）複数の初期構造から短時間 MD を再開（リスタート）する分散型 MD を「サイクル」として繰り返せば、結合プロセスを効率的に抽出できる。本研究では PaCS-MD を活用して基質結合の「前」と「後」の構造間を結ぶ結合プロセスを抽出する。具体的には、標的分子の結合サイトと基質の重心間距離が小さい順に MD スナップショットをランキングし、値が小さいものから集中的に MD をリスタートするサイクルを繰り返す（図2）。サイクルを十分繰り返すことにより、基質が結合サイトに近

づき、複合体を形成するプロセスを抽出できる。具体的には、重心間距離が小さい上位 N 個の MD スナップショットから短時間 MD を独立に実行するサイクルを繰り返す。サイクル毎にランキングを繰り返す。より重心間距離が小さい MD スナップショットを選択し続ける。最終的に重心間距離が閾値よりも小さくなったならばサイクルを停止し、各サイクルで生成された MD スナップショットをつなぎ合わせることで、基質結合プロセスが得られる。

本研究では PaCS-MD を独立に複数回実行して統計をとり、結合プロセスと複合体構造を予測した。PaCS-MD の適用例として、神経疾患に関与する「アセチルコリン分解酵素」の再活性化に伴う基質（活性化剤）結合プロセス抽出と複合体予測に関する計算を進めた。

3. 計算結果および考察

本計算の最終目的は、阻害されたアセチルコリン分解酵素の活性部位と特異的に結合する活性化剤をデザインすることに設定した。図 3 は、アセチルコリン分解酵素の活性部位（S203）と共有結合している阻害剤（Paraoxon）を切断するため、PaCS-MD を適用して活性化剤

（2-PAM）の結合パスウェイを探索した計算結果である。図 3 に示すように、結合パスウェイが PaCS-MD が自動探索され、活性部位における様々な結合ポーズが複合体構造として予測された。構造解析からアセチルコリン分解酵素は結合サイトに至る 3 つのドア（Omega Loop, Acyl Door, Back Door）が存在しており、どのドアを通過するのが結合確率を高められるかが活性化剤を設計する鍵となる。本研究において PaCS-MD を適用することにより全てのドアを通過する結合プロセスが得られ、確率的に Acyl Door を通過する場合が結合確率が高いことが示唆された。

次の段階として、活性化剤の結合の前後で活性サイトと基質の分子間相互作用がどのように変化しているか調べてみると、結合前後で活性サイトの近傍のみならず、遠隔の残基も動的に相互作用を組み替えながら段階的に結合していく様子が観察された。解析結果から明らかなように、PaCS-MD を適用して基質結合プロセスを抽出することにより、静的構造だけでは抽出が難しい動的な相互作用変化を抽出できることが示唆された。本計算結果は、標的分子と特異性の高い基質デザインに有益な情報として活用が期待される。

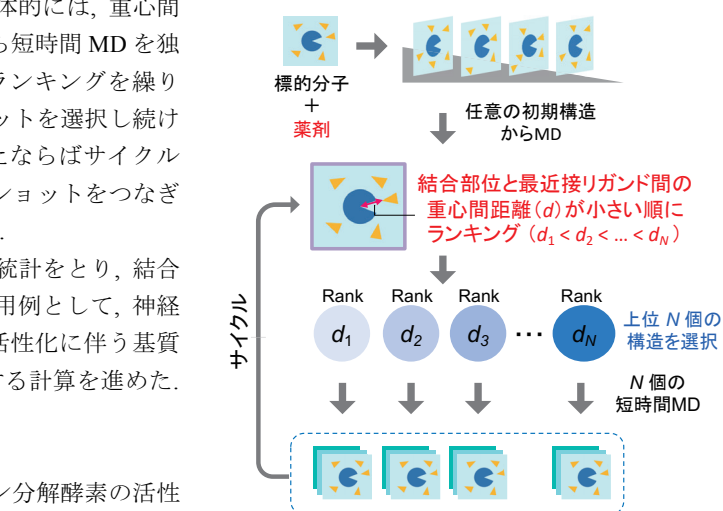


図2 PaCS-MDによるリガンド結合プロセス抽出。

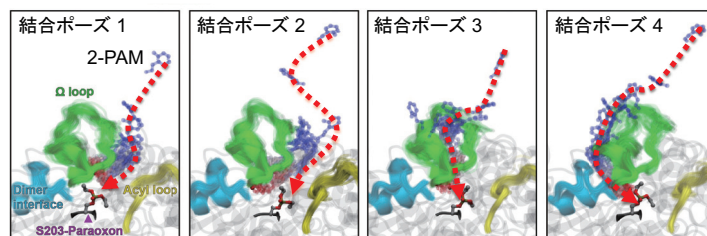


図3 アセチルコリン分解酵素活性化プロセス。
(PaCS-MDにより抽出した活性化剤の結合ポーズ)

4. 今後の展望

本研究において、PaCS-MD を適用することにより標的分子と基質の結合プロセス抽出と複合体予測が実現できることが示された。今後の展望として、様々な標的分子と基質のペアに対して PaCS-MD を適用し、結合プロセスを探索しつつ複合体構造を予測し、基質結合に伴うタンパク質の構造変化と共役するエネルギーネットワーク（ENN）の組み替えを追跡することにより、基質特異性発現メカニズムをより定量的に解析していく予定である。また、現状で得られている計算結果に基づき、アセチルコリン分解酵素に関する活性化メカニズムの解明及び合理的な活性化剤の提案について論文投稿を進めていく予定である。

REFERENCE

- 1) R. Harada and A. Kitao, *J. Chem. Phys.*, **139** (2013) 035103.

完全な非侵襲的かつ高特異性、正確度の高い ストレス検知を目指して： イメージングと薄膜高分子による非侵襲的な植物のストレス計測

木下 奈都子*

Non-invasive, Real-time Plant Stress Measurement by Applying Ultra-thin Electrodes Using Flexible Thin Polymer Films and Combining Fluorescence Imaging

Natsuko KINOSHITA*

Despite the need to increase food production as the world's population grows, the goal of “zero hunger,” one of the UN SDGs goals, has yet to be achieved. The potential yield loss due to pests and diseases has not even crossed the 25% barrier. In this reality, we are also facing a new problem: the northward migration of pests due to global warming and the acceleration of their life cycles. Accelerated life cycles accelerate the emergence of pests that are resistant to pesticides and genetically modified crops, and the experience of farmers is no longer sufficient to deal with pests that have moved northward, where they have not previously appeared. Therefore, we aimed to develop a non-invasive method to detect pest stress in plants and to develop a stress response by pests, i.e., an early damage monitoring technique. We succeeded in detecting stress by fluorescent signals and independent mechanisms. Our findings contribute to the specificity and certainty of stress monitoring with new technologies.

1. はじめに

FAO（国連食糧農業機関）によれば、世界人口の9人に1人が飢餓に苦しんでいます。この現実の中で、病害虫による潜在収量の損失は25%に上ります。組換え作物は一時的に成果を上げましたが、耐性のウイルスを含む病害虫が既に発生しています。このため、新しい原理の植物保護法の開発は喫緊の課題です。

特にウイルス病は、感染後の回復が不可能であり、破滅的な被害をもたらすことが多い傾向にあります。特に害虫が媒介するウイルスの場合、被害が速いスピードで地域全体に及びます。植物病原菌の蔓延のうち半数はウイルス性であり、その多くが昆虫によって媒介されています。

このように、遺伝子組換え作物や合成化学農薬を過剰に使用した際の組換え作物または農薬に耐性を示す病害虫の出現を回避する解決法の一つは、モニタリングである。これは、組換え作物や農薬が抗生物質のように病害虫の生育を阻害するものでないため、これを打破して抵抗性を示す系統が生まれる確率は非常に低い。

2. 低分子シグナル因子

この研究では、ウイルス感染時の反応として、まずウイルスが侵入する際に利用する植物組織への入り口となる傷害部位に関わる害虫ストレスに着目しました。このストレスシグナルを伝達する低分子シグナル伝達因子をプローブとして植物のストレス反応を解析しました。ストレスとしては、ウイルスの侵入経路となる傷害ストレスです。植物のライフサイクルでは、常に他の生物との接触や傷害ストレスを受けます。

本研究では、傷害ストレス下において植物細胞や植物の器官間（つまり、直接被害を受けていない器官でのストレス応答反応）での情報伝達メカニズムの解析を行った。（図1-図2）具体的なストレスとして、害虫によるストレスを採用した。植物にはモデル植物であるシロイヌナズナ、小松菜、大豆を用いた。

蛍光シグナル強度（恣意的ユニット）

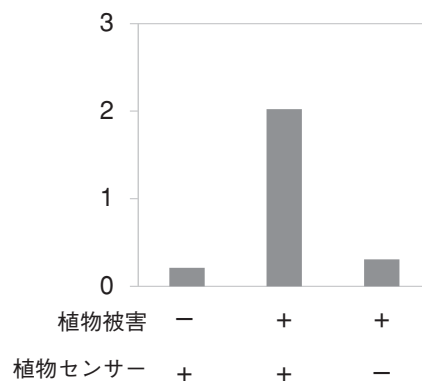


図1 ジェネラリストによる被害とその検出。

2024年3月28日 受理

* 豊田理研スカラー

筑波大学生命環境系農学学位プログラム

まず、ジェネラリスト植食性昆虫での反応を蛍光シグナルで経時的に調べた。ジェネラリスト昆虫とは、植物の種などを特異的に選択せず、広い範囲の植物を加害できる昆虫である。

その結果、長距離および短距離で被害に応答した反応が見られた。その速度は、大凡100分程度であり、目視で被害を確認できないような微細なレベルで反応していることがわかった。これは、我々が採用したストレスマーカーが感度よく反応していることを表している。今後は、我々が採用したストレスマーカーよりもさらに上流で機能しているものを探索する。このためには経時的にサンプリングした植物組織を用いてRNAseqを行う予定である。また、下流においてもさらに著しく反応するマーカーを同じくRNAseq法にて探索する。

次にスペシャリスト昆虫、つまり特定の種や科に特化した害虫を用いて解析を行った。その結果、スペシャリストの植食性昆虫でも同様の反応を得ることができました。ジェネラリストの場合は若干シグナルの強度は低かったものの、これは利用したジェネラリスト昆虫がスペシャリスト昆虫よりも体のサイズが大きいため植物を消費する速度が速かったためであり、食性による違いではないと結論づけました。さらに、アブラナ科の植物は二次代謝成分としてグルコシノレート（辛子油配糖体）を生合成します。同時に、細胞の異なる部位で物理的に隔離された状態でミロシナーゼという加水分解酵素を発現しています。つまり、傷害ストレスや害虫ストレスなどの条件下で細胞が崩壊すると、この細胞内のコンパートメントも崩れるため、グルコシノレートはミロシナーゼによって加水分解されてイソチアシアネートに変換されます。この化合物はジェネラリスト昆虫にとって忌避物質となります。一方、スペシャリスト昆虫では、この化合物を解毒または弱毒化できる酵素などを発現することでアブラナ科の植物を餌としています。本解析からは、スペシャリストとジェネラリストで同様の応答が観察されたことから、イソチアシアネートの解毒に関するプロセスはおそらく関与していないことを強く示唆することができました。スペシャリスト昆虫に関しては、アブラナ科以外の植物を用いることで、アブラナ科以外ではどうなっているのか、つまりグルコシノレートを生合成しない植物でも同じことが起こるのかを解析する予定である。

また、今回の報告書では咀嚼性の害虫の例を取り上げたが、ウイルスの感染にはアブラムシやアザミムシなどの吸汁性の媒介虫による被害が非常に大きな問題になっている。ウイルスを直接植物に注入できるからである。しかも、ウイルスに感染した植物は特異的な揮発性有機化合物を空气中へ放出し、この揮発性有機化合物が誘引剤となって未感染の媒介昆虫が感染済みの植物へ誘引されることも知られている。今後は、ウイルス媒介昆虫に関する解析をさらに進める予定である。

蛍光シグナル強度（恣意的ユニット）

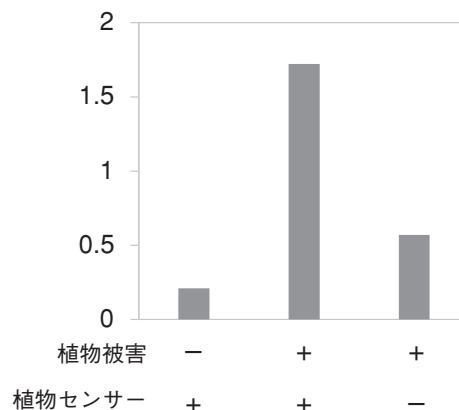


図2 スペシャリストによる被害とその検出。

3. 独立したストレスの長距離伝達機構を用いたストレス応答機構

より特異性が高く、確実性、信頼性を備えたマーカーを開発する方法として、1.で用いたマーカーとは完全に独立したマーカーを利用する方法が考えられる。我々はこの可能性に関しても探索を行った。その結果、非侵襲的な手法でストレスを検知できることがわかった。2.で用いた手法では、1.で用いた手法よりも時間に関する解像度が高いため、その点でもストレスをより早く検知できる可能性を秘めている。今後は1.と2.の手法を完全にマージした形でストレス検出の特異性を検討する。

4. 最後に

この研究を可能にいただきました豊田理化学研究所からの御助成に深く感謝申し上げます。

理論化学による無水水素イオン伝導プロセス機構の 解明および材料開発への理論提案

堀 優 太*

Elucidation of Anhydrous Hydrogen Ion Conduction Process Mechanism by Theoretical Chemistry and Theoretical Proposal for Materials Design

Yuta HORI*

This study focuses on advancing a sustainable, clean energy future by exploring fuel cells that utilize hydrogen energy, emphasizing the development of solid electrolytes that function in dry environments at temperatures between 100 to 300°C. These materials, particularly those containing heterocyclic compounds such as imidazole and triazole, demonstrate promise in improving fuel cell efficiency and durability due to their ability to conduct protons at high temperatures. This work investigates the molecular-level proton conduction mechanisms within these materials using first-principles calculations, spotlighting compounds such as imidazolium succinate, imidazolium methanesulfonate, and 1,2,4-triazolium methanesulfonate. The calculations revealed the role of molecular motion and intermolecular proton transfer in facilitating conduction, highlighting the significant impact of proton defect formation on conductivity. This work not only deepens the understanding of proton conduction dynamics but also provides crucial insights for designing next-generation solid electrolytes for fuel cells, contributing to the pursuit of fossil fuel-independent energy solutions.

1. 背景

化石資源に依存しない持続可能なクリーンなエネルギー社会の確立に向けて、水素エネルギーを直接利用可能な燃料電池は、効率的なシステムとして注目が集まっている。特に 100～300 度の温度範囲において湿度ゼロの環境下で作動する固体電解質は、燃料電池のエネルギー効率や耐久性の向上の点でその開発が求められている。燃料電池は、電解質上をプロトンが伝導することにより動作する（図 1）。これまでに、水の代替物質として、融点が高くプロトンの授受が可能なイミダゾールなどの複素環式化合物（図 2）が取り上げられ、100 度以上でプロトン伝導性を示すことが報告されている。したがって、複素環式化合物を含むこれらのプロトン伝導物質は、固体燃料電池の次世代電解質材料として注目されている。

一方でプロトン伝導の微視的メカニズムはいまだ解明されておらず、学術的関心が高いだけでなく、プロトン伝導物質の構造や伝導メカニズムの理解が進むことは、高性能なプロトン伝導物質の設計指針を立てる上でも極めて重要である。

本研究では、複素環式化合物を含むプロトン伝導物質に対して、局所構造、プロトン移動、分子運動を第一原理計算を軸とする理論化学解析からプロトン伝導物質中のプロトン伝導メカニズムを分子レベルで解明することを目的とする。

2. 方法

本研究では、コハク酸イミダゾリウム (Im-Suc)、メタンスルホン酸イミダゾリウム (Im-Met)、メタンスルホン酸 1,2,4-トリアゾリウム (Tri-Met) を取り上げて計算を行った。各構造は X 線結晶構造を用いた。周期境界条件のもとで、密度汎

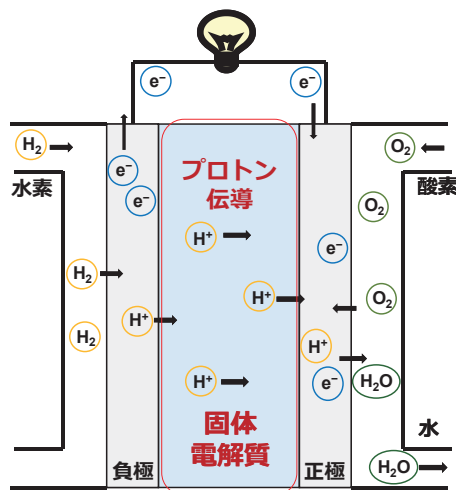


図 1 燃料電池中のプロトン伝導。

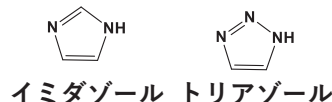


図 2 複素環式化合物。

関数法 (DFT) の計算を行える VASP ソフトウェアを使用し、計算を行った。汎関数としては GGA (PBE) を使用し、k 点サンプリングは、Monkhorst-Pack 法を用いて自動生成した。エネルギーカットオフは 800 eV に設定した。

3. 結果

これまでに、量子化学計算により Im-Suc において、イミダゾールとコハク酸のプロトン移動とイミダゾールの回転運動による、隣接するイミダゾール間のプロトン輸送過程を仮定したポテンシャルエネルギーダイアグラムの計算を行っている⁽¹⁾。計算の結果、隣接するイミダゾール間のプロトン輸送過程は、イミダゾールの回転とイミダゾールとコハク酸間の分子間プロトン移動が連動して起こることにより生じることがわかった。そこで、結晶としての性質を計算に取り入れるために、周期境界条件のもとで、同様に DFT 計算を行い、ポテンシャルエネルギーの構築を行った。

図 4 に計算によって得られたポテンシャルエネルギーダイアグラムを示す。計算の結果、量子化学計算の時と同様に、Im-Suc 中のプロトン伝導は、イミダゾールの回転運動とイミダゾールとコハク酸間の分子間のプロトン移動によって記述できることがわかった。また、その活性化エネルギーは 1.17 eV であることがわかった。さらに、プロトン欠陥構造の安定性を評価すると、プロトン伝導に必要なプロトン欠陥の形成エネルギーが大きく、プロトン欠陥の形成がプロトン伝導性に大きな影響を与えていることが示唆された。

本研究ではさらに酸塩基分子性結晶中のプロトン伝導機構の統一的な理解を目指すために、Im-Met およ

び Tri-Met のプロトン伝導機構の考察に向け、DFT 計算によるポテンシャルエネルギー解析を行った。得られたポテンシャルエネルギーから、Im-Met と Tri-Met 中では、それぞれ隣接するイミダゾール間とトリアゾール間で 1.44 eV と 0.92 eV の活性化エネルギーが得られ、Im-Suc の時と同様の結果が得られた。したがって、Im-Suc 中と同様に分子の回転運動と分子間プロトン移動によりプロトン伝導が生じることが示された。

4. 今後の展望

本研究では、いくつかのプロトン伝導性有機結晶中における構造やプロトン移動の活性化エネルギーが DFT 計算によって得られた。今後はさらに、得られた計算値と実験や文献値をデータとして、有機結晶を記述する種々の物理量や化学的性質を特徴量として、プロトン伝導度の回帰モデルを作成していく。

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、異分野若手交流会において、豊田理研スカラーを助成頂いた多くの研究者と交流することができ、共同研究に発展することができました。このような交流の場を設けていただいたことにも深く感謝いたします。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

REFERENCE

- 1) Y. Hori, S. Dekura, Y. Sunairi, T. Ida, M. Mizuno, H. Mori and Y. Shigeta, *J. Chem. Phys. Lett.*, **12** (2021) 5390.

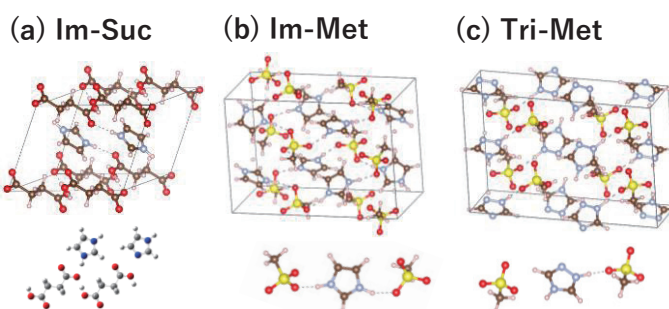


図3 (a) コハク酸イミダゾリウム (Im-Suc), (b) メタンスルホン酸イミダゾリウム (Im-Met), (c) メタンスルホン酸 1,2,4-トリアゾリウム (Tri-Met) の結晶構造。

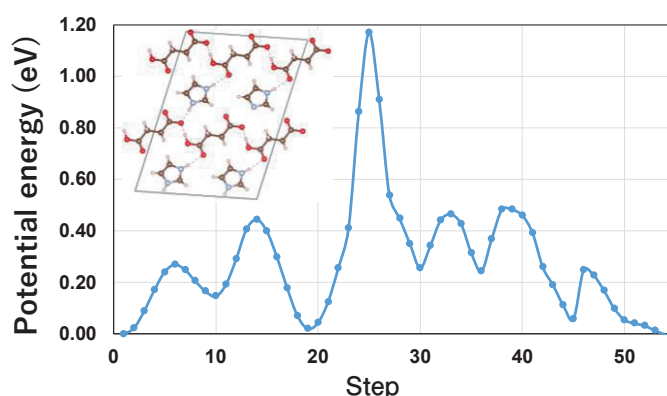


図4 計算により得られたコハク酸イミダゾリウム内のプロトン移動のポテンシャルエネルギー。

量子化された細胞の性質を解明するための 高機能マイクロカプセルの創出

磯 崎 瑛 宏*

Highly Functional Microcapsules for Elucidating Quantized-cell Properties

Akihiro ISOZAKI*

Single-cell analysis is revolutionizing biological research, and gel-based microcapsules hold immense potential for a deeper understanding of cells through single-cell analysis. Here, we present a microfluidic approach for deforming gel particles, which will be gel-based cell microcapsules. Our microfluidic device has an array of microchannels with varying widths, enabling the effective observation of diverse widths of microchannels in a single view window of a microscope. We demonstrate that by flowing these gel particles through narrower microchannels, controlled deformation can be induced. This ability to control particle shape offers exciting possibilities for advanced cell analysis. We envision further functionalization of the deformed gel particles to enhance their capabilities in future studies.

1. 序論

近年、ゲルを材料として上手く利用すると細胞をひとつひとつ閉じ込めるカプセルにすることができ、さらに閉じ込められた細胞が産生する抗体などを定量評価することも可能となる。これをフローサイトメトリ技術と組み合わせることで、高速かつ大規模にシングルセル解析を行うことが可能となるため、カプセル開発と応用展開が盛んに行われている(1)。多くの実験でその有用性が示されており、そのことから、ゲルカプセルのさらなる高機能化が大いに期待されているところである。本研究では、このようなゲルカプセルを発展させることにより、細胞が数個カプセル化されたときに起きる細胞の挙動を解析できる実験系を構築することを大目標にあげて研究を進めている。今年度はその第一歩として、従来研究の再現できることを確認し(図1)、その後、このようなゲルカプセルやゲル粒子の硬さの計測や、変形を促すことのできる並列マイクロ流路の開発を行った。具体的には、幅の異なるマイクロ流路を並列に配置し、最適な流路幅を一度に試験できるデバイスを考案した。マイクロ流路の設計は、近年行われているマイクロ流路を用いた細胞の硬さ計測デバイスを参考にした。具体的には、細い流路に細胞を流し、その時にかかるせん断応力により、細胞が変形することを利用し、細胞の硬さを計測するデバイス(2)を参考にした。

2. 方法

本研究で考案したマイクロ流路の全体図および概念図を図2に示す。マイクロ流路上流でゲル粒子を高速生成し、マイクロ流路下流でゲル粒子の変形量を計測し、変形したゲル粒子の形とマイクロ流路幅の大きさ依存性を実験的に明らかにすることができる。実験では、オイルをシース流に用い、ゲル粒子を生成した。

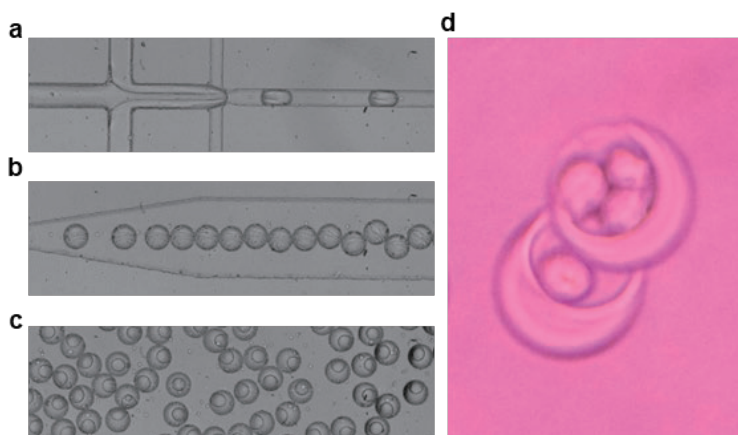


図1 従来研究の再現。

2023年度は新たに研究室を立ち上げたこともあり、環境整備が最初のタスクであった。そのため、従来研究の再現をとることがまずは重要であった。(a) マイクロ流路内でゲル粒子を生成している様子。(b) マイクロ流路内でゲル粒子を球状に変形させている様子。(c) マイクロ流路内でゲル粒子を構成する二つの液体が相分離している様子。(d) ゲル粒子を洗浄して細胞を播種して封入した様子。

3. 結果・考察

作製したマイクロ流路を図3に示す。図2に示したデザイン通りにパターンニングされていることが分かる。ここで、マイクロ流路の高さは $50\ \mu\text{m}$ となるように設定して製作を行った。また、ゲル粒子変形誘導および観察部分では流路幅の異なる複数の流路が集積する形となっており、かつ、顕微鏡の視野内ですべての流路を一度に観察できるように設計されている。このことで、一度に複数の流路幅条件でゲル粒子の変形を観察することができ、実験効率を上げることができる。

次に、作製したマイクロ流路デバイスにゲル粒子を流した時の高速度カメラ画像を図4aに示す。マイクロ流路の幅によって異なる形状でゲル粒子が流れていることが確認できる。マイクロ流路上流で生成されるゲル粒子の大きさは、流量を調整することで変えられるため、今回の実験では、5種類の大きさのゲル粒子を生成して実験を行った。流路は6種類の流路幅を用意しているので、合計で30通りの条件の実験を行ったことになる。図4bにマイクロ流路内におけるゲル粒子のアスペクト比を計測してまとめた。図4b(左)に示すように、液滴が小さくなるとアスペクト比は小さくなる傾向にあり、また、マイクロ流路が大きくなるとアスペクト比が小さくなる傾向にあった。さらに考察を進めるため、図4b(右)に示すように、ゲル粒子直径で規格化したマイクロ流路幅を横軸にとって、アスペクト比をプロットした。この結果、ゲル粒子の大きさに関わらず、同じアスペクト比を示すことが分かった。さらに、ゲル粒子がマイクロ流路よりも小さいときにのみ変形が誘発されていることも分かった。

4. 結論と今後の展望

以上より、本研究ではゲル粒子よりも狭い幅を持つマイクロ流路を用いることで、ゲル粒子を変形させることができることを明らかにした。また、ゲル粒子の変形量はゲル粒子とマイクロ流路幅の比で決まることも明らかにした。これらの情報はゲル変形用のマイクロ流路設計において、大いに役立つ知見となる。今後は、変形したゲル粒子にくぼみをつけるプロセスの開発とその評価および機能性素子をゲル中に埋め込むなどさらなる高機能化を目指して研究開発を進めていく。また、作製したゲルカプセルを用いて、細胞解析を進め、細胞が少数集まったときにどのような挙動を明らかにすべく研究を進めていく。

REFERENCES

- 1) J. de Rutte, *et al.*, *ACS Nano*, **16** (2022) 7242-7257.
- 2) O. Otto, *et al.*, *Nat Methods*, **12** (2015) 199-202.

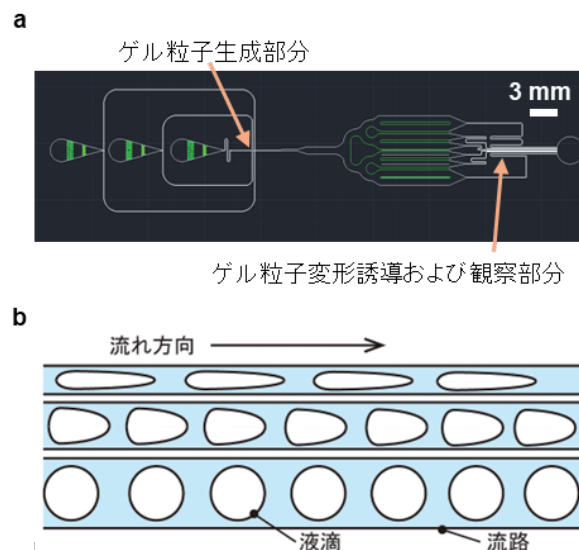


図2 考案したマイクロ流路。(a) マイクロ流路全体図、(b) ゲル流離変形誘導および観察部分の概念図。

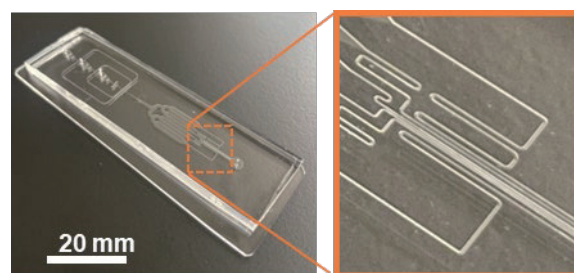


図3 作製したマイクロ流路デバイスの写真。

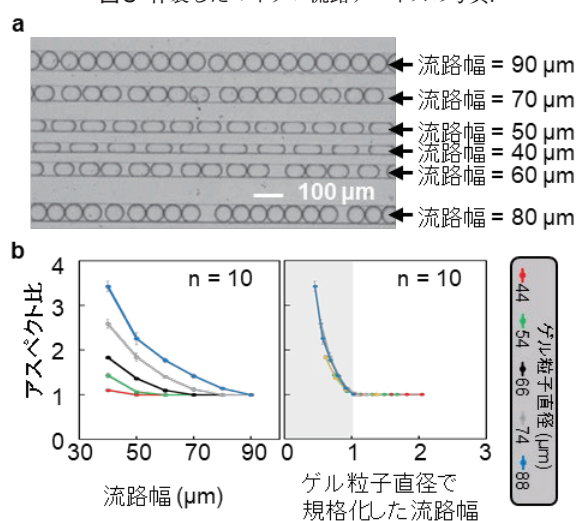


図4 ゲル粒子変形観察実験結果。
(a) マイクロ流路内のゲル粒子変形誘導および観察部分の高速度カメラ画像。(b) ゲル粒子の形状計測結果。

ねじれヘテロ2層遷移金属カルコゲナイド結晶 における光機能性の研究

鈴木 剛*

Optical Properties of Twisted Hetero-structural Bilayer Transition Metal Dichalcogenides

Takeshi SUZUKI*

We study the optical properties of twisted hetero-structural bilayer transition metal dichalcogenides (TMDC) using time- and angle-resolved photoemission spectroscopy. To resonantly excite the exciton transitions, we develop the wavelength-tunable excitation system by employing optical parametric amplifiers. The performances are tested by measuring HOPG and BiSe₃. Bilayer TMDCs are also successfully synthesized using the scotch tape method.

1. 研究背景と目的

単層の遷移金属カルコゲナイド(TMDC) 結晶は、電荷・スピンに次ぐバレーという第3の自由度を持つ半導体であり、新しい制御性を備えた次世代の光・電子デバイス素子として注目されている(1)。さらに、近年の薄膜作製技術の飛躍的な進歩により、層数のみならず層間のねじれ角制御が可能となり、より多様なバンド構造・電子状態の発現と、それに伴う多彩な機能性の実現に成功している。本研究では、ねじれ2層 TMDC 物質を対象として、その光励起後のキャリアダイナミクスを時間分解光電子分光法により解明し、光機能性についての新たな知見を与えていくことを目的とした。特に、準結晶ねじれ2層グラフェンで実証したように(2)、運動量空間におけるキャリア分布をフェムト秒の時間分解能で時々追跡していくことで、ねじれ角が果たす光機能性への役割を解明していくことを目指した。

2. 研究方法

まず、励起光源である、可視から近赤外光源まで波長可変な光源開発を行った。図1に示すように1200–2500 nm (0.5–1.0 eV) の長波長領域は、光パラメトリック増幅器 (OPA) からのシグナルとアイドラーにより網羅した。受け入れ研究施設で保有している OPA では、これまで結晶素子である b-BaB₂O₄ がパルス幅に対して最適化されていなかったもので、適切な厚みと方向のものに変えることで、変換効率を向上させ、より強い励起光源を得ることができた。一方、短波長側の 600–1000 nm (1.2–2.0 eV) は、OPA から得られたシグナルとアイドラーの光源から BBO 結晶を用いて2倍波発生させることにより網羅することが可能になる。

次に、応募者がすでに立ち上げた、時間分解光電子分光測定装置に上記の励起光源を導入した。特に赤外領域ではビームが見えないために光学調整が困難であったが、簡易的にはパワーメータにより追跡し、詳しいビーム形状などは、焦電式カメラを用いて測定・診断した。シグナルとアイドラーで別々の光路を設けて切り替え可能にし、光路差がなるべく付かないように設計した。

測定試料である、ねじれ2層 TMDC 結晶はスコッチテープによる Si 基板への転写法により作成した。結晶の組成と組み合わせ、さらにねじれ角により様々な試料を作成することができた。特に光電子測定では、均一な表面状態が必要となるが、測定前に超高真空チャンバーで通電加熱することで、不純物などを除去できることを確認した。

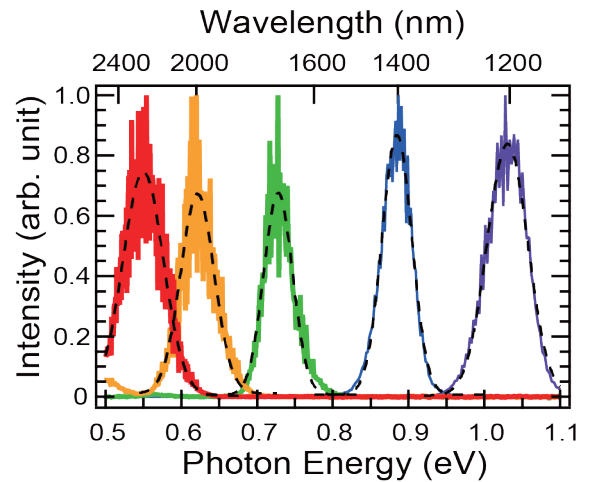


図1 本研究で使用した励起光のスペクトル。

3. 研究結果と考察

本研究の測定に先立ち、2で立ち上げた波長可変励起光源を用いた時間分解光電子分光装置の性能を評価するために、標準試料である高配向性熱分解グラファイト (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) と Bi_2Se_3 を対象として測定を実施した。HOPGのバンド構造では、ディラックバンドと呼ばれる特徴的な線形分散を示すが、第一ブリルアン帯の端に存在するため、例えば、6 eVのレーザー光電子分光測定では観測することができない。しかしながら、本研究で開発した高次高調波レーザーでは21.7 eVという高い光子エネルギーを使うので、容易に観測することができる。図2に時間分解光電子分光により測定した光励起後のエネルギー・運動量 ($E-k$) マップを、光励起前後での差分画像として示す。励起光源としては2400 nm (0.5 eV) と 1200 nm (1.0 eV) 中心のパルスを用いて、それぞれ図2(a)と2(b)に対応する。結果を見てわかるように、励起後の電子の最大運動エネルギーが入射する励起光源のエネルギーの半分に相当するという、ディラックバンドに特徴的な振る舞いが観測された。すなわち、2400 (1200) nmの励起ではディラック点から0.25 (0.5) eV高いエネルギー準位まで励起キャリアが分布する様子が観測された。

次に、 Bi_2Se_3 について測定を実施した。 Bi_2Se_3 はトポロジカル絶縁体であり、表面状態として金属的なディラック分散を有するが、運動量とスピンがロックされた性質を持つために後方散乱が劇的に抑制され、将来のスピン트로ニクス・エレクトロニクス材料の候補物質として注目されている。光電子分光測定は表面敏感な手法であるためにバルク状態と表面状態の電子を切り分けて測定することができ、さらに時間分解測定することで、励起後の散乱過程について追跡することが可能になる。本研究では励起波長を1200から2400 nmまで変化させ、バルクと表面状態を切り分けて観測することでその違いについて研究した。その結果、バルク状態のダイナミクスは励起波長に依存せず、いずれも比較的長い緩和時間を維持することが明らかになった(3)。

そして、遷移金属カルコゲナイド物質の測定を実施した。まず、これまで十分研究結果もあり運動量空間での同定が比較的容易な、ねじれ角0の2層 WSe_2 を対象とした。ヘリウム放電管により明瞭なバンド分散が観測されたことから、上記の作成方法により大面積で均一な試料を作ること成功し、かつ、通電加熱法により不純物除去が可能であることを確認した。A 励起子の共鳴波長 (エネルギー) が約 810 nm (1.52 eV) であることが分かっているため、本研究により使用可能となった励起波長を用いて時間分解光電子分光法が実施可能であることを確認した。

4. まとめと今後の展望

本研究により可視光から中赤外領域まで幅広い励起光源を用いて高次高調波レーザー光電子分光測定を行うことが可能になり、測定試料の作成にも成功した。今後、励起波長依存性や詳細なダイナミクス計測を行っていく。さらに、ねじれ角をつけて上層と下層で異なる運動量空間に伝導体と価電子帯を持つ半導体の光応答について調べていく。そして組成を変えた MoS_2 や MoSe_2 、 WS_2 などに研究を展開していき、それぞれのキャリアダイナミクスの相違点などについて詳細に調べていく。

REFERENCES

- 1) S. Manzeli, *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, **2** (2017) 17033.
- 2) T. Suzuki, *et al.*, *ACS Nano*, **13** (2019) 11981.
- 3) T. Suzuki, *et al.*, arXiv: 2402.13460.

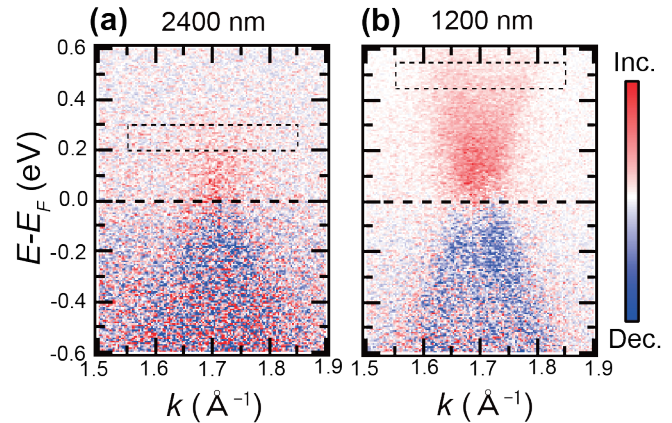


図2 励起波長2400 nm (a) と1200 nm (b) を用いたHOPGにおけるエネルギー・運動量マップ。光励起前後の差分画像として示している。

ナノサイズの水滴を反応場とした グリーン微粒子作製技術の開発

福井 有香*

Preparation of Green Polymer Particles Using Water Nanodroplets as a Reactor

Yuuka FUKUI*

In recent years, the replacement of petrochemical-derived polymers with biomass-derived polymers has received a lot of attention due to increasing ecological demands, such as preservation of fossil fuels, reduced plastic wastes and achieving net zero CO₂ emissions. I focused on polymer particles, which play significant roles in a variety of fields, such as spacers for liquid crystal display, microbeads in cosmetics, and plastic modifiers. This study aimed at preparation of biomass-derived nanoparticles (green particles) by employing a W/O (water-in-oil) miniemulsion as a nanoreactor to solve the microplastic issue. Here, methyl cellulose (MC), which undergoes a sol-gel transition upon heating, was selected as a biomass polymer. The aqueous solution of MC was suspended in an oil phase by homogenization and ultrasonication to produce water nanodroplets. Then, they were gelled by heating to produce MC hydrogel nanoparticles. Next, MC xerogel nanoparticles were obtained by water evaporation from the MC gel nanoparticles. Their size and crystal structure were tunable by varying pressure and temperature. The obtained particles exhibited high water-resistance in the aqueous media at various temperatures and pH values. Furthermore, I intended to utilize the MC particles as biomass-derived resin fillers.

1. 緒言

高分子微粒子は、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、ミニエマルジョン重合など、モノマーを重合することで数十 nm から数百 nm のスケールで作製されてきた。粒度分布が狭く真球状で得られるため、液晶用スペーサ、滑剤、光拡散/反射材、樹脂改質剤として利用されてきた。一方、化石資源の枯渇やプラスチック問題の解決および脱炭素社会の実現に向けて、高分子微粒子についても、バイオマス素材からなる微粒子(グリーン微粒子)への変換が望まれる。われわれは、ミニエマルジョン技術を用いて様々な微粒子の作製に取り組んできた(1)。ミニエマルジョンは、連続相中にナノサイズの水滴が分散した状態である。このナノ水滴に物質を封入、会合、濃縮、ゲル化、反応などの操作を行うことが可能である(反応場)。これまでに、油相中にナノ水滴が分散した water-in-oil (W/O) ミニエマルジョンを作製し、ナノ水滴内において、海藻由来の多糖成分であるアガロースのゲル化と水分蒸発(液中乾燥)による不溶化を行うことで微粒子の作製を報告している(2)。本研究では、バイオマス素材としてセルロース由来のメチルセルロース(MC)に着目し、新たなグリーン微粒子の作製に取り組んだ。MC は水溶性で、加熱によりゲル化する特性を有している。まず、水滴内に MC を封入してゲル化を行い、さらに水分を蒸発させること(液中乾燥)によって濃縮・固化を行った。この際、圧力と温度を調節することで、MC 粒子の粒径、形状、および内部の微細構造の制御を目指した。さらに、溶解性や物質の保持・放出能など微細構造に基づく機能発現を目指した。また、樹脂改質剤(フィラー)としての応用を見据えて、MC 粒子と合成樹脂との複合化を試みた。

2. W/O ミニエマルジョン法による多糖微粒子の作製

食品用界面活性剤である Polyglycerol polyricinoleate (PGPR) を溶解させたコーンオイルに、MC 水溶液と安定化剤の NaCl を添加して混合し、超音波照射を行うことで、W/O ミニエマルジョンを作製した。得られたナノ水滴をゾル粒子とした。続いて、昇温することでゾル粒子をゲル化し、ヒドロゲル粒子を得た。動的光散乱法(DLS)による粒径測定と透過型電子顕微鏡(TEM)による形状観察により、粒径約 200 nm で球状の粒子が得られたことがわかった。さらに、温度と圧力を変化させてヒドロゲル粒子の液中乾燥を行い、MC キセロゲル粒子を作製した。乾燥過程については、H₂O 由来

の赤外吸収をFT-IRによって測定することによって追跡した。温度70℃、圧力40 hPaの条件で水分蒸発（液中乾燥）を行ったところ、粒径約410 nmのキセロゲル粒子が得られた。また、同一温度で圧力だけを600 hPaにしたところ、粒径が減少し、結晶化度が増加した。これはMC分子鎖の配列化によるものと考えられる。さらに、圧力を一定にして温度を変化させることで乾燥時間を調節したところ、粒径と結晶化度を調節できることを見出した。

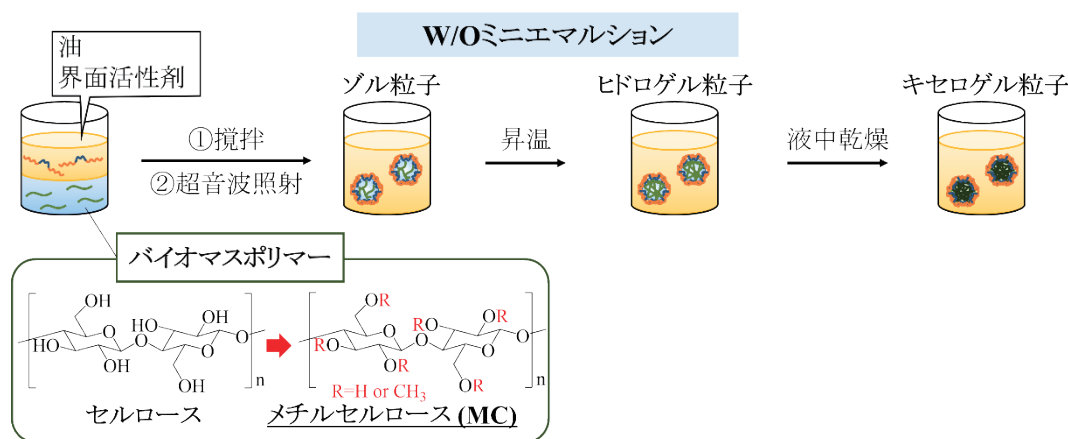


図1 W/O ミニエマルジョンのナノ水滴を反応場としたグリーン微粒子の作製.

3. 多糖微粒子の物性評価

次に、ヒドロおよびキセロゲル粒子を油中から水中へと分散させた（水置換）。これらの粒子について種々の温度とpHにおいて粒径を測定したところ、7日後もサイズが維持されており、耐水性の向上が観察された。次に、粒子内に水溶性の蛍光色素を封入したところ、ヒドロゲル粒子とキセロゲル粒子への封入率はそれぞれ約9%と約10%となった。種々の温度条件において放出を行ったところ、ヒドロゲル粒子についてはMCがゾル状態となる4℃において、放出の促進がみられた。一方、キセロゲル粒子は温度に関わらずほとんど放出がみられなかった。また、pH 3（25℃）以下の酸性条件では、いずれの粒子についても放出が促進された。粒子内でセルロースの酸加水分解が起こり、物質透過性が増加したことによると考えている。

続いて、ヒドロおよびキセロゲル粒子の樹脂添加剤としての応用を試みた。これらの粒子をモノマーである methyl methacrylate (MMA) 中に分散させ、光重合によってPMMA複合膜を作製した。透過スペクトルを測定したところ、ヒドロゲル粒子の場合は空孔が生成してPMMA膜よりも透過率が低下した。一方、キセロゲル粒子については、PMMA膜と同程度の透過率となり、透明性を維持したポリマー膜を得ることができた。

4. 結論と今後の展望

ナノ水滴という制限場においてバイオマス素材を液中乾燥することによって、微粒子のサイズと内部構造を制御することができ、その溶解性の調節、物質の放出制御など機能発現につながることを実証した。このミニエマルジョン技術を利用した微粒子作製は、他のバイオマスポリマーへの適用が可能であり、今後、種々のグリーン微粒子の創製が期待できる。

REFERENCES

- 1) Y. Fukui and K. Fujimoto, *Journal of Materials Chemistry*, **22** (2012) 3493-3499.
- 2) Y. Fukui, R. Inamura and K. Fujimoto, *Polymer Journal*, **53** (2021) 815-821.

2次元ディラックノーダルライン物質の 構造と電子状態および輸送特性の解明

高山 あかり*

Study of Atomic Structure, Electronic Structure and Transport Properties of Two-dimensional Dirac Nodal Line Materials

Akari TAKAYAMA*

We report an experimental verification of a set of electronic bands that forms a nodal loop in a monolayer Cu_2Si on $\text{Si}(111)$ by photoemission spectroscopy. Preparation on a semiconducting substrate benefited a magneto-transport measurement of the layer and an *in-situ* experiment leads to observation of the anti-weak localization effect and the π Berry phase, while a Cu_2Si layer in the free-standing manner or on a metal substrate has two nodal loops and the Berry phase should become 2π . Growth of the layer on the Si substrate was found to yield the singularity for a trajectory loop of carrier scatterings. The system becomes quantum-mechanically intriguing to investigate evolutions of Dirac nodal line fermions in a single atomic layer.

1. 背景・目的

ディラック型電子のバンドが線（ループ状）で交わる「ノーダルライン型バンド分散もつ物質」は、ディラック電子系の利点はそのままに高いキャリア密度をもつことができる物質系とされ、近年注目が集まっている。2次元ディラックノーダルライン物質の候補として有力視されているのが Cu_2Si 単原子層であり、 $\text{Cu}(111)$ 基板上に作製された単層 Cu_2Si において2次元物質におけるノーダルループの存在が角度分解光電子分光（ARPES）により報告されている[1]。このノーダルライン型電子状態の輸送特性を明らかにするためには、極低温で伝導性がフリーズアウトする（無視できるようになる）半導体または絶縁体基板上に単層 Cu_2Si を作製し、基板とノーダルループの電子状態が分離した試料の作成が有効であり、これまでSi基板上の Cu_2Si においてもその電子状態が観測されてきたが、ノーダルループの存在については議論されていなかった。本研究では、Si基板上に作製した単層 Cu_2Si について、高分解能ARPES測定による電子状態の決定、極低温強磁場下電気伝導測定における輸送特性の解明、全反射高速陽電子回折（TRHEPD）による構造解析を行なった。

2. $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ における2次元ノーダルライン型バンド分散

Si基板上の Cu_2Si （以下 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}$ ）では、Siと Cu_2Si の格子定数の違いにより $\pm 3^\circ$ 回転した非整合ドメインで覆われ、この格子非整合により 5.55×5.55 相が形成されることが知られており、本実験で作成した試料も低エネルギー電子回折（LEED）において 5.55×5.55 周期のパターンが確認された（図1）。この試料の電子状態を明らかにするため、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのBL13（佐賀大ライン）においてARPES実験を行った。実験に用いた光のエネルギーは、 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}(111)$ においてノーダルループを報告した先行研究[1]の測定条件に倣って $h\nu = 30$ eV（p偏光）に設定した。実験の結果、 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}$ におけるARPESの先行研究[2, 3]で観測されたバンド分散に加え、赤矢印で示すように、 $\bar{\Gamma}$ 点で電子ポケットを形成するバンド分散を新たに観測した（図1）。この電子バンドは単層 Cu_2Si で存在が予測され、 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Cu}$ で報告されている γ バンド[1]と定性的に一致していることがわかった。本実験の結果、 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ もノーダルライン型の電子状態をもつ可能性が非常に高いことがわかった。

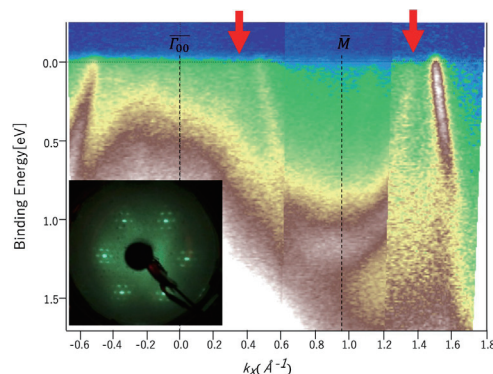


図1 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ のARPESおよびLEED実験の結果。

3. $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ の輸送特性

$\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}$ の輸送特性を明らかにするため、超高真空中・極低温・強磁場下での4端子電気伝導測定を行った。実験は東京大学理学系研究科物理学専攻の長谷川研の装置を用いて行なった。図2(a)は、測定の様式図であり、試料表面に垂直に最大7 Tの磁場 B を印加し、試料温度は0.83 Kまで冷却して実験を行った。図2(b)は、2.00 MLと2.25 MLの $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ の30 K以下の0 Tにおけるシート伝導率 σ_{sheet} の温度依存性を示している。 σ_{sheet} は温度が下がると徐々に減少し、これは弱局在 (WL) または弱反局在 (WAL) による補正を取り入れたフィッティングでよく説明できる。試料温度1 Kでの磁気伝導率を図2(c)に示す。磁場の増加に伴い、 σ シートは低磁場領域 (0~0.5 T) で減少し、その後、高磁場領域 (0.5~7.0 T) でわずかに増加した。低磁場領域の振る舞いに着目すると、 $\Delta\sigma$ (ゼロ磁場下の伝導度との差分) の関係は、Hikami-Larkin-Nagaoka (HLN) の式で記述できることがわかった。単層 Cu_2Si は $T_c \sim 4.1$ Kでの超伝導転移が予測されているが[4]、 $\text{Si}(111)$ 上の Cu_2Si 層の構造では、WAL効果の誘起によって超伝導転移が妨げられていると結論づけた。

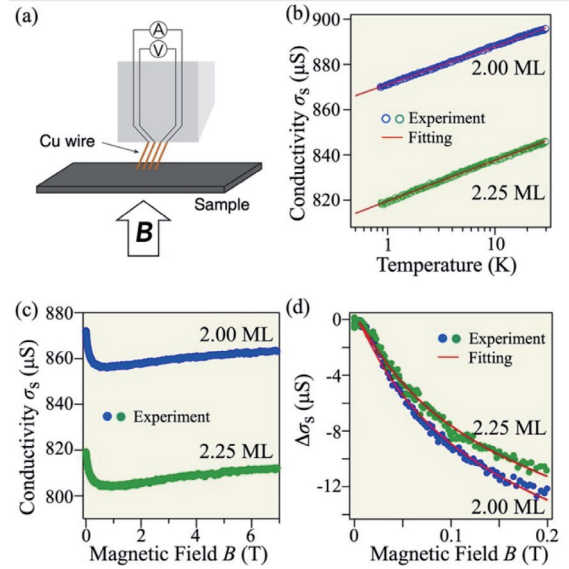


図2 (a) 4端子電気伝導測定の様式図。 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ におけるシート伝導度の (b) 温度依存性、(c) 磁場依存性、(d) ゼロ磁場下の伝導度との差分。

4. $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ の構造

これまでの $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}$ のバンド計算では、ノーダルループの存在は示されていなかった。これは、従来の $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}$ のバンド計算では、図3(a)に示すような 5.55×5.55 周期の超構造を反映させた構造でのバンド計算が行われていなかったことに起因すると考えた。また、単層 Cu_2Si のバンド計算では、ノーダルループは Cu_2Si 層の凹凸 (バックリング) の有無によって縮退点でのギャップの存在が指摘されている。 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}$ のノーダルループの電子状態を議論するには、正確な構造を決定し、その構造モデルでのバンド計算が必須である。本研究では、 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ - 5.55×5.55 構造の全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 実験による構造解析から、この格子非整合による巨大格子系の構造決定を行なった。

本実験は高エネルギー加速器研究機構低速陽電子実験施設にて行なった。ここでは、原子密度と層間距離の情報を反映する一波条件下において、(00) スポット強度の視斜角依存性 (ロッキング曲線) を測定し、実験とよく対応するロッキング曲線をもつ構造モデルを探索する。最表面の Cu_2Si および Cu_2Si 直下の Si 層の歪みも考慮した解析を行った結果、図2(b)に示す構造モデルが最も実験値を良く再現する[図3(c)] ことを見出した。今回決定した構造は、 Cu_2Si 層の構造は Santis らの先行研究[5]とよく対応すること、さらに基板の Si 層にも多少の格子緩和が存在することを示唆している。

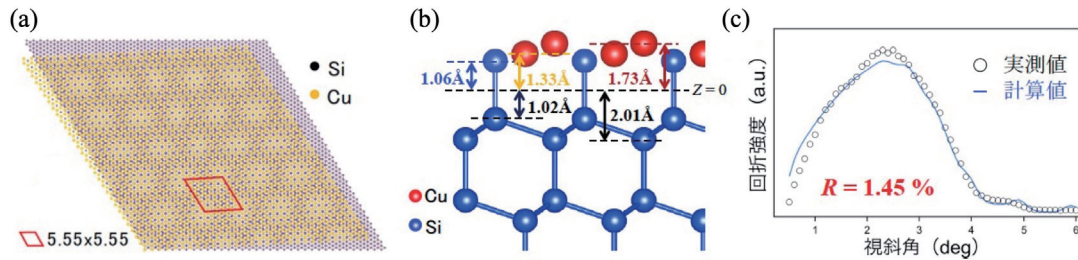


図3 $\text{Cu}_2\text{Si}/\text{Si}(111)$ - 5.55×5.55 の (a) 構造模式図、(b) TRHEPDにより決定した構造モデル、(c) 実験および解析結果。

REFERENCES

- 1) B. Feng, *et al.*, *Nature Communications*, **8** (2017) 1007.
- 2) H.-J. Neff, *et al.*, *Physical Review B*, **64** (2001) 235415.
- 3) M. Cameau, *et al.*, *Physical Review Materials*, **84** (2019) 044004.
- 4) L. Yan, *et al.*, *Journal of Materials Chemistry C*, **7** (2019) 10926-10932.
- 5) M. De Santis, *et al.*, *Surface Science*, **477** (2001) 179-190.

ラマン分光法とリポドミクス解析による 大動脈瘤破裂予測因子の探索

杉山 夏緒里*

Institute for Advanced Research of Biosystem Dynamics,
Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University

Kaori SUGIYAMA*

Thoracic aortic aneurysm (TAA) presents a clinically silent yet highly lethal threat, primarily attributed to its propensity for spontaneous rupture and dissection. Despite current imaging-guided management strategies, the lack of reliable pre-rupture indicators necessitates a deeper understanding of TAA's molecular mechanisms. Abnormalities in the extracellular matrix (ECM), particularly involving proteins such as Fibulin-4 (Fbln4) and Fibrillin-1 (FBN1), contribute to TAA development. Leveraging Raman spectroscopy, this study focuses on lipid components to unveil potential rupture predictors. By decoding the molecular signatures of murine TAA aortic tissues, I aim to enhance risk stratification and therapeutic strategies for this life-threatening condition. This research could pave the way for personalized approaches to TAA management, ultimately improving patient outcomes and reducing the incidence of rupture-related fatalities.

1. 背景

胸部大動脈瘤（TAA）は、大動脈径が通常よりも少なくとも 50% 拡張する疾患であり、その発生機序についてはまだ十分に理解されていない。患者は自覚症状が乏しいが、破裂や解離による死亡率が 60% 以上と非常に高いため、早期の発見が重要である。しかし、破裂前の予兆は少なく、根本的な治療法はまだ確立されていない。臨床では、超音波検査や CT 検査で動脈内径の拡張をモニターし、破裂予測径である 5.5 cm 以上の瘤径となると外科的修復を行うが、破裂予測域外での破裂報告例も多数あり、瘤破裂のメカニズム解明が喫緊の課題である。

血管壁には、弾性線維や膠原線維などの複雑な集合構造を持つ細胞外マトリクス（ECM）が存在し、ECM の異常によって大動脈瘤が形成される。弾性線維形成に必要なタンパク質として、Fibulin-4 や Fibrillin-1 (FBN1) があり、平滑筋特異的 Fibulin-4 欠損マウス (*Fbln4*^{SMKO})¹ や Fibrillin-1 遺伝子発現抑制マウス (*Fbn1*^{mgR/mgR})² は大動脈瘤を引き起こす。ただし、*Fbln4*^{SMKO} は瘤を形成するが破裂はせず、*Fbn1*^{mgR/mgR} は瘤が破裂するが、破裂時期が安定しないため、破裂の経時的なメカニズムはまだ不明である。

ラマン分光法は、散乱光を用いて細胞や組織のタンパク質や脂質などの生体分子の骨格構造を非染色・非侵襲的に取得でき、分子構造に基づくクラスタリングやラベルフリーイメージングが可能な光学的手法である。これまでの研究で、*Fbln4*^{SMKO} とヒト大動脈瘤患者の大動脈組織を用いたラベルフリーラマンイメージング法を確立した。そして、多変量スペクトル分解を用いて、弾性線維由来と膠原線維由来の胸部大動脈瘤に特異的なマーカースペクトル成分を同定し、スペクトルに基づく疾患バイオマーカーの概念を提唱した³。この手法を用いて、瘤破裂因子の探索を検討したが、破裂地点を定めたモデルに乏しいため、瘤破裂因子の同定は困難であった。そこで、本研究は、破裂地点を定めたモデルを作製し、ラマンイメージングとリポドミクス解析を用いて、TAA 破裂に関与する因子の同定を目指した解析を行った。

2. 手法

マウス大動脈組織サンプル

1 ヶ月齢の野生型マウス (WT) と *Fbn1*^{mgR/mgR} に、昇圧剤であるアンジオテンシン II (AngII) (投与群) と生理食塩水 (コントロール群) を浸透圧ポンプを用いて持続投与した。投与後 X 地点で大動脈組織を採取し、ラマン測定用

に OCT コンパウンドによる凍結ブロック、質量分析用に凍結組織それぞれのフレッシュフローゼンサンプルを作成した。凍結ブロックは、クライオスタットを用いて薄切切片をスライドガラス上に作成した。

ラマンイメージング測定とその解析

WT と Fbn1^{mgR/mgR} のコントロール群と投与群の大動脈組織切片を PBS で洗浄後、60 倍水浸レンズを用いた共焦点ラマン顕微鏡によるマッピング測定を行った。測定は、532 nm レーザーを用いて、露光時間 0.5 秒、積算 1 回、解像度 2x2 μm で行った。得られたスペクトルの多変量スペクトル分解 (MCR-ALS) ⁴ を行い、ラマンイメージを構築した。

リポドミクス解析

WT と Fbn1^{mgR/mgR} のコントロール群と投与群の大動脈バルク組織から MeOH, CHCl₃, H₂O を用いて脂質成分の抽出を行い、LC-MS/MS による測定を行った。その後、ノンターゲットリポドミクス解析 ⁵ を行った。

3. 結果と考察

マウス大動脈組織のラマンイメージングと多変量スペクトル分解を行うことで、弾性線維、細胞核、脂質成分の抽出とラマンイメージの構築を行った (図 A-B)。それぞれのラマンスペクトルには特異的なピークが見られ (図 A)、弾性線維ではタンパク質を示すフェニルアラニン (1007 cm^{-1})、Amide III (1255 cm^{-1}) や、エラスチンの架橋構造に特徴的なデスモシン・イソデスモシン (528 cm^{-1} , 954 cm^{-1}) が見られた。細胞核では、DNA (787 cm^{-1}) や核酸 (1094 cm^{-1}) が見られ、脂質成分では CH_2/CH_3 変角 (1312 cm^{-1}) と $\text{C}=\text{O}$ 伸縮 (1748 cm^{-1}) が見られた ³。ラマンイメ

ージでは、Fbn1^{mgR/mgR} 投与群、つまり TAA 破裂前において、弾性線維の断裂と脂質成分の増加が見られた。この脂質成分の網羅的探索を行うため、ノンターゲットリポドミクス解析を行ったところ、約 600 分子種の脂質と約 40 種サブクラスの脂質成分を同定することができ、クラスタリング解析を行うことができた (図 C)。

本研究では、TAA 破裂前において脂質成分が増加していることを同定した。横隔膜よりも下部に形成される腹部大動脈瘤 (AAA) ではアラキドン酸の関与が報告されているが ⁶、TAA 破裂に脂質成分が関与している報告はこれまでにない。今後はこの脂質の詳細成分の探索や、高解像度で脂質成分の分布の違いなどを同定する。さらに、同定した脂質成分の起源や、この脂質成分を抑制するとどのような効果が得られるかを探索し、病態解明へつなげていきたい。将来的には脂質成分に焦点を当てた破裂直前の非侵襲バイオマーカーの同定を行い、臨床現場で患者救命に貢献したい。

REFERENCES

- 1) J. Huang, *et al.*, *Circ Res*, **106** (2010) 583-592.
- 2) L. Pereira, *et al.*, *Proc Natl Acad Sci U S A*, **96** (1999) 3819-3823.
- 3) K. Sugiyama, *et al.*, *Cell Rep Med*, **2** (2021) 100261.
- 4) M. Ando and H. O. Hamaguchi, *J Biomed Opt*, **19** (2014).
- 5) H. Tsugawa, *et al.*, *Nat Biotechnol*, **38** (2020) 1159-1163.
- 6) K. Allen-Redpath, *et al.*, *Proc Natl Acad Sci U S A*, **116** (2019) 8038-8047.

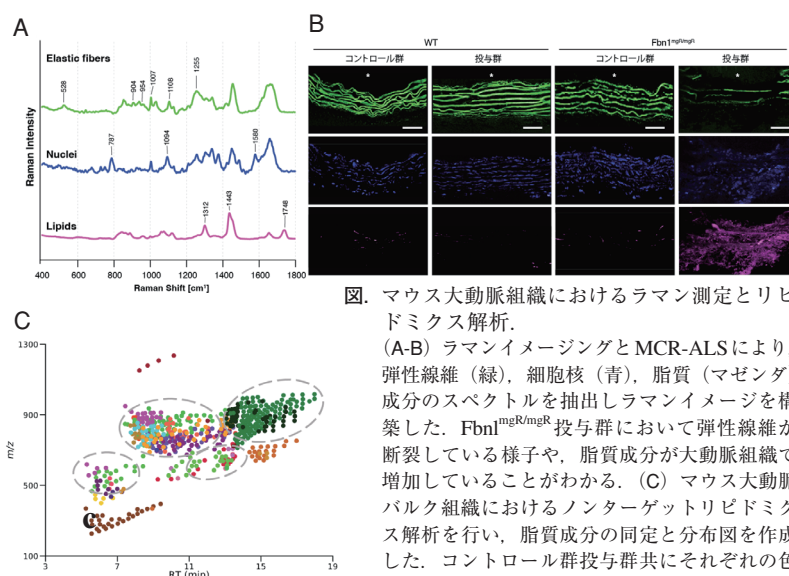


図. マウス大動脈組織におけるラマン測定とリポドミクス解析.
(A-B) ラマンイメージングとMCR-ALSにより、弾性線維 (緑)、細胞核 (青)、脂質 (マゼンダ) 成分のスペクトルを抽出しラマンイメージを構築した。Fbn1^{mgR/mgR} 投与群において弾性線維が断裂している様子や、脂質成分が大動脈組織で増加していることがわかる。(C) マウス大動脈バルク組織におけるノンターゲットリポドミクス解析を行い、脂質成分の同定と分布図を作成した。コントロール群投与群共にそれぞれの色で示す様な脂質成分を同定することができた。

食資源のサステナビリティを拓く高開口率足場シートを用いた3次元組織構築技術の開発

堀 武 志*

Development of a 3D Tissue Assembly Technology Employing a High Porosity Scaffold toward Food Supply Sustainability

Takeshi HORI*

The world population is increasing, raising concerns about meat production systems and whether they will be able to sustainably meet the demands of meat consumption in the future. This provides the impetus for creating a meat supply system that is not as resource-intensive as traditional methods, ultimately reducing the burden on the environment. Considering this, we attempted to develop a method of meat production based on cell cultures. Current cell-based meat systems have limitations such as structural complexity as well as a high proportion of cell scaffolding materials that remain in the cultured meat. In this study, we developed a novel cell scaffold with a mesh sheet that harnesses a high aperture ratio in response to these issues. It is expected that by utilizing this cell scaffold sheet, it will be possible to produce cell-cultured meat that closely resembles genuine animal meat.

1. 緒言

世界人口は2050年に100億人に達すると考えられており、現在の食肉供給システムでは供給が追いつかなくなる懸念がある。また、自然環境への負荷を小さくした食糧供給システムを構築することの重要性が認識されている。食肉供給と環境負荷の問題を解決する新たな食糧供給システムとして細胞農場が注目されている。細胞農場とは、動物や植物から収穫される産物を、人工的な細胞培養により生産する方法である。細胞培養により作製された肉、すなわち培養肉は世界中で開発が進んでおり、シンガポール等では既に販売もされている。

これまでの培養肉の研究開発は、主に細胞の調達や大量生産の方法について行われてきた。そして現在は、構造や食感、味などを本物の食肉に似せるという課題が挙げられる。たとえば3D細胞プリント技術を使った場合、コラーゲンゲルなどの細胞足場材料の占める割合が高く、細胞の存在比率が比較的小さいという問題がある。実際の食肉が有する層状構造を十分に模倣できておらず、これらは食感や味とも関係してくるものと考えられる。そこで本研究では、細胞シート工学を発展させ、培養肉の作製に資する要素技術の開発を行った。

2. メッシュシートの作製

実際の食肉には、筋肉層だけでなく、脂肪層や間質細胞（コラーゲンを分泌する線維芽細胞等）層がある。これらの層の配置や存在比率を模倣しなければ、本物の食肉とはかけ離れた培養肉になってしまう。しかし、現在の組織工学の技術ではこの筋肉構造を模倣することは難しい。そこで本研究では、まず初めに、申請者が以前開発した「メッシュ培養法^{1,2)}」を改良することにより食用の細胞シートを作製することを試みた。

メッシュ培養法とは、微細な目のメッシュシートの上で細胞を培養する方法であり、ディッシュの上で行う従来の細胞培養法とは大きく異なる。

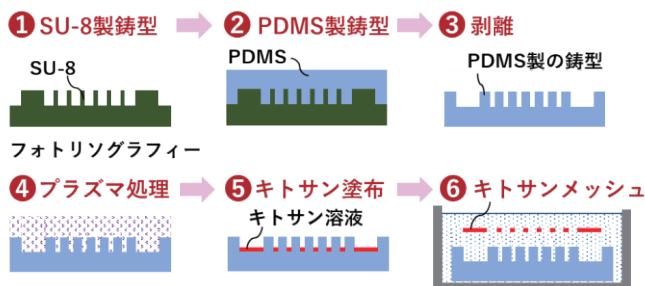


図1 キトサンメッシュシートの作製方法。

フォトリソグラフィーによりSU-8（樹脂）製の型を作製した。その casting にPDMS（ポリジメチルシロキサン）を流し込み硬化させることでPDMS製の casting を作製した。その casting にキトサン溶液をスピンコートした。乾燥後にメッシュを剥がすことによりメッシュシートが得られた。

2024年2月28日 受理

* 豊田理研スカラー

東京医科歯科大学学生体材料工学研究所診断治療システム医工学分野

メッシュ培養法では、まず表面張力を利用してメッシュ上に細胞を播種する。播種された細胞は、メッシュに接着し、メッシュの開口部を埋めるように増殖する。数日間の培養により、メッシュの目が細胞により埋まった所望の細胞シートが得られる。メッシュの開口部の中では、細胞-細胞接着が優位になっている。すなわち生体内の組織に類似した細胞間接着が起きている。ディッシュ上で起きる細胞-基板間接着とは異なり、細胞が基板との接着によるメカニカルストレスを受けにくく、細胞の機能が向上することが明らかになっている。継続的な培養により三次元的な厚みを持った細胞シートを作製することができ、また、細胞シートにおける足場材料の存在比率を低く抑えることができる。

これまでのメッシュ培養法では、ポリエチレンテレフタレート製のメッシュが使用されてきたため食用として利用できなかった。そこで本研究では、食用に利用でき、環境負荷が小さい材料でメッシュシートを作製することを目指した。注目した材料は、バイオマス材料であり生物生産量がセルロースに匹敵するほど多量に存在するキトサンである。キトサンは、エビやカニなどの殻の主成分であるキチンから得られる高分子多糖である。サプリメントや医療器具にも利用されている安全性の高い物質である。キトサンメッシュシートを作製するために、まずキトサン粉末を酢酸に溶解した。この溶液を、微細なピラーを有するPDMS（ポリジメチルシロキサン）の鋳型の上にスピコートし、乾燥後に剥離した（図1）。この方法により、キトサンメッシュシートを作製することができた。微細なピラーの形状を変えることにより、丸形開口部と菱形開口部のメッシュシートを作製することができた（図2AとB）。メッシュシートの厚みは20 μm 程であったが、強度は高く、ピンセットで持ち上げても破れなかった（図2C）。

3. キトサンメッシュシートを用いた細胞シートの作製

作製したキトサンメッシュシートを用いて線維芽細胞の培養を試みた。線維芽細胞はメッシュ培養が行いにくいいため、すなわちメッシュへの接着率が低いため、この細胞の培養ができれば、他の種類の細胞への適用も見込まれる。表面張力を利用してメッシュシートの上に線維芽細胞の懸濁液を載せ培養を行ったところ、厚みを持った細胞シートが形成された（図3）。この細胞シートは、ディッシュ底面から浮遊させた状態で設置されている。培養液中の酸素や栄養素が細胞シートの上下から効率的に細胞へ供給された結果、厚みを持った細胞シートが形成されたものと考えられた。

メッシュ培養の重要な特徴として、細胞の配向性（細胞の向き）を制御できる点が挙げられる。細胞を配向させることにより、若い筋芽細胞から成熟した筋管細胞へと誘導することができる。筋管形成は、食肉の歯ごたえなどに関係してくるものと考えられる。菱形開口部を有するメッシュシートで線維芽細胞を培養することにより、多くの細胞をメッシュ上で配向させることができた。今後は実際に筋芽細胞を用いて実験を行う計画である。

4. 結言

本研究では、キトサンを材料として高開口率の細胞足場メッシュシートを作製し、さらにそのシートを用いた細胞培養に成功した。この新しい細胞培養法は、以下に挙げられる特徴を有する。1) 細胞シートの上下から、効率的に細胞へ栄養を供給できる、2) 開口部の形状を調節することにより、筋肉細胞の成熟・分化を促進できる、3) 培養肉中における足場材料の混入比率を抑えられる、4) 細胞シートを容易に積層できる。今後は、筋肉細胞層、脂肪細胞層、線維芽細胞層を積層し、層状構造を有する培養肉の作製を目指す。

REFERENCES

- 1) T. Hori and O. Kurosawa, *Tissue Eng Part C Methods* (2018). doi: 10.1089/ten.TEC.2018.0269.
- 2) T. Hori, O. Kurosawa, K. Ishihara, T. Mizuta and H. Iwata, *Tissue Eng Part C Methods*, **26** (2020) 170-179.

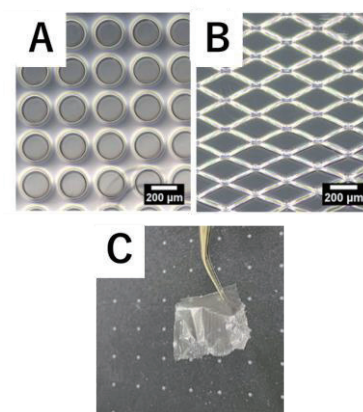


図2 キトサンメッシュシート。
A) 円形開口部を有するメッシュシート、
B) 菱形開口部を有するメッシュシート、
C) プレートから剥離したキトサンメッシュシート。スケールバー = 200 μm

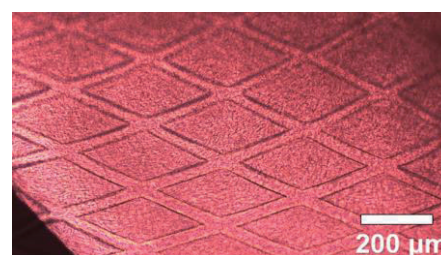


図3 キトサンメッシュシートを用いた細胞培養。
キトサンメッシュシート上に正常線維芽細胞を播種し、2日間培養した。

ヒト細胞とブタ細胞外マトリックスから成る小腸モデルの開発

根 岸 淳*

Development of a Small Intestine Model Consisting of Human Cells and Porcine Extracellular Matrix

Jun NEGISHI*

Small intestine is composed of mucosal layer made of epithelial cells, submucosal layer made of various cells and extracellular matrix (ECM), muscular layer and serosa. Small intestinal epithelial cell models and model animals are used for food and small intestine research, but issues include reproducibility in areas other than the submucosa and species differences with humans. Therefore, new small intestine models are needed that include not only a mucosal layer composed of human small intestinal epithelial cells, but also small intestinal ECM and fibroblasts.

In this study, we created a small intestine model by introducing fibroblasts into decellularized porcine small intestine and seeding them with small intestinal epithelial cells. Fibroblasts were introduced into the decellularized porcine small intestine using a vacuum impregnation technique. Furthermore, by seeding human small intestinal epithelial cells using collagen gel, a villus-like small intestinal epithelial cell layer was formed on the surface of the decellularized porcine small intestine. Fibroblasts in the decellularized porcine small intestine increased the expression of transporter genes in small intestinal epithelial cells, establishing the basis for a small intestine model composed of small intestine-specific ECM and human cells.

1. 研究背景と目的

小腸は小腸上皮細胞からなる粘膜層、線維芽細胞などの細胞と細胞外マトリックス (ECM) からなる粘膜下層、筋層と漿膜で構成され、栄養吸収や免疫の役割を担っている。医薬品や食品の開発および小腸研究において、ヒト培養細胞モデルやモデル動物が利用されている。ヒト小腸上皮細胞の2次元培養モデルや3次元培養モデルは粘膜層の機能評価が可能だが、粘膜層以外が再現されていないことなどが課題である。また、モデル動物は小腸全体の評価ができるが、ヒトと動物の種間差や倫理面が課題となっている。以上から、ヒト小腸上皮細胞からなる粘膜層のみならず、小腸の ECM および線維芽細胞も有する新たな小腸モデルが必要とされている。

ヒトと動物の組織から免疫原となる細胞を除去した脱細胞化組織は、原料組織に特異的な ECM 組成や構造を有し、移植後にレシピエント細胞が浸潤することが報告されている。しかし、生体外で播種された細胞は脱細胞化組織に浸潤しにくいと、組織モデルなどへの応用は進んでいない。申請者の研究室では、金属や食品加工に使用されている含浸技術を多孔質材料への細胞導入に応用し、種々の多孔質材料内部まで細胞を到達させる技術を開発している⁽¹⁾。

本研究では、ヒトと組織のサイズや形状が類似しているブタから脱細胞化ブタ小腸を作製、含浸技術を用いて脱細胞化ブタ小腸への線維芽細胞導入を試みた。続いて、線維芽細胞を含有する脱細胞化ブタ小腸表面に小腸粘膜上皮細胞を播種、培養することで粘膜層

と小腸特異的ECMからなる小腸モデルの作製を目指した。また、作製した小腸モデルの機能評価を行い、小腸モデルとしての有用性の解明に取り組んだ。

ヒト小腸の構造		培養細胞モデル	モデル動物	本研究の小腸モデル
	粘膜層	ヒト小腸上皮細胞	マウスなど	脱細胞化ブタ小腸 + ヒト細胞
	筋層	ヒト粘膜層の評価 粘膜下層などがない	小腸全体の評価 ヒトとの種間差	ヒト粘膜層の評価 小腸特異的ECM

図1 ヒト小腸の構造と既存の小腸モデルおよび本研究の小腸モデルの特長。

2. 実験結果と考察

研究用ブタ小腸の粘膜層を取り除き、高静水圧印加と核酸分解酵素による洗浄を行い脱細胞化ブタ小腸を作製した。組織学的染色とDNA定量により、小腸ECM構造の維持とブタ細胞の除去を確認した。凍結乾燥した脱細胞化ブタ小腸に播種または真空含浸を用いて、線維芽細胞の導入を検討した。播種群では、脱細胞化ブタ小腸の表面に線維芽細胞に接着していたが、内部には線維芽細胞がほとんど観察されなかった。一方、真空含浸群では、脱細胞化ブタ小腸の内部に線維芽細胞が認められ、また、経時的な線維芽細胞の増殖が確認された。凍結乾燥した脱細胞化ブタ小腸は密な構造を有していたため、播種では細胞懸濁液が脱細胞化ブタ小腸内の空気に阻害され内部まで浸透しなかったと考えられる。真空含浸では、凍結バイアル内に真空密栓した脱細胞化ブタ小腸に細胞懸濁液を接触させたため、空気の阻害を受けずに線維芽細胞が脱細胞化ブタ小腸内部まで浸潤したと考えられる。

真空含浸を用いて線維芽細胞を導入した脱細胞化ブタ小腸表面にヒト小腸上皮細胞を播種し、一定期間培養することで粘膜層の形成を検討した。培地を用いた播種では、脱細胞化ブタ小腸への小腸上皮細胞の接着が確認されたが、積層化や柔毛様形態の形成は認められなかった。柔毛様形態の形成のため、コラーゲン溶液に小腸上皮細胞を混合して脱細胞化ブタ小腸に播種、コラーゲンをゲル化させて一定期間培養した⁽²⁾。組織学的染色により、脱細胞化ブタ小腸表面に柔毛様形態のヒト小腸上皮細胞が観察され、ヒト細胞と脱細胞化ブタ小腸からなる小腸モデルの作製が確認された。

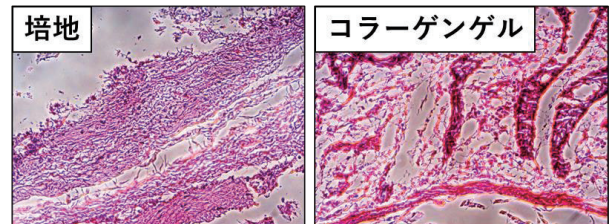


図2 培地またはコラーゲンゲル播種した小腸上皮細胞。

作製した小腸モデルにビタミン D3 を添加、トランスポーターの遺伝子発現量を解析した。線維芽細胞を含まない脱細胞化ブタ小腸と小腸上皮細胞の群と比較し、線維芽細胞を含んだ小腸モデルで遺伝子発現量が高くなった。しかし、線維芽細胞と共培養した小腸上皮細胞と比べると発現量は低かった。線維芽細胞との共培養により小腸上皮細胞の輸送関連遺伝子の発現が上昇することが報告されており⁽³⁾、小腸モデルでも線維芽細胞により遺伝子発現が上昇したが、ECMが小腸上皮細胞と線維芽細胞の相互作用を阻害したため、共培養系より発現量が低くなったと考えられる。

3. 今後の展望

本研究により、脱細胞化ブタ小腸とヒト細胞からなる小腸モデルの基盤が確立され、線維芽細胞と小腸上皮細胞の相互作用も再現可能なことが見出された。今後は、線維芽細胞の含有量の制御、リンパ球などの免疫関連細胞の導入および腸内細菌叢との併用などを検討し、幅広い評価系への応用が期待できる小腸モデルの開発に取り組む。

本研究の成果は新たな小腸モデルのみならず、小腸特異的 ECM の細胞への影響や小腸機能への影響の解析にも応用が可能であり、生体組織の機能解明に向けた知見獲得への貢献も期待できる。

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感謝を申し上げます。

REFERENCES

- 1) K. Yanagisawa, *et al.*, *Tissue Eng Part C Method*, **26** (2020) 608-616.
- 2) N. Sachs, *et al.*, *Development*, **144** (2017) 1107-1112.
- 3) P. Simon-Assmann, *et al.*, *Cell Biol. Toxicol.*, **23** (2007) 241-256.

シリカナノ粒子の多様な自己集合体を利用した 高機能有機—無機ハイブリッド材料の創製

高橋 倫太郎*

Creating Organic–Inorganic Hybrid Materials of High Performance Using Various Self-assembly of Silica Nanoparticles

Rintaro TAKAHASHI*

Automobile tires contain 40–50wt% of spherical silica nanoparticles (SNP), which are key to their high durability and low fuel consumption. In this study, we shift our focus to chain-like silica particles instead of spherical SNPs. Initially, we investigated the formation mechanisms of chain-like silica particles using time-resolved small-angle X-ray scattering. Subsequently, we created polymer nanocomposites composed of elastomers and chain-like silica particles. These nanocomposites exhibit a Young's modulus that is 4.8 times higher than that of nanocomposites consisting of spherical SNPs. This study presents a new opportunity for the fabrication of polymer nanocomposites using chain-like SNPs.

1. はじめに

現在、世界中におけるエネルギー消費の23%は摩擦・摩耗によるものと推察されている。したがって各分野において、摩擦・摩耗を低減させることが持続可能社会の実現において必須であると考えられる。自動車の分野においても低燃費で摩耗しにくいタイヤの開発が盛んに進められている。現在市販されている低燃費・高耐久を志向したタイヤには、シリカナノ粒子がタイヤゴムに充填されている。シリカナノ粒子を混ぜることによって、単にシリカナノ粒子とゴムの物性に加成性が成り立つのではなく、シリカナノ粒子の分散状態によって、シリカナノ粒子とタイヤゴムとの相互作用や、シリカナノ粒子間の相互作用が異なり、それがタイヤの物性に大きく影響することが知られる。しかしながら、タイヤゴム中におけるシリカナノ粒子の分散状態、シリカナノ粒子の会合・凝集構造を制御することは困難であり、基礎的・科学的なメカニズムはほとんどわかっていない。シリカナノ粒子のタイヤゴム中での会合・凝集構造とタイヤの力学物性の関係性を明らかにすることができればこれまでにない高性能なタイヤを開発することができると考えられる。

本研究ではシリカナノ粒子のチェーン状自己集合現象(図1)¹に着目した。まず、この自己集合過程のメカニズムを調べた。さらにチェーン状のシリカナノ粒子をフィラーとする高分子ナノコンポジット(タイヤのモデル物質)を作製し、その力学物性を調べた。

2. シリカナノ粒子のチェーン状自己集合のメカニズム

L-アルギニンを0.3 wt%含む水-エタノール混合溶液(エタノール濃度74 wt%)にSNPを加えることにより、シリカナノチェーンの形成を誘起し、その直後から時間分解小角X線散乱(SAXS)測定を行った。SAXS測定はSPring-8 BL40B2ビームラインにおいて行った。

図2には時間分解SAXSプロファイルを示す。縦軸の $I(q)$ は散乱強度、横軸の q は散乱ベクトルの絶対値を表す。図中の青点は初期状態($t = 0$ min)のSNP分散液

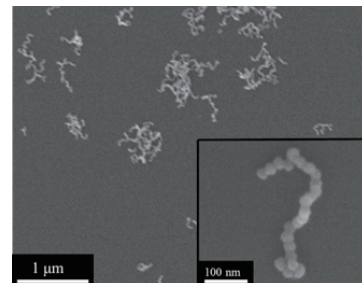


図1 走査型電子顕微鏡によって観察したシリカナノ粒子のチェーン状に自己集合構造。

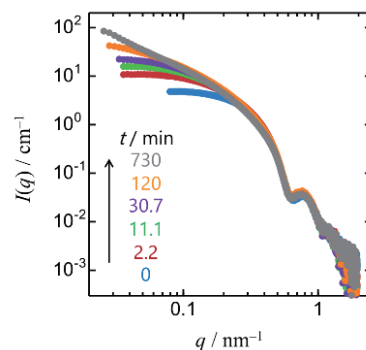


図2 時間分解SAXS測定結果。

の結果である。典型的な球状ナノ粒子からの散乱プロファイルであり、傾きが急になる過程（すなわち SNP が自己集合してゆく過程）を観測することができた。最終状態（ $t = 730$ min）における散乱関数に対する解析から、最終的には球が連なり、チェーン状となり、Kuhn の統計セグメント長が 60 ± 5 nm となることがわかった。このように、このシリカナノ粒子の自己集合体は半屈曲性高分子のように振る舞っている。もし、その形成過程も高分子のようであるとすれば、すなわち、一つのシリカナノ粒子をモノマーとみなしたときにそれが逐次重合のように集合してゆくとすれば、反応速度式はシリカナノ粒子（モノマー）のモル濃度 C を用いて、 $dC/dt = -kC^2$ と表せる。ここで、 k は速度係数を表す。 k はモノマーあるいは高分子の末端の衝突確率に比例し、衝突確率は拡散係数 D に比例するため、 k は重合度に依存する。円筒みみず鎖モデル²において Kuhn の統計セグメント長が 60 nm のとき、 D の x 依存性は、 $D \sim x^{-0.53}$ と近似できるから、 $k \sim x^{-0.53}$ と表せる。 k が数平均重合度 x_n と $k = k_0/x^\alpha$ (k_0 , α は定数) の関係にあるとき、初期状態のモノマーのモル濃度を C_0 とすると、反応速度式は、

$$\frac{dC}{dt} = -k_0 \frac{C^{\alpha+2}}{C_0^\alpha}$$

と表すことができ、次式のように x_w を t の関数として表せる。

$$x_w(t) = 2 \left[1 + \frac{1}{2}(\alpha + 1)C_0 k_0 t \right]^{\frac{1}{\alpha+1}}$$

この任意パラメーターが k_0 のみのモデルは実験値をよく再現した（図 3 の実線）。このように、このシリカナノ粒子の線状自己集合体は、構造と形成動力学の双方の観点において、高分子のように振る舞うことがわかった。

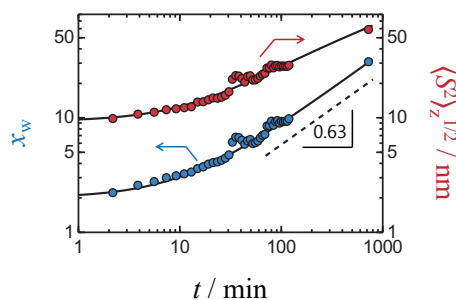


図3 重量平均重合度（集合体あたりの SNP の数； x_w ）および z -平均回転半径（ $\langle S_z^2 \rangle^{1/2}$ ）の時間変化。図中の実線は動力学モデルによるフィッティングカーブを表す。

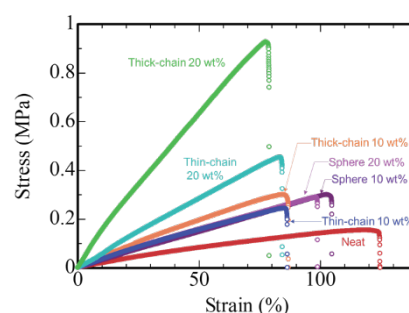


図4 エラストマーおよび高分子ナノコンポジットの応力ひずみ曲線。

3. シリカナノ粒子のチェーン状自己集合をフィラーとする高分子ナノコンポジットの力学物性

このチェーン状構造は SNP 間の弱い引力的相互作用によって自己集合している（解離会合の平衡にある）と考えられる。しかしそこにテトラエトキシシラン（TEOS）を加えて加熱することによって、チェーン状構造に TEOS が付着して反応してゆき、チェーン状構造を固定することができる¹。またこの時、TEOS の量に応じてチェーンの太さを制御することができる。このようにして得たチェーン状自己集合体を 2-メトキシエチルアクリレート（MEA）に分散させて、光重合によって MEA を重合し、高分子ナノコンポジットを作製した。得られたナノコンポジットに対する引張試験の結果、チェーン状自己集合体を用いると、球状の SNP をフィラーとした場合と比べて、破断ひずみは同程度（ $> 70\%$ ）でありながら、応力-ひずみ曲線の傾き（ヤング率）が最大で 4.8 倍高くなることが明らかとなった。

4. まとめ

上述のように、本研究ではまず SNP が水分散液中において、まるでモノマーが重合して高分子となるように振る舞い、チェーン状に自己集合することを明らかにした。この事実は、今後チェーン状自己集合体の長さを制御する上で重要な知見である。さらに本研究ではこのチェーン状自己集合体をフィラーとするナノコンポジットを作製し、球状のフィラーを用いる場合と比べて最大で 4.8 倍ヤング率が高くなることを示した。このように、本研究では SNP を狙った長さのチェーン状に自己集合させるための知見を得ることができ、さらにチェーン状のフィラーを用いることの有用性を示した。現在、他の形状のフィラーや市販タイヤに利用されているゴムを用いるなど、多方面に展開してゆくことを計画している。

REFERENCES

- 1) J. Wang, A. Sugawara, A. Shimojima and T. Okubo, *Langmuir*, **26** (2010) 18491-18498.
- 2) H. Yamakawa and M. Fujii, *Macromolecules*, **6** (1973) 407-415.

巨大磁気抵抗効果を示す酸化物トポロジカル物質の開発

平井 大悟郎*

Material Investigation on Oxide Topological Materials with Extremely Large Magnetoresistance

Daigorou HIRAI*

“Topological materials,” which have a special electronic structure with intersecting linear dispersion bands, are actively studied as promising next-generation electronic materials. However, since existing topological materials are unstable or contain toxic elements, there is a strong demand for development of topological materials with high chemical stability and free of toxic elements from the viewpoint of practical use. In this study, we investigated oxide topological materials with excellent chemical stability. We grew single crystals of transition metal dioxides (TMO_2 ; TM = tungsten, ruthenium, and iridium) and measured resistivity and Hall effect. Large magnetoresistances, which are not seen in ordinary materials, were observed in the three studied compounds. Furthermore, Hall measurements on tungsten dioxide revealed an extremely high hole mobility of $25,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. These results indicate that TMO_2 ; TM = tungsten, ruthenium, and iridium are topological materials. Given their compositional simplicity and excellent chemical stability, transition metal dioxides provide a promising arena for the development of topological materials for applications.

1. 研究背景

直線のバンドが交差する特殊な電子構造を持つ「トポロジカル物質」は、グラフェンのように超高移動度のキャリアや、磁場に対して大きな抵抗変化を示す超巨大磁気抵抗など特異な電子物性を示す。これらの性質から次世代のエレクトロニクス材料として期待され、盛んに研究されている。しかし、既存の代表的なトポロジカル物質物質である Na_3Bi [1] や Cd_3As_2 [2] などは大気不安定であったり毒性元素を含むため、実用の観点からは化学的安定性が高く、毒性元素を含まないトポロジカル物質の開発が強く求められている。

本研究では耐熱性、耐酸化性などの優れた化学的安定性を有する酸化物に着目しトポロジカル物質の開発を行った。特に、比較的単純な組成を持ち、理論的にトポロジカル物質であることが予想されている遷移金属二酸化物に着目した [3, 4]。すでに、二酸化ルテニウムは、我々のグループがトポロジカル物質に特徴的な特異な電子物性を見出している [5]。一方で、結晶構造や電子数の異なる他の遷移金属二酸化物については詳細な伝導性の報告も限られている。そこで、遷移金属二酸化物の系統的な物質合成を行い、トポロジカル物性の評価を行うことで酸化物トポロジカル物質の確立を目的とした。

2. 実験方法

化学気相輸送法を用いて遷移金属二酸化物（組成式 TMO_2 : TM = タングステン、ルテニウム、イリジウム）の純良かつ大型な単結晶を育成した（図1）。二酸化ルテニウムおよび二酸化イリジウムは酸素気流中で結晶育成を行い、二酸化タングستنは輸送剤としてヨウ素を用いて育成を行った。育成した結晶は、単結晶 X 線回折実験によって過去の報告と同様の結晶構造を有することを確認した。二酸化ルテニウムおよび二酸化イリジウムはルチル型構造を、二酸化タングستنは遷移金属同士の結合により歪んだルチル構造を形成する。これらは α -酸化鉛型構造を有する二酸化ルテニウムとは異なる構造である。

育成した単結晶は、単結晶 X 線回折実験によって決定した結晶軸方位に基づいて形状を成型し、四端子法による抵抗測定と、五端子法によるホール効果の測定を 2–300 K の温度範囲、–9–9 T までの磁場範囲で行った。



二酸化イリジウム



二酸化ルテニウム



二酸化タングステン

図1 本研究で育成した遷移金属二酸化物の純良単結晶の写真。

2024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応用物理学専攻

3. 結果

図2 (a)に9 Tまでの様々な磁場中で測定した二酸化タングステンの抵抗率の温度依存性を示す。磁場を印加していない0 Tのデータでは、抵抗率は300 Kにおける $86 \mu\Omega \text{ cm}$ から、2 Kにおける $0.2 \mu\Omega \text{ cm}$ まで400倍以上減少している。低温での抵抗率は不純物による散乱によって決まるため、室温と比較して低温での抵抗率が大きく減少していることは、試料が極めて純良であることを示している。二酸化ルテニウムおよび二酸化イリジウムに対しても同様の測定を行い、試料が純良であることを確認した。磁場を印加すると、100 K以下の低温で抵抗率が急激に増加する振る舞いがみられ、2 Kにおいて9 Tの磁場印加で13,000%を超える超巨大磁気抵抗が観測された。

さらに、ホール効果の測定を行うことで図2 (b)のようにキャリア密度と移動度を求めた。この結果、二酸化タングステンでは電子とホール両方のキャリアがほぼ同じキャリア密度で電気伝導に関与しており、低温においてホールが $25,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の極めて高い移動度を持つことがわかった。この値は、既存のトポロジカル物質に匹敵する大きさで、二酸化タングステンがトポロジカル物質であることを強く示唆する結果である。

二酸化ルテニウムおよび二酸化イリジウムに対しても磁場中での抵抗率の温度依存性を測定したところ、2 Kにおいて9 Tの磁場印加で二酸化ルテニウムでは40,000%、二酸化イリジウムでは2,000%の超巨大磁気抵抗が観測された。いずれの物質も通常の物質では説明できないほど大きな磁気抵抗効果が観測され、トポロジカル物質であることが示唆されるが、二酸化ルテニウムと二酸化イリジウムではその大きさに20倍もの差があり、この差が何に起因するのか今後検証する必要がある。

4. まとめ

本研究では、理論的にトポロジカル物質であると予想されていた遷移金属二酸化物、二酸化ルテニウム、二酸化イリジウム、二酸化タングステンの純良単結晶を育成し、電子輸送特性を詳細に測定することでトポロジカル物質であることを実験的に検証した。磁場中の抵抗率測定とホール測定の結果、3つの物質すべてで、通常の物質では見られないほどの大きな磁気抵抗効果が観測された。さらに、二酸化タングステンに対するホール測定の結果、ホールが $25,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の極めて高い移動度を持つことがわかった。以上から、すでにトポロジカル物質であることが検証されている二酸化ルテニウムを含めて、結晶構造や電子数の異なる複数の遷移金属二酸化物がトポロジカル物質であることが明らかになった。組成の単純性と耐熱性、耐酸化性などの優れた化学的安定性を考えると、遷移金属二酸化物は応用に向けたトポロジカル物質開発の有望な舞台となることが期待される。一方で、磁気抵抗効果の大きさは物質によって大きく異なっており、物質間の電子物性の差が、結晶構造や電子数などの違いに起因するのかをさらに検証していくことで、より高性能なトポロジカル物質の開発につながると期待される。

REFERENCES

- 1) Z. K. Liu, *et al.*, *Science*, **343** (2014) 864.
- 2) S. Borisenko, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014) 027603.
- 3) Y. Sun, *et al.*, *Phys Rev B*, **95** (2017) 235104.
- 4) S.-S. Wang, *et al.*, *Nat. Commun.*, **8** (2017) 1844.
- 5) D. Hirai, *et al.*, *JPSJ*, **90** (2021) 094708.

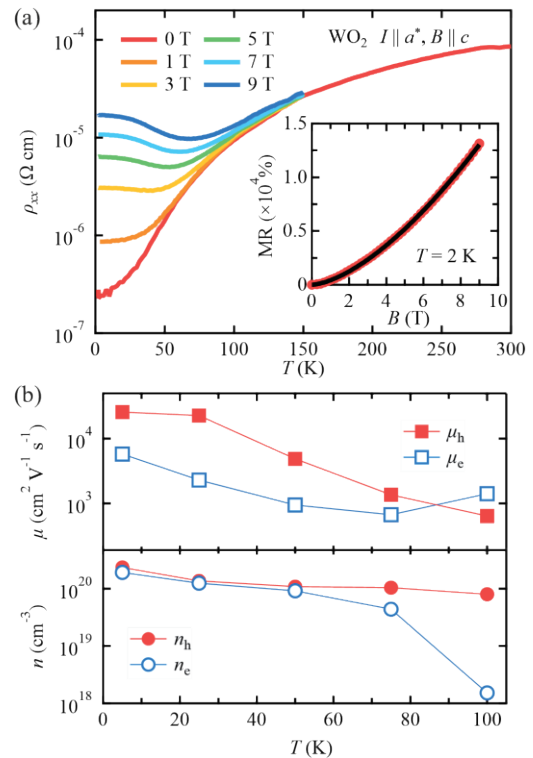


図2 (a) 二酸化タングステンの抵抗率の温度依存性の磁場変化。 (b) ホール測定から求めた二酸化タングステンの電子およびホールのキャリア密度と移動度。

量子ナノマテリアルとマイクロバブルによる 近赤外応答性プローブ標的がん治療評価法の確立

佐藤 和 秀*

Quantum Nanomaterials and Nanobubbles for Evaluation of Near-infrared Photoimmunotherapy

Kazuhide SATO*

Near Infrared Photoimmunotherapy (NIR-PIT) is a recently developed molecular targeted phototherapy that combines a cell-specific antibody with IR700DX, a photosensitive substance that reacts to near infrared light. The mechanism of this therapy is unique photochemical cell death, in which the hydrophilic nature of IR700DX becomes hydrophobic by irradiation with near-infrared light. However, uniform irradiation is difficult because light varies and attenuates depending on the distance to the target and the tumor environment; a method with easy clinical application is strongly needed to adequately confirm NIR irradiation for NIR-PIT treated patients. We have found that the concentration gradient antibody · IR700 conjugate, a macromolecule, increases with distance from blood vessels in NIR-PIT-treated tumors, and that the treatment disrupts and dilates the vascular area, improving the penetration and retention of particles. The research was conducted with the aim of developing a biomarker to predict the therapeutic effect of *in-situ* light irradiation. The possibility of predicting therapeutic effects by imaging quantum nanomaterials and microbubbles was verified in a mice tumor model.

1. 緒言

近赤外光線免疫療法(Near Infrared Photoimmunotherapy: NIR-PIT)は近年開発された、細胞を特異的に標的する抗体に近赤外光線に反応する光感受物質である IR700DX を付加した分子標的治療である(図1)¹⁾。2020年に世界に先駆けて日本で再発既治療頭頸部がんに対して抗EGFR抗体-IR700付加物が限定承認されている²⁾。本治療の機序はIR700DXの近赤外光照射による親水性の状態を疎水化することをトリガーとするユニークな光化学細胞死である³⁾。

しかし、光は標的までの距離や腫瘍環境によって変化・減衰するため、均一な照射は困難である。NIR-PIT治療患者への近赤外光照射を十分に確認するためには、臨床応用が容易な方法が強く求められている。

我々は、NIR-PITで治療した腫瘍は、高分子である抗体/IR700付加物が血管から距離に応じて濃度勾配ができるために、治療により血管近傍が破壊され拡張し、粒子の浸透性と滞留性が向上することを見出し、それを画像化することで光照射その場での治療効果を予測する画像バイオマーカーの開発を目的として研究を行なった。

量子ナノマテリアルとマイクロバブルのイメージングによって治療効果を予測することが可能であることを動物モデルで検証した。

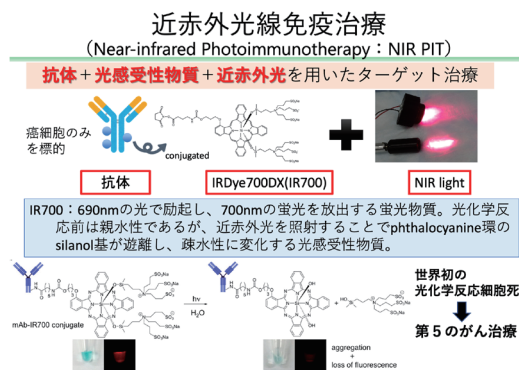


図1 近赤外光線免疫療法の概要。

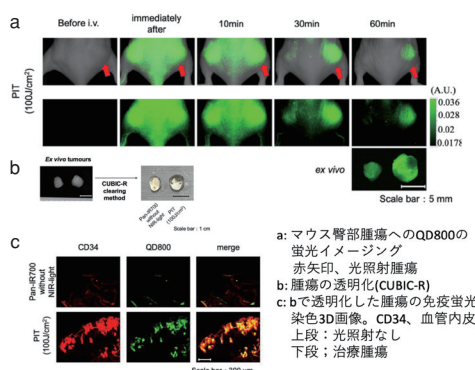


図2 QD800の近赤外光線免疫治療した腫瘍への集積。

2024年3月11日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院医学系研究科・高等研究院

2. 方法

抗EGFR抗体であるpanitumumabにIR700DXを付加して、panitumumab-IR700(pan-IR700)を作成した。マウス腫瘍モデルとして、ヌードマウスにヒト皮膚がんでEGFRを高発現しているA431細胞をマウスの両臀部に移植し、1cm程度に成長させた。690nm光照射(50 J/cm^2)の24時間前に10 μg のpan-IR700を静脈投与し、右腫瘍のみ照射して、1時間後に量子ドットであるQD800(32pmol)を静脈投与して蛍光イメージングをPEARL imagerにて行なった。また、腫瘍を取り出し、CUBIC法にて透明化し、3Dイメージングを行なった。次に超音波イメージングをVevo® 3100 high-resolution Imaging Systemを用いて、0.4 μL のソナゾイド(ペルフルブタン)を静脈投与して評価した。

3. 結果と考察

光照射をした右臀部の腫瘍にはナノマテリアルであるQD800(30-50nmサイズ)の浸透性と滞留性が増加した。腫瘍組織透明化でもQD800の貯留の増加が認められ、同時に血管の異常拡大が見られた(図2)。また、腫瘍透明化の画像によると、血管の径が治療により5-10 μm に拡大していることが判明した。このことは、2 μm サイズのマイクロバブルが治療腫瘍への血管に集積する可能性があることを示唆した。

上記の結果を踏まえて、マイクロバブルであるソナゾイドを用いた超音波造影イメージングを行なった。マイクロバブルの貯留と、治療効果の相関性を求めた結果、正の相関が得られた(図3)。

上記の結果から、NIR-PIT治療を行なった腫瘍では、ナノサイズ、マイクロサイズの粒子の浸透性と滞留性が向上し、その程度は治療効果を予測できることが判明した。

4. まとめ

本研究によって、NIR-PITで治療した腫瘍が直径約5 μm までの微小粒子の腫瘍内滞留性を高めるという発見をもたらし、これをマイクロサイズSUPR効果(super enhanced permeability and retention effect)と名付けた。さらに、マイクロバブルと造影超音波イメージングによって、NIR-PITの有効性をモニタリングできることが明らかとなった(図4)。光照射治療その場での治療効果の予測、治療の完遂を確認できる技術として有望である。

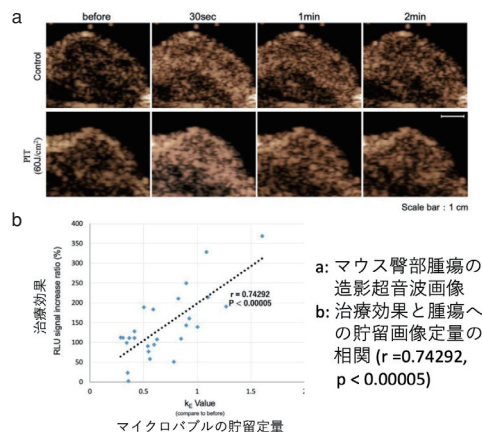


図3 マイクロバブルを用いた超音波イメージング評価。

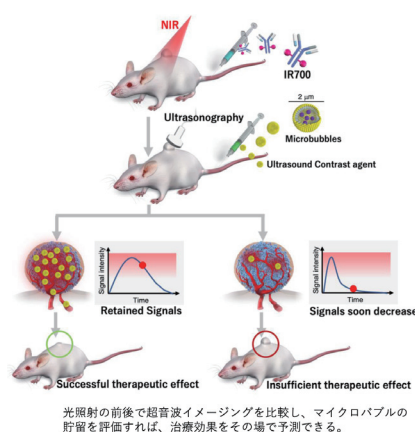


図4 本研究の結果概要。

REFERENCES

- 1) M. Mitsunaga, *et al.*, *Nat Med.*, **17** (2011)1685-1691. doi: 10.1038/nm.2554.
- 2) H. Kobayashi, *EBioMedicine.*, **68** (2021) 103416.
- 3) K. Sato, *et al.*, *ACS Cent Sci.*, **4** (2018) 1559-1569.

暗黒物質検出器高感度化のための ハイブリッド光センサーの開発

風 間 慎 吾*

Development of a Hybrid Photodetector for Direct Dark Matter Experiments

Shingo KAZAMA*

We proposed a novel hybrid detector for direct dark matter detection experiments, aiming to further reduce radioactive background. The hybrid detector combines PMT technology with silicon semiconductor photodetectors. The study involved measuring the light yield of phosphor for a low-energy electron, crucial for estimating its detection efficiency. Results showed a light yield of approximately 10 photons per electron for 3 keV electrons, resulting in the detection efficiency of around 34%. Additionally, we have developed a dedicated system to measure the detection efficiency for vacuum ultraviolet light using a deuterium lamp and a spectrometer. Once the prototype detector is ready, we plan to evaluate the performance of the prototype hybrid detector under low-temperature conditions, as required for experiments conducted in liquid xenon.

1. 研究の背景・目的

暗黒物質の存在は、宇宙の進化や天体観測により疑いがない事実と捉えられているが、その性質は現在も未知のままである。宇宙背景放射の観測結果によると、宇宙全体の物質のうち暗黒物質が 80%以上を占めることが判明しており、現在世界中の研究者が様々な手法でその正体の解明に取り組んでいる。

暗黒物質の有力な探索手法の一つに、直接探索と呼ばれる手法がある。暗黒物質が稀な確率で身の回りの物質と相互作用をした際に生成される光を捉える手法である。我々は高い発光量を持つ希ガスのキセノン(−100℃の液体キセノン)を標的に用い、世界最高感度での暗黒物質探索を推進してきた。しかしながら、その探索は容易ではない。なぜなら、暗黒物質との相互作用で生成される光は極めて微弱であるため、1 光子に対して高い検出感度を持つ光センサーを実現し、その検出を行う必要があるためである。また暗黒物質とキセノンの相互作用頻度は極めて稀であるため、偽の暗黒物質信号となる放射性物質を極限まで低減する必要もある。

微弱な光を測定する光センサーとしてこれまで多くの実験で用いられてきたのが、光電子増倍管(PMT)である。PMT はキセノンの発光(波長 175 nm の真空紫外光)に対して高い量子効率(約 30%)を誇り、浜松ホトニクスと共同で開発した真空紫外光に感度のある PMT を用いて、世界最高感度での暗黒物質探索を推進してきた。しかしその一方で、PMT の電子増幅部や陽極に含まれる放射性同位体(ウラン・トリウムなど)が、暗黒物質の発見感度を制限し始めていることも判明し、暗黒物質探索の確かな発見とその正体の解明のためには、PMT に代わる新たな極低放射能光検出器の開発が急務となっている。本研究の目的は、この新しい光検出器として“PMT で培われた光電管の技術”と“シリコン半導体光検出器(MPPC)による電子増幅の技術”をハイブリッドに用いた新しい光検出器(ハイブリッド光検出器:図 1)の開発を世界に先駆けて行い、将来の暗黒物質探索実験において実用化させることにある。

2. 蛍光体の発光効率測定と光検出効率の推定

本研究で提案するハイブリッド光検出器は、光電子が蛍光体に入射した際に発生する波長約 420 nm 程度の光を可視光に高い感度を有する MPPC で検出する点に特徴がある。ハイブリッド光検出器の性能の鍵を握るのが蛍光体の発光効率であり、仮に低エネルギー電子に対して蛍光体の発光効率が僅かであれば光検出効率は著しく低くなり、暗黒物質探索には使用できない。そのため、本研究では蛍光体の発光効率を測定する装置を製作した上で測定を行い、その結果をもとに期待される光検出効率の評価を行った。図 2 に発光効率の測定結果を示す。特に 3 keV の電子に対する発光効率として約 10 photon/electron という値が得られた。この発光効率を用いることで、光電面への印加電圧が -3 kV の際の新型ハイブリッド光検出器の光検出効率を推定した結果、34%という高い値を得ることに成功した。これは直接探索実験に用いられる PMT の光検出効率の約 1.1 倍であり、光検出器の性能として PMT を上回ることが期待される。この測定結果をもとに、現在ハイブリッド光検出器のプロトタイプ製作を浜松ホトニクス社と共同で行っており、開発が完了次第、3. で述べる装置を用いてその光検出効率の測定を行う予定である。

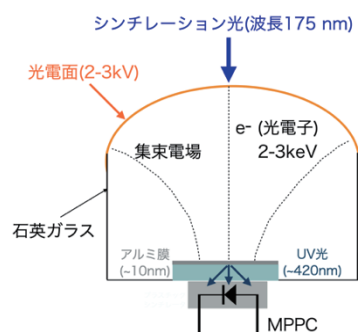


図1 ハイブリッド光検出器の概要。

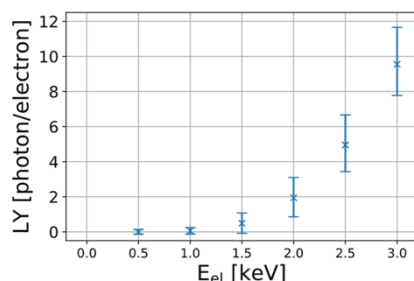


図2 蛍光体の発光効率の電子エネルギー依存性。

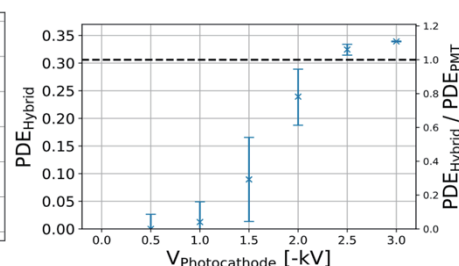


図3 光検出器効率の印加電圧依存性。

3. 光検出効率評価装置の開発

光検出効率の測定には、これまで大気中での測定が容易な紫外光(LED)が使用されてきた。しかし、ハイブリッド光検出器の性能評価には、暗黒物質との衝突の際に生成された光と同じ波長の 175 nm の真空紫外光を用いる必要があり、本研究では、重水素ランプと分光器を統合したシステムを開発した。真空紫外光は大気中で減衰してしまうため、 10^{-5} Pa 程度の大気中での測定が不可欠であり、本研究では真空中での測定が可能なシステムの開発を行った(図 4)。光センサーの性能を決めるパラメータの一つにダークノイズ性能がある。ダークノイズは主に熱雑音に由来し、温度に強く依存する。暗黒物質探索は-100℃の液体キセノン中で行うため、光センサーの性能評価も低温で行う必要がある。本研究では、パルスチューブ冷凍機を導入し、低温で使用可能なシステムを実現した。現在、性能がよく理解されている真空紫外光用の MPPC を用いて光検出効率の測定を行っており、ハイブリッド光検出器のプロトタイプ製作が完了次第、この装置を用いて性能評価を行う予定である。

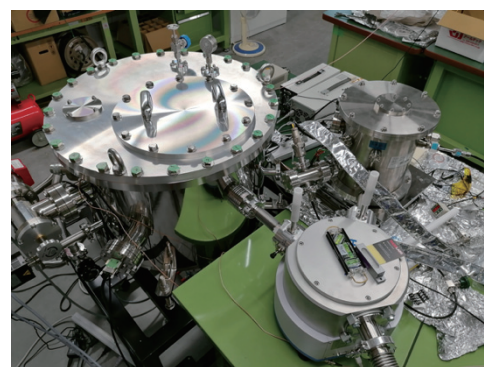


図4 真空紫外光を用いた光検出効率測定装置。

REFERENCES

- 1) 長谷川智哉, 第8回宇宙素粒子若手の会 秋の研究会.
- 2) T. Hasegawa, Nagoya Workshop on Technology and Instrumentation in Future Liquid Noble Gas Detectors.
- 3) 長谷川智哉, 日本物理学会2023年秋季大会.
- 4) T. Hasegawa, ICRC (2023).

バイオインスパイアード多孔質アンカーを介した ポリマー／金属間接合の構造最適化

ゾウ シャオユン*

Structural Optimization for Bonding between Polymers and Metals via Bioinspired Porous Anchors

Shaoyun ZHOU*

Inspired by the natural interfaces between soft and hard tissues, this work utilized graded structure to address the difficulty of joining dissimilar materials such as metals and polymers. By employing an *in-situ* laser-induced reaction of the Al-Ti-C system on aluminum alloy plates, graded anchor structures were developed to enhance the lap shear strength of aluminum/polymer joints. The joint strength was evaluated using lap shear tests, which showed that positive graded anchor structures exhibited higher lap shear strength.

1. Introduction

The efficient production of highly functional devices and components is essential for modern industries. This objective necessitates the integration of multiple materials with distinct properties, tailored to specific areas of a product or component through a streamlined manufacturing process. A common material combination, consisting of metal and polymer, has been successfully utilized in the engineering and medical sectors. Metal-polymer hybrid structures are typically found in applications such as automobiles, aircraft, electronics, and medical implants. However, the key issue mainly focuses on the differences in the mechanical and physical characteristics between metal and polymer.

In nature, soft–hard tissue interfaces present a diversity of hierarchical transitions in composition and structure to address the challenge of stress concentrations that would otherwise arise at their interface. The concept of functionally graded materials (FGMs) was first introduced during the 1980s by Japanese scholars, which involves gradual transitions in composition, constituents, microstructure, grain size, texture, and porosity. Among others, these transitions occur in one or more directions, resulting in changes to their functional properties. In general, graded structures normally significantly improve the mechanical properties of engineering materials. Profound knowledge of the process and the development of materials with complex structures could pave the way for solutions to interfacial problems of dissimilar materials joining. Drawing inspiration from FGMs with tailored morphological features, the effect of graded anchor structures on Al/polymer joint strength was investigated in this work.

2. Material and method

Anchor structures for joining with thermoplastic parts were provided on an aluminum alloy (A5052) plate via an *in-situ* laser-induced reaction of the Al-Ti-C system. An

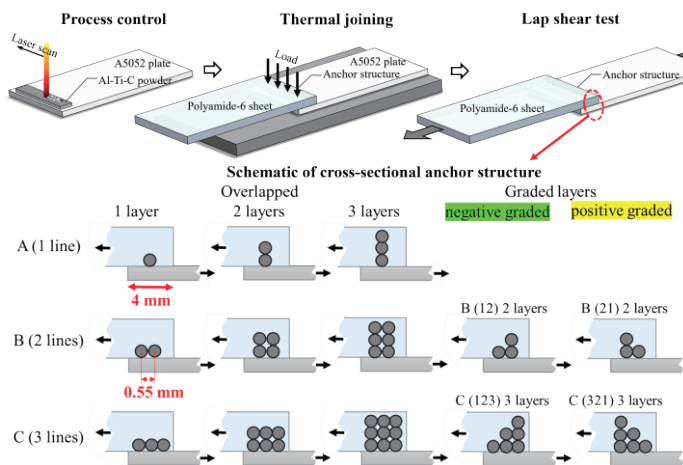


Fig. 1 Joining process and different laser scanning directions.

2024年2月28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プロセス工学専攻

Al-Ti-C powder mixture with a molar ratio at 1:1:0.6 was bedded on the A5052 plate (1-3). A pulsed diode laser beam (wavelength: 970nm, pulse frequency rate: 1000Hz, pulse length: 700 μ s, laser beam diameter at work plane: 1.2mm) was irradiated onto the bedded powder at a laser power of 350 W and a scan speed of 100 mm/s. The powder bedding and laser scanning processes were repeated from 1 to 3 times. Numerous protruding granules, consisting of α -Al, TiC, and Al₃Ti phases, were formed and bonded firmly to the A5052 plate. The areas of anchor structures were changed by multiple laser scanning while shifting the scanning areas (Fig. 1). In addition, by changing both the number of powder bedding repetitions and laser scanning areas, the graded anchor structures were obtained. Subsequently, the A5052 substrates were joined with Polyamide-6 (PA6) sheets via the anchor structures by hot-pressing. The anchor structure formed on Al alloy substrates was set on the hot plate of a hydraulic hot press. The hot plate was heated to 215°C and was later cooled down to 190°C at a rate of 2°C/min (4-5).

Throughout the joining process, a joining pressure of 1.8MPa was applied. After joint specimens were fabricated, a lap shear test was performed using a universal tensile tester to measure the joint strength.

3. Discussion

Fig. 2 and 3 illustrates the changes in ultimate lap shear strength under different laser condition fabrications. The strength gradually increased as the number of laser scanned layers rose. Besides, the lap shear strength also increased with a larger area of anchor structures, which indicated the increased overlapped lines. Notably, the positive graded anchor structure provided comparatively higher lap shear strength. This indicates that the graded structure examined in this study effectively enhances the bonding strength between Al and the polymer. Moreover, microstructural observations were carried out to investigate the failure behavior of different Al/PA6 joints' fracture surfaces. As for single-layer samples, more anchor structures remained after the lap shear test. Overall, this work offers valuable insights into tailored graded structures for achieving high strength of metal/polymer joining.

4. Conclusion

By employing an in-situ laser-induced reaction of the Al-Ti-C system on aluminum alloy (A5052) plates, the graded anchor structures were fabricated to improve the lap shear strength of Al/polymer joints. This work demonstrates the potential of bioinspired anchor structures to optimize the bonding between aluminum and polymer, thereby enhancing the reliability and promotion of the use of aluminum in multi-material structures.

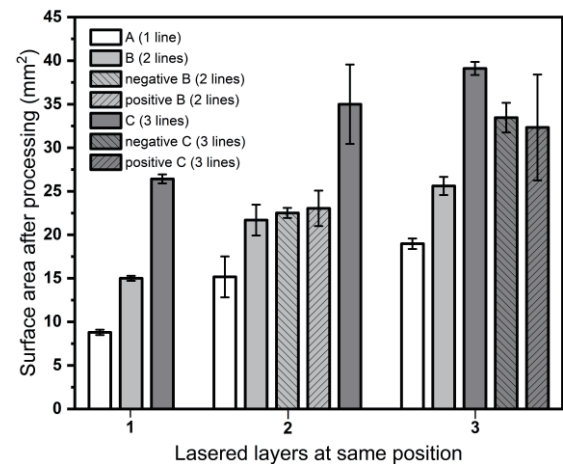


Fig. 2 Surface area of samples.

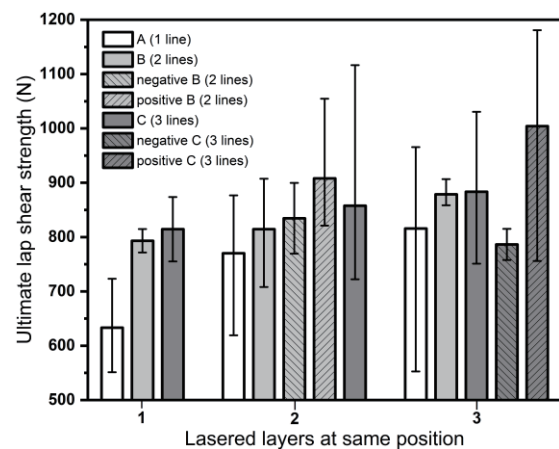


Fig. 3 Lap shear test results.

REFERENCES

- 1) A. Suzuki, Y. Arai, N. Takata, *et al.*, *Journal of Materials Processing Technology*, **262** (2018) 11-18.
- 2) A. Suzuki, Y. Arai, N. Takata, *et al.*, *Journal of Materials Processing Technology*, **254** (2018) 338-345.
- 3) A. Suzuki, K. Noritake, N. Takata, *et al.*, *Advanced Powder Technology*, **30** (2019) 2101-2109.
- 4) S. G. Kim, A. Suzuki, N. Takata, *et al.*, *Journal of Materials Processing Technology*, **276** (2020) 116388.
- 5) A. Suzuki, N. Takata, M. Kobash, *Journal of Advanced Joining Processes*, **4** (2021) 100068.

Fe-Ti 共晶合金への Co 添加による 新規軽量高強度材料の開発

徳 永 透 子*

Development of Novel Light High-strength Fe-Ti Eutectic Alloys by Co Addition

Toko TOKUNAGA*

To mitigate global warming problems, high-strength light materials have been strongly required. Recently, mille-feuille alloys composed of hard and soft alternative layers have been gaining attentions because of their simultaneous achievement in high strength and elongation. In this study, we focus on controlling the microstructures of Fe-Ti-Co and Fe-Ti-Nb ternary alloys to achieve the significant mechanical properties of the mille-feuille alloys with the solid solution effect. By directional solidification of the Fe-Ti-Nb ternary alloy, we have successfully obtained aligned lamellar structures, having high formability. After the 10% of plastic deformation at room temperature, not only the slip traces, kink bands were also observed.

1. 背景

環境負荷問題の深刻化に伴う CO₂ 削減の要請に対して、高強度軽量材料の開発による輸送機器の軽量化が強く望まれている。また、高強度軽量材料の用途を耐熱材料まで拡張し、エンジンやタービンブレード等にまで適用できれば、熱効率の向上により更なる CO₂ 排出量の削減が実現できる。しかしながら、金属材料の実用化において強度と延性の確保は必須である一方、高強度と高延性の両立は非常に困難である。これらの特性を両立する方策の一つとして結晶粒微細化が挙げられるが、この効果は高温下で著しく減少するため、耐熱材料へは適用できない。耐熱性に優れる高強度・高延性材料の開発が強く求められているにもかかわらず、その実現方策がないのが現状である。

近年、硬質層と軟質層からなる交互積層構造をもつ材料（ミルフィーユ材料）の組織を配向制御することで、特異な変形帯（キンク帯）の形成、それに伴う顕著な加工硬化現象（キンク強化）についての報告がなされている⁽¹⁾。金属材料においては、軟質相と硬質相が層状に交互積層した共晶合金（Al-Cu 系、Al-Mg 系 等）が優れた機械的特性を示すミルフィーユ材料として注目されている。しかし、共晶合金の強度は主に硬質相により担われていることから、一般的な二元系共晶合金では得られる強度に限界がある。そこで本研究では、第三元素の添加による固溶強化を狙い、共晶ミルフィーユ合金のさらなる高強度化、新規高強度構造用金属材料の創製を目的とした。

一般的に広く実用化されている高強度構造用金属材料として、鉄鋼材料（Fe 基合金）が挙げられる。しかしながら、Fe 基合金のミルフィーユ材料およびその高強度化に関する研究は Fe-C 系、Fe-Cr 系合金などに限定されており、その層状構造を活かした高強度化、またその配向化は未だ十分に実現されていない。また、Fe 基合金が使用される構造材料においては、軽量化に対する強い要望があることを踏まえ、申請者は Fe 基合金の高い強度を損なわずに軽量化を実現する二元系合金として、Fe-Ti 基合金にまず着目した。さらに、Fe-Ti 基合金の共晶組織を損なわずに、固溶強化を狙うことができる添加元素として Co と Nb に着目し、Fe-Ti-Co、Fe-Ti-Nb 三元系合金の組成の最適化および層状組織の配向制御を目指した。

2. 実験方法

Fe-Ti-Co 合金については、 α -Fe/TiFe₂ の共晶組織を得るために、Fe (>99.99%), Ti (>99.99%), Co (>99.9%) を Fe₅₀Co₃₀Ti₂₀, Fe₅₀Co₂₅Ti₂₅, Fe₄₀Co₄₀Ti₂₀ となるように、一方 Fe-Ti-Nb 合金については、Fe/Fe₂(Ti, Nb) の共晶組織を得るために、Fe (>99.99%), Ti (>99.99%), Nb (>99%) を Fe₈₇Ti₇Nb₆ (at%) 合金となるように秤量し、すべての合金をアーク溶解で母合金を作製した。Fe₈₇Ti₇Nb₆ (at%) 合金については、作製した母合金をアルミナ坩堝に入れ、アルゴンガス雰囲気中で Bridgman 法による一方向性凝固 (Directional Solidification; DS) を行った。このとき、保持温度は 1600°C、成長速度は 20 mm/h とした。

2024年2月14日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋工業大学大学院工学研究科物理工学専攻

得られた合金に対して光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) を用いた組織観察, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction) を用いた組成分析および構成相の同定を行った. 配向組織が得られた合金に対して, 室温, 400, 600, 800°C で圧縮試験を行い, 強度の温度依存性を調査した. 荷重軸が結晶の成長方向と平行となるように, 1.5 mm×1.5 mm×4.5 mm の大きさを有する角柱状試験片を切り出した. 圧縮試験後の試験片に対して組織観察を行い, 変形機構について検討した.

3. 結果

図(a)にFe₅₀Co₃₀Ti₂₀合金の結晶成長方向に対する横断面を示す. いずれのFe-Co-Ti系合金においても初晶が形成していた. 共晶組織についてはロッド状, 粒状の組織が見られ, 板状組織は見られなかった. なお, いずれの組織も結晶成長方向に配向している様子は見られなかった.

一方, 図(b,c)に示すFe₈₇Ti₇Nb₆合金については, 成長方向に対する横断面 (図(b)) ではロッド状組織のまわりに板状組織が広がる円形のコロニーが見られ, コロニー境界には乱れた組織が形成していた. また, 長手断面 (図(c)) においては, 板状組織が結晶成長方向に平行に成長している様子が見られ, 軟質相と硬質相が層状に交互積層したミルフィーユ合金を作製することができた.

組織の配向が見られたFe₈₇Ti₇Nb₆合金に対して圧縮試験を行った. 試験温度の上昇に伴い降伏応力は低下したが, いずれの温度においても, 10%の塑性変形が可能であった. 400°C以上の高温試験では, 降伏後に加工硬化を示した後応力は徐々に低下したが, 室温においては塑性ひずみ10%の時点でも加工硬化を継続していた. Fe-Ti二元系, Fe-Nb二元系合金に関する予備実験においては, 降伏強度は室温でそれぞれ約800 MPa, 600 MPaが得られたが, 本三元系合金の降伏強度は約450 MPaと低い値を示した. 三元系合金の変形組織を観察したところ, α-Fe相, Fe₂(Ti,Nb)相の両方ですべり線が観察され, これは二元系合金と同様であった. 変形組織に大きな違いはないものの, 二元系合金と比較して三元系合金が低い降伏強度を示した理由として, 板状組織の配向性が悪いことが考えられる. 室温の試験後には, 三元系合金において組織の配向に対して直交する向きにくさび状のキンク帯とみられる変形帯が観察された. したがって, 三元系合金においても組織の配向性をより高くすることで, さらなるキンク帯の形成およびそれに伴う高強度化の可能性が示唆された.

4. 結論

本研究では, Fe-Co-Ti, Fe-Ti-Nb 三元系ミルフィーユ合金の作製を試み, その力学特性を調査した. Fe-Co-Ti 三元系合金では, 板状組織を有するミルフィーユ合金を作製することができなかったが, Fe-Ti-Nb 合金においては, 成長方向に対してロッド状と板状の組織が配向したミルフィーユ合金を作製することができた. 圧縮試験の結果, 室温~800°Cの温度域において, 試験片全体として均一に, 塑性ひずみで10%までの変形が可能であったが, その降伏応力は二元系Fe-Ti系合金, Fe-Nb系合金よりも低くなった. これは, 二元系合金と比較して三元系合金では組織の配向性が悪かったことが降伏応力の低下につながったと考えられ, 今後, 組織の配向性を高めることでより高い強度を得ることができると期待できる.

REFERENCES

- 1) K. Hagihara, R. Ueyama, M. Yamasaki, Y. Kawamura and T. Nakano, *Acta Mater.*, **209** (2021) 116797.
- 2) K. Hagihara, T. Tokunaga, S. Ohsawa, S. Uemichi, K. Guan, D. Egusa and E. Abe, *Int. J. Plasticity*, **158** (2022) 103419.

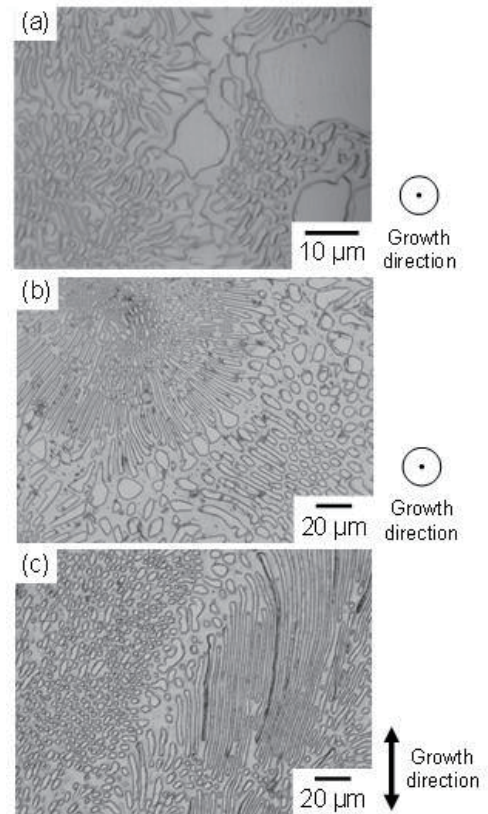


図 (a) Fe₅₀Co₃₀Ti₂₀合金横断面, (b) Fe₈₇Ti₇Nb₆合金横断面, (c) Fe₈₇Ti₇Nb₆合金長手断面.

液体金属中における様々な二物体間の 平均力ポテンシャルの研究

天 野 健 一*

Study of Potentials of Mean Forces between Various Two Bodies in Liquid Metals

Ken-ichi AMANO*

Interaction between two bodies in a liquid metal has not been sufficiently elucidated yet, because there are conductive electrons in the liquid metal. Recently, Ichii (collaborator) measured the interaction between a probe and a substrate in liquid metal using his original atomic force microscope (AFM), and found a characteristic shape in the force curve. In this study, we calculated the force curve combining a datum from small angle x-ray scattering (SAXS) and classical statistical mechanics of simple liquids in order to understand and compare with the experimental force curve. In addition, we attempted to develop a liquid theory that combines classical statistical mechanics and density functional theory.

1. 緒言

水中における疎水性の二物体間の相互作用は、疎水性効果・疎水性引力として知られており、実験・理論ともによく研究されている。油中やイオン液体中においても疎溶媒性効果・疎溶媒性引力として実験・理論ともに様々な研究報告例がある。液体中に溶けたまたは分散した物体は疎溶媒性であったり、親溶媒性であったり、その中間であったりするので、二物体間の相互作用曲線の形状は様々な形状を取る。そして、これらの知見は、薬や化粧品、塗料などを作る際に利用されている。水や油、イオン液体は化学反応における「反応場」という意味合いでもよく研究されている。一方、液体金属中における疎溶媒性の二物体間の相互作用は実験・理論ともに比較的研究がされていない。その理由は、液体金属が不透明であったり、高粘度であったり、高温でないと液体として存在できないといった実験上の不都合な制約があるためである。また、液体金属中には伝導電子が存在するため、理論的に液体金属を扱う場合は量子力学的効果を見逃すことができない事も理由である。量子力学に立脚した液体金属の物性予測は、理論的難易度だけでなく計算負荷の高さもあり、これが原因で中々液体金属中の二物体間の相互作用は理解が比較的分でない。しかし、金属は車体や半導体、電池、ヒートパイプなど様々な所で活用されている。最近では、液体金属中にコロイド粒子を適切に分散させ、それを固体金属にし、より強度等を向上させる試みもされている¹⁾。このようなことから、液体金属中における二物体間の相互作用の理解は重要であると考えられる。また、液体金属を化学反応や自己組織化などの場として活用すれば、新たな機能性材料を作る事も出来る可能性がある。そういう意味でも液体金属の研究は大変重要と考えられる。

2. 実施内容・成果

共同研究者である京都大学の一井らによってAFMによる液体Ga中の基板-探針間の周波数変調曲線が世界で初めて測定された²⁾。周波数変調曲線をSaderとJarvisの式³⁾に代入すると基板-探針間のフォースカーブが算出される。そこで、本研究では実験由来のフォースカーブの妥当性の確認と理解のために、早稲田と大谷によって報告されていたSAXS由来の液体Ga-Ga原子間の実効の二体ポテンシャル⁴⁾と古典統計力学を組み合わせた計算を行った。実効の二体ポテンシャルを組み込む事で、暗にはあるが量子効果を計算に取り込まれる。実験と理論ともに液体金属中における疎溶媒性相互作用は、比較的引力が強く、かつ、フォースカーブ中の振動数が比較的多い事が分かった(図1)。また、実験由来のフォースマップを逆解析する事によって、

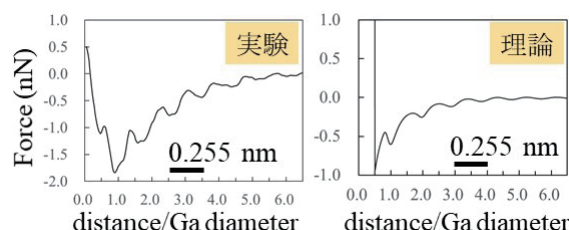


図1 実験と理論由来の液体金属中における疎溶媒性相互作用⁵⁾。

2024年3月8日 受理

* 豊田理研スカラー

名城大学農学部応用生物化学科

液体Gaのおよその溶媒和構造も求めた(図2)．計算は，実験において探針表面もマイカ基板表面も酸化ガリウムで覆われていると仮定して行った．この実験と理論の比較結果は国際論文⁵⁾にて報告する事が出来た．

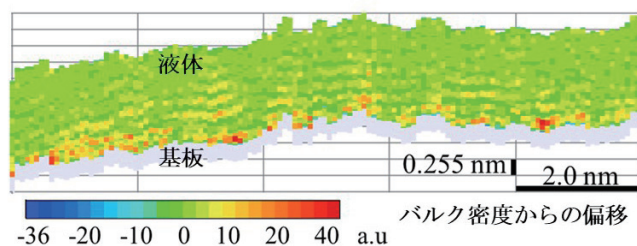


図2 疎溶媒性基板上的の液体Gaのおよその溶媒和構造⁵⁾．

液体金属中の伝導電子を暗に取り扱いつつ上記の計算を行ったが，より正確に液体金属を理解し扱うには，既存理論の利用または独自の理論開発が必要である．しかし，我々の研究では，基板-探針間の相互作用やコロイド粒子間の相互作用といった比較的大きな二物体間の相互作用を計算したいため，既存の第一原理分子動力学シミュレーションでは対処が難しい．そこで，我々は伝導電子の効果をシンプルながらも明に取り入れられ，かつ，計算速度の速い理論の開発に挑戦した．ファーストステップとして我々は，電子と核の二成分系を表現する古典統計力学 (Ornstein-Zernike 式とそれに付随した closure 式を連立したもの) に，Thomas-Fermi モデルで表現された量子力学における密度汎関数理論を組み合わせたハイブリッド理論を構築した．そして，バルク液体金属そのものの二体密度分布関数と実効の二体ポテンシャルを計算した．計算結果には想定される挙動 (プラズマ分野における Kelbg ポテンシャル⁶⁾ に似た挙動) が観察されたが，残念ながら安定解は得られなかった．ゆえに，現在我々は改良と別方向の取り組みを並列で行っている．

3. 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) の助成により行う事ができました．本研究の参考となる実験データは，京都大学の一井崇氏からご提供頂きました．また，量子化学的な相談は産業技術研究所の中農浩史氏とさせて頂きました．豊田理研異分野若手交流会でお会いした豊田理化学研究所の大谷博司氏には金属の第一原理計算に関してご相談させて頂きました．当研究室学生の岩安氏，橋立氏とは一緒に研究を進めて頂きました．ここに書いた皆様に感謝の意を示します．

REFERENCES

- 1) L. Y. Chen, J. Q. Xu, H. Choi, M. Pozuelo, X. Ma, S. Bhowmick, J. M. Yang, S. Mathaudhu and X. C. Li, *Nature*, **528** (2015) 537-543.
- 2) T. Ichii, M. Murata, T. Utsunomiya and H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 26201-26207.
- 3) J. E. Sader and S. P. Jarvis, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 1801-1803.
- 4) Y. Waseda and M. Ohtani, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **36** (1972) 1016-1025.
- 5) K. Amano, K. Tozawa, M. Tomita, R. Takagi, R. Iwayasu, H. Nakano, M. Murata, Y. Abe, T. Utsunomiya, H. Sugimura and T. Ichii, *RSC Advances*, **13** (2013) 30615-30624.
- 6) G. Kelbg, *Annalen der Physik*, **467** (1963) 219-224.

放電プラズマを利用した極超音速気流制御と 燃焼を利用した能動的空力制御への応用

渡 邊 保 真*

Plasma-assisted Hypersonic Flow Control and Application to Active Flow Control with Combustion

Yasumasa WATANABE*

This study explores rapid flow control effect of dc plasma generated on the airplane surface called external nozzle at rear side of supersonic linear spike nozzles of hypersonic vehicle. A hypersonic airplane typically has fuselage surface structure called external nozzle that navigates exhaust gas from the engine. Flow control at the external nozzle surface has significant impact on aerodynamic force. Jet fuel injection to external nozzle area combined with plasma can be a feasible method for rapid flow control. As a fundamental study, hypersonic wind tunnel tests were performed to firstly clarify the effect of air gas injection normal to the external nozzle. Pressure change was characterized as a function of mass flow rate of the jet. External nozzle pressure was reduced by 20 percent at maximum owing to surface jet that generated local shock wave to reduce total pressure of the surface flow, subsequently reducing the surface pressure over external nozzle. This pressure change can be used especially for changing vertical component of aerodynamic force as a pitching moment control method for hypersonic aircrafts.

1. はじめに

航空機は目標とする航路維持や緊急時の衝突回避を行うため、適宜姿勢制御を行う必要がある。従来の航空機ではフラップやエルロン、さらに高速運用される宇宙往還機では胴体下面後方のボディーフラップなど、機械駆動式の舵面による空力制御が用いられてきた。これらのデバイスでは、舵角を変化させることで周囲の空気流れと舵面にかかる空力を変化させ、姿勢制御に要する空力モーメントを発生させる。しかし、機械式の舵面では駆動に時間を要するため、必要とする空力の発生まで数秒程度の時間を要する。近年、航空機による大陸間移動時間の短縮や宇宙開発への需要が高まっており、各国で極超音速機や宇宙往還機といった将来の高速輸送機の研究開発が進められている。これらの飛行機の多くは巡航速度が秒速 1km を超える高速にて設計されるため、航空機の安全な運航を担保するためには巡航速度に対応する高速姿勢制御手法を用いることが望ましく、機械駆動式の舵面によらない制御技術開発が必要となる。

高速姿勢制御のためには、航空機表面での気流制御とそれに伴う圧力変化が有効である。気流制御法の一つとして、過去数十年に渡りプラズマを利用した流体制御・気流制御手法が着目されている。プラズマによる気流制御の応用先としては、抗力の低減、揚力の向上、剥離流れの制御や超音速燃焼での点火・保炎が挙げられ⁽¹⁾、有効な気流制御手法であることが実証されてきた。超音速流でのプラズマによる気流制御デバイス研究では、衝撃波位置を制御する手法^{(2),(3)}、エンジン内部での超音速流と燃料の混合現象と併用した燃料点火・保炎現象の研究が実施されてきた^{(4),(5)}。本研究では極超音速機総推力の約 1 割以上を発生する外部ノズル⁽⁶⁾の流れに着目し、これまでに確立した直流アーク放電による極超音速気流制御手法⁽⁷⁾を、実機外部ノズルでの急速応答空力制御へと応用する。機体表面への燃料投入とプラズマによる保炎を利用した「外部ノズル効果による新しい放電気流制御」を実機に応用する上で必要不可欠となる応答速度の特定と圧力変動効果の明らかにすることを最終目的とする。

2. 実験方法

本研究では、外部ノズルでの気流制御の基礎研究として、外部ノズルを模した模型表面から空気を噴射した場合の基礎流れについて実験及び数値解析により調査した。実験はマッハ数 7 の極超音速風洞を用いて行い、実験時の気流条件は、よどみ点圧 $P_0 = 0.95 \text{ MPa}$ 、よどみ点温度 $T_0 = 550\text{--}600 \text{ K}$ 、模型長さに基づくレイノルズ数 2.0×10^5 であった。

2024年3月2日 受理

* 豊田理研スカラー

豊田工業大学工学部先端工学基礎学科

模型はエンジン排気口を模擬した水平部分と、その後ろに外部ノズルを模した 20 度斜面表面を繋ぎ合わせた形状である。模型水平部分には直径 2mm の噴射口を設け、質量流量を 0 から 57L/min まで変え、下流側の外部のノズルに設置した 3 点の圧力ポートにおいて、圧力の変動を高精度絶対圧力センサーによって計測した。シュリーレン法による流れ場の可視化結果を図 1 に示す。極超音速気流は図 1 の左から右に流れ、流れの制御を行わない場合は模型先端からの斜め衝撃波生成が観測された。一方、空気の噴射による制御を行った場合、噴射口位置から白線として可視化された衝撃波が観測された。これは、噴流と極超音速流れの衝突により局所的に衝撃波が形成されたものであり、下流側での圧力変動が示唆された。

3. 実験結果と考察

外部ノズル上流での噴射による衝撃波発生により、下流側の外部ノズル斜面上での圧力が低下した。噴射流量に対する圧力変動を図 2 に示す。なお、縦軸の圧力は非制御時の圧力を用いて規格化した無次元量であり、横軸が標準状態に換算した空気の流量である。外部ノズル圧力は、計測した三点において 15% から 20% 程度減少し、減少量は外部ノズル最上流側で最も大きかった。噴射流量が小さいうちに圧力変動量は飽和する傾向があるため、外部ノズルにおけるジェット噴流を利用した気流制御では、低流量で大きな効果を得られることが判明した。Navier-Stokes 方程式の数値解析でも同様の結果が得られた。圧力低下の原因は、上流側での噴射により衝撃波が発生し、全圧の低下が引き起こされたためであると考えられる。全圧の低下により下流側では圧力が低減される。低流量で十分な圧力低減が起こる理由は、少量の噴射でも局所的に垂直衝撃波が形成され、流量が大きい場合と同じ程度の全圧損失が発生するためであると考えられる。外部ノズルにおける圧力変動は 15-20% 程度であり、外部ノズルが総推力に占める割合が 10% 前後であることを考慮すると、推力に対する制御効果は限定的であるものの垂直力成分に占める割合は有意である。外部ノズルが機体重心から離れた位置にあることを考慮すると、将来型極超音速機のピッチングモーメント制御に効果的であると考えられる。衝撃波による全圧の低下が外部ノズル圧力低減の原因であるため、今後燃料噴射と放電プラズマを組み合わせることで、外部ノズル圧力上昇を含めた自由度の高い制御が可能であると示唆された。

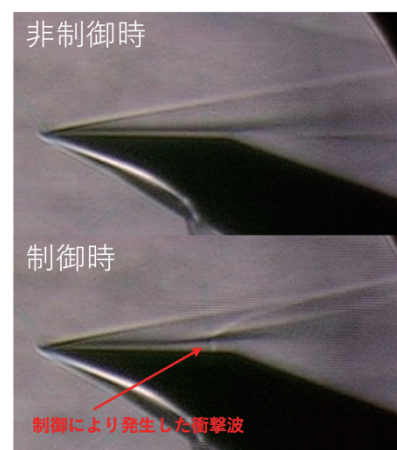


図 1 極超音速流れ制御のシュリーレン可視化。

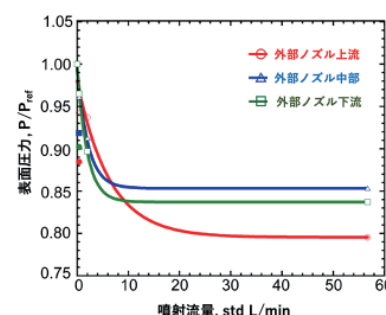


図 2 流量に対する圧力制御効果の一例。

4. まとめ

外部ノズルにおけるプラズマおよび燃料噴射による空力制御技術の基礎研究として、まずは噴流による外部ノズル流れ制御の基礎ケースについて調査した。外部ノズルにおける圧力は最大で 15-20% 程度低減され、比較的低流量で大きな制御効果が得られた。この気流制御効果は、特に、極超音速機のピッチングモーメント制御に有効であると示唆された。

REFERENCES

- 1) J. Shang and S. Surzhikov, *Plasma Dynamics for Aerospace Engineering*, Cambridge University Press (2018).
- 2) P. Bletzinger, et al., *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38** (2005) R33.
- 3) M. N. Shneider, et al., *J. Propul. Power*, **24** (2008) 900.
- 4) A. Houpt, et al., *Exp. Fluids*, **58** (2017) 25.
- 5) S. Leonov, et al., *J. Propul. Power*, **34** (2018) 499.
- 6) 高橋, 他, 宇宙航空研究開発機構特別資料, **JAXA-SP-19-007** (2019) 183-191.
- 7) Y. Watanabe, et al., *Journal of Physics D: Applied Physics*, **52** (2019) 444003.

制約充足プログラミングと組合せテストを併用した 離散最適化問題の求解手法とその応用

盧 暁 南*

Discrete Optimization Solving Methods by Combining Constraint Satisfaction Programming and Combinatorial Testing and Their Applications

Xiao-Nan LU*

This research concentrates on unsatisfiable instances when encoding discrete optimization problems into Constraint Satisfaction Problems (CSPs). The primary focus is to pinpoint the causes of unsatisfiable instances and efficiently identify them using combinatorial testing. A novel combinatorial array, called Error-Tolerant Detecting Arrays (ETDA), is introduced, along with the theoretical studies on their basic properties and their relations with the well-studied Covering Arrays (CA). Moreover, the corresponding cause-identify algorithm is developed. Additionally, specific ETDA's are constructed by using SAT solvers.

1. 研究背景・目的

数理最適化は現実問題を数式で表現し、制約条件を満たしつつ、コストを最小化する変数の値を求めることを目的とする。現実の問題には要素間の関係性や選択に関する離散的な制約が多く存在し、これらを扱う問題は離散最適化問題と呼ばれる。制約充足プログラミング分野において、離散制約を満たす変数割当を求める問題は制約充足問題 (Constraint Satisfaction Problem; CSP) と呼ばれる。CSP は命題論理式の充足可能性判定問題 (Satisfiability testing; SAT) へ変換され、高速な SAT ソルバーによって解かれる手法が、ここ数十年で SAT ソルバーの性能向上により急速に発展し、CSP に対する強力な解法として広く利用されている。

ただし、現実の問題を数理モデルに変換する際には、不適切な制約設定によって解が得られないことがある。小規模な組合せ問題を CSP としてモデル化し、それを SAT に変換した後、SAT 問題が充足不能 (UNSAT と略す) となり、CSP の解が得られない場合には、“unsatisfiable core” と呼ばれる UNSAT の原因となる SAT 制約集合を求める手法が研究されている。しかし、複雑な制約を持つ大規模な離散最適化問題に対して、数理モデルの制約レベルで解釈可能な UNSAT の原因を見つける方法論が確立されておらず、従来の手法だけでは実用化が難しいと考えられる。

一方で、大規模なソフトウェアや複雑な組み込みシステムの品質を保証するためには、システムに潜在する不具合を効率的に発見し、その原因を特定する必要がある。そのために、組合せテストとよばれる方法が考案されている。組合せテストは近年、ソフトウェア工学や品質管理などの分野で盛んに研究されている。

本研究の目的は、大規模最適化問題の CSP 求解において UNSAT の原因を特定するための組合せテスト手法を確立し、そのための組合せ構造の性質や既存の組合せテスト配列との関係性を解明することである。また、組合せテストによって UNSAT の原因を特定することで、不適切な制約設定を見直しつつ、最適化問題の (近似) 最適解を現実的な時間内で求める手法を模索することも目的である。本研究の背景や手法の全体像は、図 1 に示されている。

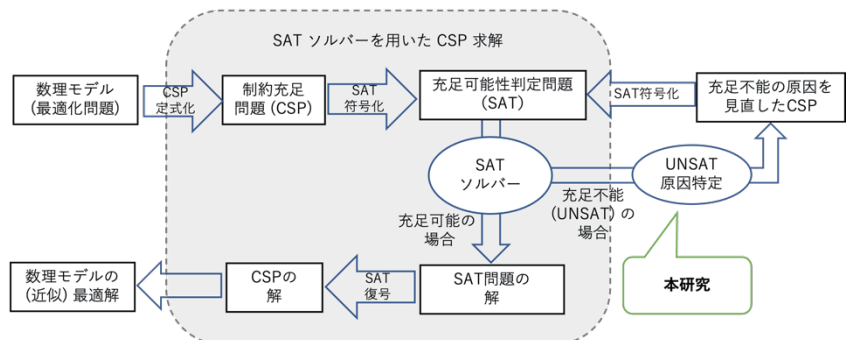


図 1 本研究の背景や手法の全体像。

2. 提案手法と関連組合せ配列

組合せテストの分野で、被覆配列 (Covering Array; CA) と呼ばれる組合せ配列が広く使われている。また、不具合の原因を特定するため、より強力な組合せ配列である Locating Array (LA) と Detecting Array (DA) が考案されている[1]。本研究において、1回のテストが1回の CSP 求解に対応し、その実行には数秒から数日かかる場合がある。実行時間の変動が大きく、正確な見積もりが困難である。すべてのテストを実施してから UNSAT の原因を推定するのは現実的ではない。したがって、大規模 CSP 問題の SAT 求解では、一定時間を超えても解が得られない場合は、timeout として処理する必要がある。しかし、テスト結果に timeout を含む場合、従来の組合せテスト配列である CA, LA, DA を用いた手法が対応できないことがある。少数の欠陥や誤りがある問題に対処するために、筆者と共同研究者が誤り訂正能力を持つ LA を提案している[3]。しかしながら、誤り訂正能力を持つ LA は理論的には誤り訂正可能であるが、誤り訂正しつつ不具合の原因を検出するための効率的なアルゴリズムが存在するかが未知のままである。

本研究では、誤り耐性を持つ DA (Error Tolerant DA; ETDA) と呼ばれる組合せ配列を導入することで、先述の問題に対処している。組合せテストの被験システムは、複数のパラメータとそれぞれの水準で定義される。誤り耐性 z を持つ強さ t でテスト回数 b の ETDA を利用することで、UNSAT の原因となる集合を効率的に (複数) 発見でき、また集合のサイズが t 以下であれば一意的に特定できる。小さい定数 t において検出アルゴリズムは、計算量が $O(b \cdot k^t)$ となり、多項式時間アルゴリズムである。それに加えて、ETDA の誤り耐性の限界式に関する理論的評価や、既によく研究された組合せ配列である CA との関係性が明らかにされている。その研究成果が学会で発表されている[4]。特に、CA との関係式を用いて、与えられたパラメータを持つ具体的な ETDA を構成できる。ETDA の具体例を作成するために、CA 問題の SAT 符号化に関する先行研究[2]を拡張し、ETDA に対応する CA を求める問題 (CA-ETDA 問題という) を CSP に定式化し、SAT ソルバーで求解した。また、強さ $t=2$ 、誤り耐性 $z=2$ 、水準数 $v=2$ 、パラメータ数 $k \leq 100$ の CA に対応する ETDA (CA-ETDA と略す) が存在する最小の b の結果が表 1 にまとめられている。

表 1 $t=2$, $z=2$, $v=2$, $k \leq 100$ の CA-ETDA の最小の b

パラメータ数 k	3~7	8~12	13~15	16~66	67~100
テスト回数 b	8	10	11	12	13

3. まとめと展望

数理最適化問題においては、不適切な制約設定により解が得られないことがある。本研究では、大規模離散最適化問題を CSP に符号化して解くアプローチに焦点を当て、UNSAT (充足不能) の原因を特定し、組合せテストを用いて UNSAT の原因を効率的に発見するため、新たに組合せ配列 ETDA の概念を導入し、その理論的評価や既存の配列 CA との関係性が得られた。また、検出アルゴリズムを考案し、初歩的な検証を行い、テスト配列の具体例を SAT ソルバーで構成することに成功した。今後の展望として、組合せテストによって検出される UNSAT の原因が一意的でない場合が多いため、その結果を検証・評価する必要がある。また、勤務表作成問題などの社会的に重要な現実問題への適用について、さらなる調査を行う予定である。これらの問題に対する提案手法の有効性を明らかにし、実践的な利用の可能性を探求していきたいと考えている。

謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成のご支援によって行われました。ここに深く感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) C. J. Colbourn and D. W. McClary, *J. Comb. Optim.*, **15** (2008) 17-48.
- 2) M. Banbara, H. Matsunaka, N. Tamura and K. Inoue, In: C. G. Fermüller and A. Voronkov (eds), *Lecture Notes in Computer Science*, **6397** (2010) 112-126.
- 3) X.-N. Lu and M. Jimbo, In: *2022 IEEE International Symposium on Information Theory (ISIT)*, (2022) 1094-1099.
- 4) X.-N. Lu, *2023 年度応用数学合同研究会予稿集*, **1036** (2023).

正極／固体電解質界面の構築による 高電圧正極反応の制御

田 港 聡*

Control of High Voltage Cathode Reaction of Lithium Secondary Batteries by Construction of Solid Electrolyte/Electrode Interface

Sou TAMINATO*

Thin-film all-solid-state batteries were prepared using a 30 nm thick LiCoO_2 thin-film electrode with a layered rock salt structure and an amorphous Li_3PO_4 solid electrolyte. The LiCoO_2 thin-film electrode was tested for high-voltage operation in the all-solid-state battery configuration. In the all-solid-state configuration operating in the range of 3–4.6 V, no significant change in discharge capacity even after 50 cycles of charge-discharge measurements. This indicates the potential of a stable charge-discharge reaction at a high voltage region.

1. 研究背景と目的

蓄電池の中でエネルギー密度（容量×電圧）の高いLi二次電池は、電気自動車（EV）の主電源として用いられている。EVがガソリン自動車並みの航続距離を持つためには、重さ、体積は維持しながら数倍以上容量を高める必要がある。本質的な解決のためには電極材料の開発が必要である。現行材料では、正極の容量は負極の黒鉛の半分にも至らないため、高エネルギー密度化を実現するには、先ず正極材料の検討が必須となる⁽¹⁾。層状岩塩型化合物 LiCoO_2 は、現状の4 V、0.5 当量の反応に留まらず5 Vの高電圧領域まで充電すると全ての Li^+ が脱離可能で従来の2倍近い 280 mAh g^{-1} の容量を示す正極材料である⁽²⁾。上記の高電圧正極反応が使用できれば2倍以上のエネルギー密度向上が期待できるが、高電圧領域の充電反応（ Li^+ 脱離）時において、反応性の高い有機電解液との副反応で不可逆な酸素脱離が進行して正極自身が分解し、放電（ Li^+ 挿入）時に容量が取り出せずサイクル安定性も低い。そのため、有機電解液を用いた液系電池では高電圧領域における反応の使用が見送られてきた。

有機電解液と比べて、酸化物固体電解質は高電圧領域で安定で、かつ化学的にも安定性が高い。そのため液系電池で使用が見送られてきた反応について、固体電解質と組み合わせることで、高電圧領域の反応可逆性が向上し、エネルギー密度に優れた正極反応を実現できる可能性がある。しかし検討された例は無く、正極/固体電解質反応場での反応性は明らかでない。本研究の目的は、 LiCoO_2 正極について、正極/固体電解質界面を構築して従来の2倍以上のエネルギー密度を達成する可逆的な高電圧 Li^+ 脱挿入反応の発現を明らかにすることである。

2. 研究方法

はじめにパルスレーザー堆積（PLD）、スパッタリング、真空蒸着といった薄膜合成法により、正極/固体電解質界面を構築した。二次元形態である薄膜を用いる理由は、①多結晶粉末電極における導電助剤や粒界、不均一性などの影響を排除した上で、密に接合した正極/固体電解質モデル界面の作製が容易のため、②着目する界面領域の反応をエンハンスして検出し、正極反応の本質を評価するためである。図1に作製した薄膜固体電池の模式図および電池評価方法を示す。 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上にPLD法を用いて、正極に電子を集電する役割の SrRuO_3 薄膜、その上に LiCoO_2 正極薄膜を製膜した。X線回折、X線反射率測定を用いて薄膜の配向、膜厚、表面粗さ、および密度を評価した。またラマン分光測定から、回折測定からは判断しづらい不純物の有無を評価した。薄膜固体電池を作製するにあたって、 LiCoO_2 正極上に Li_3PO_4 固体電解質をRFマグネトロンスパッタリング法を用いて製膜した。作製した Li_3PO_4 固体電解質薄膜の膜厚は、触針式膜厚段差計を用いて評価した。固体電解質薄膜上に真空蒸着装置でLi負極を製膜し、薄膜固体電池とした。

作製した電池について、定電流充放電試験を行うことで充電・放電容量の不可逆性、サイクル安定性などの充放電挙動を調べた。具体的には、3.0~4.2 V、また4.2 V以上の3.0~4.6 V、3.0~4.8 Vにおける高電圧動作範囲の条件で充放電測定を行い、充放電挙動について調べた。

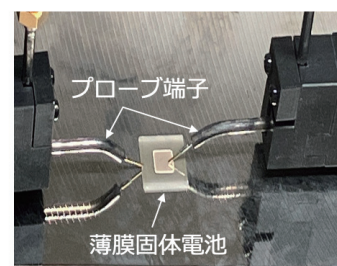
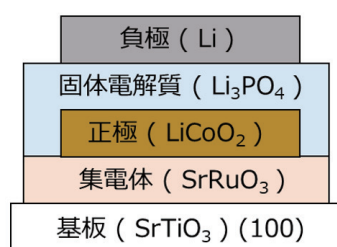


図1 薄膜固体電池のモデル図と電池評価方法。Ar 雰囲気下、プローブ端子使用を使用して評価した。

3. 結果

作製した LiCoO_2 薄膜は、X線回折測定により 104 反射が観測されたことから、(104) 配向を示すことを確認した。ラマン分光分析から、主として LiCoO_2 に由来する振動ピークが観測され、僅かに不純物相の Co_3O_4 に由来するピークが観測された。また X 線反射率測定とそのスペクトル解析から、膜厚は約 30 nm であった。以上から、リチウムイオンの拡散面が基板法線方向（電池反応面）となる (104) 配向した LiCoO_2 薄膜の合成に成功した。また Li_3PO_4 薄膜の膜厚は、およそ 1.5 μm であった。面内の複数箇所を評価しても同様の厚みであったことから、均一な固体電解質層が成膜されていると考えられる。

図2に作製した薄膜固体電池を 3.0~4.2 V、3.0~4.6 V、3.0~4.8 V の電圧範囲でそれぞれサイクルさせた際の充放電曲線、放電容量のサイクル依存性を示す。それぞれの動作条件において電池容量が既報と比べて低い理由は、この電圧範囲では電気化学的に不活性な Co_3O_4 が膜内に存在するためと考えられる。いずれの動作条件においても、3.9 V において LiCoO_2 の Li^+ 脱挿入反応に特徴的な電位平坦部を観測した。充電電圧を 4.2 V から増加させることで、4.2 V 以上におけるスロー領域の容量が増加することが分かった⁽³⁾。特に、上限電圧が 4.6 V までの範囲で電池動作させても 50 サイクルはほとんど容量が低下せず、安定にサイクルすることが明らかになった。上限電圧が 4.8 V の条件においては、50 サイクルまで 65% と他の条件と比べるとサイクルに伴い放電容量が低下するが、50 サイクル以降は安定した容量を示した。クーロン効率においても 50 サイクルまでの平均が固体電池で高い値を示し、分解反応などの副反応が抑制されたことで、充電/放電反応の効率が向上したと考えられる。高い可逆性と安定性を示した一因として、固体電解質を積層することにより、正極中の Li^+ が脱離した後も構造を保つことが示唆される。

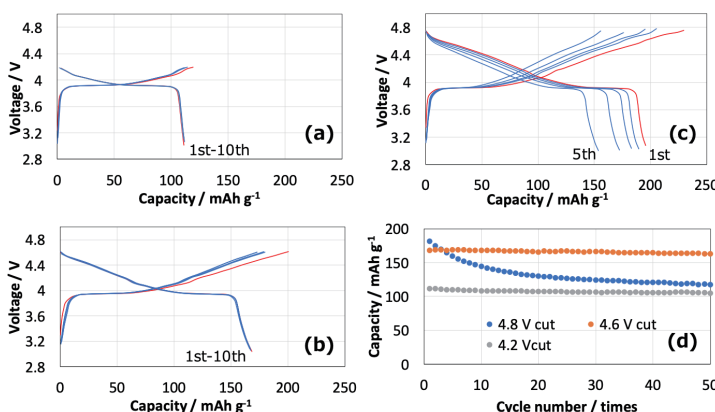


図2 異なる上限電圧範囲でサイクルさせた薄膜固体電池 ($\text{Li}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$ セル) の充放電特性。

電圧範囲条件 (a) 3~4.2 V, (b) 3~4.6 V, (c) 3~4.8 V, (d) 各条件での放電容量のサイクル依存性。

4. まとめ

本研究では、 LiCoO_2 正極について、正極/固体電解質界面を構築して従来の 2 倍以上のエネルギー密度を達成する可逆的な高電圧 Li^+ 脱挿入反応の発現を明らかにするため、薄膜モデル電池を作製して Li^+ 脱挿入反応を評価した。特に、上限電圧が 4.6 V までの範囲では 50 サイクル容量が低下せず、安定にサイクルすることが明らかになった。固体電解質との界面を形成した薄膜固体電池を用いて、高電圧動作時の正極材料におけるリチウム脱挿入反応の可逆性が向上し、高電圧 Li^+ 脱挿入反応のサイクル特性の向上が見込まれることを示した。今後、固体電解質組成や物質の検討による高電圧反応の評価や、X 線吸収分光、光電子分光測定、TEM・EDX 観察で液系、固体系の充放電反応前後における相変化や正極/固体電解質界面構造を調べて、可逆的な高電圧正極反応の詳細や、より可逆性に優れる反応を明らかにする。

REFERENCES

- 1) J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359-367.
- 2) G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1114-1123.
- 3) T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2972-2977.

組織工学的人工腱開発のための筋—腱および 腱—骨段階構造モデルの作製

晝 河 政 希*

Fabrication of Muscle-tendon and Tendon-bone Junction Models for Tissue-engineered Tendon Development

Masaki HIRUKAWA*

Tendon is a connective tissue which joints muscle and bone, and the most common treatment for achilles tendon tears is suture surgery. However, because of the risk of re-tearing due to strength loss and other factors, treatment with alternative materials is necessary. In this study, we fabricated muscle-tendon and tendon-bone junction models using collagen, elastin and cells. In muscle tendon junction (MTJ) model, myoblast and tenocyte co-cultured on collagen/elastin hybrid fiber increased mRNA expression of collagen type XXII (MTJ marker). In tendon-bone junction model, tenocyte cultured on random elastin fiber with bone differentiation medium increased Runx2 (bone differentiation marker) mRNA expression over time. These results suggest that it is possible to mimicking muscle-tendon and tendon-bone junctions *in vitro*.

1. 緒言

スポーツ等の運動や加齢の影響により、筋肉と骨をつなぐ腱への負荷が大きくなると、組織の損傷につながり、時には断裂を引き起こすことがある。腱組織は他の組織に比べて血管が豊富ではなく、断裂時の修復は見込めないため、治療には断裂端を結び合わせる手術が行われる。この治療では再断裂のリスクもあるが、そもそも断裂端を結び合わせる事が難しい場合には治療が望めない。また、代替組織を移植する手術療法では患者自身の他の健康な腱を採取して使用するが、この方法では本来健康な組織を傷つけてしまうため、これらの理由から人工腱の開発が求められている。他にも、腱の損傷は骨との接合部で損傷することもあり、この場合には腱—骨段階構造を有する（あるいは移植後に再現できる）ような人工腱が必要とされる。我々はこれまで腱と類似の特徴を持つ靱帯について、靱帯基質と細胞、生分解性材料を用いた組織工学的人工靱帯を開発、提案してきた⁽¹⁾。そこで本研究では、本来の腱組織を構成しているコラーゲンやエラスチンといったタンパク質に着目し、それらを足場材料として腱細胞や筋芽細胞といった細胞と組み合わせ、培養過程において細胞に刺激を与えることで、筋—腱と腱—骨それぞれの組織接合部を生体外環境で再現できるかを試みた。

2. 筋—腱モデルの作製と評価

細胞足場として、ブタ血管組織より抽出した水溶化コラーゲン、エラスチンを用いたウェットスピニング法による線維配向性足場材料（コラーゲン/エラスチン混合線維材料）を作製した。細胞はウサギ下肢よりヒラメ筋およびアキレス腱を採取し、ヒラメ筋を酵素処理することで筋芽細胞を単離し、アキレス腱から移植片培養法により腱細胞を単離した。作製したコラーゲン/エラスチン混合線維材料を配向方向に対し垂直に中央で区切り、混在しないよう一方に筋芽細胞を、他方に腱細胞を播種し、接着後に区切りをなくすことで疑似的に材料上で筋—腱構造を再現した（図1）。1, 3, 7日培養し、筋—腱構造において特異的に発現されることが知られているV型コラーゲン（ $\alpha 3$ ）とXXII型コラーゲン（ $\alpha 2$ ）の遺伝子発現を観察したところ、XXII型コラーゲン（ $\alpha 2$ ）において経時的に有意な増加が見られた（図2）。

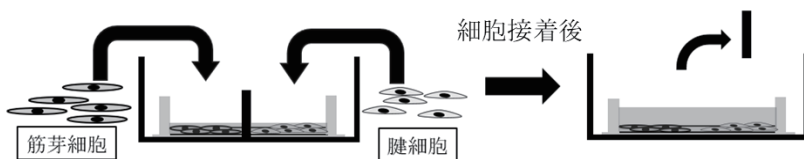


図1 コラーゲン/エラスチン混合線維材料上における筋—腱構造の再現モデル。

3. 腱-骨モデルの作製と評価

細胞足場として、水溶化エラスチンを用いたエレクトロスピンニング法による足場材料（無配向エラスチン材料）を作製し、使用した。細胞はウサギアキレス腱より腱細胞を単離した。

作製した無配向エラスチン材料に腱細胞を播種し、播種後1日、1週間、2週間、3週間、4週間の時点において、骨分化の指標とされるRunx2の遺伝子発現解析を行った。この結果、無配向エラスチン材料において培養4週間までRunx2の経時的な発現増加は見られなかった。細胞の骨分化を促すため、一般的に骨分化で良く用いられるアスコルビン酸、 β グリセロリン酸二ナトリウム、デキサメタゾンを含む培地を用いて同じ期間の培養を行ったところ、経時的なRunx2の遺伝子発現増加が見られた（図3）。また、材料の効果を検証するため、材料を用いない誘導培地のみで培養したものと比較すると、細胞播種後1日時点からRunx2の遺伝子発現増加が見られたことから、無配向エラスチン材料も細胞の骨分化へ影響していることが示唆された。

腱と類似した組織である靱帯から単離した細胞（靱帯細胞）を用いた際には、エラスチン材料での培養により経時的にRunx2が発現されることを確認しているが、細胞の違いによるものかは明らかでない為、さらなる検討が必要となる。

4. 展望

本研究において、腱の細胞外基質であるコラーゲンとエラスチンを用いた材料上で筋-腱および腱-骨構造に関する細胞の遺伝子発現の増加が見られたため、生体外においてこれらの構造をある程度再現できることが期待できる。組織工学的的人工腱開発のためには効率的でより早期の組織化誘導が可能となる培養条件を模索する必要があると考えられるため、サイトカインを使用した細胞の分化誘導と接合部マーカーの発現に関する調査も進めており⁽²⁾、今後はより生体内環境を模した培養系を検討していく。

謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所より豊田理研スカラー研究助成を受けて実施しました。研究遂行にあたり三重大学大学院工学研究科応用化学専攻の宮本啓一先生に材料作製をはじめ数々のご協力を賜りました。関係各位に深く感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) M. Hirukawa, *et al.*, *Artificial organs*, **42** (2018) 736-745.
- 2) 青木星河, 中西亨允, 長谷川正裕, 須藤啓広, 晝河政希, 宮本啓一, 第38回ライフサポート学会大会講演要旨集, (2023) 64.

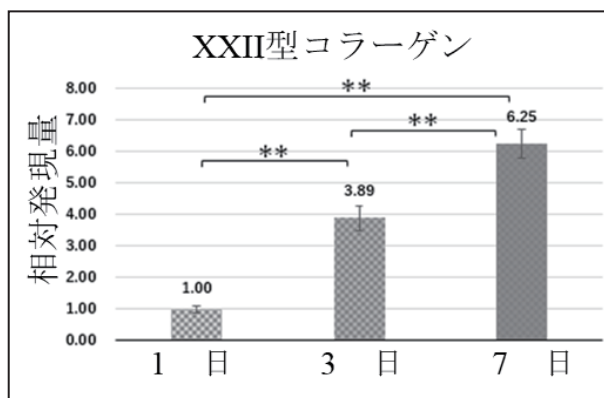


図2 コラーゲン/エラスチン混合線維材料上でのXXII型コラーゲンの遺伝子発現変化。
** $p < 0.01$

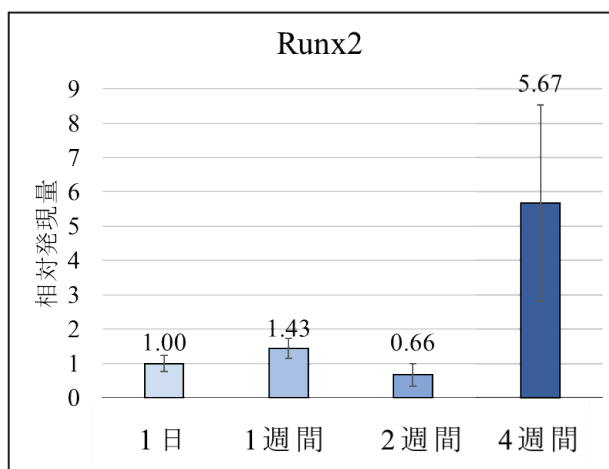


図3 無配向エラスチン材料+骨分化誘導培地での培養による経時的なRunx2遺伝子発現変化。

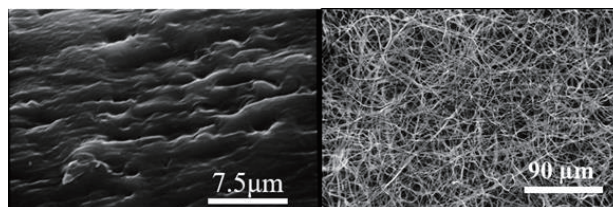


図4 本研究で用いた材料の構造（左）コラーゲン/エラスチン混合線維材料（右）無配向エラスチン材料。

スマートフォトンニック結晶レーザーの開発

メーナカ デ ゾイサ*

Development of Smart Photonic Crystal Laser

Menaka DE ZOYSA*

In this study, we develop a smart photonic crystal laser that dynamically controls the lasing state (the spatial intensity and phase distribution of light) on demand. To control the lasing state, we introduce a multiple electrode array to the back side of photonic crystal laser to manipulate the distribution of current injection. Additionally, by employing machine learning, we establish a correlation between the injected current distribution and the laser beam pattern, which reflects the lasing state. We successfully achieve high-precision prediction of the current injection distribution required to realize target beam patterns. These results pave the way toward a new generation of smart laser sources essential for stabilizing the lasing mode even under the influence of environmental factors, as well as tailoring the laser beam for advanced laser processing and additive manufacturing etc.

1. 序論

超スマート社会の実現に向けて、デジタル制御が可能なレーザーを用いた製造（加工、三次元造形等）の重要性が増している。これまで、レーザーを用いた製造における光源としては、大型・低効率・高価ではあるものの高輝度動作が可能な、炭酸ガスレーザーやファイバーレーザー等が主に使われてきた。一方、小型・高効率・安価という特徴を有する半導体レーザーは、高いビーム品質を保ったままで高出力化ができない（すなわち、輝度が低い）という課題を有していたために、製造分野では、ほとんど利用されていない。そのような状況の中、近年、高ビーム品質かつ高出力化（すなわち、高輝度化）を可能とする新たな半導体レーザーとして、フォトンニック結晶レーザーが注目を集めている¹⁻³⁾。フォトンニック結晶レーザーは、光を発生・増幅する活性層近傍に、光の波長オーダーの周期構造からなる2次元フォトンニック結晶を設けた半導体レーザーであり、大面積コヒーレント発振により、大型のレーザーに匹敵する高輝度化が実現されている。

本研究では、このような優れた特徴を有するフォトンニック結晶レーザーをさらに発展させ、特に光・電子・熱のマルチフィジクスが絡む連続駆動時のレーザーの発振状態（光の空間的な強度分布や位相分布）をオンデマンドに制御できる次世代のスマートフォトンニック結晶レーザーを実現していくことを目指している。このようなスマートレーザーにおいて、発振状態の制御を通じて、ビーム形状の制御が可能となり、用途に応じた形状のビームのオンデマンドな出射等が可能になると期待される。これにより、例えば、ビーム形状を変化させながらレーザー加工を行うといった加工の高度化等が可能となり、製造技術の一層の進展に繋がると期待される。それに加えて、レーザーの使用中に環境変動等により生じた発振状態の変化を、リアルタイムに補正すること等も可能となるなど、これまでになかった機能性の付加も可能と期待される。

2. スマートフォトンニック結晶レーザーの概要

スマートフォトンニック結晶レーザーの概要を、模式的に図1に示す。同図に示すように、電極を複数に分割したフォトンニック結晶レーザーにより、分割した領域間における相互同期（領域間における引き込み）現象を利用しつつ、電流注入の分布を制御することで、フォトンニック結晶レーザー共振器内に存在し得る発振モード（単峰状の基本モード、双峰状の第一高次モード等）からなる発振状態の制御を可能とする^{4,5)}。このようなレーザーにおいて、注入する電流注入分布と発振状態を反映したビーム形状との関係について、機械学習を用いて相関づけることで、狙いとするビーム形状を得るために必要な電流注入分布の予測をも可能とし、高度なオンデマンド制御を実現することを目指している。

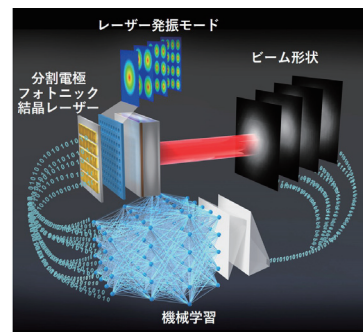


図1 スマートフォトンニック結晶レーザーの概図。

2024年3月13日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科光・電子理工学教育研究センター

3. 研究の成果

発振状態制御のために、図2に示すような分割電極フォトン結晶レーザーを作製した。図2(a), (b)は、デバイスの裏面側(p側)の分割電極および、表面側(n側)の窓状電極の様子を示している。本デバイスのp側分割電極は、一領域あたり150 μ m角の電極を、20 μ mの間隔をあけて、6 $\times$ 6のマトリックス状(全体で、 $\sim$ 1mm角)に配置した構造となっている。ここで、電極の間隔は、隣接する領域同士が同期できるように設定している⁴⁾。フォトン結晶としては、大面積動作に適した二重格子構造²⁾を用いた。このようなデバイスを、各々の分割電極に独立して電氣的にアクセスできるようにしつつ、連続駆動でも動作できるように、図2(c)のように、ヒートシンク上にフリップチップ(分割電極が下向きになるように)実装を行った。また、パソコンでの制御により、各領域へと、設定した電流を注入可能な回路も、併せて作製した。

図3には、連続駆動における、ビット分布(電流分布)とその時に得られたビーム形状の測定結果を示す。ここで、分割電極フォトン結晶レーザーから出射されるビーム形状は、CMOSカメラを用いて測定した。同図より、電流分布を変化させることによって、発振状態が変化し、その結果として、ビーム形状が変化していることがわかる。次に、与えた電流分布と得られたビーム形状の測定データをもとに、畳み込みニューラルネットワークを用いた機械学習を活用して、ビーム形状の制御を行うことを試みた。訓練済みの学習モデルを用いて、目標とするビーム形状の実現に必要なビット分布を予測し、さらに、その予測結果をデバイスに入力してビーム形状を測定し、狙いの形状と比較することで、学習モデルを評価した。目標ビーム形状として、訓練に用いていないテストデータおよび人工的に生成した形状を用いた場合の、評価結果を図4に示す。同図に示すように、目標ビーム形状と予測した入力分布を用いて得られた実際のビーム形状とはよく一致し、一致度の平均として、90%以上が得られた。以上の結果から、光・電子・熱のマルチフィジクスが絡む連続駆動において、高度な発振状態制御を実現することに成功したと言える。

4. まとめ

本研究では、発振状態をオンデマンドに制御できる次世代のスマートフォトン結晶レーザーの開発に取り組んだ。発振状態を制御するために、フォトン結晶レーザーの裏面電極を意図的に分割し、電流注入分布の動的に制御することを可能とした。さらに、機械学習を活用して、注入する電流分布と、発振状態を反映したレーザーのビーム形状との相関関係を学習させ、必要なビーム形状の実現に要する電流注入分布の高精度に予測することにも成功した。

謝辞

日頃からご指導頂く、京都大学の野田進教授に感謝する。また、本研究は、野田進教授他、和泉孝紀氏、石崎賢司特定准教授、井上卓也助教、吉田昌弘助教、坂田諒一特定助教との共同研究の成果である。

REFERENCES

- 1) M. Imada, S. Noda, A. Chutinan, T. Tokuda, M. Murata and G. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 316.
- 2) M. Yoshida, M. De Zoysa, K. Ishizaki, Y. Tanaka, M. Kawasaki, R. Hatsuda, B. S. Song, J. Gellera and S. Noda, *Nature Materials*, **18** (2019) 121.
- 3) S. Noda, T. Inoue, M. Yoshida, J. Gellera, M. De Zoysa and K. Ishizaki, *Advances in Optics and Photonics*, **15** (2023) 977.
- 4) M. De Zoysa, Y. Nakagawa, K. Izumi, T. Inoue, K. Ishizaki, M. Yoshida, J. Gellera and S. Noda, *Optica*, **10** (2023) 754.
- 5) K. Izumi, M. De Zoysa, Y. Nakagawa, N. Gyoja, T. Inoue, S. Katsuno, R. Sakata, K. Ishizaki, M. Yoshida, J. Gellera, R. Hatsuda and S. Noda, *JOSA B*, **41** (2024) 392.

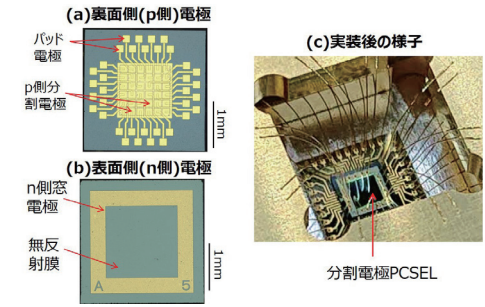


図2 (a) 分割電極フォトン結晶レーザーの裏面の様子。 (b) 表面の様子。 (c) 実装後の様子。

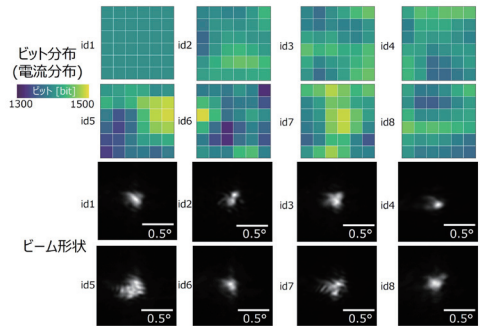


図3 ビット分布(電流注入分布)とビーム形状。

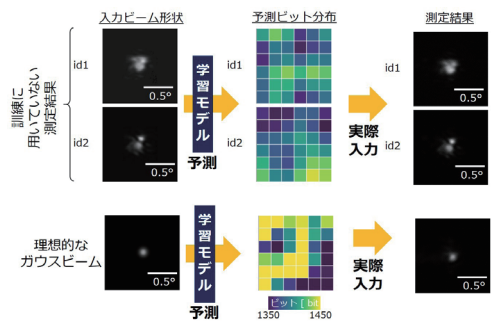


図4 機械学習を活用した、狙ったビーム形状を実現するために必要なビット分布の予測および、予測ビット分布をもとに実験的に得られたビーム形状の測定結果。

環状分子 Pillar[n]arene を用いた多孔質性ネットワークポリマーの合成とフッ素化合物への吸着特性評価

大 谷 俊 介*

Synthesis of Porous Network Polymers Containing Pillar[n]arenes and Their Adsorption Properties toward Fluorinated Organic Compounds

Shunsuke OHTANI*

Organofluorine compounds and organic dyes are now widely used for many applications in our daily life. However, leakages of them into natural environment has become severe and worldwide problems due to their high toxicity and non-biodegradability. Therefore, the development of effective removal technologies is desired. In this study, we report the synthesis and adsorption properties of highly fluorinated conjugated microporous polymers based on pillar[n]arenes namely **P5-FP**, **P5-FBP**, **P6-FP** and **P6-FBP**. These polymers exhibited large Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas up to $1063 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and showed adsorption behaviors toward organofluorine pollutants from water. Moreover, they displayed selective adsorptive removal toward cationic organic dyes from aqueous solutions. From a comparison with nonfluorinated polymers, it was elucidated that the adsorptive mechanism mainly relied on fluorine-cation electrostatic interaction. The maximum adsorption capacity of **P6-FP** reached to 313 mg g^{-1} for crystal violet, which is higher than that of conventional common adsorbents.

1. 研究背景

現在、化学物質の水環境への流入は深刻な問題となっている。特に、有機フッ素化合物は、非常に強固な C-F 結合を形成するため化学的に極めて安定であり、生体蓄積性も高いことから、環境中に長く残留するという問題が指摘されている。昨今では、PFOA、PFOS などのフッ素系界面活性剤による汚染が社会問題化している。また、有機色素は繊維や印刷、塗料産業など、工業的に広く用いられる一方で、その一部は廃水として環境中に放出されるため、水質汚染の原因物質としてなり得る。一般に毒性が高く、また難分解性であることから生態系への影響や景観上の問題が懸念されており、これらの除去技術の開発が望まれている¹⁾。

ピラー [n]アレーン (図1) は n 個のベンゼン環ユニットがメチレン基により架橋された柱型環状分子である²⁾。分子内に変換可能な官能基を多数有しており、3 次元的な骨格を持つことから、ピラー [n]アレーンを重合によりネットワーク化することで、容易に多孔質材料を得ることができる。これら多孔質材料は高い表面積と特異的な吸着特性を有することが知られており、効率的な物質貯蔵や分離技術への応用が期待される³⁾。

本研究では、ピラー [n]アレーンネットワークポリマーの優れた吸着性能に着目し、内部にフッ素原子を導入することによる更なる機能化を目指して、パーフルオロフェニルリンカーを用いた含フッ素多孔質ネットワークポリマーを合成した。得られたポリマーは、PFOA やカチオン性の有機色素に対して高い親和性を示すことが明らかになり、これらを水中で効率的に除去可能であることを見出した。

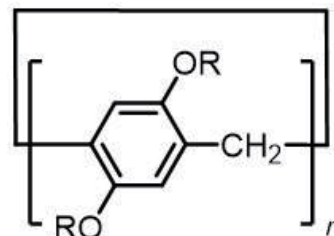


図1 ピラー [n]アレーンの化学構造。

2. フッ素化ネットワークポリマーの合成と細孔構造の評価

10 個のトリフラート (TfO) 基を有するピラー [5]アレーンモノマー **1** とパーフルオロフェニルリンカー **3** を用いて菌頭・萩原クロスカップリングを行った。得られた沈殿を各種溶媒で洗浄することで不溶性の黒色固体 (**P5-FP**) を得た (図2)。また、ポリマーを構成するピラー [n]アレーンの環の大きさやリンカーの長さによる吸着性能の変化を検討するために、ピラー [6]アレーンモノマー **2** 及びパーフルオロビフェニルリンカー **5** を用いて、計 4 種類のフッ素化ポリマー (**P5-FP**, **P5-FBP**, **P6-FP**, **P6-FBP**) を合成した (図2)。さらに、フッ素を導入した効果を検証するために、フッ素を持たないリンカー

2024年2月28日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工研究科合成・生物化学専攻

4 及び 6 を用いて、それぞれに対応する計 4 種のコントロールポリマー (P5-P, P5-BP, P6-P, P6-BP) を合成した (図 2)。

得られたポリマーについてフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行ったところ, TfO基及び末端アルキンに由来するピークは消失し, C-F結合及びC≡C結合に由来するピークが見られたことから, TfO基が末端アルキンを有するリンカーとのカップリングによって消費され, ネットワークポリマーが形成されたことを確認した。窒素ガス吸着測定によってポリマーの多孔性を評価した結果, P5-FBP, P6-FBP, P6-FBPは低圧領域で吸着量の急激な増加を示し, マイクロ孔 (~2 nm) を有していることが確認された。Brunauer-Emmett-Teller (BET)モデルを用いて P5-FP, P5-FBP, P6-FP, P6-FBPの比表面積を計算したところ, それぞれ300 m² g⁻¹, 766 m² g⁻¹, 1063 m² g⁻¹, 629 m² g⁻¹となり, 比較的大きな比表面積を持つことが明らかになった。

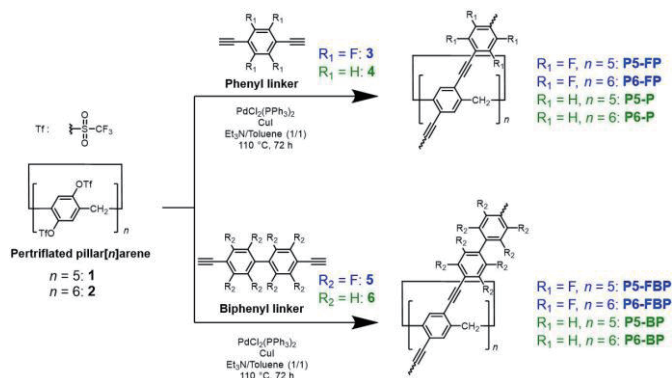


図2 フッ素化ビラー [n] アレーンネットワークポリマーの合成。

3. 水中でのフッ素化合物吸着実験

次に, フッ素化ネットワークポリマーのPFOAに対する吸着性能を評価した。10 mgL⁻¹のPFOA溶液10 mLに各ポリマー1 mgを添加し, 24時間攪拌することでポリマー中に吸着させ, 液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS/MS) で残留濃度を測定した。その結果, フッ素化ポリマーは非フッ素化ポリマーに比べて高い除去効率を有することが明らかになった (図3)。この結果から, ポリマーとPFOAとの間に働くフッ素-フッ素相互作用が吸着特性に寄与することが明らかになった。

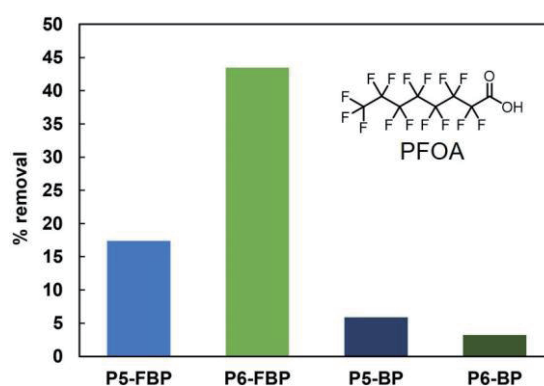


図3 PFOA吸着実験における除去効率。

4. 水中での有機色素吸着実験

次に, 有機色素としてクリスタルバイオレットとメチルオレンジを用いた吸着実験を行った (図4)。1 mgのポリマーを有機色素水溶液 (10 mg/L, 10 mL) に加え, 24時間攪拌後, 濾液の紫外可視吸収測定によって溶質の除去効率を計算した。その結果, カチオン性のクリスタルバイオレットを用いた場合はフッ素化ポリマー (P5-FBP, P6-FBP) が高い除去効率を示した一方で, コントロールポリマー (P5-BP, P6-BP) にはほとんど吸着しないことが明らかになった (図4)。アニオン性のメチルオレンジを用いた場合はフッ素の有無に関わらず低い除去効率を示した。このことから, 電気陰性度が高いフッ素原子と有機色素のカチオン部位における静電相互作用によって, カチオン性有機色素に対する吸着能が向上したものと考えられる。

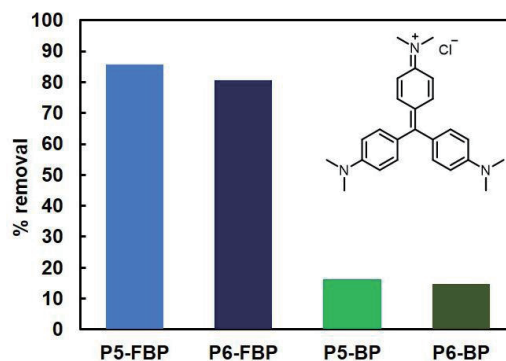


図4 クリスタルバイオレット吸着実験における除去効率。

5. まとめ

ビラー[n]アレーンとパーフルオロフェニルリンカーを用いて重合することにより, マイクロ孔を有する含フッ素多孔質ネットワークポリマーを合成した。これらポリマーは, 有機フッ素化合物や有機色素に対して吸着性を示した。特に有機色素に対しては, 高い電荷選択性を示し, 水中のカチオン性有機色素を効率的に除去可能であることが明らかになった。コントロールポリマーとの比較から, この選択性はポリマー内のフッ素原子と有機色素におけるカチオン部位との相互作用に由来するものであることが示唆される。

REFERENCES

- 1) T. Wu, *et al.*, *Chemosphere*, **293** (2022) 133464.
- 2) T. Ogoshi, *et al.*, *Chem. Rev.*, **116** (2016) 7937.
- 3) H. Zhang, *et al.*, *Polym. Chem.*, **12** (2021) 2808.

光るプラスチック太陽電池の開発

玉 井 康 成*

Development of Highly Emissive Polymer Solar Cells

Yasunari TAMAI*

Polymer solar cells (PSCs) consisting of electron donating polymers and electron accepting small molecules have attracted broad attention as a next-generation solar cell technology owing to their potential advantages, including low-cost manufacturing, lightweight, flexibility, and low toxicity. However, the open-circuit voltage (V_{oc}) and power conversion efficiency (PCE) of PSCs lag behind those of inorganic counterparts, posing a challenge for their commercial application.

One reason for the low V_{oc} of PSCs is attributed to the extremely small oscillator strength of interfacial charge transfer (CT) states, resulting in a large voltage loss caused by nonradiative charge recombination. Therefore, enhancing the luminescence quantum yield of PSCs is crucial for improving V_{oc} and hence PCE. Herein, we realized highly emissive PSCs with a high charge separation efficiency by modulating energy offset between the donor and acceptor materials in ternary blend PSCs.

1. 緒言

電子ドナー性およびアクセプター性の有機半導体を混合して作製するプラスチック太陽電池 (polymer solar cell: PSC) は安価・軽量・フレキシブル・低毒性などの利点から次世代の太陽電池として盛んに研究されている。しかしながら PSC の光電変換効率 (power conversion efficiency: PCE) は結晶シリコンなど既存の無機太陽電池には及ばず、実用化に向けて更なる PCE 向上が要求される。

PSC の課題の一つに材料のバンドギャップに対して開放電圧 (open-circuit voltage: V_{oc}) が低いことが挙げられる。太陽電池に対する詳細釣り合い理論によれば、優れた太陽電池は同時に優れた LED である。端的に言えば LED の量子収率が一桁向上すると太陽電池の V_{oc} が約 60 mV 向上するため、LED 効率の向上は太陽電池性能向上に必須である。例えばシリコン太陽電池は優れた PCE を示すと同時に LED としての外部量子収率が 10^{-2} を超えることが知られている。一方、PSC の LED 効率は最先端材料においても 10^{-4} オーダーであり、この差が PCE の差に直結している。

PSC の LED 効率が低いのは発光中心である電荷移動 (charge transfer: CT) 状態の振動子強度が極めて小さいためである。そこで本研究では CT 状態からの逆電子移動によって振動子強度の大きな局所励起 (local excitation: LE) 状態を生成させ、LE 状態を発光させることで LED 効率の向上を目指す。本方針の有効性はこれまでの我々の研究により実証されており^[1,2]、我々は LED の外部量子収率が 10^{-3} を超える PSC を既に実現している。一方、CT 状態から LE 状態への逆電子移動を促進させるためには両者のエネルギー差を小さくすることが必要であり、その弊害として電荷生成効率が低下するため PCE は低下する。そこで本研究ではドナー・アクセプター接合界面の電子状態を最適化することで電荷生成効率を低下させることなく LED 効率を向上させることを目指す。

2. 実験

トルエン、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄した ITO 基板を 30 分間 UV オゾン洗浄した。洗浄した ITO 基板上に PEDOT:PSS (Clevios, AI4083) をスピコートし、大気中 150 °C で 20 分間熱処理することで膜内に残留した水分を除去した。その後、窒素雰囲気グローブボックス中で種々のドナー・アクセプター混合溶液をスピコートし、110 °C で 10 分間熱処理した。徐冷後に PFN-Br のメタノール溶液を活性層上にスピコートし、次いで Al を 90 nm 真空蒸着した。また、ITO 基板上および石英基板上に活性層のみをスピコートし分光測定に用いた。

作製した素子について窒素雰囲気化で電流-電圧 (J - V) 測定、光電変換外部量子収率 (EQE_{pv}) 測定、および電界発光外部量子収率 (EQE_{el}) 測定を行った。

次にドナー：アクセプター混合薄膜について種々の分光計測を行った。光電子収量分光法 (PYSA) により、各材料のイオン化ポテンシャルを測定した。また、蛍光スペクトル測定および過渡吸収分光法により電荷分離・再結合ダイナミクスを評価した。

3. 結果と考察

ドナーに共役高分子 PBDB-T およびその誘導体、アクセプターに Y 系非フラーレン電子アクセプターを用いて素子を作製した。ドナーとアクセプターのイオン化ポテンシャルの差 (ΔE_{PYSA}) を系統的に変化させた時の EQE_{PV} を図 1a に示す^[1]。 ΔE_{PYSA} が十分大きな領域ではいずれの素子においても高い EQE_{PV} を示す一方、 ΔE_{PYSA} が 0.42 eV を下回ると EQE_{PV} が急激に低下した。同じブレンド膜について蛍光消光率 Φ_q を測定したところ、同じく ΔE_{PYSA} が 0.42 eV を下回る領域で Φ_q の低下が観測された (図 1b) ことから、 EQE_{PV} 低下の一因は ΔE_{PYSA} が低下したことでドナー：アクセプター界面での電荷移動速度が低下し、CT 状態が生成しにくくなったことによると結論した。一方、 EQE_{PV} の低下量は Φ_q の低下度合いよりも大きいことから、他の要因も寄与していることがわかる。そこで、 EQE_{PV} を Φ_q で除したものを ΔE_{PYSA} に対してプロットしたところ (図 1c)、同じ領域で $\text{EQE}_{\text{PV}}/\Phi_q$ の低下が観測された。この結果は ΔE_{PYSA} が低下することで、CT 状態の解離効率も低下していることを示唆している。そこで、 ΔE_{PYSA} が 0.42 eV を下回るブレンド膜について過渡吸収測定を行ったところ、電荷解離効率は <50% と低い値を示したことから、 ΔE_{PYSA} の大きさは界面での電荷移動速度のみならず、電荷解離速度にも影響を及ぼしていると結論した。

次に、このトレードオフを打破するため、電子ドナーに PBDB-T-2Cl (PM7)、電子アクセプターに L8-BO および Y1 を用いて三元 PSC を作製した。L8-BO は PM7 との間に十分な ΔE_{PYSA} があるため 80% 以上の高い EQE_{PV} を示す (図 1) のに対し、PM7:Y1 素子は ΔE_{PYSA} が小さいため EQE_{PV} は低いものの 10^{-3} 以上の高い EQE_{EL} を示す。そこで L8-BO の添加量を Y1 に対して過剰となるように三元 PSC を作製した。具体的には PM7:L8-BO:Y1 = 1:1.2-x:x ($x \leq 0.4$) の混合比で素子を作製し、太陽電池特性を評価した。図 2a に示す通り、 $x \leq 0.3$ の場合 EQE_{PV} はほぼ一定で、最大値で >80% の優れた特性を示した。一方図 2b に示す通り、Y1 の添加量増大とともに V_{OC} が向上する様子が確認された。また、三元 PSC ($x = 0.2$) は 10^{-3} 以上の EQE_{EL} を保持することがわかった (図 2c)。以上の結果から、HOMO 準位の異なる二種の電子アクセプターを用いて界面での電子状態を最適化することで、電荷生成効率を低下させることなく LED 効率を向上させることが可能であると示唆された。

4. まとめ

HOMO 準位の異なる二種の電子アクセプター L8-BO と Y1 を電子ドナー PM7 と混合した PM7:L8-BO:Y1 三元 PSC を作製した。三元 PSC は高い EQE_{PV} を保ったまま 10^{-3} 以上の EQE_{EL} を示したことから、本戦略により電荷生成効率を低下させることなく LED 効率を向上させることが可能であると示唆された。

REFERENCES

- 1) T. Saito and Y. Tamai, *et al.*, *Sol. RRL*, **4** (2020) 2000255.
- 2) T. Saito and Y. Tamai, *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, **220** (2023) 2300121.
- 3) Y. Tamai, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **11** (2023) 17581.

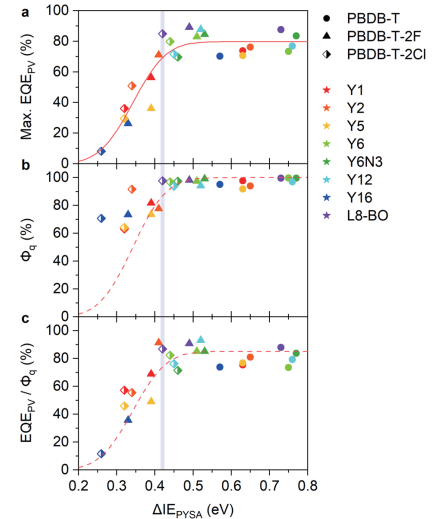


図 1 (a) EQE_{PV} , (b) Φ_q , および (c) $\text{EQE}_{\text{PV}}/\Phi_q$ の ΔE_{PYSA} 依存性。

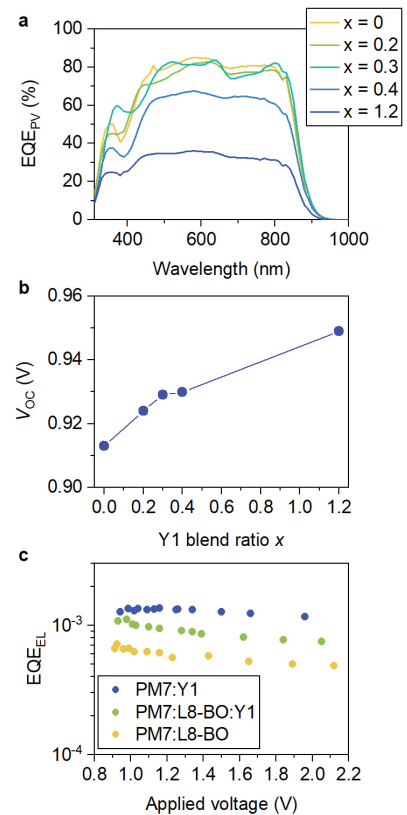


図 2 (a) EQE_{PV} および (b) V_{OC} の Y1 分率依存性、(c) 三元 PSC および参照二元系の EQE_{EL} 。

腫瘍免疫環境を可視化する 光音響応答性多糖ナノ粒子型免疫アジュバントの開発

三 浦 理 紗 子*

Development of Adjuvant-conjugated and Photoacoustic Imaging-responsive Polysaccharide Nanogel Probe for Diagnosis of Tumor Immune Environment

Risako MIURA*

Cancer immunotherapy shows low therapeutic efficiency against “cold tumor”, because of the immunosuppressive tumor microenvironment. Here, we have developed adjuvant-conjugated nanogel-based photoacoustic (PA) imaging probe to realize early diagnosis of cold tumor and tuning tumor immune environment from cold to hot by activating M2 macrophages. M2 macrophage-targeting nanogel-based PA probe (PMI nanogel) was conjugated with R848, a TLR7/8 adjuvant, via hydrophobic interaction, and then the characteristics of PMI-R848 nanogel were evaluated. PMI-R848 nanogel was interacted with M2 macrophages via mannose receptor-mediated endocytosis, and induced Th1 type activation of M2 macrophages effectively compared to R848 molecule only.

1. 緒言

がん免疫療法とは、患者の免疫システムを利用した治療法であることから、副作用が少なく完全奏効率が高い治療法として期待されている。その一方で、その治療効果は腫瘍免疫環境と大きく相関があり、免疫抑制性の M2 マクロファージが多く分布する Cold Tumor に対する奏効率が低いことが明らかになっている[1]。さらに、Cold Tumor は高い転移性や増殖性を有し、予後が悪いことから、Cold Tumor を早期に発見し、免疫療法に対する感受性が高い Hot な腫瘍免疫環境 (Hot Tumor) に転換する医薬品の開発が急務である。

そこで本研究では、腫瘍免疫環境を Hot な環境へ転換し得る医薬品の開発を目的とし、M2 マクロファージ特異的に免疫アジュバント分子を送達するドラッグデリバリーキャリアの開発を実施した。これまでに、親水性多糖であるプルランに、光音響造影剤として機能する疎水性近赤外蛍光色素 (NIR) と Cold Tumor に多く分布している M2 マクロファージのリガンドを同時に導入した新規「ナノゲル型光音響造影剤」の開発に成功している。この M2 標的性を有するナノゲル型光音響造影剤に、さらに免疫アジュバント分子を複合化させることにより、M2 マクロファージが多く分布する Cold Tumor の検出と Hot Tumor への転換誘導が実現可能であると考えられる。ここでは、免疫アジュバントとしてトル様レセプター7/8 (TLR7/8) のアゴニストである R848 を選択し、免疫アジュバント複合化多糖ナノゲルの合成と物性評価、および *in vitro* でのマクロファージ活性化について評価したため報告する。

2. 免疫アジュバント複合化多糖ナノゲルの合成と物性評価

まず、主鎖である親水性多糖のプルランに、疎水性近赤外蛍光色素 (IR820) と、M2 マクロファージに発現する表面抗原である CD206 に対するリガンド (マンノース) を修飾した Pullulan-mannose-IR820 (PMI) を合成した。この PMI は IR820 の疎水性相互作用を駆動力に、水中でナノゲルを形成することが明らかとなっており、PMI を HEPES Buffer に溶解し、超音波処理を行うことで、単分散な PMI ナノゲル溶液を得た (粒径 108 nm)。続いて、PMI ナノゲル溶液に R848 を添加し、一晩攪拌することで R848 複合化 PMI ナノゲル (PMI-R848 ナノゲル) 溶液を得た (図1)。

PMI-R848 ナノゲルの粒径を動的光散乱法により測定したところ 73 nm であり、R848 の複合化により粒径が減少したことが明らかとなった。また、

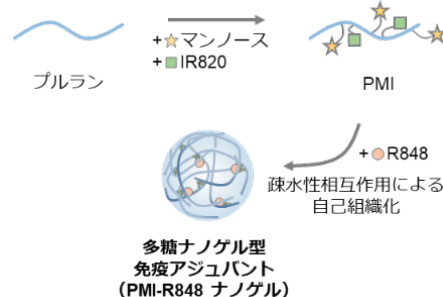


図1 PMI-R848 ナノゲルの模式図。

2024年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻

紫外-可視吸収スペクトル測定から、PMI-R848 ナノゲルに R848 由来の吸収ピークが観測され、確かに R848 が複合化していることが分かった。R848 はベンゼン環を有する疎水性小分子であり、IR820 が形成している会合体中に挿入されることで、複合化していると考えられる。また、複合化に伴い粒径が減少していることから、R848 が複合化する際に IR820 が形成するナノゲル内の物理的架橋点同士を近づけ、ナノゲルを収縮させていることも示唆された。

3. M2 マクロファージ標的性と免疫活性化

R848 は、マクロファージや樹状細胞など抗原提示細胞のエンドソーム内に発現する TLR7/8 のアゴニストであり、Th1 型の免疫活性を誘導する[2]。この抗原提示細胞の Th1 型の免疫活性化によるサイトカインやケモカイン放出をトリガーとして、Cold Tumor から Hot Tumor への腫瘍免疫環境の転換が可能になる[2]。そこで、マウス由来マクロファージ細胞株 (RAW264.7) を用い、M2 マクロファージへの標的性、および、PMI-R848 ナノゲルによる M2 マクロファージの活性化を評価した。

まず、RAW264.7 細胞をサイトカインと共培養し、M1 あるいは M2 マクロファージに分化させた。M1 あるいは M2 分化 RAW264.7 細胞に PMI-R848 ナノゲルを添加し、その細胞溶解液の蛍光強度からナノゲルの取り込み量を比較したところ、PMI-R848 ナノゲルは M2 マクロファージ特異的に取り込まれていることが示された。この傾向は、R848 複合化前の PMI ナノゲルと同様であり、M2 マクロファージに発現するマンノースレセプターを介した能動的な相互作用によるものだと考えられる。続いて、M1 あるいは M2 マクロファージに対して、R848、PMI-R848 ナノゲルを添加し、一定時間共培養後の培養後の上清における TNF- α 量を評価したところ、M1 マクロファージに対しては R848 添加群と PMI-R848 ナノゲル添加群で TNF- α 産生量に差は見られなかった一方で、M2 マクロファージに対しては、PMI-R848 ナノゲル添加群の方が有意に TNF- α 産生量が多いことが示された (図2)。これは、PMI-R848 ナノゲルがマンノースレセプターを介し、能動的に M2 マクロファージと相互作用したこと、さらに、エンドサイトーシスにより M2 マクロファージに取り込まれ、エンドソーム内に発現する TLR7/8 へ効率的に R848 を送達したことにより、M2 マクロファージの活性化に伴う、非常に強い TNF- α 産生を誘導したと考えられる。

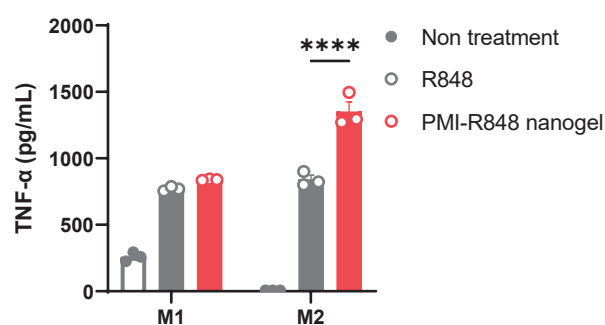


図2 M2マクロファージの活性化評価。

4. 結言

本研究では、免疫アジュバント複合化多糖ナノゲル (PMI-R848 ナノゲル) を設計・合成し、その M2 マクロファージ標的性および活性化について評価を行った。M2 マクロファージ標的性を有する PMI ナノゲルへ、TLR7/8 のアゴニストである R848 を混合したところ、ナノゲルの粒径減少および紫外-可視吸収スペクトル測定から、疎水性相互作用を駆動力に R848 が複合化されたことが示された。さらに、マンノースの修飾により M2 マクロファージと特異的に相互作用し、炎症性サイトカインである TNF- α の産生を強く誘導することが明らかとなった。以上の結果から、新規に開発した PMI-R848 ナノゲルは M2 マクロファージ特異的な活性化を誘導し得る、免疫アジュバントとして機能することが明らかとなった。今後は、腫瘍の PA 造影と同時に、腫瘍免疫環境の活性化を実現するセラノスティクスプローブとしての機能を明らかにする。

REFERENCES

- 1) P. Bonaventura, T. Shekarian, V. Alcazer, J. Valladeau-Guilemond, S. Valsesia-Wittmann, S. Amigorena, C. Caux and S. Depil, *Front. Immunol.*, **10** (2019) 1-10.
- 2) F. J. Van Dalen, M. H. M. E. Van Stevendaal, F. L. Fennemann, M. Verdoes and O. Ilina, *Molecules*, **24** (2019).

極端紫外レーザー光電子分光による気液界面における物質の電子構造と電気二重層の形成の研究

山 本 遥 一*

Extreme Ultraviolet Laser Photoelectron Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Materials at the Gas-liquid Interface and the Formation of the Electric Double Layer

Yo-ichi YAMAMOTO*

Photoelectron spectroscopy of liquids is a promising tool to investigate electronic structures of materials at gas-liquid interfaces. One of the problems is weak signal intensity due to a mismatch of typical laser spot size ($100\ \mu\text{m}$ phi.) and size of a liquid microjet ($10\text{--}20\ \mu\text{m}$) introduced into vacuum as a liquid sample. In this study, we have developed a new microfluidics device producing a stable liquid sheet jet. The signal intensity increased by about 10 times at maximum owing to increase of cross-sectional area of laser light and liquid sample. We also examined gas-dynamic nozzle making liquid sheet jet, which turned out to be less effective for photoelectron spectroscopy due to significant inelastic scattering of photoelectrons by high-density gas molecules around the sheet.

1. 液膜ジェット発生デバイスの開発

液体のレーザー光電子分光は、気液界面の電子構造を研究する有効な手法である[1]。直径わずか $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ の液体ジェットとして真空中に導入した試料にレーザーを集光し、放出される光電子を分析する。液体ジェットはレーザーの集光径 ($>100\ \mu\text{m}$) と比較すると小さいために、微弱な極端紫外レーザー光を完全に活用できない問題があった。本研究では、二つの液体ジェットを真空中で衝突させる（液液衝突）ことで発生する液膜ジェットを開発し、この問題の解決を試みた。また、別の方法として液体ジェットに、対向する二か所から高圧のガスを吹き付けることで液体流を押しつぶして液膜を発生させる方法（気液衝突）も試した。図1(a)は開発した液膜ジェット発生デバイスの図面である。Si 基盤にエッチングすることで $20\text{--}100\ \mu\text{m}$ の溝を彫り、平坦な Si 基盤と張り合わせることでマイクロ流路を作製した。従来の独立した2本の液体ジェットを衝突させる方法では、真空中で液体ジェットの相対位置がわずかにずれると液膜が崩壊する欠点があったが、本デバイスは一つのデバイス内に

2本の左右対称な流路を作製し、相対的な位置を固定することで、安定に液膜ジェットを発生できる設計とした。作成したデバイスは図1(b)のような外観であり、上部にある小さな孔から溶液を注入することで、下部から液膜ジェットを生成する。この装置を使って発生させた液膜ジェットが図1(c)である。液膜ジェットの概形はCCDカメラによる観察、厚さは干渉法[2]・吸光法によってそれぞれ評価し、縦 $1.5\ \text{mm}$ 、横 $0.5\ \text{mm}$ 、厚さ $0.7\ \mu\text{m}$ であった。これはレーザーの集光径よりも十分に大きい。図1(d)は液膜中央部の厚さの位置による変化を測定したもので、液体ジェットが衝突した地点 ($0\ \text{mm}$) から液膜が広がるにつれて徐々に薄くなっていき、再び二つの液体ジェットが合流し始める $2\ \text{mm}$ 付近に向けてまた厚くなる様子が観測され、二つの分光法による評価結果は互いによく一致した。また、干渉法については、3つの異なる個体A, B, Cについて測定した結果であるが、互いによく重なっており、デバイスの個体差は小さいことがわかる。また、発生させた液膜ジェットは真空中で8時間以上安定に持続することが確認できた。

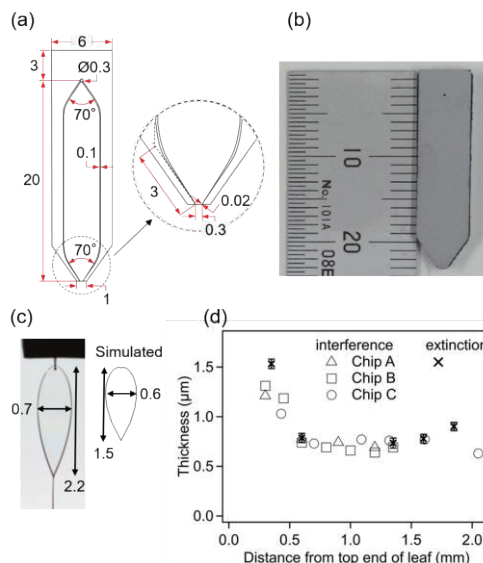


図1 開発した液膜ジェット発生デバイスと得られた液膜。
図(a)–(c)の数値の単位はmm。

2. 液膜ジェットの光電子分光

開発したデバイスを用いて液体水の光電子分光を行った結果が図2である。測定の幾何配置は図2(a)に示す通りである。レーザー光の進行方向と電子の検出方向は直交しており、液膜を回転させることで、液膜に対するレーザー光入射角を変えて測定した。図2(b)は得られた水の光電子スペクトルである。横軸は上に観測された電子の運動エネルギー(eKE)、下に観測に用いた光子エネルギーと eKE の差として定義される電子束縛エネルギー(eBE)を示してある。黒で示した液体ジェットの結果と同様に、主に3つの電子バンド($1b_1$, $3a_1$, $1b_2$)が観測された。液膜ジェットでは真空中に導入する液体の量が従来の2倍以上になるため、液体試料から蒸発した水分子と、光電子の間で起こる非弾性散乱の影響が大きい可能性があったが、実際はその影響は大きくなかった。信号強度は入射角に依存し、30度付近で最大となった。このとき、得られる信号強度は黒で示した液体ジェットの場合と比較して、10倍程度になった。この変化の大きさは、液体ジェットを液膜ジェットに変えたことで期待されるレーザー光との幾何的相互作用断面積の変化とよく対応している。

また、シリコン製のデバイスでは化学的・物理的な耐性に問題が見受けられたため、その後の実験は、より耐性の高いホウケイ酸ガラスを材料として作製したデバイスを利用した。液膜ジェットの品質はデバイスの材質によらなかった。

次に、市販のガラスチップ(図3(a))を用いて気液衝突法で得られる液膜ジェットをテストした。このチップは液液衝突のものによく似ているが、中央に流路がある。中央の流路から液体を射出し、左右の流路から気体を噴射する形で液体ジェットを押しつぶし、液膜を生成する。気液衝突では、試料の周辺に多量の気体分子が存在し、発生した光電子を散乱してしまうため、光電子分光には不利であることが予想される。衝突ガスはHeとCO₂の2種類のガスを試した。何れの場合にも液膜の大きさは液液衝突よりも小さいものの、レーザー集光径よりも十分に大きな液膜が得られた。図3(b)にそれぞれの衝突ガスを用いた場合の光電子スペクトルを示した。測定時のレーザー入射角は45度であった。Heでは黒で示した液膜ジェットの2倍程度の信号量が得られた一方で、CO₂では1/10以下に信号量が低下した。いずれの場合も信号増加量は液液衝突の場合よりも小さく、CO₂に至ってはむしろ減少している。これは、液体試料とレーザー光の幾何的相互作用断面積の増加と気体分子による非弾性散乱による信号減少で説明できる。10 eVの電子に対する全散乱断面積[3, 4]を考えると、Heでは $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と小さいため比較的散乱の影響が抑制されたのに対し、CO₂では $13 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と大きい非弾性散乱によって増加分以上の電子が失われたのである。以上より、光電子分光では液液衝突によって液膜を生成する方法を採用すれば、10倍程度信号強度を高めることが可能であることが実証できた。

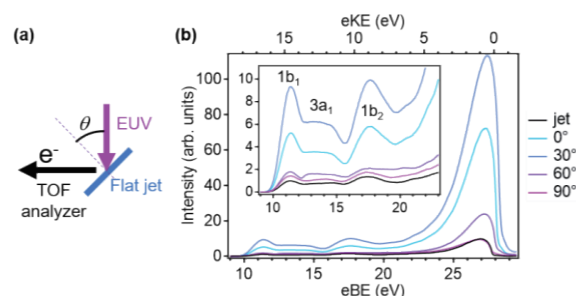


図2 液膜ジェットおよび液体ジェットで測定した光電子スペクトルの比較.

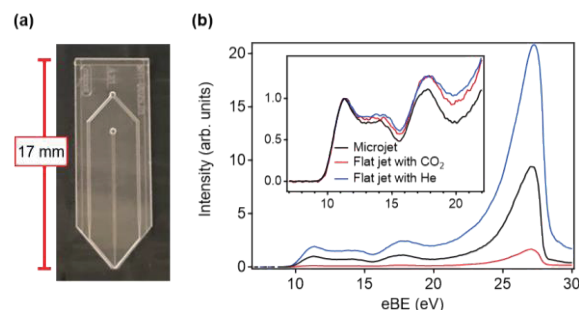


図3 気液衝突で生成した液膜ジェットの光電分光.

3. 液膜ジェットの光電子分光の応用

現在、開発した液膜ジェットの光電子分光を用いて、溶質濃度や、溶液に溶解させる無機塩濃度変化に伴って、気液界面近傍における光電子スペクトルがどのように変化するかについてデータ収集を進め、理論研究者と協力しながら気液界面における物質の電子構造と電気二重層の形成を議論する論文の作成を進めている。さらに、レーザー光源の利点を生かし、ポンプ・プローブ法と組み合わせ、時間分解光電子分光に発展させる計画である。

REFERENCES

- 1) Y. Yamamoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **125** (2021) 10514-10526.
- 2) M. Kondoh, *et al.*, *Opt. Express*, **22** (2014) 14135.
- 3) D. E. Golden, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **138** (1965) 14.
- 4) Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31** (2002) 749.

紫外線吸収による C=C 二重結合の 超高速光異性化反応過程の解明

唐 島 秀 太 郎*

The Elucidation of Ultrafast Photoisomerization Process of C=C Double Bond Induced by UV Absorption

Shutaro KARASHIMA*

Extreme UV time-resolved photoelectron spectroscopy was performed to elucidate the ultrafast photoisomerization reaction of ethylene. We confirmed that the photoelectron band attributed to the vinyl radical did not disappear until a delay time of 30 ps in this study. On the other hand, no other reaction products, such as acetylene and hydrogen atom, were detected. Thus, we are now preparing time-resolved mass spectrometry to identify the intermediate and final reaction products. The mass spectrum measured with extreme UV pulses has indicated the multi-peaks corresponding to ethylene, vinyl radical, and acetylene molecules.

1. 研究背景と目的

紫外光吸収によって誘起される C=C 二重結合周りの回転(光異性化反応)は、自然界にもっともありふれた、光エネルギーから力学的運動への変換機構として知られており、フォトクロミズムデバイスとして工業的に応用されているが、その反応ダイナミクスについての量子論的な理解は現在でも不十分である。中でもエチレン分子(C_2H_4)は C=C 二重結合を持つ最小の分子であり、異性化反応機構における最も単純なモデル分子として興味を持たれてきた。光吸収によって $1\pi\pi^*$ 状態へ電子励起されたエチレン分子は、屈曲したピラミッド型の構造(Twisted/Pyramidalized 構造)を取ることで電子励起状態と電子基底状態のポテンシャルエネルギー曲面の交差が起こり、効率的な電子緩和が起きることが量子化学計算によって予測されている⁽¹⁾。(図1) これまでに我々は超高速極端紫外光電子分光法によるエチレンの光反応ダイナミクスの実時間観測を行うこと

で、 $\pi\pi^*$ 状態から基底状態への電子緩和がおおよそ 40 fs 程度で、超高速に進行することを明らかとした⁽²⁾。さらに電子緩和後には、ビニルラジカル(C_2H_3)が反応中間体として数 ps の間存在していることも、生成物の光電子スペクトルから示唆された。一方で、ビニルラジカルにおける水素の二次解離とそれに伴うアセチレンの形成($C_2H_3 \rightarrow H + C_2H_2$)は、1 ps 以内に素早く起きることが過去の RRKM 理論計算によって予測されており⁽³⁾、ビニルラジカルの形成については検討を続ける必要がある。反応中間体の同定はエチレンのポテンシャルエネルギー曲面や光反応機構を理解するうえで重要である。そこで本研究ではエチレンの電子緩和後の反応ダイナミクスについて、さらなる実験研究を行った。

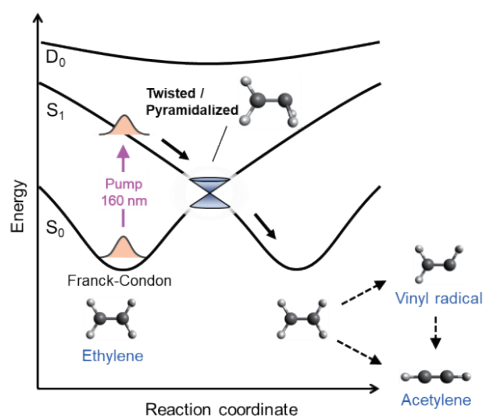


図1 エチレンの光反応スキーム。

2. 実験装置：真空紫外光源の改善

本研究では Ti:Sa 再生増幅器から出力される 800 nm パルス(1kHz, 35 fs)を基本波として使用し、フィラメンテーション四光波混合(FFWM)および高次高調波発生(HHG)によって、それぞれ真空紫外ポンプ光(160 nm; < 30 fs)と極端紫外プローブ光(57 nm; < 40 fs)を生成した。HHG では複数の次数の高調波群が発生するが、time-preserving monochromator⁽³⁾によって

分光・単色化を実施し、実験には単一の極端紫外光(57 nm; 21.7 eV)を応用した。一方, FFWM では基本波(800 nm)と第二高調波(400 nm)を Ar ガスセル中で時空間的に重ね合わせることで, 160 nm ポンプ光を得た。過去の研究では 160 nm のパルスエネルギーが不十分であるために, エチレン分子の励起割合が 0.01%程度と非常に小さいことが課題であった。これは主にドライブ光である 800 と 400 nm によって下流の誘電体多層膜ミラーがダメージを受け, 反射率が著しく低下することに由来する。そこで本研究では 2 つのドライブ光を互いに角度をつけて入射させることで, ドライブ光と出力光の光路を空間的に分離させることでこの課題を改善した。角度をつけて入射するため, ドライブ光同士の空間的な重なり度合いは低下してしまうが, 集光距離やガスセルの圧力を最適化することでレーザーのレイリー長 (ガスセル内部での相互作用長)を長く保つよう工夫した。本研究における 160 nm のパルスエネルギーは, フォトダイオードで測定したところ約 10 nJ と, 以前と比べて 10 倍程度増大しており, 励起確率は 0.1 %程度と予想される。

3. 結果: エチレンにおける電子基底状態へ電子緩和した後の反応ダイナミクス

図 2 は本研究によって測定されたエチレンとビニルラジカルの光電子スペクトルである。横軸は電子束縛エネルギー (eBE)であり, プロブ光の光子エネルギーと観測された光電子運動エネルギーで定義される。エチレンの電子基底状態の信号が 10.5 eV 付近に分布しており, その 1/1000 程度の強度で 8-9 eV 付近にはポンプ・プロブ信号が現れている。この光電子信号がビニルラジカル由来であると考えられる。この光電子バンドが消失する時間を評価するため, 時間分解測定を実施したところ, ビニルラジカルの信号は 30 ps の遅延時間においても存在していることが確認された。以前の研究では遅延時間 7 ps までしか測定されなかったが⁽²⁾, ポンプ光のエネルギーが改善された本研究では, それよりもずっと遅いダイナミクスについて追跡することに成功した。一方で, 観測が期待されていた他の反応生成物, アセチレン分子や水素原子の光電子信号については, 実験精度の問題で判別できていない。アセチレンや水素原子の信号は 10 eV よりも高い eBE 領域に現れるので, エチレンの光電子バンドと完全に重なってしまう。このため, ビニルラジカル信号の検出に比べ背景信号が大きくなってしまい, 信号の識別が難しい。そこで我々は別の実験手法として, 質量分析法によってエチレンの反応生成物を同定することを計画している。

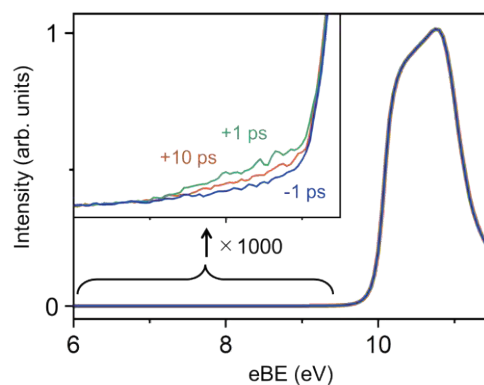


図2 エチレンの時間分解測定によって得られた光電子スペクトル。ポンプ・プロブ光の間の遅延時間が-1, +1, +10 psで測定されたスペクトルを青, 緑, オレンジ色で示す。

4. 今後の展望: 質量分析法によるエチレンの反応生成物の同定

質量分析法では分子(イオン)の重さが測定されるので, 解離生成物の同定に非常に有効な実験手法である。事前準備として, 極端紫外プロブ光だけを入射してイオンの飛行時間スペクトルを測定したところ, イオン化されたエチレンの分子量(28)に相当するピークを問題なく観測することができた。一方で, 分子量 27, 26 に相当するピークも現れており, エチレンが極端紫外光でイオン化(カチオン状態へ遷移)された後, カチオン状態で解離反応を起こして, C_2H_3 や C_2H_2 が生成していることが明らかとなった。これらの信号は, ポンプ・プロブ実験では背景信号となるため, これらの信号強度は小さいほうが望ましい。そこで, より小さい光子エネルギーを持つ高調波を monochromator によって取り出し, 飛行時間スペクトルを測定した。21.7 eV と 15.5 eV の極端紫外光での測定結果を比べると, 後者の方が解離生成物の信号が 60%程度に減少しており, ポンプ・プロブ実験に適していることが確認された。光子エネルギーが小さいほうが, カチオン状態上での余剰エネルギーが小さく, 解離反応が起こりにくいと予想される。今後は最適な極端紫外プロブ光の選定の後, ポンプ・プロブ測定を行うことで, 質量分析法による反応生成物の同定が期待される。

REFERENCES

- 1) B. G. Levine and T. J. Martinez, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58** (2007) 613.
- 2) S. Karashima, A. Humeniuk, W. J. Glover and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. A*, **126** (2022) 3873.
- 3) S. Lee, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 10983-10991.
- 4) L. Poletto, *et al.*, *App. Opt.*, **49** (2010) 5465-5473.

二酸化炭素資源化を目指した均一系金属-硫黄触媒の創出

谷 藤 一 樹*

Development of Homogeneous Metal-sulfur Catalysts for Carbon Dioxide Utilization

Kazuki TANIFUJI*

The conversion and utilization of CO₂ are becoming indispensable technologies to achieve sustainable society and carbon-neutral human activity. Most known homogeneous catalysts developed for CO₂ reduction give CO or HCOOH as a result of 2-electron reduction and rarely provide hydrocarbons (e.g., CH₄, C₂H₄, and C₂H₆). Based on our previous findings that synthetic metal-sulfur clusters mediate reduction of CO₂, CO, and CN⁻ into short-chain hydrocarbons, this study aims to refine the reaction by attaining higher efficiency and selectivity for hydrocarbon products. Our catalyst platform, [Cp^R₃Mo₃S₄M] (Cp^R = cyclopentadienyl derivatives, M = transition metals), demonstrated promising catalytic activity, particularly for CH₄ production from CO₂.

1. 緒言

安定かつ毒性が低く、天然に豊富に存在する二酸化炭素 (CO₂) を利用して有用な資源を作り出す技術の開発は、持続可能な物質循環に向けて避けては通れない課題である。また CO₂ は気候変動の主要因と考えられている温室効果ガスであり、排出削減と同時にその有効利用によるカーボンニュートラルな人間活動の達成が期待されている。均一系触媒を用いた既報の CO₂ 還元反応では、多くの場合において 2 電子還元生成物である一酸化炭素 (CO) またはギ酸 (HCOOH) が生じる¹。

これに対して筆者らは、窒素還元酵素 (ニトロゲナーゼ) やその

金属-硫黄補酵素が CO₂ や CO といった C₁ 基質を還元する事実に基づいて、化学合成した金属-硫黄クラスターが還元剤 (SmI₂) とプロトン源 ([HNET₃]⁺) の存在下でこれらの C₁ 基質を C₁-C₄ の短鎖炭化水素へ変換する反応を見出している (図1)²。これらは均一系で CO₂ から多電子還元生成物である炭化水素を生成する珍しい反応だが、その還元剤効率や触媒回転数の低さから、有用とは言えなかった。そこで本研究では、プロトン源存在下や還元条件下でも高い安定性を持つクラスター触媒を用いて、この反応の高効率化・高選択性化を目指した。

2. 実験および結果

本研究では、一般式 [Cp^R₃Mo₃S₄M] (Cp^R = シクロペンタジエニル誘導体, M = 遷移金属) で表される立方体型金属-硫黄フレームワークを触媒として用いた (図2)。これらは Cp^R-Mo 間の強固な結合と [Mo₃S₄M] 型無機骨格の優れた安定性により、還元条件においても骨格構造を保ったまま M を基質との反応サイトとして利用することができ、実際に筆者らは触媒的な窒素還元反応を報告している³。また反応点 M と Cp^R 配位子による立体制御を利用して、基質に合わせた触媒のチューニングが可能である。

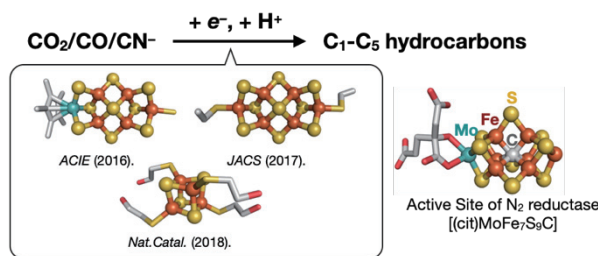


図1 金属-硫黄クラスターを用いる C₁ 基質還元反応。

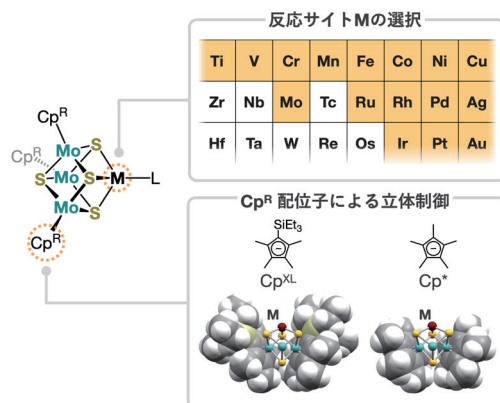


図2 用いた [Cp^R₃Mo₃S₄M] 型触媒の構造と特徴。

まず反応点 M として Fe、Co、Ni を持ち、 Cp^R 配位子として $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiEt}_3$ を有する一連のクラスターを用いて、CO ならびに CO_2 の還元反応を検討した。これら基質とクラスター触媒の存在下、既報の反応条件を参考に、プロトン源に H_2O 、還元剤に SmI_2 を用いた触媒反応を行ったところ、いずれの場合も多量の H_2 が検出されたが、 CH_4 の生成も同時に観測された。 CH_4 の生成量は、CO 還元の場合クラスターあたり 36、6.0、6.0 当量、 CO_2 還元では 5.3、6.0、6.0 当量（それぞれ M が Fe、Co、Ni に対応）であった（図 3）。CO 還元の結果から、M として用いた 3 種類の金属のうちで Fe が反応点として有効である可能性が示された。これは、クラスターに結合した CO 分子の活性化レベルに対する、赤外吸収スペクトルによる評価とも一致する⁴。一方で、 CO_2 還元に対しては、いずれの場合もほとんど CH_4 の生成は認められず、用いた配位子 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiEt}_3$ の置換基が大きすぎるために立体障害が起こり、基質である CO_2 が反応サイト M へアクセスできなかったものと推測された。

そこで改善策として、 Cp^R 配位子をより立体障害の小さい C_5Me_5 に変更して同様に CO_2 還元反応の検討を行った。すると、反応点 M が Fe の場合にのみ大きな CH_4 生成量の増加が見られた（図 4）。より詳細に生成物を解析したところ、 CO_2 還元の生成物はほぼ CH_4 であり、本反応では CO の生成よりも CH_4 の生成が優先されることが明らかになった。これらの結果について、現在触媒の耐久性に関する試験ならびに速度論的な解析、中間体の捕捉実験を進めており、データがまとまり次第論文として発表する予定である。

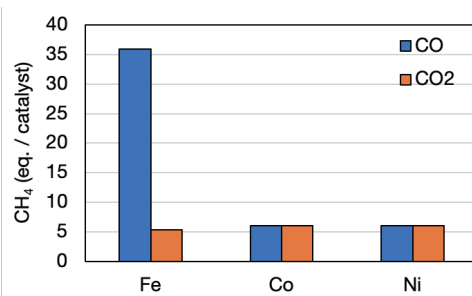


図3 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiEt}_3$ を配位子にもつ $[\text{Cp}^R_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}]$ クラスターによる CO/ CO_2 から CH_4 への還元反応。

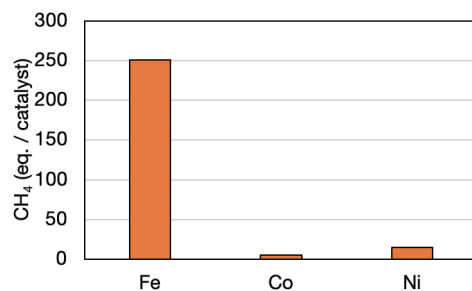


図4 C_5Me_5 を配位子にもつ $[\text{Cp}^R_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}]$ クラスターによる CO_2 から CH_4 への還元反応。

3. 結言

本研究では、独自に開発した $[\text{Cp}^R_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}]$ 型クラスター触媒を用いた CO_2 還元反応の開発に取り組んだ。当初の目標として掲げていた生成物の制御は叶わなかったものの、均一系触媒には珍しい CO_2 から CH_4 への触媒的還元反応を見出した。発見したクラスター触媒は過去に報告された金属-硫黄クラスターによる触媒的 CO_2 還元反応と比較して 5 倍以上の触媒回転数を達成しており、これまで課題となっていた還元条件下におけるクラスターの安定性の低さを克服した結果と言える。今後は得られた成果を論文としてまとめるとともに、さらに高活性な触媒系の探索を行う。

REFERENCES

- 例えば, D. C. Liu, D. C. Zhong and T. B. Lu, *EnergyChem*, **2** (2020) 100034. など.
- (a) K. Tanifuji, N. Sickerman, C. C. Lee, T. Nagasawa, K. Miyazaki, Y. Ohki, K. Tatsumi, Y. Hu and M. W. Ribbe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55** (2016) 15633-15636; (b) N. S. Sickerman, K. Tanifuji, C. C. Lee, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. W. Ribbe and Y. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 603-606; (c) M. T. Stiebritz, C. J. Hiller, N. S. Sickerman, C. C. Lee, K. Tanifuji, Y. Ohki and Y. Hu, *Nat. Catal.*, **1** (2018) 444-451.
- Y. Ohki, K. Munakata, Y. Matsuoka, R. Hara, M. Kachi, K. Uchida, M. Tada, R. E. Cramer, W. M. C. Sameera, T. Takayama, Y. Sakai, S. Kuriyama, Y. Nishibayashi and K. Tanifuji, *Nature*, **607** (2022) 86-90.
- K. Tanifuji, Y. Sakai, Y. Matsuoka, M. Tada, W. M. C. Sameera and Y. Ohki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95** (2022) 1190-1195.

高周期 14 族元素-炭素間三重化学種の創製と応用： 含高周期 14 族元素 π 結合と共役特性の解明

行 本 万 里 子*

Creation and Application of Triply Bonded Species between a Heavy Group-14 Element and a Carbon: Elucidation of π -Bonds Containing Heavier Group-14 Elements and their Properties

Mariko YUKIMOTO*

Multiply bonded compounds between heavy elements, *e.g.*, heavy analogs of alkenes, alkynes, etc., have been isolated using kinetic stabilization to elucidate their nature.¹⁾ However, the synthesis and isolation of kinetically stabilized triple bond compounds between carbon and heavy group 14 elements have never been achieved due to the high reactivity resulting from the polarized structure of the triple bond. This work aims to synthesize, isolate, and elucidate kinetically stabilized triple-bonded compounds between carbon and heavy group 14 elements.

1. 高周期典型元素を含む三重結合化学種

第 3 周期以降の高周期元素を含む多重結合化学種は、非常に高反応性であり、容易に自己多量化反応等により失活する。これは、高周期元素が第 2 周期元素と異なり、混成軌道を形成しづらいこと、また、軌道の重なりが小さく σ 結合に比べて π 結合が弱くなることが原因である。この問題を解決し、高反応性の化合物を合成・単離するには、かさ高い置換基を導入する速度論的安定化、または、塩基配位などにより反応性の結合に電子の安定化を与える熱力学的安定化が有効であることが実証されているが、新しい化学結合の性質解明には、電子の摂動を与えない「速度論的安定化」の方が適切であると考えられている²⁾。

炭素間に三重結合を有するアルキンは、有機化学、材料化学において重要な化合物群の一つである。その高周期元素類縁体である高周期 14 族元素-炭素間の三重結合化学種は、分極した結合の性質が予想され、その合成と性質に古くから興味もたれているが、速度論的安定化のみを用いた化学種の合成・単離は達成されていない。代表的な研究例として、吉良らによって報告された $\text{Sn}=\text{C}$ の系³⁾と加藤らによって報告された $\text{Si}=\text{C}$ の系^{4,5)}が挙げられる。しかしながら、前者は発生後、二価化学種構造($\text{R}-\text{Sn}-\text{C}-\text{R}$)の寄与により速やかに分子内環化を起こすため単離には至っておらず、後者は、窒素置換基とケイ素上へのリン原子の配位による熱力学的安定化を利用したものであり、ホスフィン配位子上に $\text{Si}=\text{C}$ 結合の電子が非局在化していることが明らかにされている。本研究では、かさ高い置換基を導入する速度論的安定化を用いてゲルマニウム-炭素間三重結合化学種を合成・単離し、その構造的特徴および反応性を明らかにすることを目的とする。

2. かさ高い置換基; TbtCH₂ 基および Tbb 基を導入したゲルミンの合成検討

溶液中で対応するプロモゲルミレン **2** へ解離することが知られているジプロモジゲルメン **1**^{6,7)} に対し、かさ高い置換基を有するトリクロロメタン **3** を反応させると、C-Cl 結合にゲルミレンが挿入した **4** が得られた。**4** はゲルマニウム上と隣接する炭素上に 4 つのハロゲン原子を有し、本研究の目的化合物であるゲルミン($\text{R}-\text{Ge}\equiv\text{C}-\text{R}$)の前駆体となり得る。しかしながら、ゲルミンの合成を目的とした **4** の KC_8 を用いた還

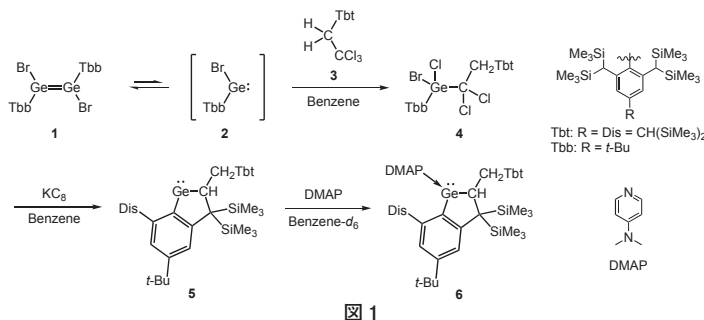


図 1

2024 年 3 月 1 日 受理

* 豊田理研スカラー

富山大学学術研究部都市デザイン学系

元反応では、環状ゲルミン **5** が得られることがわかった(図 1). 環状ゲルミン **5** の構造は、各種 NMR 測定により決定した. **5** は赤色のオイル状の化合物であったため DMAP を添加したのちの単結晶 X 線結晶構造解析により、最終的に構造を確定した. 環状ゲルミン **5** の生成はゲルミン **7** の発生を示唆しており、ゲルミン-カルベン構造 **8** の寄与によりカルベンが導入したかさ高い置換基(Tbb 基)のオルト位の C-H 結合に挿入することで **5** が生じたと考えられる(図 2).

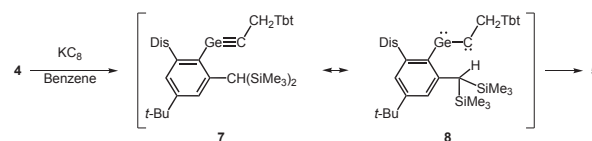


図 2

3. 新規立体保護基; *m*-Bbp 基の開発と導入検討

ゲルミン **7** の発生が示唆される結果が得られたものの、その反応活性な性質により分子内失活を起こした **5** が得られたため、ゲルマニウム上に導入する立体保護基として、オルト位に置換基をもたない *m*-Bbp 基を新たに設計・合成した(図 3). 各種検討の結果、パラ位に TMS 基を導入した *m*-Bbp^{TMS} 基を用いて検討を行うこととした. *m*-Bbp^{TMS} **9** をリチオ化後、トリメトキシゲルマン **10** と反応させることによりジメトキシゲルマン **11** を得た. BBr₃ を用いてブロモ化反応によりジブロモゲルマン **12** を合成後、続く還元反応により *m*-Bbp^{TMS} を有するゲルミン **13** の合成を行った. ゲルミン **13** は紫色の固体として得られ、現在、単離の検討を行なっている. 今後、ゲルミン **13** を用いた反応によりテトラクロロ体 **14** を合成し、ゲルミン **15** の合成・単離を行う.

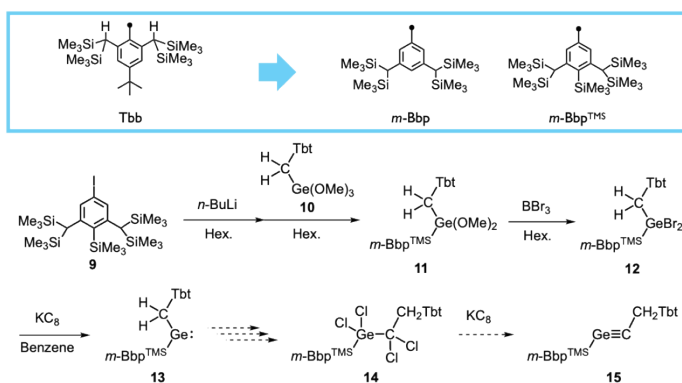


図 3

4. まとめ

かさ高い置換基による速度論的安定化を利用したゲルマニウム-炭素間三重結合化学種の合成を検討した. 立体保護基として TbtCH₂ 基および Tbb 基を用いた場合には、目的のゲルミン **7** の発生が示唆されたものの Tbb 基の芳香環上のオルト位の置換基と分子内反応を起こした **5** が得られることが明らかになった. 新たに設計・合成した *m*-Bbp^{TMS} 基を TbtCH₂ 基とあわせて用いることで分子内反応による Ge≡C 結合の失活を防ぎ、目的の Ge≡C 結合化学種の合成・単離が可能になると期待できる.

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所 豊田理研スカラー助成にご支援いただきました. また、本研究を共に遂行してくれた京都大学化学研究所 内田大地氏および関係各位に心より感謝いたします.

REFERENCES

- 1) S. Sasamori and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86** (2013) 1005-1021.
- 2) R. Okazaki and N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.*, **33** (2000) 625-630.
- 3) W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto and M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 2696-2697.
- 4) D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. D. Cózar, F. P. Cossío and A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 6585-6588.
- 5) S. Takahashi, R. Nougé, T. Troadec, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell and T. Kato, *Inorg. Chem.*, **62** (2023) 6488-6498.
- 6) T. Sasamori, Y. Sugiyama, N. Takeda and N. Tokitoh, *Organometallics*, **24** (2005) 3309-3314.
- 7) T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, J.-D. Guo, S. Nagase, R. Streubel and N. Tokitoh, *Organometallics*, **34** (2015) 2106-2109.

金属-カルバメート骨格の結晶化を利用した 低濃度 CO₂ 回収手法の開発

門 田 健 太 郎*

Development of Capture of Diluted CO₂ via Crystallization of Metal-Carbamate Frameworks

Kentaro KADOTA*

The technology to capture and release low-concentration CO₂ within a mild temperature range is essential for achieving a carbon-neutral society. Existing methods utilizing inorganic or organic materials face challenges related to emission temperatures and capture concentrations. In this study, we aimed to control the capture and release properties of low-concentration CO₂ using CO₂-derived metal complexes as carriers. We constructed a flow and a batch system for quantitatively evaluating the behavior of low-concentration CO₂ capture and built a thermalgravimetric system to quantify released CO₂ upon heating. By exploring combinations of metal ions and amines, we achieved a reduction in CO₂ release temperature compared to existing systems. Future efforts will focus on elucidating the detailed structure of complexes to further investigate the control of capture and release properties.

1. 背景と目的

大気中の低濃度の二酸化炭素 (CO₂) を直接回収・分離する技術の開発はカーボンニュートラル社会実現の鍵を握る。これまで有機、無機を問わず多様な物質・手法が検討されてきたが、未だ温和な動作温度 (室温～200℃) で高効率に働く決定的な技術はない。現行の CO₂ を金属炭酸塩 (例えば CaCO₃) として回収する手法は、CO₂ 放出に 800℃ 以上の多大なエネルギーを要する課題がある。一方で、アミン (R-NH₂) を用いて CO₂ をカルバメート (R-NHCOO⁻) として回収する手法は、100℃ 以下の温和な加熱であっても CO₂ 放出できる利点を示す。しかし、多くのアミンは低濃度 CO₂ 回収には不向きである。カルバメート生成反応は平衡反応であり、CO₂ 濃度が低い場合は回収効率とキネティクスが低下する。これまで生成するカルバメートを固体化させることで、相分離させ非平衡的に低濃度 CO₂ を回収できるアミンもあるが、ごく少数にとどまる。多彩な分子構造と温和な CO₂ 放出を示すアミンの結晶化を自在に制御できれば、温和な環境でも動作する CO₂ 回収技術の開発へと繋がる。本研究において、カルバメートを固体化させる手法として、金属イオンに注目した。金属イオンとカルバメートから錯体骨格を形成、結晶化することで上記課題の解決を目的とした。

2. 結果と考察

本研究では、幅広い濃度での CO₂ 放出・回収特性を定量するための評価系を立ち上げた。具体的には、フロー系・バッチ系の回収評価系と熱重量分析 (TGA) 装置と CO₂ センサーを組み合わせた加熱式放出評価装置を立ち上げた (図 1)。CO₂ センサーを組み替えることで、ppm～% オーダーまで幅広い濃度レンジで CO₂ 回収・放出特性を定量できる評価系の立ち上げを完了した。

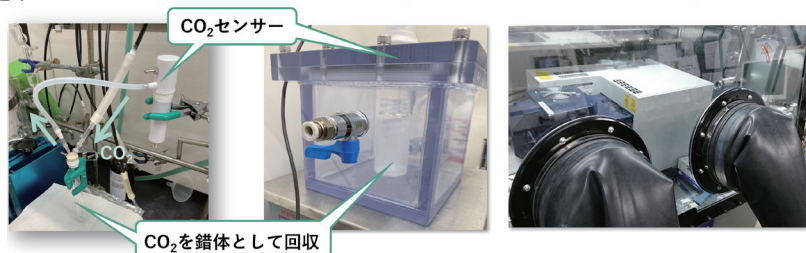


図 1 CO₂ 回収・放出特性の評価系。

(左) フロー系, (中央) バッチ系 CO₂ 回収評価系, (右) CO₂ センサー搭載 TGA による CO₂ 放出評価系。

2024 年 3 月 13 日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院理学研究科化学専攻

これまでの検討から, Zn²⁺, ピペラジン, CO₂から構成される錯体は300℃付近でCO₂を放出することが分かっている.¹⁾ このような高い放出温度ではCO₂の放出に伴い, アミンも同時に揮発する課題がある. そこで高い熱安定性を示すパラキシレンジアミン (p-XDA) とメタキシレンジアミン (m-XDA) に着目した. Zn²⁺とp-XDAとCO₂雰囲気70℃という温和な条件で反応させたところ結晶性粉末を得た. FTIR測定からカルバメート部位の生成が示唆された. 低濃度CO₂ (5%)での検討をした場合でも同様の生成物が得られ, CO₂回収特性を示すことを確認した. Pawley法を用いたcell indexingを行ったところ, Orthorhombic, Pmmm, $a = 9.4554 \text{ \AA}$, $b = 9.6723 \text{ \AA}$, $c = 10.5046 \text{ \AA}$ という格子定数が得られた (図2). 詳細な結晶構造は放射光X線回折を用いたRietveld解析から同定する予定である. 上記のTGA装置からCO₂放出温度を評価したところピペラジンからなる錯体と同様に300℃付近までCO₂放出は確認されなかった.

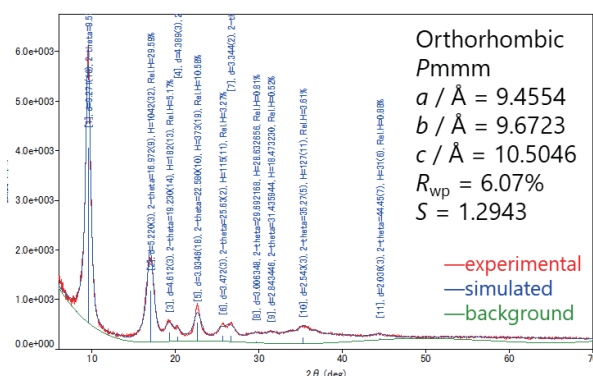


図2 Zn²⁺とp-XDAから構成されるCO₂由来錯体のcell indexingの結果.

Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺などの幅広い遷移金属イオンとm-XDAを用いて新規CO₂由来錯体の合成を検討した. Zn²⁺を用いた場合, 粉末X線回折 (PXRD) からシャープなBraggピークを有する結晶性の固体生成物が得られた. 一方で, Co²⁺を用いた場合は非晶質固体が得られた. 上述のTGA装置から加熱に伴うCO₂放出特性を検討したところ, Zn錯体は320℃と高温域でCO₂を放出した. 一方で, Co錯体は140℃でCO₂を放出し, 同一アミンを用いた場合でも大幅なCO₂放出温度の低温化が見られた (図3). 非晶質化により全体構造が不安定化されたことで, CO₂放出温度が低下した可能性が示唆された. 提案当初は120℃以下でのCO₂放出を目標としていたため, 今後は*in situ* PXRD/PDFやFT-IRを用い反応メカニズムを解明することでさらなる低温化を狙う. このように構造錯体の構造を変えることで, CO₂放出温度を制御 (低温化) できる可能性を示した.

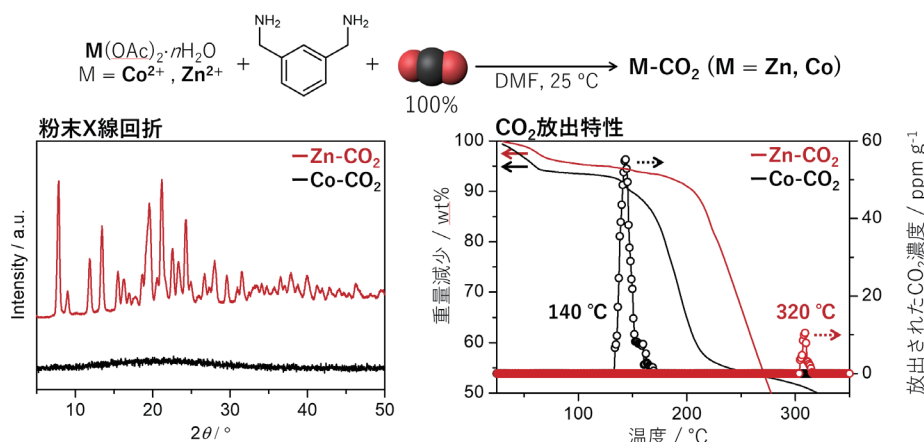


図3 Zn²⁺またはCo²⁺とm-XDAから構成されるCO₂由来錯体合成スキーム (上) とPXRDパターン (左下) とCO₂放出挙動 (右下).

4. まとめ

本研究において, 低濃度CO₂回収・放出評価系の立ち上げと錯体の結晶性制御によりCO₂放出温度の低温化を達成した. 今後は, 得られたCO₂由来錯体の構造を解析することで, 構造と回収・放出特性の相関の解明を検討していきたい. なお本研究は2023年度豊田理研スカラー「金属-カルバメート骨格の結晶化を利用した低濃度CO₂回収手法の開発」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.

REFERENCE

- 1) K. Kadota, Y. L. Hong, Y. Nishiyama, E. Sivaniah, D. Packwood and S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 16750-16757.

原子濃度制御による高性能カルコゲナイド熱電薄膜の創製

石 部 貴 史*

Development of High Performance Chalcogenide Thermoelectric Film by Tuning Atomic Concentration

Takafumi ISHIBE*

Film thermoelectric (TE) materials, which convert a vast amount of heat to electricity, are drawing much attention as one of the power sources of Internet of things sensors because of small size, light weight, and stand-alone power generation. To enhance the TE conversion efficiency, low thermal conductivity, high Seebeck coefficient, high electrical conductivity are required. In 2016, theoretical research reported that GeS would exhibit high TE conversion efficiency because GeS has the layered crystal structure and sharp density of states near Fermi energy, leading to low thermal conductivity and high Seebeck coefficient, respectively. However, there have been no experimental studies about TE properties of GeS. This is likely attributed to the difficulty in forming GeS because of high volatility of Sulfur. In this study, we reveal the growth condition of GeS film. High temperature growth of more than 300°C volatilized S completely, concluding that 250°C is suitable for GeS film growth. When varying the growth rate at the fixed temperature of 250°C, GeS film was obtained at the lowest growth rate of 0.6 nm/min. It is considered that too high growth rate could deviate the compositional ratio of Ge and S from the optimal one due to the difference of sputtering rate. In the future study, it is expected to optimize the growth condition of GeS film and to obtain TE properties.

1. 研究背景と目的

脱炭素社会実現に向けて、新たなクリーンエネルギー源の創出が期待される[1, 2]. 特に、廃熱は消費エネルギーの 70 % を占める。身の周りの低温 (300 °C 以下) に限ればその内のさらに 70 % (全体の 49 %) を占めるため、熱を電気に直接変換可能な熱電発電は、再生可能エネルギーの一つとして注目されている (図 1)。また、現在の internet of things 化により、センサ需要が高まっており、それと同時にセンサ駆動用電源の確保が必要である。こうした背景の下、小型・自立型発電可能といった特徴を持つ熱電薄膜は有力な電源候補と言える。

環境温度 T における熱電材料の性能は $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率) と表され、熱電変換効率向上には ZT 増大が求められる。これまで高 ZT を示してきた材料は、原子スケールでの高密度界面 (低 κ に直結)、フェルミエネルギー近傍に複数のバンド (高 $S^2\sigma$ に直結) を有する Bi_2Te_3 (@室温)、 SnSe (@400-500 °C) といった層状物質である。現状、 ZT 値は 2-3.1 程度まで増大した報告例があるが、主に有毒元素を使用、あるいは高温領域で使用した際の性能に過ぎず、低温廃熱に適した環境調和型の高 ZT 材料が求められる。

SnSe に似た層状結晶構造を有し、かつ低毒元素から構成された GeS がある。原子レベルでの層界面がフォノン散乱を誘発するため低い κ が期待される。さらに、 GeS はフェルミエネルギー近傍に急峻な電子状態密度 (DOS) を有する。通常、 S は DOS のエネルギー微分に比例するため、高い S を示すことが期待される。実際 2016 年に、 GeS の熱電特性の理論計算結果が報告され[3], SnSe よりも高熱電性能を有しうることが明らかとなった。しかし、実験的に GeS で高 ZT が得られた例は無い。その理由として、硫黄の高い揮発性による単相 GeS の作製の困難さに挙げられる。

これまで申請者は、様々な材料において原子濃度制御に成功し、熱電性能向上を達成してきた[4-6]. 本研究では、申請者の得意とする原子濃度制御技術を基軸として、これまで現存しない GeS 薄膜を創製することを目的とする。

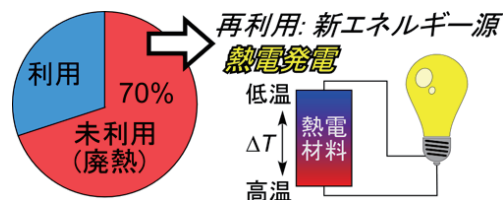


図 1 新エネルギーとしての熱電発電。

2. 実験方法

GeS 薄膜の成長には、パルスレーザー堆積法を用いる。高真空槽（背圧： 1×10^{-5} Pa 以下）に洗浄済みの Si 基板または MgO 基板を導入し、成長温度：200-300 °C、ターゲット-基板間距離：50mm の条件で GeS ターゲットにレーザーを照射して GeS を蒸着する。硫黄は揮発性が高いため、GeS の原子濃度比は成長温度、蒸着速度、真真空度に強く依存する。本研究では、真真空度を 1×10^{-5} Pa 程度に固定して成長温度、蒸着速度を調整して成長を行った。作製した薄膜の構造評価には、走査型電子顕微鏡法、X 線回折法を用いた。

3. 実験結果と考察

Si(001)基板を用いて 200, 250, 300 °C と基板温度を変えて GeS 薄膜の成長を試みた。図 2(a)は XRD 2θ - ω スキャンの結果である。200, 250 °C では、Si 基板由来のピークしか現れなかったが、300 °C では、(004)_{Ge} 由来のピークが現れた。これは、300 °C では温度が高すぎるため、硫黄が全て揮発してしまい、Ge 薄膜が成長したことを示唆する。このため硫黄が揮発せず、なるべく高温で成長できる可能性のある 250 °C が GeS 薄膜の適切な成長温度であると考えた。次に、この条件を参考に GeS との格子不整合歪の小さな MgO(001) 基板上への成膜を試みた。基板温度を 250 °C に固定して、蒸着速度を 0.6-2.5 nm/min で制御して成膜したところ、蒸着速度 0.7 nm/min 以上では、MgO 基板に由来するピークのみが観測された(図 2(b))。一方で、蒸着速度 0.6 nm/min では、(008)_{GeS} のピークがわずかに観測された(図 2(b, c))。蒸着速度が高い場合、つまり GeS ターゲットに照射されるエネルギーが高い場合、Ge と硫黄のスパッタ効率の違いから原子濃度ずれが生じて、GeS 薄膜の成長が促されなかったと考察される。一方で、蒸着速度が低い場合、原子濃度の制御が成長促進に適切な範囲に収まったことで、GeS 薄膜が成長したと考えられる。

4. まとめと今後の展望

本研究では、成長温度、蒸着速度に注目して GeS 薄膜の成長技術開発に取り組んだ。硫黄が揮発せず、比較的高温である 250 °C が適切な成長温度であることがわかった。さらに、蒸着速度を低下させて Ge と硫黄の原子濃度比を制御することで、GeS 薄膜が成長する条件を明らかにすることに成功した。今後、より蒸着速度を低下させて GeS 薄膜成長条件の最適化を図るとともに、熱電特性を取得することを目指す。

REFERENCES

- 1) Y. Nakamura, *et al.*, *Nano Energy*, **15** (2015) 845-851.
- 2) T. Ishibe, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15** (2023) 26104-26110.
- 3) G. Ding, *et al.*, *Sci. Rep.*, **5** (2015) 9567.
- 4) T. Ishibe, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (2018) 37709-37716.
- 5) T. Ishibe, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **119** (2021) 141603.
- 6) T. Ishibe, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **118** (2021) 151601.

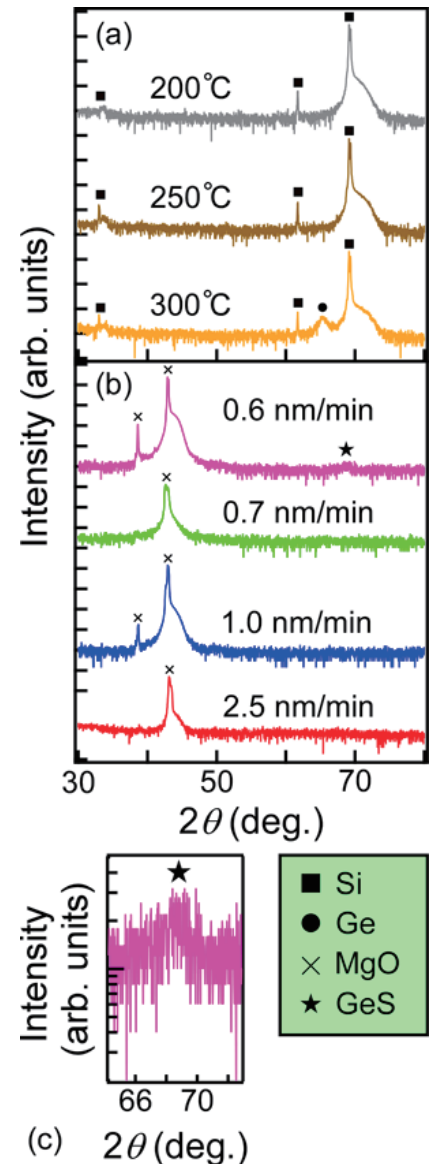


図2 (a, b) Si基板上 (a) とMgO基板上 (b) に成膜した試料のXRD 2θ - ω スキャン。 (c) 250 °C, 0.6 nm/min で成膜した試料の (008) GeS ピーク近傍のXRD 2θ - ω スキャン。

3次元空間を飛び回る UAV 同士の無線通信のための 確率幾何を用いた通信性能解析と飛行高度の最適化

平 井 健 士*

Stochastic Geometry-based Performance Analysis and UAV Height Optimization in 3D Space for UAV-to-UAV Communications

Takeshi HIRAI*

This paper proposes a stochastic geometry-based analytical model for the packet reception ratio in unmanned aerial vehicle (UAV)-to-UAV communications in a 3D space and optimizes UAV heights based on the proposed model. The key idea in the proposed model is to reflect the density distribution of UAVs per height to the model by using stochastic geometry. Our analytical results showed that a higher density distribution at a lower height achieved a higher packet reception ratio to mitigate the interference with the line-of-sight condition.

1. 研究背景

将来、多数の unmanned aerial vehicle (UAV) が市街地等を3次元的に飛び回り、様々な次世代サービスを提供することが期待される。例えば、UAVを用いた配達（ラストワンマイルデリバリー）等が挙げられる。この際、各 UAV は、貨物輸送のためにビル街や市街地等を低空飛行しつつ、配達時には地上に着陸するというように比較的low空を飛び交うような状況が想定される。

このような次世代サービスにおいて、UAV 同士が情報交換・連携するために、UAV 同士の無線通信（UAV-to-UAV: U2U）が重要となる。例えば、ビル陰に隠れた UAV 等を認識し、安全走行・衝突回避するために、UAV 同士が U2U を使って、相互に位置情報を送受信する必要がある。これらの情報交換や連携を正確に行うためには、U2U の通信成功率が十分高くなければならない。U2U は、従来の地上での無線通信とは異なり、飛行高度を自由に制御できるため、各 UAV が適切な高度で飛行すれば、それぞれの通信成功率が向上し得る。通信成功率は、「自身の通信信号の電力」と「それ以外の通信による干渉信号の電力和」の比である信号対干渉ノイズ比によって決まる。この通信信号と干渉信号に対して、ある UAV が自身の飛行高度を上昇させることによって、以下の3つの影響が生じる。①自身の通信が障害物に邪魔されにくくなる（つまり、見通しになりやすくなる）ため、自身の通信信号が強まる。②障害物が減り、見通しになりやすいため、他の UAV から到来する干渉が強まる。③障害物が減り、UAV の存在可能な空間が広がるため、他の UAV との距離が遠くなり、他の UAV から到来する干渉が弱まる。逆に、この高度上昇は、他の UAV に対して、2 と 3 の影響を与える。従って、U2U の通信成功率は、全 UAV の飛行高度とそれに伴う上記3つの影響のバランスに左右され、非常に複雑な特性を示す。

そこで、本研究では、市街地等での U2U の利用に向けて、UAV が3次元空間を飛び交う U2U 通信環境において、通信成功率を高めるような高度毎の UAV 密度分布を明らかにする。そのために、本研究では、UAV の飛行高度の分布と通信成功率を確率幾何アプローチにより解析し、知見を得る。この解析を基に、通信成功率を最大化する最適な飛行高度の分布を明らかにし、一様な分布と比較したときの最適分布のゲインを示す。ただし、本稿では、高度-密度分布による①と②の特性を明らかにするために、[1][2]で公開した基礎的な解析について説明する。近日常に投稿予定の高度毎の UAV 密度分布のモデル化及び高度毎の UAV 密度分布の最適化に関する内容については、詳細な説明を省略する。

2. U2U における確率幾何解析モデル

まず、システムモデルについて説明する。UAV は、最高高度 Z の3次元円柱空間に非一様なポアソン点過程で分布していると仮定する。つまり、各高度 z に対する高度-密度分布の関数を $\lambda(z)$ となるように配置されている。ある2台の UAV k と j において、その水平距離を r_{kj} とし、これらの高度を z_k と z_j とする。すなわち、3次元距離を d_{kj} とする。また、見通しの条件を $b \in B = \{L, N\}$ とし、 b の発生確率を $p_b(r_{kj}, z_k, z_j)$ と表現する。送信電力を P とし、電波減衰は、距離減衰

$\theta_b(d_{kj})$ とパラメータ m_b を持つ仲上 m フェージングゲイン $h_b(k,j)$ に従う。 $\gamma_b(k,j)$ 信号対干渉ノイズ比であり、 γ はパケット受信に必要な信号対干渉ノイズ比の閾値である。ある k から j への見通しの条件 b_k としたとき、信号対干渉ノイズ比 $\gamma_{b_k}(k,j)$ は、以下のように表現できる。

$$\gamma_{b_k}(k,j) = \frac{Ph_{b_k}(k,j)\theta_{b_k}(d_{kj})}{I + N_0}$$

ここで、 I は他の UAV からの干渉の総和であり、 N_0 はノイズ電力である。

以上のシステムモデルにおいて、ある UAV k から j へのパケット受信率 $\psi(k,j)$ は、見通し b_k の発生条件下におけるパケット受信率 $\psi_{b_k}(k,j)$ を用いて、以下のような期待値として表現できる。

$$\psi(k,j) = \sum_{b_k \in \mathcal{B}} p_{b_k}(r_{kj}, z_k, z_j) \psi_{b_k}(k,j) = \sum_{b_k \in \mathcal{B}} p_{b_k}(r_{kj}, z_k, z_j) \Pr(\gamma_{b_k}(k,j) \geq \gamma | b)$$

このパケット受信率は、ラプラス変換 $\mathcal{L}_I(s)$ を用いて、以下のように表現できる。

$$\psi_b(k,j) = \sum_{n=0}^{m_b} \left(c_1 \sum_{t=0}^n \binom{n}{t} N_0^{n-t} (-1)^t \left[\frac{d^t}{ds^t} \mathcal{L}_I(s) \right]_{s=c_2} \right)$$

ここで、 c_1 と c_2 は定数である。この $\mathcal{L}_I(s)$ は、ガンマ関数の moment generating function 及びポアソン点過程における probability generating functional の特性を適用することで、以下のように表現できる。

$$\mathcal{L}_I(s) = \prod_{b \in \mathcal{B}} \exp \left(-2\pi \int_0^z \int_0^\infty \lambda(z) p_b(r, z, z_j) \left(1 - \left(\frac{m_b}{m_b + s P \theta_b \left(\sqrt{r^2 + (z - z_j)^2} \right)} \right)^{m_b} \right) r dr dz \right)$$

このラプラス変換の項に、高度-密度分布関数 $\lambda(z)$ が含まれており、この $\lambda(z)$ によりパケット受信率が変動する。

3. 解析結果

本稿では、代表的な高度-密度分布関数 $\lambda(z)$ として、図1のような4つの UAV の密度分布に対するパケット受信率を解析する。図1は、横軸が高度、縦軸が UAV の密度である。ここでは、①と②の影響のみが反映されている。特に、図1における右肩上がり型の分布関数のように、高高度に UAV 数が多い場合、①の影響から、他の UAV に干渉を与えるため、パケット受信率が低下することが予想される。詳しい $\lambda(z)$ の式については、[2]に示しているため割愛する。また、その他のパラメータも[2]の記載の通りである。

図2は、図1で与えた $\lambda(z)$ において、高度毎に対するパケット受信率を示している。横軸は受信 UAV j の高度を示しており、縦軸はパケット受信率を示している。右肩上がり型の UAV 分布では、一様型と比べて、パケット受信率が低下していることが分かる。一方、右肩下がり型では、パケット受信率が向上していることが分かる。以上のことから、最適化の際には、高高度の UAV 密度を抑えることがより重要になってくることが示された。

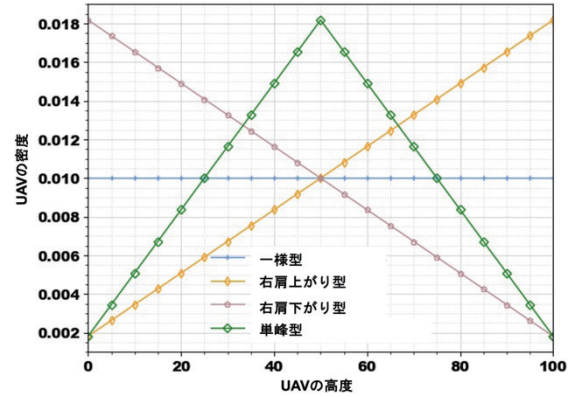


図1 高度に対する UAV の密度分布関数[2].

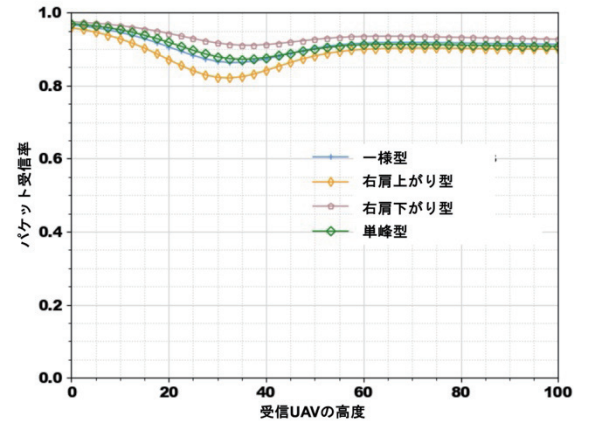


図2 受信 UAV の高度に対するパケット受信率[2].

REFERENCES

- 1) 清水聡真, 平井健士, 若宮直紀, 信学技報, 123 (2024) 106-111, SeMI2023-69.
- 2) 清水聡真, 平井健士, 若宮直紀, 信学技報, 123 (2024) 47-52, IN2023-73.

電子顕微鏡で特定の細胞小器官を観察するための 電子染色プローブ開発

森 田 健 太*

Staining Probe for an Observation of Cell Organelle by Using Electron Microscope

Kenta MORITA*

A transmission electron microscope (TEM) has the highest resolution compared to other optical microscopes. However, it has been difficult to stain and observe the desired cell organelles because conventional electron staining agents do not express enough specificity and spatial resolution. In this study, I designed peptide lipids that can be used as electron staining agents. I combined the peptide sequence that complexes with a palladium atom and the lipid chain that localizes to specific organelles. First, I conjugated the peptide lipid with a fluorophore to observe its intracellular localization using confocal laser scanning microscopy. The peptide lipid was localized at the cellular lipid droplet. Next, the absorbance measurements suggested that the peptide lipid formed a metal complex with palladium in D-PBS solution under acidic conditions. Thus, I thought that the peptide-palladium complex can be used as an electron staining agent for the cellular lipid droplet.

1. 背景と目的

透過型電子顕微鏡 (TEM) は最新の超解像光学顕微鏡と比べても 400 倍以上という分解能を持つにもかかわらず、細胞内小器官の選択的観察には光学顕微鏡が用いられる。その大きな理由として、TEM 写真はモノクロであり色による染め分けができないことが挙げられる。細胞内小器官を TEM で選択的に可視化するには金属イオンを集積させる必要があるが、この特異的電子染色を簡便に行う試薬は存在しない。ここで、私の研究グループでは貴金属イオンと錯体を形成するペプチド配列¹ (GGH) と炭化水素鎖を組み合わせたペプチド脂質を報告している²。一方、最近の研究では、ペプチド脂質の炭化水素鎖の長さを制御すると細胞膜や小胞体などの細胞小器官へ指向性を持つことが示唆されている³。そこで、金属イオンと錯体形成するペプチド脂質の炭化水素鎖を様々に変え、細胞内の望んだ部位に金属イオンを局在化させることで電子顕微鏡にて観察可能にすることを目的とした。具体的な方法としては、金属イオンを担持して細胞膜系に局在化するペプチド脂質を合成し、細胞内の局在を TEM にて確認する。そして、ペプチド脂質の炭化水素鎖の長さや種類を様々に変化しその局在を確認することで電子染色剤として利用可能な配列を探索する。本研究では、コンセプト実証のためパラジウムイオン (Pd^{2+}) と C16-GGGH または GGGH-C16 が形成するペプチド金属錯体について検討した (図 1)。

2. 実験方法

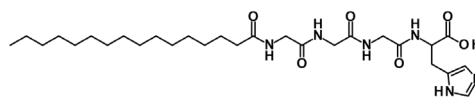
ペプチド脂質の合成

C16-GGGH と GGGH-C16 は Fmoc ペプチド固相合成法を用いて合成し、再結晶によって精製した。MALDI-TOF/MS を用いて合成の確認を行った (図 1)。また、合成したペプチド脂質の細胞内動態を評価するため、に 5-aminofluorescein を縮合させることで蛍光ラベル化した F1-C16-GGGH を作製した。HPLC を用いて精製し、MALDI-TOF/MS を用いて合成の確認を行った。

ペプチド脂質の細胞内動態

35 mm のディッシュに 1.0×10^5 cells の肝臓がん細胞 (HepG2) を播種した。24 h 後に 100 μM F1-C16-GGGH を溶解した培地に交換し、所定の時間インキュベートした。その後、市販の蛍光染色液を用いて細胞核、または、小胞体、リソソーム、脂肪滴を共染色した。

Palmitoyl-Gly-Gly-Gly-His (C16-GGGH)



Gly-Gly-Gly-His-Hexadecylamine (GGGH-C16)

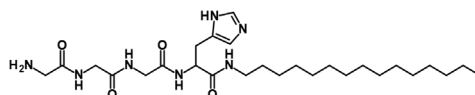


図 1 本研究で用いたペプチド脂質の分子構造。

2024年2月28日 受理

* 豊田理研スカラー

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻

ペプチド脂質とパラジウムイオン (Pd^{2+}) の錯体形成

塩酸を添加し強酸性溶液とした D-PBS を溶媒として、ペプチド脂質と PdCl_2 をモル比 5:1 で溶解した。混合開始時と 4 時間経過後に、この混合溶液の吸光度を測定し、 Pd^{2+} に由来する 280 nm の吸光度の変化を確認した。

ペプチド金属錯体を用いた培養細胞の電子染色

0.05 mM GGGH-C16 と 0.25 mM PdCl_2 を D-PBS (pH<1) 中に溶解し、一晩静置した。錯体の形成を確認した後、 Na_2CO_3 飽和溶液を用いて pH 7 に調整し錯体溶液とした。HepG2 細胞をディッシュで培養し、トリプシン処理によって試験管に回収した。ここに錯体溶液を添加し、30 分間インキュベートした。その後、細胞をグルタルアルデヒドで固定し、樹脂に包埋した後、超薄切片を作製した。切片を無染色のまま TEM で観察した。

3. 結果と考察

まず、合成したペプチド脂質の細胞内動態を確認するため、蛍光修飾した F1-C16-GGGH を HepG2 に投与し共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) にて蛍光観察を行った。細胞核、または、小胞体、リソソーム、脂肪滴との共染色によって局在部位も検討した。F1-C16-GGGH は、投与後 30 分では細胞膜に局在していた (図 2 左)。投与後一晩経つと、脂肪滴に局在していた (図 2 右)。以上から、アルキル鎖として C16 を持つペプチド脂質は処理時間を制御することで細胞膜あるいは脂肪滴の特異的染色剤として利用できることが示唆された。

次に、GGGH を持つペプチド脂質と Pd^{2+} と錯体形成を分光学的に検証した。その結果、C16-GGGH は錯体形成反応が完全に進行するまで一晩を要したが、GGGH-C16 は 4 時間で反応が完了した。そのため、以降は GGGH-C16 を用いて検討を行った。

F1-C16-GGGH の細胞内動態を参考にし、GGGH-C16 と Pd^{2+} の錯体を HepG2 に 30 分処理することで HepG2 の細胞膜の電子染色を試みた。錯体を処理した HepG2 細胞を樹脂包埋し TEM にて観察を行ったところ、錯体処理していないコントロール細胞では細胞膜が全く観察できないのに対し、錯体処理した細胞では明らかに細胞膜のコントラストが高く観察された (図 3)。そこで TEM-EDS 分析によって元素分析を行ったが、図 3 に示す視野からはいずれも Pd に由来する信号は検出できなかった。これは、細胞膜に送達した Pd 原子が極めて少ないためであると考えられる。

4. 結論

本研究では、 Pd^{2+} と錯体形成するペプチド配列である GGGH とアルキル鎖 C16 を結合したペプチド脂質 C16-GGGH, GGGH-C16 を用いて、細胞内小器官の特異的電子染色が可能かどうかを検討した。蛍光修飾したペプチド脂質の細胞内動態を追跡した結果、C16 を持つペプチド脂質は短期的に細胞膜に局在し、最終的に脂肪滴に移行することが示唆された。そこで GGGH-C16 と Pd^{2+} の錯体を用いて培養細胞の細胞膜を指向して電子染色したところ、TEM 観察によって細胞膜のコントラスト上昇が確かめられた。しかし、未だ細胞小器官の特異的電子染色に成功したとは言い難い。Pd 原子の集積量を増やす工夫が必要である。

REFERENCES

- 1) S. L. Best, *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **15** (1997) 2587-2596.
- 2) D. Koda, *et al.*, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 979-981.
- 3) K. Morita, *et al.*, *JACS Au* (2022), **2** (2023) 9.

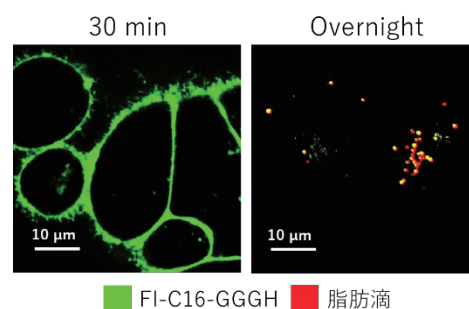


図2 ペプチド脂質の細胞内動態.

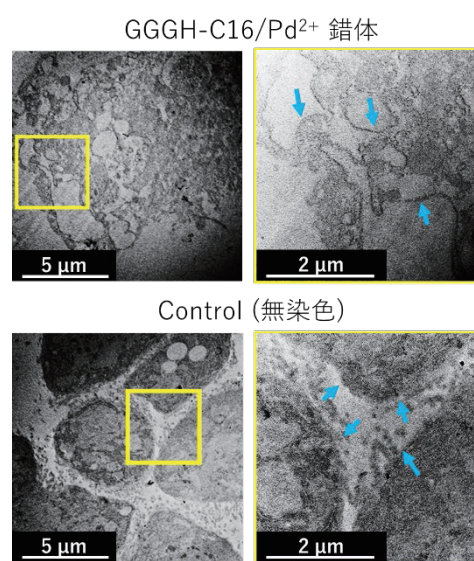


図3 GGGH-C16と Pd^{2+} の錯体を用いた培養細胞細胞膜の電子染色. 青矢印: 細胞膜の位置.

高度な製造のための多成分液体の熱流体物理の解明

王 振 英*

Revealing Thermofluid Physics of Multicomponent Liquids for Advanced Fabrication

Zhenying WANG*

The Toyota Riken Scholar program proposed by the author aims to reveal the thermofluid physics, including wetting, dewetting, and phase change, in the evaporation-type fabrication process based on multicomponent liquids, such as OLED or perovskite thin films. During the program, I have focused on the wetting dynamics for various liquid-solid combinations, flow structure near three phase contact line of evaporating liquids, as well as, controllable crystallization from saline solution droplets by tuning the mass flux and internal flow. The findings have lead to fruitful results with scientific and application impacts.

1. Background

Fabrication based on solvent evaporation, represented by inkjet printing, is a common technique used in various fields such as material science, chemistry, and pharmaceuticals. This method involves the use of a solvent to dissolve a polymer or other substance and then allowing the solvent to evaporate, leaving behind a solid structure or film. The process of solvent evaporation and the induced self-assembly of functional materials are therefore of great importance to the properties of the fabricated thin films or structures.

While the fabrication process is often optimized from the engineering point of view, the thermofluid physics during the evaporation of multicomponent liquids (artificial inks for OLED, QLED, etc.) is far from a good understanding, which is a bottleneck issue in controllable fabrication of electronic devices (evaporation-type fabrication)¹⁾.

For this reason, the Toyota Riken Scholar program, proposed by the author, aims to reveal the thermofluid physics, including wetting, dewetting, and phase change, in the evaporation-type fabrication process of OLED or perovskite thin films.

2. Research Progress

Several research topics have been conducted during the program, including exploration of wetting dynamics for various liquid-solid combinations, flow structure near three phase contact line, as well as, controllable crystallization from saline solution droplets by tuning the mass flux and internal flow.

In the aspect of liquid wetting, with both mathematical modeling and experiments, we reveal that, the wetting dynamics of volatile droplets can be scaled by the spatial-temporal interplay between capillary, evaporation, and thermal Marangoni effects (図1). We elucidate and quantify these complex interactions using phase diagrams based on systematic theoretical and experimental investigations.

A spreading law of evaporative droplets is derived by extending Tanner's law (valid for non-volatile liquids) to a full range of liquids with saturation vapor pressure spanning from 10^1 to 10^4 Pa and on substrates with thermal conductivity from 10^{-1} to 10^3 W/m/K. Besides

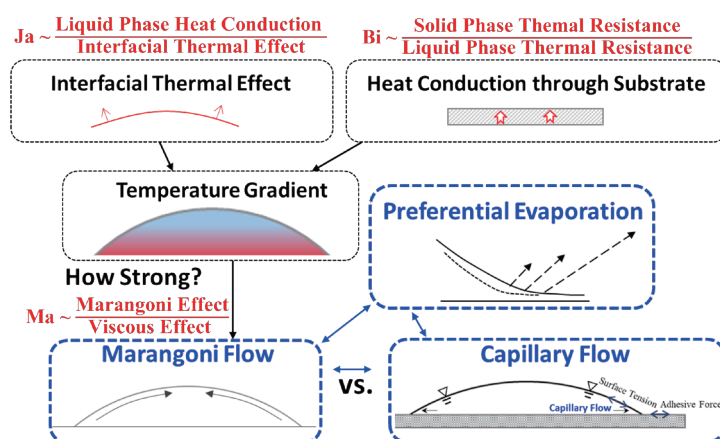


図1 Decomposition of the dominating mechanisms in wetting dynamics of evaporative droplets.

its importance in fluid-based industries, the conclusions also enable a unifying explanation to a series of individual works including the criterion of flow reversal and the state of dynamic wetting, making it possible to control liquid transport in diverse application scenarios.

In the case of flow structure near three phase contact line (TPCL), we indicate that for less volatile liquids such as butanol, the flow pattern is dominated by outwarding capillary flow (図2(a)). With increasing liquid volatility, e.g., alcohol, the effect of evaporation cooling, under conditions, induces interfacial temperature gradient with cold droplet apex and warm edge. The temperature gradient leads to Marangoni flow that competes with capillary flow, resulting in the reversal of interfacial flow and the formation of a stagnation point near TPCL (図2(b)). The spatiotemporal variations of capillary velocity and Marangoni velocity are further quantified by mathematically decomposing the tangential velocity of interfacial flow. The conclusions can serve as a theoretical base for explaining deposition patterns from colloidal suspensions, and can be utilized as a benchmark in analyzing more complex liquid systems, such as quantum dot inks or perovskite solutions for practical application.

In the aspect of controllable crystallization from saline solution, we have combined transparent observation and micro-particle image velocimetry (μ PIV) for relating the crystallization process with the transition of flow field. Approaches with vapor field control and substrate heating have been applied for controllable nucleation formation and crystal growth, which can provide direct theoretical supports for high quality crystallization in the fabrication of perovskite thin films.

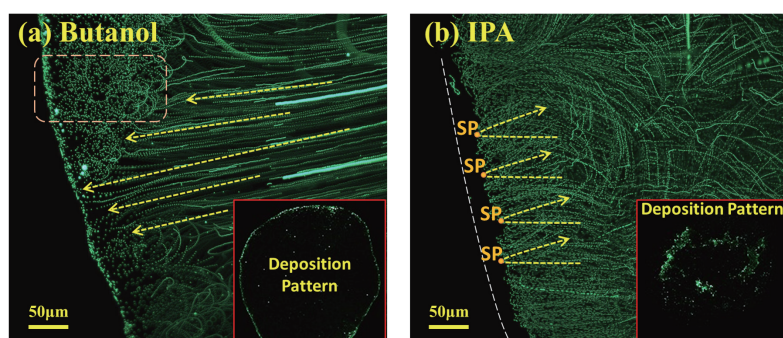


図2 Trajectory of tracing particles reveals the flow field near three phase contact line of evaporating drops.

3. Achievements, Conclusions and Perspectives

The above research findings have lead to one Editor's Pick paper in Applied Physics Letter²⁾, one paper with minor revision in Journal of Fluid Mechanics³⁾, and one paper under preparation for Physical Review Fluids.

To conclude, analyzing and understanding the behavior of multicomponent liquids is crucial in fields such as chemistry, chemical engineering, pharmaceuticals, and material science. With extensive knowledge of the fundamental thermal-fluid science, we will be able to take full control of the liquid behaviors and therefore high-quality fabrication of solvent-evaporation-based surface structures and thin films.

With more to explore, I would like to thank the Toyota Riken Scholar program for providing an excellent interdisciplinary platform for researchers from different fields and with different experts to communicate, discuss, and work together on important and mutually interested scientific or technical problems. I am also looking forward to solid collaborations with researchers with fabrication and biochemical backgrounds through Toyota Riken Scholar Joint Research in the future.

REFERENCES

- 1) Z. Wang, D. Orejon, K. Sefiane and Y. Takata, *Physics Reports*, **960** (2022) 1-37.
- 2) Z. Wang, G. Karapetsas, P. Valluri and C. Inoue, *Applied Physics Letters*, 124.10 (2024). (Editor's Pick)
- 3) Z. Wang, G. Karapetsas, P. Valluri and C. Inoue, arXiv:2304.04030v3 (2024).

電子移動型金属錯体の創出と磁気電気物性制御

関 根 良 博*

Construction of Coordination Metal Complex Exhibiting Electron Transfer and Control of the Magnetic and Electric Property

Yoshihiro SEKINE*

The development of functional compounds exhibiting external-stimulus-induced intramolecular electron transfers is one of the key themes in the field of materials science. In this study, the new cyanide-bridged metal complexes have been synthesized, and investigated their electronic and magnetic property. The temperature-dependent single-crystal X-ray structural analyses and magnetic data revealed that the intramolecular electron transfers between metal ions are promoted by temperature variation with the spin-state changes between diamagnetic and paramagnetic states.

1. 研究の背景と目的

固体状態で分子内・分子間電子移動を示す物質群の開拓は、分子における構造や電子状態・スピン状態の変化に伴う諸物性の発現のみならず、外部刺激に応答することで物性が可逆にスイッチングしうる機能性分子へと展開できるため、物質科学において重要なテーマの一つである。分子性化合物、特に金属錯体は、配位子の分子設計によりスピン状態・酸化還元状態の制御が可能であり、さらに構造的・電子的柔軟性に基づく特異的な外場応答性を示すことから、有用な物質群といえる。また、電荷移動錯体は、電子ドナーアクセプター(DA)分子間の電荷移動に伴い電子や磁気スピンの相乗的に機能するため、特異な電気伝導性や磁気特性を示す。さらに、酸化還元電位を精密に設計することで熱や光、ゲスト分子吸脱着などの外部刺激によりDA間電子移動を制御し、電子状態変化により多重安定性の創出が可能である[1]。DA型錯体は、これまでに電子の非局在化や多段階酸化還元、量子磁性/バルク磁性について研究されてきた[2]。一方で、従来までの電子移動はDA間の局所的な電気双極子モーメント変化を引き起こすのみであり、特異な電気的物性の開拓、例えば外部刺激で制御される強誘電現象や極性機能を示す物質群の開拓には至っていない。

応募者もまた、鉄-テトラオキソレンからなる二次元格子が温度変化及び結晶溶媒の吸脱着に伴い分子内電子移動を示し、低温で量子磁石として振る舞うことを見出した[3][4][5]。一方でDA型錯体の分野においては、外部刺激に応答する電子移動系の合成法に着目した研究が主流であり、電子移動の方向制御や極性機能の制御といった特異な電気的性質に関しては未開拓であった。本研究では、外場応答性電子移動を示す新規電子DA化合物の創出を目的とした。

2. 実験結果および考察

電子DA化合物における外場応答性電子移動の発現は、DAユニット間での酸化還元電位差によって決まる。分子間相互作用が十分に強固な場合、刺激応答性分子は急峻な相転移挙動を示すが、電子移動型刺激応答性分子は、しばしば対イオンや結晶溶媒との共結晶化によってさまざまな分子パッキングを構築することで、相転移挙動が失活または不完全になることが多い。そこで本研究では、刺激応答性分子の構築とともに、DAユニットの結晶格子内集積制御が可能であるか、また外場応答性にどのような影響を与えるかについて明らかにする必要があると考えた。シアニ化物イオン架橋金属多核錯体は、金属イオン間における特異な電子的・磁氣的相互作用に基づいて興味深い機能性を示す。そこで、本研究では、シアニ化物イオン架橋からなる金属錯体において、シンプルな系として最小ユニット数である二核錯体の構築を試みた。外部摂動に伴う電子移動の開拓は、電子供与部位と電子受容部位との間の酸化還元電位やHOMO/LUMOエネルギー差が近接した分子設計が鍵である。酸化還元電位の調整が可能な電子DAユニットを用いた分子設計に基づいて、実験を行った。

2024年3月12日 受理

* 豊田理研スカラー

熊本大学大学院先導機構

本研究では、柔軟な電子状態を示す外場応答性金属錯体の創出を目指し、金属イオン間での電子移動を示す新規金属錯体の設計に着手した。DA ユニットの組み合わせとして、遷移金属イオンである鉄及びコバルトイオンからなるシアノ錯体に取り組んだ。これら鉄イオンおよびコバルトイオンはそれぞれ酸化還元活性であり、電子 DA ユニットとみなすことができる。まず錯形成能を有する錯体配位子として、鉄のトリシアノ錯体(NBu_4) $[\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{L1})]$ (L1 : 三座配位子)を合成した。コバルトの2価の金属ソースに五座配位子 L2, 鉄錯体配位子を有機溶媒中で混合し、自然濃縮することで赤色板状結晶 **1** ($[\text{CoFe}(\text{CN})_3(\text{L1})(\text{L2})](\text{ClO}_4)$)を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、シアニ化物イオン(CN⁻)によって異種金属イオンが架橋された二核錯体 CoFe であり、1 価のカチオン性錯イオンであることが分かった。このことから、最小の DA ユニットの構築に成功した。金属イオンの電子状態・スピン状態は、金属イオン周りの配位結合長によって判別することができる。類似の配位構造を有する結合長と比較した結果、得られた二核錯体 **1** は 298 K において、Fe(III)-LS および Co(II)-HS (LS = 低スピン状態, HS = 高スピン状態)であることが明らかとなった(図 1)。しかしながら、冷却に伴う温度変化によって金属イオン周りの配位結合長は変化しなかったことから錯体ユニットの電子状態は変わらず、目的としていた外場誘起分子内電子移動を示さないことが分かった。温度依存磁気測定の結果、**1** は低温においても常磁性のままであり、分子内電子移動を示さなかったことから、外場応答性を示さない分子である。そこで、結晶内における CoFe ユニットの配列制御に着目した。

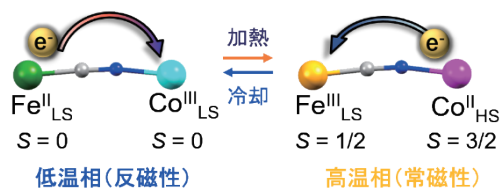


図 1 [CoFe] における電子移動に伴う電子状態変化。

錯体 **1** の分子構造に着目すると、CoFe ユニットは非配位の末端 CN 基を 2 つ有しており、水素結合アクセプター部位とみなすことができる。錯体 **1** を基に水素結合ドナー部位として働く有機分子との共結晶化により DA ユニットの配列制御を行い、外場応答性への影響について調査した。その結果、同形構造の錯体 **3** が単離され、構造解析の温度依存測定を行ったところ、高温(298 K)と低温(110 K)では金属イオン周りの配位結合長が変化し、CoFe イオンの電子状態が変化した(低温 : Fe(II)-LS および Co(III)-LS)ことが明らかとなった。温度依存磁化率測定の結果、 $T_{1/2} = 290$ K より高温域では常磁性状態、温度以下では反磁性を示し、分子内電子移動が生じていることが分かった。

さらに、CoFe 二核錯体を構成する配位子 L1 の化学修飾により置換基を導入し、錯形成反応させることで、錯体 **1** と同形構造の錯体 **2** の単離に成功し、有機分子を用いて自己集積化させることで **3** と同様の集積構造体 **4** が得られた。錯体 **2** は電子移動を示さなかったのに対して、錯体 **4** では $T_{1/2} = 355$ K で相転移を示すことが分かった。

本実験の結果、外部刺激応答性を持たない非活性ユニット **1** を分子配列制御し、結晶内で集積化させることで、柔軟な電子状態を示す外場応答性分子の構築に成功した。これは、**1** への集積化方法によって、CoFe 二核ユニットの外場応答性が活性化されたことを示唆している。さらに、その電子移動温度 $T_{1/2}$ は配位子 L1 の置換基の化学修飾により制御することが可能であり(錯体 **4**)、同形構造の化合物 **2** よりも高温での電子移動を実現したことから、分子の化学修飾によって任意の温度でのスイッチング挙動を示す分子構築の指針を得ることができた。錯体 **3**, **4** における $T_{1/2}$ の違いは Fe, Co イオンの酸化還元電位差の違いによって理解することができる。

3. 今後の研究計画

本研究では、温度変化によって分子内電子移動を示すシアノ架橋金属錯体の創出を目指し、温度可変単結晶 X 線構造解析および磁気測定から新たに外場応答性を示す金属錯体の構築に成功した。本研究における刺激応答型電子 DA の配列制御によって得た知見を基に、さらに共結晶化の分子や対イオン、配位子を変えることで、様々な集積構造や配列様式を有する DA ユニットの構築が可能であることが分かった。目的とする外場応答性を示す物質開拓に有用な分子設計方法の指針を得ることができた。また、分子設計を変更することで、光刺激に伴う電子移動制御・発現についても検討していく。結晶内における外場誘起電子移動の異方性制御のためには、分子配列制御が極めて重要となるが、本研究で得た配位子の骨格構造に基づいて形成される分子パッキングと対イオンを検討し、新たな分子性錯体の開発を進めていく。

REFERENCES

- 1) O. Sato, *Nat. Chem.*, **21** (2016) 644-646.
- 2) J. S. Miller, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 3266-3296.
- 3) J. Chen, Y. Sekine, Y. Komatsumaru, S. Hayami and H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57** (2018) 12043-12047.
- 4) J. Chen, Y. Sekine, A. Okazawa, H. Sato, W. Kosaka and H. Miyasaka, *Chem. Sci.*, **11** (2020) 3610-3618.
- 5) Y. Sekine, J. Chen, N. Eguchi and H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 10867-10870.

酸化還元状態と共役したタンパク質の液-液相分離の 解析と制御を可能にする分子ツールの開発

池田 将^{*1} 吉田 紀生^{*2}
菅瀬 謙治^{*3}

Development of Molecular Tools to Analyze and Control the Liquid-liquid Phase Separation of Proteins Conjugated with Redox States

Masato IKEDA^{*1}, Norio YOSHIDA^{*2} and Kenji SUGASE^{*3}

¹Department of Chemistry and Biomolecular Science, Faculty of Engineering, Gifu University, ² Department of Complex Systems Science, Graduate School of Informatics, Nagoya University, ³Division of Applied Life Sciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University

1. 研究背景

私たちは食品として取り込んだ栄養を細胞内で酸化することによりエネルギーを生産する。このエネルギー生産に伴い発生する活性酸素は健康を害する原因になるため、細胞内には活性酸素を除去する抗酸化（還元）システムが存在する。細胞内の酸化還元状態は食事や運動などにより大きく変動するが、近年 酸化還元状態の変動にตอบสนองしてタンパク質が液-液相分離し、エネルギー生産とオートファジー（生体分子の分解）をスイッチングすることが明らかにされた^{1,2)}。この報告を機に、細胞内で動的に変動する酸化還元状態とタンパク質の液-液相分離との関係が注目されるようになった。しかし、この関係を研究する上で肝となる、細胞内の酸化還元状態を解析するツールが乏しい。そこで、本研究では有機・分子集合化学（池田）、計算科学（吉田）、NMR（菅瀬）が異分野連携し、酸化還元状態の変動を分子の凝集/分散や化学シフト変化によりセンシングできる新しい分子ツールを開発する（図1）。

酸化還元状態の変化にตอบสนองする分子ツール開発

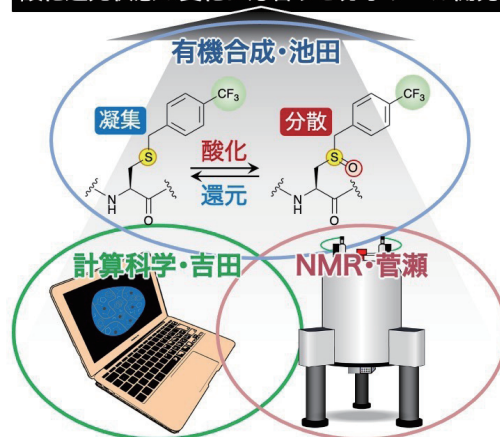


図1 本共同研究の目的と異分野連携。

2. 分子ツール (C^{CF_3Bzl}) の分子設計と合成

有機・分子集合化学を専門とする池田は、最近 ベンジルシステイン (C^{Bzl}) のスルフィド部位のスルホキシドへの酸化反応に基づき、水溶液中で酸化還元状態にตอบสนองして凝集状態が変化する分子を見出した³⁾。本研究では、図1に示す ^{19}F を導入したベンジルシステイン (C^{CF_3Bzl}) を新たに設計し、この分子設計を基盤として、細胞内の酸化還元状態と共役したタンパク質の液-液相分離の解析と制御を可能にする分子ツールを開発することを目指した。

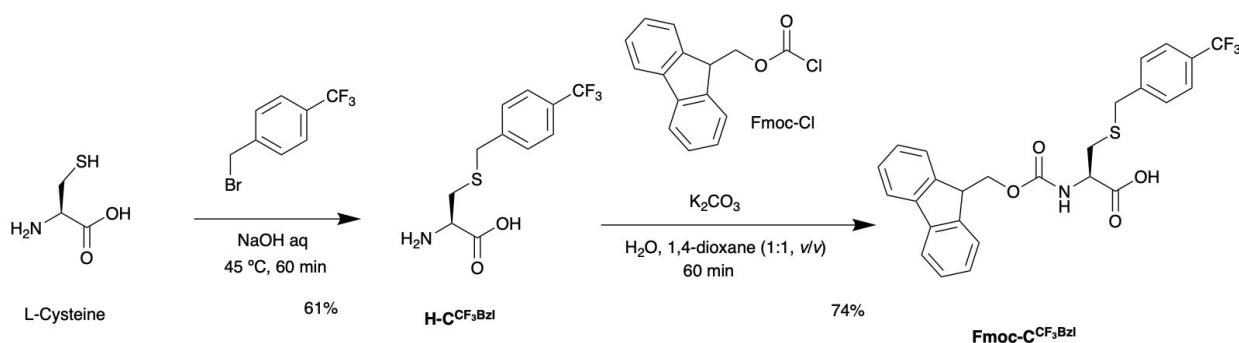
図2に示すスキームにしたがって、ペプチド固相合成にも用いることが可能なFmoc保護体 ($Fmoc-C^{CF_3Bzl}$) を、有機化学的に合成した。得られた $Fmoc-C^{CF_3Bzl}$ は、 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR スペクトル、およびHRMS測定によって同定した。

2024年2月10日 受理

^{*1} 岐阜大学工学部化学・生命工学科

^{*2} 名古屋大学大学院情報学研究科複雑系科学専攻

^{*3} 京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻

図2 システインを原料としたFmoc-C^{CF₃Bzl}の合成スキーム.

3.1. Fmoc-C^{CF₃Bzl}の水溶液中における分子集合挙動の評価

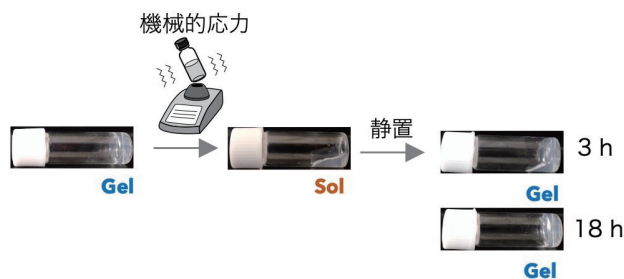
Fmoc-C^{CF₃Bzl}の100 mM HEPES-NaOH (pH 7.0) 水溶液における分子集合挙動を評価した. 具体的には, Fmoc-C^{CF₃Bzl}のdimethyl sulfoxide (DMSO) 溶液 (200 mg/mL) を調製し, 2 mL ガラスバイアル瓶 (No. 0.2, 11.7 × 35 mm, Maruemu) に所定量 (2.0–10 L) を入れた. そこに, 合計10 LになるようにDMSOを追加した後, 100 mM HEPES-NaOH buffer (190 L) を加え混合した. このように調製したサンプルを, 超音波・加熱処理後, 室温で24時間静置し, 一定時間ごとに状態を目視によって評価し, その様子をWeb camera (logicool, C920 Pro) で撮像した.

いずれの濃度においても超音波・加熱処理によって溶解した. さらに, 図3に示すように, 2.4 mM以上では, 少なくとも24 h後にはヒドロゲルを形成することが明らかになった. 一方で, 1.6 mMでは, 24 h後にもゲルを形成しなかった. この結果から, この実験条件におけるFmoc-C^{CF₃Bzl}の最低ゲル化濃度 (cgc) は, 2.4 mMと見積もられた. 以上の結果は, Fmoc-C^{CF₃Bzl}が水溶液中において, ある濃度以上で分子集合し, ネットワーク化した構造体を形成することを示唆している.

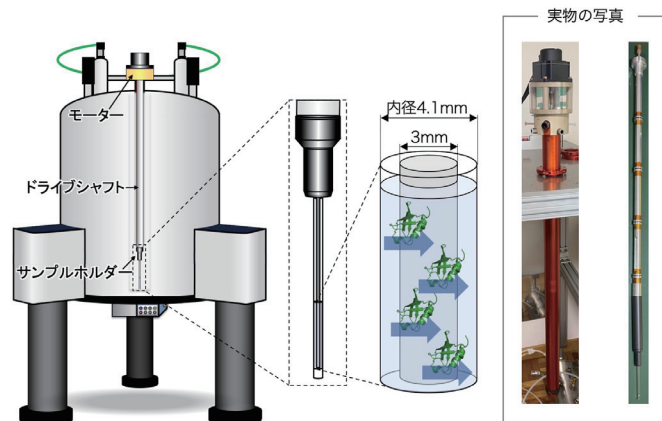
図3 ヒドロゲル形成能から評価したFmoc-C^{CF₃Bzl}の水溶液中における分子集合挙動.

3.2. Fmoc-C^{CF₃Bzl} ヒドロゲルの機械的応力に対する応答

上記の検討から得られたFmoc-C^{CF₃Bzl}ヒドロゲルの物性を評価したところ, 機械的応力に応答してゾル化し, 解除後のゲル化する, チキソトロピー性を示すことを発見した (図4).

図4 Fmoc-C^{CF₃Bzl} ヒドロゲルが示すチキソトロピー性.

そこで直ちに, NMRを専門とする菅瀬と池田が連携し, Fmoc-C^{CF₃Bzl}ヒドロゲルを試料とした高感度Rheo-(¹⁹F)NMR測定⁴⁾を行った. 当該装置は, 菅瀬によって開発された世界的にも独自性の高いもので, せん断応力を印加させながら, 高感度かつリアルタイムに¹⁹F NMRスペクトル (すなわち, 原子レベルの情報) を得ることを可能とする (図5). 今回は, Fmoc-C^{CF₃Bzl}ヒドロゲルをNMR試験管に導入し, せん断応力を印加させるためのガラススティックを挿入し, その同

図5 高感度Rheo- ^{19}F NMR測定装置.

軸回転速度を変化させながら、 ^{19}F NMRスペクトルを取得した。その結果、せん断流れ（応力）を印加すると、 CF_3 基由来の ^{19}F シグナル（ca. -62 ppm）がブロードニング化することが明らかになった。また、ブロード化したピークには複数のピークが含まれていると考えられ、複数の状態が混在していることが示唆された。

3.3. 全原子分子動力場（MD）計算によるFmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}$ の水溶液中における分子集合挙動の解析

以上の実験と並行して、計算科学を専門とする吉田によって、全原子分子動力場（MD）計算によるFmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}$ の水溶液中における分子集合挙動の解析が進められた。これまでに、スルフィド体であるFmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}$ および、その酸化体であるスルホキシドFmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}\text{-O}$ およびスルホンFmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}\text{-O}_2$ の300 K, 1 barにおけるMD計算（200 ns）が行われた。その結果を解析したところ、時間経過に伴い生成する分子クラスターの形成速度がそれぞれの化合物で異なることが示唆された。この結果も踏まえて、池田は、Fmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}$ の酸化体の合成を進め、 ^{19}F NMRスペクトルを取得し、Fmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}$ とFmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}\text{-O}_2$ で、 CF_3 基由来の ^{19}F シグナルが顕著に異なることを見出した。今後、それぞれの分子の集合挙動の評価を含めたさらなる検討を進める必要がある。また、MD計算の結果得られた構造から ^{19}F シグナルの計算し、実験結果との検証をさらに進めることを計画している。さらに、吉田が得意とする水和構造に関する解析を進めることで、実験結果および材料物性との相関を見出すことも可能になると期待している。

4. 結論と今後の方針

以上のように、本スカラー共同研究では3名の研究者（池田・吉田・菅瀬）が異分野連携し、酸化還元状態の変動を分子の凝集/分散や化学シフト変化によりセンシングできる分子ツールの創製を目的として、Fmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}$ を新たに設計・合成し、水溶液中における分子集合挙動に関する評価を進めた。その実験過程で、Fmoc-C $^{\text{CF}_3\text{Bzl}}$ が形成するヒドロゲルの興味深い物性（チキソトロピー性）を見出した。この物性に関して、それぞれの研究者の専門性を融合することで、個々の研究者では踏み込むことが難しい領域での研究と実験を進めることが可能になり、分子集合材料に関する新たな知見を得つつある。このことは、本スカラー共同研究を進めた大きな意義と捉えている。今後、新たな分子集合材料としての応用を開拓するとともに、物性発現のメカニズムやその普遍性の検証などを進めることを計画している。また、酸化還元状態の変動の追跡の開発を目指した分子ツール開発に関する実験を着実に進め、目的としている分子ツールの開発およびそのための学理の構築を目指して研究を進めている。

REFERENCES

- 1) Y. S. Yang, M. Kato, X. Wu, A. Litsios, B. M. Sutter, Y. Wang, C. H. Hsu, N. E. Wood, A. Lemoff, H. Mirzaei, M. Heinemann and B. P. Tu, *Cell*, **177** (2019) 697-710.e17. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2019.02.043>.
- 2) M. Kato, Y. S. Yang, B. M. Sutter, Y. Wang, S. L. McKnight and B. P. Tu, *Cell*, **177** (2019), 711-721.e8. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2019.02.044>.
- 3) Y. Shintani, H. Katagiri and M. Ikeda, *Adv. Funct. Mater.* (2024) *in press*. <https://doi.org/10.1002/adfm.202312999>.
- 4) D. Morimoto, E. Walinda, N. Iwakawa, M. Nishizawa, Y. Kawata, A. Yamamoto, M. Shirakawa, U. Scheler and K. Sugase, *Anal. Chem.*, **89** (2017) 7286-7290. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01816>.

化学気相蒸着法による強相関電子系 2 次元物質の 基盤的合成技術の確立と創発機能デバイスの創出

柳 瀬 隆^{*1} 福 地 厚^{*2}
高牟礼 光太郎^{*3}

Synthesis of Strongly Correlated Two-dimensional Materials by Chemical Vapor Deposition and Application to Emergent Functional Devices

Takashi YANASE^{*1}, Atsushi FUKUCHI^{*2} and Kotaro TAKAMURE^{*3}

We demonstrated that epitaxial TaS₂ with triangle domains was unidirectionally grown on sapphire by chemical vapor deposition with a separate-flow system. Fluid simulation verified that the convection and temperature gradient that have effect on the reproducibility exist in the reaction tube. 1T-TaS₂ films occasionally obtained although it was unable to control the phase of TaS₂, which is probably due to the issue of the cooling process. Since the clear metal-insulator transition was observed in the temperature dependence of resistance for 1T-TaS₂, we concluded that our TaS₂ had good quality for applications.

1. 背景と目的

グラフェンの研究が契機となり、他の 2 次元物質も再び注目されるようになった。その中で遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC, MX₂:M=Mo, Hf, W など, X=S, Se, Te)は 20 種以上からなる 2 次元物質群で、グラフェンにはない特性と多様性から注目されている。実際に、TMDC は半導体や金属のみならず超伝導体等の強相関電子系物質までを含み、ナノエレクトロニクス・太陽電池・触媒などへの応用を目指して研究が行われている、このような 2 次元物質を用いた科学を原子層科学と呼び、原子層科学を更に発展させるためには専門家らが集結して包括的かつ探求的な研究を推進する必要がある。

本研究では図 1 に示すように固体化学(柳瀬)、強相関エレクトロニクス(福地)、流体シミュレーション(高牟礼)の専門家が集結して原子層科学に取り組んだ。TMDC 系材料に関する研究フェーズを一段高めるためには、装置の設計と開発→材料の合成→物性評価という一連の流れを構築する必要があった。異分野の専門家が密に連携し、効率的に研究を推進できるスカラー共同研究はまさにうってつけである。スカラー共同研究 Phase1 では、各人が得意とする研究分野を中心として小テーマを設け、互いにフィードバックしながら研究を推進した。共同研究を通じて

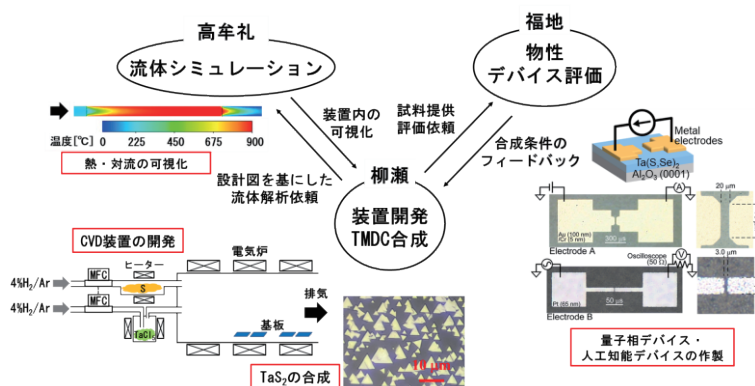


図 1 スカラー共同研究におけるそれぞれの役割とつながり。

TMDC の基盤合成技術を確認し、さらにその多彩な機能物性を活かした創発的電子デバイス(非従来型トランジスタ、高度人工知能素子等)を開発することが本研究の目的である(図 1 参照)。具体的に設定した小テーマは次の 3 つである。

- ① 自動ガス供給システム付き流路分離型化学気相蒸着法(CVD)による TMDC の統一的合成法の確立(柳瀬)
- ② 流体シミュレーションを用いた CVD 装置の最適化(高牟礼)
- ③ 強相関 TMDC 薄膜を利用した新規量子相の探索と抵抗変化デバイスへの応用(福地)

2024年3月1日 受理

^{*1} 東邦大学大学院理学研究科化学専攻

^{*2} 北海道大学大学院情報研究院情報エレクトロニクス部門

^{*3} 名古屋大学未来材料・システム研究所材料創製部門

2. 実験

Phase1ではTMDCとしてTaS₂に注目した．この材料は電荷密度波(CDW)による転移が多彩であることに加えて，近年になって新たな量子相が探索されている系であり，さらには金属-絶縁体転移にもとづくスイッチングデバイスへの応用も可能な材料で，基礎と応用両面で興味深い．共同研究を開始するにあたり，柳瀬が独自に考案した流路分離式化学気相蒸着装置¹⁾(CVD装置)がTaS₂の合成に適

用可能であるかを検証した(図2参照)．この装置の特長は3つある．1つ目は塩化物原料による合成を可能にしたことである．塩化物を利用した合成は従来からあったが大気暴露が避けられず，原料の酸化が常に問題になっていた．本装置では原料容器にバルブを取り付けることで，原料を大気から完全に遮断して取り扱うことができるようにした．その結果，原料の酸化を防止し安定的な合成ができるようになっただけでなく，原料を20回以上繰り返し使用できるようになった．2つ目は原料を基板から切り離し，硫黄と遷移金属原料を独立に供給できるようにしたことである．これにより，精密な条件設定が可能になっただけでなく再現性も向上した．3つ目はガス供給をコンピュータ制御とすることで人的影響を排除したことである．コンピュータ制御にしたことで，流量の切り替えを一秒未満の速さで出来るようになり条件設定の精密性も向上した．

具体的な合成条件は以下の通りである．6mm×6mmのサファイア基板を電気炉の中心に設置した後，電気炉・TaCl₅・硫黄をそれぞれ 900-950℃・145-160℃・210℃に加熱した．その後，硫黄ラインの流量を 350sccm，TaCl₅ラインのそれを 150sccmとして反応を開始した．反応時間は300秒とし，TaCl₅の供給を遮断することで反応を停止させた．

3. 研究結果および考察

CVDによる合成を行う前に流体シミュレーションを用いて反応管内における対流の有無を解析した(図2参照)．すると，明らかに反応管の下部を通して両端から中心へと向かい，そして中心から上部を通して両端へと出ていくという対流が観察された．基板直上のガス速度は10cm/sと平均流速である2.19cm/sより大きく，対流の影響は無視できないほど大きいことが示唆された．また，反応管内部には大きな温度勾配が存在することも明らかとなり，これらの結果は基板位置の制御が再現性に影響を与えることを示している．そのため，本研究では±1mmの精度で基板位置を制御した．

紙面の都合上，以下では反応温度925℃，TaCl₅の温度150℃，硫黄の温度210℃で合成したTaS₂の結果を記す．図4に光学顕微鏡像(OM像)を示す．結晶構造を反映した三角ドメインが観察され，ドメインサイズは約5μmと比較的大きかった．とりわけ注目すべきは三角ドメインが一軸方向に配向していることである．ここには示していないが，ヒストグラムを作成すると76%のドメインが同一方向に揃って成長している．これはサファイア基板の(0001)面が三回対称を有するために，特定の方向への成長が最安定になるためと考えられている²⁾．さらに，この試料についてX線回折(XRD)パターンを取得した(図5参照)．すると，(0001)面に対応する回折ピークのみが見られ基板に対してエピタキシャルに成長していることが確認された．層間距離は0.596nmと計算され，これはバルクTaS₂のそれと一致しておりTaS₂が生成していることを示す．エピタキシャル成長の事実は，OM像で三角ドメインが基板に対して平行に成長している結果と矛盾しない．電子線回折(SAED)からは(1010)面に由来するd値が0.27nmと得られ，この結果もTaS₂の生成を支持していた．さらに，X線光電子分光法を用いて元素分析を行ったところTaとSの存在が確認された．ただし，表面から2nm程度まで自然酸化膜が形成しており，この表面酸化は単結晶TaS₂でも見られる．酸化膜は不動態としての役割を担っており，これ以上酸化が内部に進行することを防いでいる．結晶相を同定するためにRaman分光法を用いて評価・解析を行ったところ，2H構造に特有の振動モードであるE_{2g}(295cm⁻¹)とA_{1g}(399cm⁻¹)が観察された．反応温度である925℃では1T構造が最安定であり，室温では2H構造が最安定である．まれに1T構造が得られることもあり，反応後の冷却過程で1Tから2Hに構造相転移が起こっていると推察している．

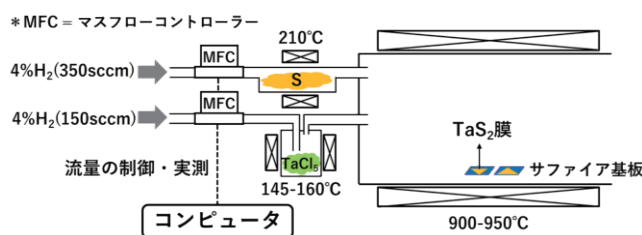


図2 流路分離式化学気相蒸着装置 (CVD装置)。

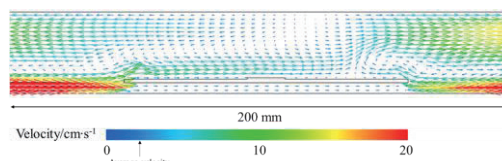


図3 反応管内の流速分布に関するシミュレーション。

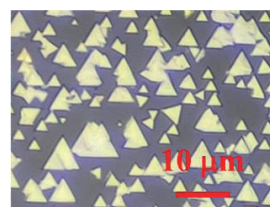


図4 TaS₂の光学顕微鏡像。

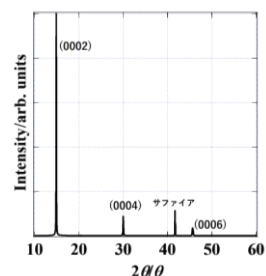


図5 TaS₂のXRDパターン。

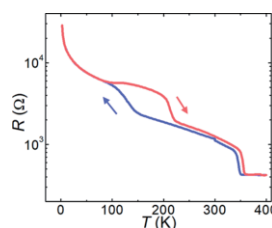


図6 抵抗の温度依存性。

1T 構造の TaS_2 に対する抵抗の温度依存性を測定した結果を図 6 に示す. 1T 相には 3 つの CDW が存在し, それぞれ Commensurate CDW (CCDW)・Nearly commensurate CDW (NCCDW)・Incommensurate CDW (ICCDW) である. ICCDW $\leftrightarrow$ NCCDW の転移は 350K で NCCDW $\leftrightarrow$ CCDW の転移は 215K/150K で起こる. NCCDW $\leftrightarrow$ CCDW の転移は金属-絶縁体転移であり, 大きな抵抗変化を示すと共にヒステリシスがあるのが特徴である. 今回測定した 1T- TaS_2 の試料ではこの金属-絶縁体転移が明瞭に観測されており, 非常に良質な膜が形成していることが示されている.

4. 結論および今後の展望

柳瀬が独自開発した流路分離式 CVD 装置が TaS_2 の合成にも有効であることを実証した. その上で, 合成条件を適切に制御すれば一軸配向したエピタキシャル膜を作製できることを示した. 得られた薄膜は XRD, SAED, XPS, Raman 分光より評価・解析を行い, TaS_2 であることを確認した. 本研究で得られた TaS_2 はほとんどが 2H 構造であったが, まれに 1T 構造のものも見られた. 1T 構造を選択的に得るためには合成後の急冷操作が必要で, 今後の課題である. 流体シミュレーション結果からは, 反応炉内において大きな対流と温度分布が発生していることが明らかとなった. これは基板位置が再現性に影響を与えることを示している. また, 対流と温度分布の発生は大面積化を妨げる要因となるので, 将来的には電気炉を縦型化することでそれらを抑える必要があると考えている. 1T- TaS_2 に対する抵抗の温度依存性を評価したところ明瞭な金属-絶縁体転移が観測されたことから, 良質な膜が形成していることが示唆された. 今後は 1T- TaS_2 を用いたスイッチングデバイスの作製と新規量子相の探索を行いたい.

今回は Phase2 への移行が叶わなかったが, 本共同研究を通じて得られた協力関係は非常に強力なものとなった. 研究期間内に論文を掲載できたことは大きな成果である³⁾. この協力関係を継続させ, 科研費等への共同研究へと繋げたいと考えている.

謝辞

本研究は北海道大学大学院工学研究院の島田敏宏教授, 東京都立大学大学院理学研究科の廣瀬靖教授, お茶の水女子大学基幹研究院の近松彰准教授の協力を得て行われました. この場を借りて感謝申し上げます.

REFERENCES

- 1) T. Yanase, *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 4467.
- 2) J. Dong, *et al.*, *Nat. Commun.*, **11** (2020) 5862.
- 3) T. Yanase, *et al.*, *CrystEngComm*, **26** (2024) 341.

研究成果

- 1) 柳瀬 隆, 江橋美羽, 島田敏宏, 化学気相蒸着法によるエピタキシャル TaS_2 薄膜の作製, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月19日.
- 2) Takashi Yanase, Miu Ebashi, Kotaro Takamure, Wataru Ise, Hiroki Waizumi, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, Toshihiro Shimada, "Unidirectional growth of epitaxial tantalum disulfide triangle crystals grown on sapphire by chemical vapour deposition with a separate-flow system", *CrystEngComm*, **26** (2024) 341.

多次元脂質分布情報を活かす多変量解析法の研究

大塚 洋一^{*1} 小山 聡^{*2}

Multivariate Analysis to Take Advantage of Multidimensional Lipids' Distribution Information

Yoichi OTSUKA^{*1} and Satoshi OYAMA^{*2}

Mass spectrometry imaging is a technique that allows researchers to observe the distribution of various components within biological tissues, which are composed of cells. This method is advantageous because multiple information on the distribution of components can be obtained in a single measurement. To accurately assess the differences between these components, an analytical approach is needed that is suitable for the specific objectives of a study. In this study, machine learning was used to analyze multidimensional chemical distribution information of mouse testes, which was obtained using tapping-mode scanning probe electrospray ionization. Our findings from linear discriminant analysis and linear support vector machine analysis revealed that the distinction between wild-type and knockout mouse data was highly accurate.

1. 背景と目的：質量分析イメージングによる多次元化学分布情報計測

細胞内では、分子の粗密集合状態が化学的相互作用により形成され、生命活動に必要な代謝反応が高効率に進行する。生体組織を形作る、細胞群に含まれる成分の一斉分析技術は、生命科学分野の基礎理解と応用の両面で重要である。

質量分析イメージング (MSI, mass spectrometry imaging) は、生体組織の多彩な成分分布の可視化を可能にする。図1にMSIの概要を示す。基板上に固定された組織切片 (図1(a)) の、微小領域に含まれる成分をイオン化し (図1(b))、質量分析装置に導入することでマススペクトルを得る。試料上のイオン化領域を二次元方向に走査することで、試料の座標に紐づけられたマススペクトルを得る (図1(c))。マススペクトルは、イオンの m/z (質量を統一原子質量単位で割った値を、イオンの電荷数で割って得られる無次元量) と信号強度の関係を表す。MSI のデータはピークの数に対応した多次元構造となる。特定の m/z のイオンピークの強度情報を、座標情報と紐付けて画像化することで、試料成分の分布をイオン像として可視化することができる (図1(d))。

大塚は、タッピングモード走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法 (t-SPESI, tapping-mode scanning probe electrospray ionization) の開発と生体組織の MSI の研究を進めてきた。t-SPESI の概要図を図2に示す。マイクロサイズの開口部が形成された熔融石英製のキャピラリープローブ (プローブ) に、高電圧を印加した溶媒を流しながら、プローブの共振周波数で上下方向に振動させる。

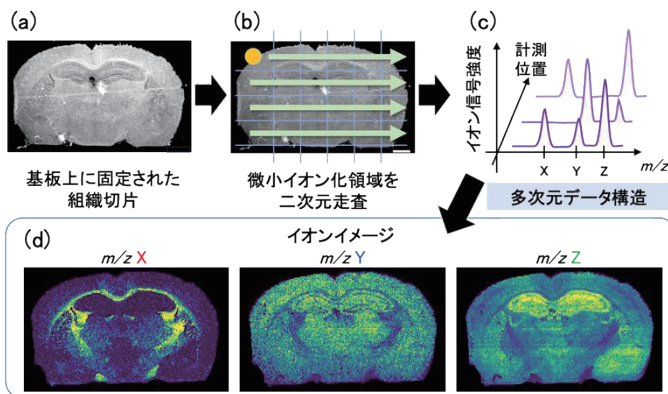


図1 質量分析イメージングの概要図。

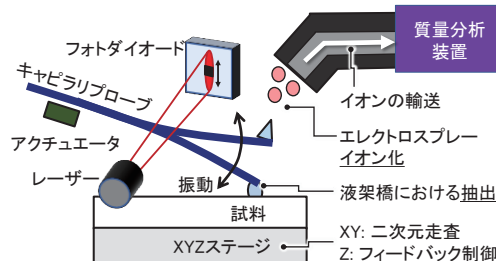


図2 t-SPESIの概要図。

2024年2月21日 受理

^{*1} 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻

^{*2} 名古屋市立大学データサイエンス学部

プローブ端が試料に接触すると、両者の間に溶媒の液架橋が形成され、試料成分が抽出される。その後、プローブが上に移動すると抽出液が持ち上げられ、エレクトロスプレーイオン化が生じる。プローブ先端部の抽出液が、帯電液滴として脱離し、液滴が乾燥すると共に分子が気相イオンへと変換される。気相イオンは質量分析装置に導入され、マスペクトルが計測される。本方法は、数十～数百フェムトリットルの微小体積の溶媒を試料表面に断続的に供給し、試料成分の抽出とイオン化をミリ秒で実施することができる。また、レーザー光でプローブの振動振幅を検出し、振幅が一定になるように試料ステージの高さを調整することで、試料の凹凸による抽出とイオン化への影響を抑制し、安定化できる⁽¹⁾。

MSI で得られる多次元化学分布情報は、疾患組織の異常・正常領域の識別や、異常領域に含まれる生体成分の特定などに活用出来る。本研究では、生体組織の多次元化学分布情報を高感度・高空間分解能で捉えるための要素技術の開発と、疾患組織の計測データから疾患特異的な分子情報を抽出するための多変量解析法の開発を目的とした。

2. 機械学習の質量分析イメージングデータへの適用

MSI で得られる情報は、試料の座標、およびイオンの m/z とその信号強度を含む。本研究で用いたデータでは、10 万点以上の計測ポイントに対して、数百種類のイオンのスペクトル情報が含まれる。これらの多次元データからの特徴量抽出を行うためには、異なる次元の相関を考慮した次元圧縮を行う必要があると考えられる。そこで、小山がこれまでに取り組んできた、多次元データの解析手法の一つである機械学習を、多次元脂質分布データに適用し、疾患状態の有無の判別と、疾患に強く相関する成分群の特定を行うことを目指した。

本研究では、教師あり学習の一手法である、線形判別分析 (LDA, linear discriminant analysis) と線形サポートベクターマシン (SVM, supporting vector machine) を検討に用いた。これらの方法は、共に教師あり学習に分類される。LDA は、入力データを 2 つのクラスへと判別するために、直線への射影を用いて分類を行う方法である。多次元データに対して、各データ点がある軸 w へと射影し、射影した軸上で 2 クラス分類を行う。 w は、元の情報を 2 つのクラスへと分類するときの重み関数としても考えられるため、どのような成分が判別に大きな影響を与えるのかを調べることができる。また、線形 SVM は、基本的に 2 クラス分類を目的として、2 クラスを 1 つの超平面で分類する方法であり、超平面を判別関数とする。学習データ $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ が 2 つに分けられていると仮定したとき、変数 $(w_1, w_2, \dots, w_p)$ を法線ベクトルとする超平面、 $w_1x_1 + w_2x_2 + \dots + w_px_p + b = w^T x + b = 0$ 、で全データを分類するという手法である。

LDA と線形 SVM はいずれも線形分類器の一種であり、特徴集合 (m/z) に対する重みベクトル w が学習の結果として得られるが、 w を定める基準が異なる。LDA は各クラスのデータ全体の分布を考慮して射影する方向を決めるため、データの全体的な傾向を捉えることができる。計算量はデータ数に対して線形に依存するため、大規模なデータに対しても比較的高速に計算できるという利点がある。SVM はクラス境界の近くのデータ点に着目して超平面を定めるため、クラス境界から遠い外れ値の影響を受けにくく、新規データに対する分類精度が高いという利点がある。一方で、計算量が一般にデータ数の 2 乗ないし 3 乗に依存するため、大規模データへの適用が困難であるという問題がある。

これらの高次元データに対する解析手法を用いることで、生体の多次元脂質分布の背後にある潜在的な特徴を抽出し、脂質分布と疾患状態との関係に関する知見を得ることを目指した。

3. 疾患組織の質量分析イメージングデータの解析による疾患状態の判別

不飽和脂肪酸の一種であるドコサヘキサエン酸 (DHA, docosahexaenoic acid) を含むリン脂質 (DHA-PLs, docosahexaenoic acid-containing phospholipids) は、細胞膜の流動性を高め、健康維持に重要な役割を果たす。リゾリン脂質アシル基転移酵素 (LPAAT3, lysophosphatidic acid acyltransferase 3) の欠損マウス (KO マウス) では、PL-DHA の生合成が阻害され、精巣組織における精子形成の障害が生じることが報告された⁽²⁾。しかしながら、疾患に関与する脂質の組織内分布は十分に解明されていない。

精巣組織において、精子形成が行われる曲精細管 (CST, curved seminiferous tubules) で精細胞の分化が生じる。精巣組織を薄切すると、CST の断面が得られる。断面の外周部から内部に向かって細胞が分化・成熟し、最終的に中央部分で精子が生成される様子が観察できる。CST を構成する細胞の分化の過程と、脂質分布の関係を可視化することは、精子形成不全の機構解明の一助となることが期待される。本研究では、t-SPESI を用いて KO マウスと野生型マウス (WT マウス) の精巣組織の MSI を実施し、両者を判別するための特徴量の抽出を試みた。計測で用いた組織切片は、国立国際医療研究センター、進藤英雄博士より試料提供を受けた。

MSI の高感度化のための要素技術として、t-SPESI で生成されたイオンを質量分析装置に輸送するための、イオン輸送管を再設計した。従来方式よりもイオン輸送管の長さを短縮し、さらに質量分析装置のイオン導入口と輸送管を直結することでイオンの検出感度を向上させた。また、t-SPESI の液架橋の大きさを縮小し、MSI の空間分解能を向上するために、先端開口径約 4 μm のプローブを作製した。

ガラス基板上に固定された、WTマウスとKOマウスの精巣組織の切片をMSIに供した。抽出とイオン化のための溶媒として、DMFとメタノールの1:1混合溶媒を用いた。精巣組織の縦550 μm 、横1,000 μm の領域を、ピクセル間距離5 μm で計測した⁽³⁾。計測データの、CSTに該当する領域を関心領域 (ROI, region of interest) として設定し、ROIに含まれる各ピクセルのマススペクトルに含まれるピーク強度情報を抽出した。今回の検討では、総計測点数176,679点 (WTマウス: 110,349点、KOマウス: 66,330点)、イオンピーク数 (m/z の違いに対応する) 1,308点を対象とし、計測点の50%を学習用データに、残りをテスト用データに用いた。解析には、ワークステーション (DAIV FX-I9G90) とMATLAB R2023bを用いた。

次に、LDAによる解析結果を述べる。学習用データの機械学習により得た、イオンピークの m/z に対する判別関数の重み (Delta Predictor) を図3(a)に示す。この重み関数は、どのイオンがWTマウスとKOマウスの判別に影響が大きいのかを示す指標となる。この判別関数を用いて、テスト用データの判別を検証した結果を、図3(b)に混同行列として示す。正解率:99.96%の結果が得られ、高精度にWTマウスとKOマウスを判別出来る事が確認された。

判別関数で選択されるイオン種と、その組織内分布を検証するために、判別関数の重み重みが大きい上位3種類のイオン像について、WTマウスとKOマウスの比較結果を図4に示す。図中の白線は、CST断面の境界を示すために追記された補助線である。WTマウスの m/z 760のイオン像 (図4(a)) では、CST外周部において信号強度が大きく、精子形成の早い段階の細胞において含有量が多い脂質が可視化されたと考えられた。次に、 m/z 792のイオン像 (図4(b)) では、CSTの内部において比較的均質に強度が分布しており、精子形成の全段階で量が大きく変化しない脂質であると考えられた。また、 m/z 844のイオン像 (図4(c)) では、CSTの中心付近において信号強度が大きく、精子形成後期の細胞が関与する領域で含有量が増加する脂質であると考えられた。KOマウスの各イオン像の像コントラストは、WTマウスの同一の m/z のイオン像と共通のスケールで表されている。KOマウスのイオン像の強度は、WTマウスの強度よりも低く、CST断面の脂質分布は不明瞭であった (図4(d-f))。

LDAに加えて、機械学習の一種である線形サポートベクターマシン (SVM, support vector machine) を用いた判別も行った。WTマウスとKOマウスを高精度に判別することが出来た (正解率:99.96%)。一方で、LDAでは判別関数からCSTの構造を反映した脂質イオンを選別できたのに対して、線形SVMではマススペクトルに含まれるノイズ成分が選別される場合が認められた。また、判別関数の導出の計算時間がLDAよりも線形SVMでは54倍大きくなった。

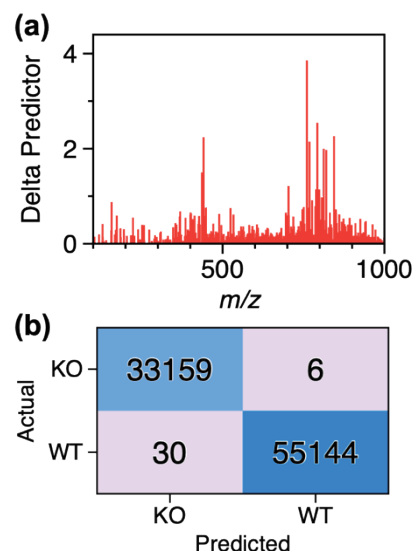


図3 線形判別分析による解析結果。

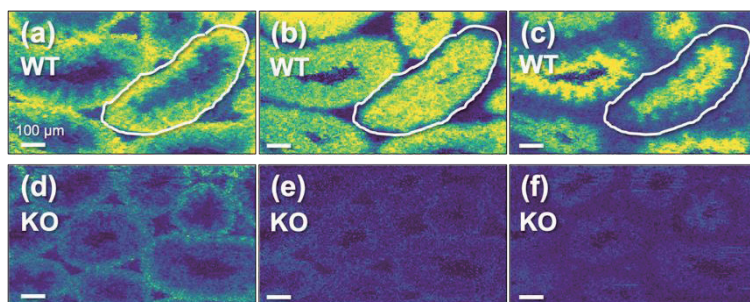


図4 線形判別分析の判別関数で選択された3種類のイオン像の比較。

4. まとめと今後の展望

本研究では、t-SPESIによるMSIの技術開発と、疾患組織の多次元化学分布情報に対する機械学習の適用を行った。異分野融合型の本研究では、定期的なディスカッションやオンサイトでのミーティングを通じて、相互の理解を深めながら研究を進めた。機械学習を用いて、疾患状態の有無を判別するためのイオン種を選別する方法が、データ解析の効率化に有効である可能性が見いだされた。現状では、イオン像の各ピクセルの信号強度の情報に基づいた判別に留まっており、MSIの多次元化学分布情報をさらに活用するためには、組織内の分布状態を識別する方法を導入することが必要である。今後も、生体組織の状態変化に伴う成分分布の変化を捉える解析技術の研究開発を継続するとともに、薬物動態解析などへの応用も進めていく計画である。

REFERENCES

- 1) Y. Otsuka, N. Ote, M. Sun, S. Shimma, O. Urakawa, S. Yamaguchi, T. Kudo and M. Toyoda, *Analyst*, **148** (2023) 1275-1284.
- 2) Y. Iizuka-Hishikawa, D. Hishikawa, J. Sasaki, K. Takubo, M. Goto, K. Nagata, H. Nakanishi, H. Shindou, T. Okamura, C. Ito, K. Toshimori, T. Sasaki and T. Shimizu, *J. Biol. Chem.*, **292** (2017) 12065-12076.
- 3) M. Okada, Y. Otsuka, T. Hashidate-Yoshida, K. Nagata, M. Yamada, M. Goto, M. Sun, H. Shindou and M. Toyoda, *in preparation*.

植物空腹・指令シグナル分子の機能解明と 高機能性成長調整剤の開発

重 田 育 照^{*1} 田 畑 亮^{*2}

Functional Analysis of Plant Hunger/Command Signals and Development of High-performance Growth Regulators

Yasuteru SHIGETA^{*1} and Ryo TABATA^{*2}

Small secreted peptides are important for plant development and environmental stress response. It is estimated that more than 1000 potential secreted peptides exist in Arabidopsis genome, however, so far only very few have been functionally characterized because of the difficulty in mature protein synthesis and gene redundancy. In this study, I identified the importance of IMA peptide in the iron-deficiency response. In addition, I also performed genomics approach (CRISPR/Cas9 genome-editing technique) and found novel cysteine-rich peptides are essential for iron-deficiency stress response. These analyses may pave the way for understanding the novel plant peptide signaling.

1. 研究背景と目的

大地に根を張り、自ら動くことのできない植物は、限られた場所で生育に必要な 14 種類のミネラル（栄養）を土壌から吸収し成長する。植物は脳や神経を持たない代わりに、体中に張り巡らされた維管束を利用し、根と葉のコミュニケーションによって様々な環境ストレスに柔軟に適応する力を備えている。しかし、土壌の栄養が欠乏し、ストレスを感じた時に「植物はどのように空腹を感知し、栄養吸収を促すことで成長を維持しているのか？」は、ほとんど解明されていない。申請者の田畑はこれまで、15 アミノ酸から成る CEP ペプチドが、土壌中の窒素欠乏情報を「根から葉」へと移動し伝える「空腹シグナル」として機能することを証明してきた（図 1 左）。さらに、葉における CEP 受容体および「指令シグナル CEPD」の同定に成功し、根と葉のコミュニケーションによる窒素吸収量調節機構の全貌を明らかにしてきた（図 1 左）。加えて、「鉄」の欠乏ストレスについても、葉と根のコミュニケーションを担い、「指令シグナル」として働く中分子ペプチドの IRON MAN (IMA) を見出し（図 1 右）、中分子ペプチド IMA による植物の鉄吸収量調節機構の解明への端緒をつかみつめる。本研究は、植物の土壌環境ストレス適応戦略について、根から空腹を伝える「空腹シグナル」と根へ栄養吸収を促す「指令シグナル」の 2 つに注目し（図 1）、植物ストレス応答を分子から個体レベルで包括的に理解し、制御する、新しい学問（研究領域）を創成する。さらに、筑波大学 重田育照教授との共同研究を通して、植物の空腹・指令シグナルについて「植物栄養学・有機合成化学・情報生物物理学」の融合という新たなアプローチから、最小限の肥料による安全で効率的な植物栽培を可能とする新たな植物ペプチド資材開発に挑戦する。

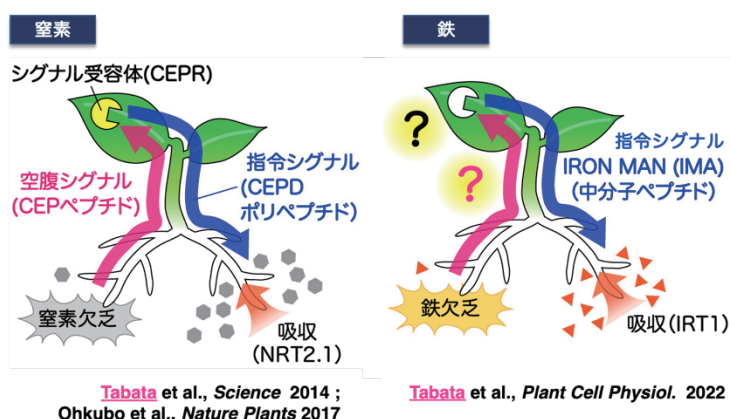


図 1 栄養吸収制御に必須の植物空腹・指令シグナルの発見。

2. 鉄欠乏ストレス応答性「指令シグナル」の機能解析

Split-root「鉄」欠乏培養法によるシロイヌナズナ時系列RNA-seq解析から、「葉から根」へ移動して「根」における鉄吸収を促進する指令シグナル候補分子として中分子ペプチドIRON MAN (IMA) を単離してきた。IMA八重変異体 (ima8x)

2024年3月21日 受理

^{*1}筑波大学計算科学研究センター

^{*2}名古屋大学大学院生命農学研究科応用生命科学専攻

では、不均一な鉄欠乏に応答した鉄吸収関連遺伝子の相補的な mRNA 発現上昇制御が完全に阻害されていた。シロイヌナズナ接木実験により、この *ima8x* における不均一鉄欠乏環境での相補的な遺伝子発現制御の不全は、*ima8x* の地上部を野生型に置き換えることで回復した。加えて、*ima8x* に対して *IMA1* と *IMA3* を回復させた *ima6x* 変異体では、不均一な鉄欠乏での相補的な遺伝子発現応答が野生型と同様のレベルにまで回復した。したがって、鉄関連遺伝子の相補的な発現制御には、シロイヌナズナが持つ 8 個の *IMA* ペプチドのうち、特に *IMA1* と *IMA3* が重要であることが明らかとなった。

3. 鉄欠乏ストレス応答性「分泌型システインリッチペプチド」の機能解析

ゲノム編集によって鉄欠乏応答性ペプチドの三重破壊株の作成に成功した。野生型と比較して、*crp* 三重破壊体の地上部では、*IMA* を含む鉄欠乏応答性転写因子の発現量が変動していた。しかし *crp* 三重破壊体では、Split-root 鉄欠乏処理実験における鉄吸収関連遺伝子の相補的な発現制御は正常にみられた。また、ICP-MS 解析より、*crp* 三重破壊体の地上部の鉄含量は野生型と差が見られなかった。一方で、*crp* 三重破壊体で発現量が低下している遺伝子群について GO 解析を実施したところ「低酸素ストレス」に関与する GO term がエンリッチされていた (図 2)。実際に、三重破壊体では冠水実験による生存率の低下が観察された。今後は、*CRP* を軸として、「鉄欠乏ストレス」と「低酸素ストレス」の関連性を明らかにする必要がある。

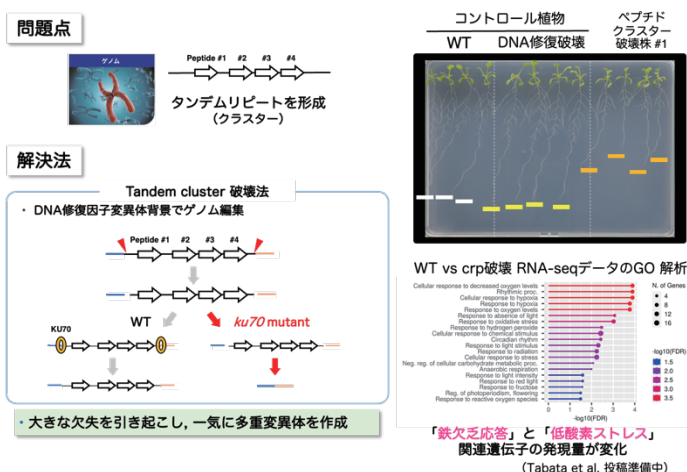


図2 CRPペプチドの機能解析。

4. 栄養欠乏ストレス応答に関わる空腹・指令シグナルの探索

細胞外に放出されて機能する中分子(分泌型)ペプチドは、空腹・指令シグナルの良い候補分子である。名古屋大学 ITbM 大石俊輔博士との共同研究を通して、中分子ペプチドの部分構造を抽出し、再構築 (KAHA ライゲーション) することで、機能を保持する環状ペプチドのライブラリ開発を進め、様々な栄養欠乏応答に関与する中分子ペプチドを探索した。現在、明確に栄養欠乏応答に関わる中分子ペプチドは見出せていない。一方で、*RALF* ペプチド遺伝子の 1 つについて過剰発現体を作出すると、野生型と比較して著しい成長阻害が観察され、RNA-seq 解析からエチレンや防御応答に関与する遺伝子群の発現量が上昇していた。アミノ酸配列の相同性が高く機能が類似していると考えられる *RALF* ペプチドについて機能欠損させた三重変異体を作出して RNA-seq 解析を行った。大きな遺伝子発現変動はなかったものの、いくつかの防御応答関連遺伝子の発現量減少が見られ、反対に「鉄」吸収に関わる遺伝子群の発現量が増加していた、また遺伝学的解析により、ある受容体型キナーゼが *RALF* ペプチドの受容体候補であることが明らかとなった。

5. 今後の展望

IMA がどのようにして「葉から根」へ移動するかイメージング解析を実施する。また、葉から根へと移動してきた *IMA* が、どのように鉄輸送体 *IRT1* の転写を活性化するか明らかにするため、質量分析装置を用いた解析により、指令シグナルと細胞内シグナル伝達を繋ぐハブとなる新規分子同定を試み、その制御メカニズムを解明する。また、「分泌型システインリッチペプチド *CRP*」が、どのように低酸素ストレス応答に関与しているか明らかにする。引き続き、環状ペプチドを用いたスクリーニングにより、様々な栄養欠乏応答に関与する中分子ペプチドを探索するとともに、*RALF* ペプチドの具体的な機能を明らかにしていく。そして、これらペプチド分子のアミノ酸改変・化学修飾により高機能化を目指す。

6. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の研究助成により遂行されたものであり、ご支援に心から感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) Y. Munei, et al., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **71** (2023) 9528-9537.
- 2) R. Tabata, *Frontiers in Plant Science*, **14** (2023) 1107405.
- 3) R. Tabata, et al., *Plant Cell Physiology*, **63** (2022) 842-854.
- 4) R. Tabata, et al., *Science*, **346** (2014) 343-346.

光技術と微細加工技術の融合による 生体分子反応ダイナミクス解析

永井 萌 土^{*1}中曾根 祐 介^{*2}

Novel Analysis of Biomolecular Reactions by Optical Technologies and Microfabrication

Moeto NAGAI^{*1} and Yusuke NAKASONE^{*2}

To understand the molecular mechanisms of biological functions, analyzing reactions of biomolecules is essential. Transient grating (TG) spectroscopy is a unique technique that enables the time-resolved detection of molecular reactions. However, the conventional TG method had limitations in two aspects: one was its restriction to detecting reaction systems driven by light, and another was its low spatial resolution, which prevented observation of reactions in confined spaces such as within cells. Therefore, in this study, we aimed to establish two novel techniques: the liquid-feeding TG method (which operates without light excitation) and the microscopic TG method (which enhances spatial resolution). These were developed through the integration of optical and microfabrication technologies to introduce innovative analytical methods for biological molecule reactions. The liquid-feeding TG method creates a grating using devices containing pneumatic valves or slip chips, and the reaction induced by the mixing of two solutions can be observed in the time domain. The microscopic TG method improves the spatial resolution of TG by employing objective lenses to analyze reactions of biological molecules within minute spaces like cells. This collaborative research has successfully developed essential technologies for these devices. We will further improve the measurement systems to evolve them into highly adaptable and versatile techniques.

1. 背景と目的

生命機能は生体分子に担われ、その本質は細胞内外での化学反応の連鎖である。機能発現時には、分子内の局所反応・高次構造変化・分子間反応という多段階で過渡的な反応を起こすため、生体分子の動作原理の理解には、時間分解での反応解析が必要不可欠である。そのために、吸収や蛍光をベースとした測定法が多用されるが、その多くが局所的な情報を与えるのみで、分子の外形が変わるような大きな構造変化や、分子間の情報伝達の全貌を捉えきれない。そこで中曾根らは生体分子の高次構造に敏感な拡散係数に着目し、過渡回折格子 (Transient Grating: TG) 法により、その時間変化を検出することで、様々な生体分子の反応解析を推進してきた^{1,2}。時間分解での拡散解析は世界で唯一無二であり、他の手法では観測が困難な分子内・分子間反応を高感度に検出できる (図 1)。TG 法では、二本の励起パルス光で形成した光の干渉縞によって分子を励起し、反応に伴う屈折率変化をプローブ光の回折光として観測する (図 1a)。回折格子は分子の拡散によって解消するため、回折光強度の減衰速度から拡散係数を決定できる。格子間隔が $1\ \mu\text{m}$ 程度と短いため、短時間 ($\sim 100\ \mu\text{s}$) で拡散係数を決定でき、その時間変化から高次構造変化や会合・解離反応を検出することが可能である (図 1b)。

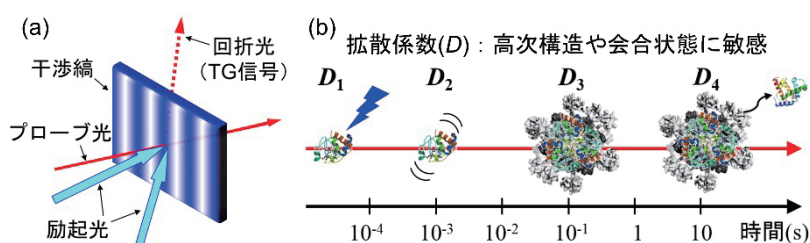


図 1 (a) TG 法の原理図, (b) 拡散係数変化で捉えるタンパク質反応。

2024年3月3日 受理

^{*1} 豊橋技術科学大学次世代半導体・センサ科学研究所

^{*2} 京都大学大学院理学研究科化学専攻

しかし、TG 法はその原理上、光で反応を駆動できる系にのみ適用可能であったため、測定対象は光センサータンパク質に限られていた。また、従来の TG 法は、バルク溶液中での反応解析に最適化されていたため、空間分解能はゼロに等しく、細胞のような微小空間で起こる生体分子反応の観測には適用できなかった。そこで本研究では、中曽根が有する光技術と永井が有する微細加工技術の有機的連携により TG 法を発展させ、「① 簡便で精度が高く、光励起を必要としない反応解析法」、「② 高い時空間分解能を有する反応解析法」という二つの革新的技術を創出することを目的とした(図 2)。

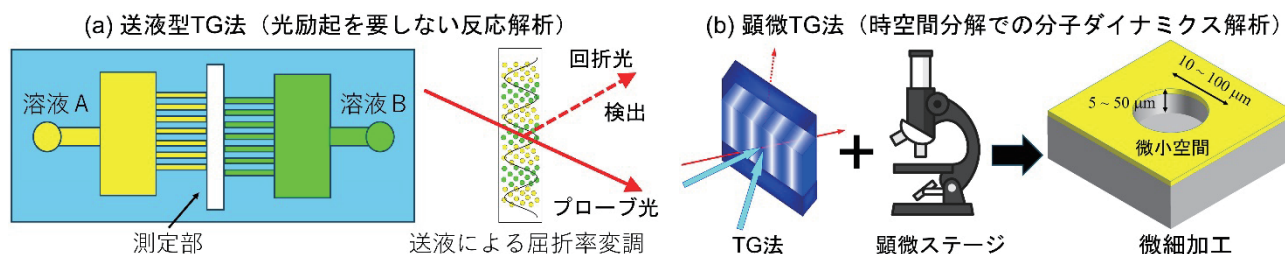


図 2 本研究の概念図。(a) 格子状の微細加工を用いた TG 解析、(b) TG 法の顕微化と微小空間内での反応解析。

2. 送液 TG 法の開発

多様な微細加工技術を駆使することで、光ではなく物理的に格子状の屈折率変調を生成し、これをプローブ光の回折として捉える新手法を開発する(送液 TG 法の開発)。そのために二つの方式で微細加工を行った。1 つ目は空圧バルブ式、2 つ目はスリップチップ式である。以下にそれぞれについての研究内容を報告する。

空圧バルブ式では、組成が異なる二種類の溶液を格子状のスリットから測定部に互い違いに送液することで縞状の濃度勾配を形成し(図 3a)、これに伴う屈折率変調(回折格子)をプローブ光の回折光として検出する。空圧バルブは 10 μm の厚さのシリコンゴム(PDMS)の薄膜を主材料としている。このバルブに

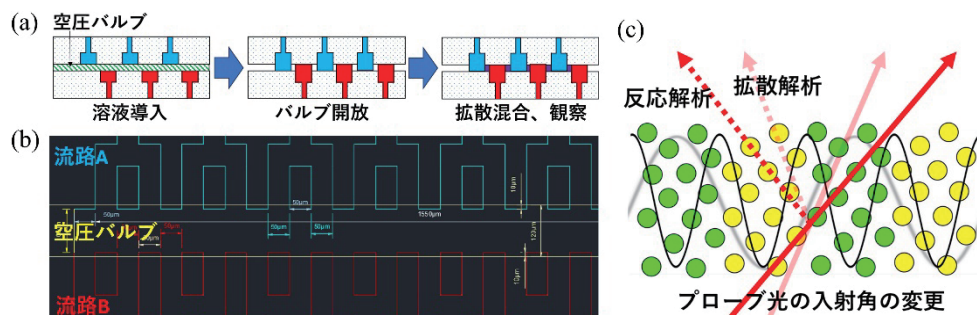


図 3 (a) 空圧バルブ式 TG 法の模式図、(b) 加工図面(流路幅 50 μm)、(c) 溶液中の屈折率変調の模式図(回折角の差を利用した拡散解析と反応解析)。

加圧した状態で、2 液をチャンバ内に充填する。大気圧にするとバルブが開放され、2 液が測定部に入り込み、回折格子が形成される。実際の加工は、図 3b に示す設計図に従って行った。多層 PDMS チップをガラス基板上に載せて、接合後、張り合わせた構造体を作製し、シリコン基板上に厚膜フォトリソ SU-8 を型として PDMS で型取りして作製した。これにより、送液停止後の回折光強度の時間変化から溶質分子の拡散過程を解析することが狙いである。また、二液の混合により化学反応が起こる場合、二液の接触面で新たな屈折率変化が生じる。その格子間隔は、二液の注入で形成する回折格子の格子間隔に比べて半分になるため、回折光が出てくる角度も両者で異なる(図 3c)。したがって、プローブ光の入射角を変えることで、反応による寄与と拡散による寄与を分離して解析できると考えた。しかし、溶液を充填してテスト測定を行った結果、空圧バルブに加圧しても液が徐々に漏れてしまうことがわかった。現在は、送液の精密な ON・OFF を達成するために、上層の空圧バルブの幅を広げるといった改良を加えている。

スリップチップ式では、格子状のウェル加工がなされた上下チップが物理的に分離されており、各チップに 2 液を充填した後にスライドさせて 2 液を接触させる(図 4a)。これにより拡散混合を引き起こし、駆動される化学反応を回折光強度の時間変化として検出する。そのための設計図を図 4b に示す。2 液の混合および観測に用いる格子状のウェルに加えて、液を充填するための流路を配置した。これを二つ用意し、加工面が合わさるように重ねることで、まず流路とウェルを接触させる。送液によってウェル内に溶液を充填したのち、チップをスライドし、ウェル同士を重ねることで二液の混合を開始することが狙いである。チップは、シリコン基板上に厚膜フォトリソ SU-8 3050 を型材料として、PDMS で型取りして作製した。そしてチップ同士の接触やスライドのための制御器を作製した(図 4c)。また、操作時にはチップ間にシリコンオイルを充填することで、潤滑を保ちつつ、蒸発を防ぐという工夫を施した。この装置を用いて実際に位

置合わせをした際の顕微画像を図4dに示す。ウェルが流路に重なった状態から、ウェル同士が重なった状態へと切り替えることができる。さらに、本加工物により回折光が得られるかをテストしたところ、図4eに示すようにレーザー光の透過光に加えて、きれいな回折パターンが得られた。回折角は作製したウェルの格子間隔から計算される回折角と一致しており、異なる波長のレーザーや様々な格子間隔の加工物を用いてのテスト測定に成功している。こうして反応解析の準備が整ったため、現在は実際に溶液を充填してのテスト測定を進めている。

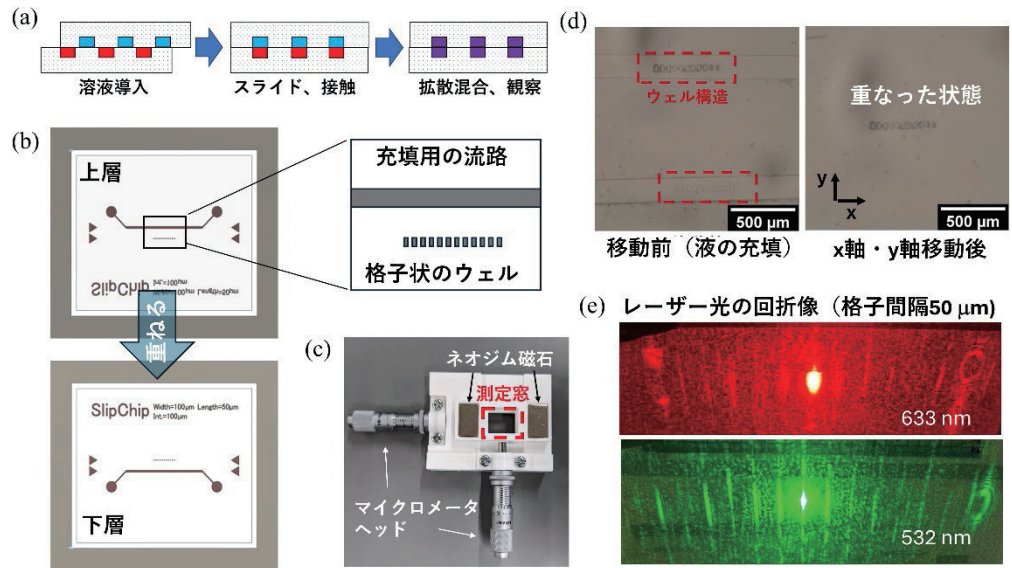


図4 (a) スリップチップ式TG法の模式図、(b) ウェル加工の模式図、(c) スリップチップの制御器、(d) 加工物の顕微画像、(e) レーザー光の回折像。

3. 顕微 TG 法の開発

生体分子が機能する細胞は直径 20 μm 程度の微小空間であり、内部には多種多様な分子が高濃度に混在している。そのため細胞内での生体分子の振る舞いは、希薄なバルク環境とは大きく異なると考えられている。これを実測するために、細胞サイズ程度の微小空間における反応解析法の開発に取り組んだ(図5a)。具体的には、TG法の空間分解能を高めるために、対物レンズや集光レンズを用いたTG法の開発を進め、これまでに水平方向 10 μm 、奥行き方向 30 μm という空間分解能を達成した(通常のTG法は 1 mm 程度)。しかし、テスト測定の結果、TG信号の

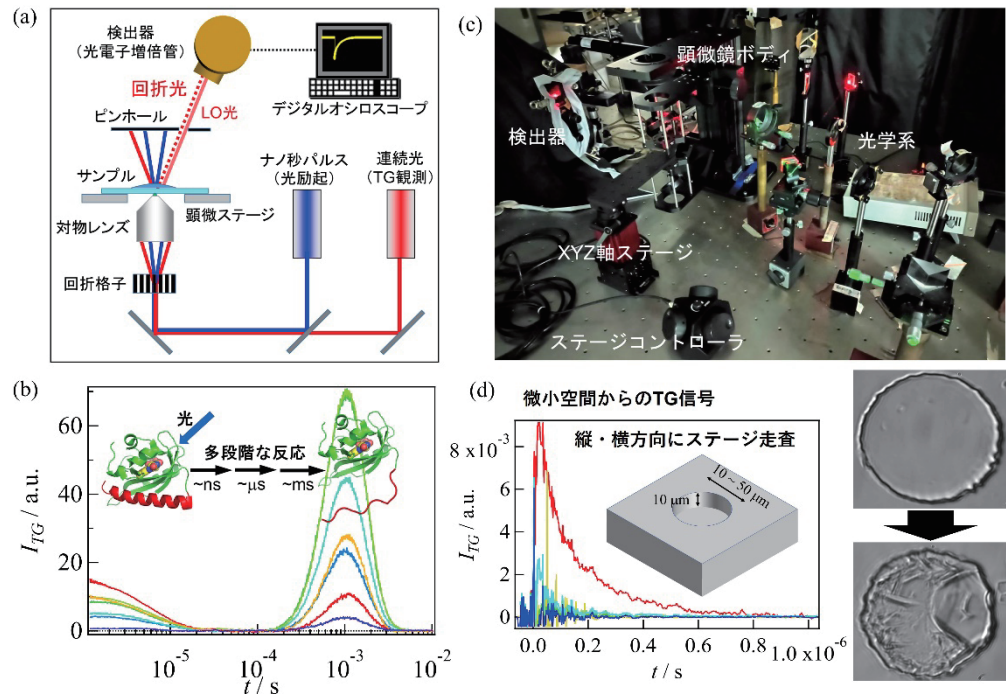


図5 (a) 顕微TG法の模式図、(b) 空間分解能を高めたTG法で得たフォトロピンのTG信号、(c) 顕微鏡セットアップの写真、(d) 微小空間からのTG信号と加工物の顕微画像(上: 溶液封入後1時間、下: 溶液封入後24時間、蒸発による塩の析出)。

強度が非常に弱く、タンパク質の反応解析が困難であることがわかった。当初は対物レンズで集光し、回折された光を光電子増倍管で検出していたが、検出器に届くまでに信号が発散してしまい、信号を大きくロスすることが考えられた。また、これを抑えるために検出器をサンプルに近づけると、散乱光や漏れ光が検出器に入ってしまう、強いノイズとなるこ

とがわかった。そこで、対物レンズをサンプルと検出器の間に追加し、発散する前に平行光に戻すという方式を取った。これにより光の発散が抑えられ、さらに信号光のみをピンホールに通すことでノイズを抑えることができた。その結果、当初より S/N 比を 100 倍近く向上することができた。本手法により、光センサータンパク質 phototropin の反応解析を行ったところ、図 5b に示す TG 信号を取得することができた。ミリ秒付近に観測された立ち上がりと減衰からなる山型の信号は、光励起によってタンパク質分子の拡散係数が変化することを示しており、これは光反応に伴うヘリックス構造の崩壊に起因する³。すなわち空間分解能を高めた TG 法によってもタンパク質の構造変化を高感度かつ高い時間分解能で検出できることがわかった。

続いて本手法を、設計の自由度が高い Thorlabs 社の自作顕微鏡システムに組み込むことで、空間走査しながら各点における反応解析が可能なシステムを立ち上げた (図 5c)。そして、微細加工により細胞サイズ程度の微小空間を作製し、そこにサンプルを滴下して、カバーガラスで密閉したものを測定に用いた。ステージ走査しながら測定した結果、レーザー光が微小空間に合わさるときにのみ TG 信号が得られることを確認した。これは微小空間内の反応を選択的に検出できることを示す結果である。しかし、微小空間に溶液を封入して長時間を置くと、徐々に溶液が蒸発してしまうことが新たにわかった (図 5d)。これは PDMS への水の浸透が原因と考えられるため、現在は浸透を抑えるためのガラスを付与する追加加工を進めている。また、将来的には本手法を細胞内での反応解析に適用することを見据えているため、その準備としてヒト細胞の培養にも着手した。

4. 今後の展望

本共同研究により光技術と微細加工技術の融合を行い、新たな装置開発に必要な技術要素の開発を進めることができた。送液 TG 法は、溶液混合により駆動可能な多岐に渡る生体分子反応 (シグナル伝達、フォールディング、遺伝子制御など) の解析を可能とする。薬剤による分子間相互作用の阻害・促進効果の解析にも役立つため、医学・薬学研究の発展にも貢献しうるほか、簡便な拡散係数測定装置としても活用できるため、微粒子の粒径評価や溶媒の粘度解析に適用するなど、応用性・発展性が高い基盤技術となると期待される。顕微 TG 法は、生体分子反応の時空間分解計測を可能とする。高次構造変化や分子間反応といった分子ダイナミクスを時空間分解で捉えることで、反応速度論に基づく生命現象の数理モデル解析を強力に推進するための基盤技術になると期待される。今後も改良を重ね、将来的には送液 TG 法のポータブル化・パッケージ化や、顕微 TG 法のシステム化を進め、応用性・汎用性の高い技術に昇華させていく予定である。

REFERENCES

- 1) M. Terazima, *Acc Chem Res.*, **54** (2021) 2238-2248.
- 2) Y. Nakasone and M. Terazima, *Photochem Photobiol Sci.*, **21** (2022) 493-507.
- 3) Y. Nakasone, M. Ohshima, K. Okajima, S. Tokutomi and M. Terazima, *J Phys Chem B.*, **123** (2019) 10939-10950.

光照射による特定反応誘導可能な新規試験管内生命現象解析ツールの構築とその評価

河 添 好 孝^{*1}金 森 功 吏^{*2}

Establishment and Evaluation of a Novel Tool to Study Life Sciences by Light Irradiation

Yoshitaka KAWASOE^{*1} and Takashi KANAMORI^{*2}

In all organisms, various reactions such as DNA replication and repair are essential for maintaining vital activities. Synthetic oligo-DNA is an essential experimental tool in biological research and has greatly expanded the scope of research. Photo-functional molecules can trigger various reactions, such as the generation of reactive oxygen species. Importantly, that can be induced at any time by light irradiation from outside of a test tube. The application of photo-functional molecules in biological research will allow us to analyze the repair of oxidative damage in the context of chromatin and to identify new DNA-binding factors. In this study, we investigated the use of a photosensitizer in biological research. We prepared plasmid substrates containing a small photosensitizer. Light-induced DNA damages accumulated around the photosensitizer. Using clawed frog egg extracts, we found that these damages were repaired in the extracts, and that damage repair was also induced in the context of chromatin. These results strongly suggest that photo-functional molecules can be applied to biological researches and have great potential to contribute to researches as a new experimental tool.

1. 研究の背景と目的

全ての生物において、遺伝情報物質である DNA の複製、DNA に生じた損傷の修復や、転写・翻訳など、さまざまな反応が生命活動の維持に必須である。生体内で起こる反応は複雑に関連しあっており、ある反応のみに着目するためには、なにかしらの「トリック」を必要とする。合成オリゴ DNA は「トリック」の一つであり、着目する DNA 鎖の特異的な検出や、特定の DNA 損傷の導入など、研究の幅を大きく広げている。このように、合成オリゴ DNA は、現在の生物研究において、なくてはならないと言っても過言ではないほどの重要な実験ツールとなっている。

DNA はその物性上、非常に多くの損傷を受ける。細胞では、損傷に対して適切な修復が行われることで、遺伝情報は常に安定に維持される。修復機構の破綻は、がんや遺伝病に直結するため、損傷修復機構のメカニズムの理解は、生物学の理解を進めるだけではなく、医療分野においても重要な情報となる。例えば、ヒトを含めた好気性生物は酸素を利用して生命活動を行うため、生体分子はその副産物として生じる活性酸素種 (Reactive oxygen species: ROS) による酸化を受け続ける。酸化損傷塩基は DNA 複製を介して突然変異を誘発するため、細胞のがん化や、特に神経系において障害を引き起こす。酸化損傷塩基に対する個々の修復過程に関しては多くの知見が得られている⁽¹⁾。しかしながら、細胞内での振る舞いを考えた場合、クロマチン構造の影響を考慮しなければならないが⁽²⁾、既存の実験系ではクロマチンを形成した状態での酸化損傷の修復を詳細に調べるためには困難が伴う。具体的には、予め損傷塩基を含む DNA 基質を細胞抽出液等に加えて修復過程を調べようとする

・従来の解析系



・「反応を切り分ける」解析系

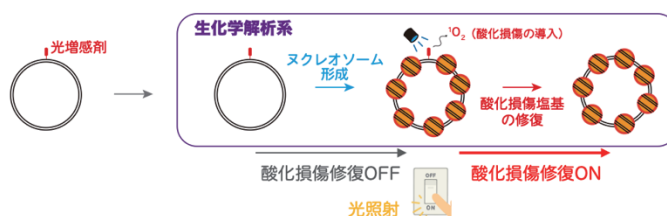


図1 従来のDNA修復機構の解析系における問題点と本研究において構築を目指した「反応を切り分ける」ことが可能な解析系の概要。

2024年3月4日 受理

^{*1}九州大学大学院理学研究院生物科学部門^{*2}東京工業大学生命理工学院

ると、クロマチン形成とDNA修復が同時に起こるため、クロマチン形成後の修復反応に関する生化学的な解析は難しい(図1)。また、クロマチン形成に限らず、時間経過によって刻々と変化する状況下において任意のタイミングで損傷を導入し、修復機構を手軽に再現、解析することは困難であった。

光機能性分子は、光が照射されると蛍光や光増感作用などの光化学反応を起こす分子である。筆者らは光機能性分子として、独自の小型光増感剤(ONBP, 図2a)開発を行っている。光増感剤は光励起されると周囲の酸素($^3\text{O}_2$)を反応性の高い一重項酸素($^1\text{O}_2$)に変換する性質を有しており、この性質を利用し、筆者らは $^1\text{O}_2$ をDNAの局所環境で発生させ、DNA中の核酸塩基を酸化する方法を開発している⁽³⁾。筆者らは、これを生物研究に用いれば、任意のタイミングで解析系にほとんど影響を与えることなく酸化損傷を導入できるのではないかと考えた。そこで、細胞内環境での修復過程を解析する実験系構築のため、図1に示すように、光増感剤修飾プラスミドを合成し、クロマチン形成させた後に光照射する新規実験系を考えた。さらに、光架橋性残基を用いれば任意のタイミングでDNA上のタンパク質を固定化し⁽⁴⁾、修復のダイナミクスを調べることが可能となり、研究の幅がさらに広がる。本研究では、反応の詳細がともに明らかとなっている酸化損傷修復機構と小型光増感剤を対象とし、光機能性分子の生化学解析への応用を目指した。

2. 光増感剤修飾オリゴDNAの合成と評価、光増感剤修飾プラスミドの合成

筆者らの報告⁽³⁾を基に、光増感剤ユニットであるONBP-dUの合成を行い、ユニットを1つ含むGC含量約60%の48 nt オリゴDNAを合成した。

まず、48 bp の二本鎖DNAを用いて光照射を行い、光増感剤ユニット周辺に損傷が導入されるか解析した。光照射後に酸化塩基を含むDNA鎖を切断する処理を行ったのち、アクリルアミドゲル電気泳動を行うと、光増感剤周辺に損傷を導入できていることが示唆された。その後、別途調整したプラスミドDNAへ複数段階の処理を経てオリゴDNAを導入し、最後に、密度勾配遠心法により精製した(図2a)。ア

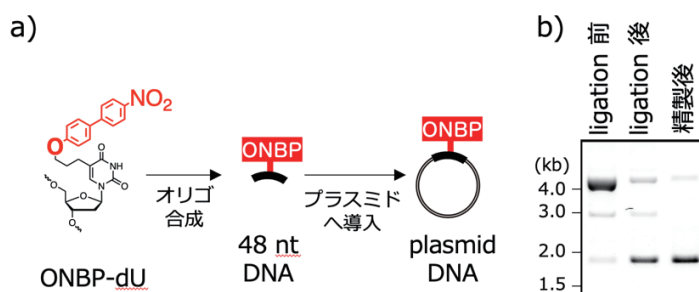


図2 光増感剤修飾を含むプラスミドの合成を行った。

a) プラスミド合成のスキーム。b) プラスミドへの導入処理における途中段階および精製後のアガロースゲル電気泳動結果を示す。

3. 光照射による損傷導入とツメガエル卵抽出液を用いた修復実験

合成した光増感剤修飾プラスミドを用い、予め光照射によって導入した損傷が、ツメガエル卵抽出液中で修復されるか検証した。ツメガエル卵抽出液は、クロマチン形成やDNA修復反応などの様々な反応を生理的な経路で再現する試験管内解析系である^(5, 6, 7)。生化学系であるため、生命維持に必須因子の除去や試薬の添加が可能であり、多くの反応メカニズムの理解に貢献してきた。修復の追跡には、蛍光ラベルdUTP (Cy5-dUTP)を用いた。光照射によって導入された塩基損傷の修復にはDNA合成反応を伴うことが期待されるため、卵抽出液中で修復反応が起こると、その際に基質に蛍光ラベルdUTPが取り込まれるはずである。そのシグナルをもとに、どこに、どの程度、修復が起きたか明らかにできると考えた(図3a)。光照射後のプラスミドを抽出液で反応させた後、アガロースゲル電気泳動によってDNAを分離し、DNAに含まれるCy5のシグナル値を定量解析した。光照射を行っていないプラスミド(図3b, レーン1)と比較すると、光照射後のプラスミド(図3b, レーン2)では約6倍もCy5のシグナル値が上昇していた。以上の結果から、光照射によって損傷の導入ができ、さらに、ツメガエル卵抽出液を用いて修復反応の解析が可能であることが明らかとなった。

最後に、筆者らは細胞内模倣環境での解析を目指し、光増感剤修飾プラスミドと卵抽出液を予め反応させた後に光照射することで、クロマチンを形成した基質においても光照射に応答した修復が解析できるか検討した。予備的な結果ではあ

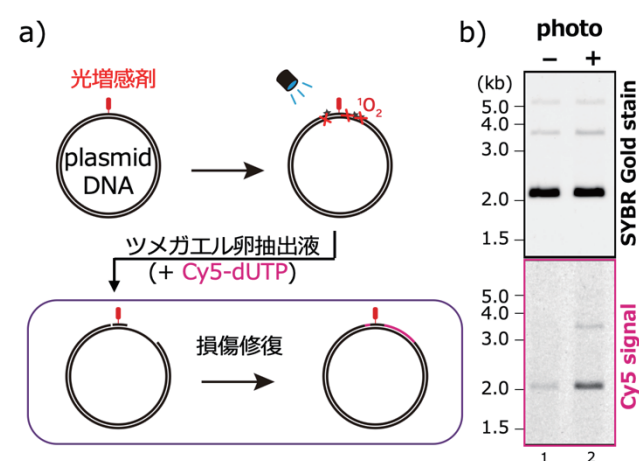


図3 光照射によって生じた損傷は卵抽出液中で修復される。

a) 実験系の概要。b) ゲル電気泳動による評価。光照射によってCy5の蛍光シグナルの大幅な増加が観察された。

るものの、クロマチン上でも光照射によって修復誘導が可能であり、光増感剤と光照射に依存して、基質に蛍光ラベル dUTP の取り込みが観察された。これらの結果から、光機能性分子を生化学に応用することで、クロマチン上での修復など、複雑な反応を詳細に、そして容易に評価できる実験系の構築の基盤ができたと考えている。

4. まとめと今後の展望

今回、光増感剤を例とし、光機能性分子を分子生物学研究へと応用する基盤の構築に成功した。薬剤などの添加は解析系に対して悪影響を与える可能性がある。しかしながら、今回、光照射によって解析系の外部から反応を操作できるようになったことで、可能な限り最適な環境での解析が可能になったと考えている。一方、今回の実験条件においても、長時間の光照射は抽出液の活性に対して悪影響を及ぼした。そのため、今後は解析系に毒性を与えない、より最適な条件を探索する必要があると考えている。

現在、照射する波長に応じて複数の光機能性分子が知られている⁽⁸⁾。例えば、損傷導入に機能する分子に加えて、別波長で励起される光架橋性残基を基質に同時に導入すれば、修復因子の損傷部位へのリクルートについてリアルタイムに解析できる。このように今後本研究の応用が進むことで、反応系自体を操作することなく、複数の反応を外部から操作可能となる、素晴らしい解析系が構築できるのではないかと期待している。

REFERENCES

- 1) A. Sassa *et al.*, *DNA repair*, **93** (2020) 102906.
- 2) M. Ramsom *et al.*, *Cell*, **140** (2010) 183-195.
- 3) T. Kanamori *et al.*, *Sci. Rep.*, **13** (2023) 13.
- 4) H. S. Jeong *et al.*, *ACS Chem. Biol.*, **10** (2015) 1450-1455.
- 5) Y. Kawasoe *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **300** (2024) 105588.
- 6) W. S. Hoogenboom *et al.*, *Dev. Biol.*, **428** (2017) 300-309.
- 7) S. Repmann *et al.*, *J. Biol. Chem.*, **290** (2015) 9986-9999.
- 8) K. Kozoriz *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **56** (2023) 25-36.

相変化材料を活用した高機能蓄熱装置の最適設計

宮田 喜久子^{*1}竹澤 晃 弘^{*2}

Design Optimization of Phase Change Material Based High-performance Heat Storage Device

Kikuko MIYATA^{*1} and Akihiro TAKEZAWA^{*2}

The heat storage device is the key technology for solutions to thermal and energy problems. Phase change materials (PCMs) are popular to achieve heat storage devices. It utilizes the phase change energy characteristics as the thermal storage function. However, it has some problems in characteristics, such as difficulties in the optimal material implementation and limitations in the mass efficiency caused by low thermal conductivity characteristics. To optimize the heat storage device design, this research clarifies two main aspects. One is the thermal interface and requirement control technique for the PCM device. Generally, the heat storage device works passibly and it is important to sort out the requirements of the controlled target, application environments, and interface control methods. The other is the optimal design methods for the thermal path in the PCM. We apply the lattice structure to improve the thermal conductivity in the PCM and optimize the structure utilizing Topology optimization methods. Some useful results are shown for each aspect, and it will help future detailed discussions to design a more realistic application.

1. 背景・目的

蓄熱技術は熱・エネルギーに係る課題を解決する重要技術として注目をあびている。例えば、余剰・不要熱エネルギーを回収し、所望の日時・場所で取り出して利用するエネルギーの利用効率を向上させるシステムや、温度依存性の高いデバイスの機能性能保持システムへの適用が期待される。その蓄熱機能実現に多く用いられる物質が相変化材料(Phase Change Material: PCM)である。温度変化などにより材料のとり相が変化する物質であり、相変化に要するエネルギーとして蓄熱が可能となる。その効果的な実装には制御対象を考慮した蓄熱システムの設計要求条件の明確化や適切な材料選定が必要になる。また、一般的に用いられる PCM は固液相変化を用いるもので熱伝導率が低く、実装の自由度も低くなっている。熱伝導率の低さは、制御対象の温度変化に対する応答速度に影響し、対象温度が期待される温度制御範囲から逸脱する要因となる。また、材料増による蓄熱量の増加を実質的に阻害し蓄熱性能を制限する要因となっている。

これらの課題の解決のため、我々は大きく2つの項目に取り組む。1つ目は制御対象の特性や環境条件を整理し蓄熱システムの設計要求条件を明確化する手法の解明である。また、制御対象に合わせた PCM の材料特性や実装検討などの情報整理も行う。2つ目としては制御対象の温度状態変化を PCM に速やかに伝えるための伝熱パス構造の検討である。ここでは、ラティス構造の形成を提案する。ラティス構造とは、主たる構造の内部に格子状の多孔質構造を形成する、積層造形特有の高機能構造の総称である。適切な構造を形成し組み合わせることにより、PCM の内部にまで熱を伝え、温度分布の平滑化を促進し制御対象の温度変化に対する応答性を上げることを狙う。また、応答性向上によって PCM の実装質量効率向上を可能とする。この項目に対しては、トポロジー最適化を活用し、任意の性能の蓄熱構造に対し、最適なラティス形状を導出する最適設計法を構築するとともに、それを活用し小型で高性能な蓄熱構造を開発する。

2. 蓄熱システムの設計要求条件の明確化・実装形態の検討

ここでは、具体的なケーススタディを通した検討を行う。適用対象としてまずは、極限環境の1つであり、高真空状態であり制御対象以外への熱的結合が弱いことから設計デバイス自体の評価を実施しやすいと考えられる宇宙機のリチウムイオンバッテリー温度保持機構を設定する。リチウムイオンバッテリーの特性は温度依存性が極めて高く、低温時には充電ができなくなり、高温では熱暴走の危険性が生じる。よって、0°C以上の常温付近で一番安定した性能を示す。

蓄熱デバイスの設計要求条件整理を行うにあたり、制御対象と外部との熱結合状態の設計を簡易モデルにより実現することを検討した。実現可能性は実機特性をふまえた簡易熱数学モデルを構築することにより検証した。解析モデルは、Thermal Desktop ver. 6.1 と SINDA/FLUENT を用いて構築した。10cm³立方体サイズである 1UCubeSat 衛星を適用対象と

2024年3月1日 受理

^{*1}名城大学理工学部交通機械工学科^{*2}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

し、過去・将来衛星のプロジェクト情報から衛星形状、表面特性、発熱量、軌道情報などを設定した。外部からの熱入出力模擬のため、最外装の材質と熱光学特性は実機を模擬するが、内部搭載機器については制御対象とその他の機器を規定の発熱量と物性値を持つ等価質量モデルで定義することにより検証の簡略化をはかった。複数の条件に対して同様の検討を実施し、手法の汎用性を確認した。図1で示す将来国際宇宙ステーションから放出される予定の衛星⁽¹⁾に対して構築した簡易モデルを利用して機器間の熱結合パラメータを設計した結果の例を図2に示す。衛星全体を衛星構体、内部機器等価モデル、PCM制御機器等価モデルの3つ構成要素で模擬し、それぞれの構成要素間の熱結合パラメータを調整することにより、適切な機器間熱結合パラメータの傾向を取得した。図2の例は内部機器と構体の熱結合パラメータ変更時の機器温度に与える影響を確認した際のものである。これらの結果は、衛星実機モデルにて取得されたデータと比較することにより妥当性を評価した。

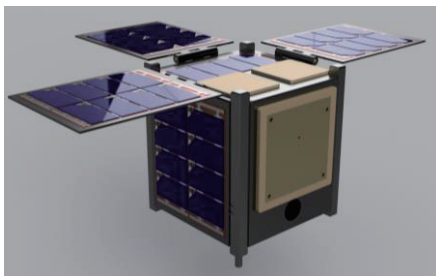


図1 適用先衛星イメージ図。

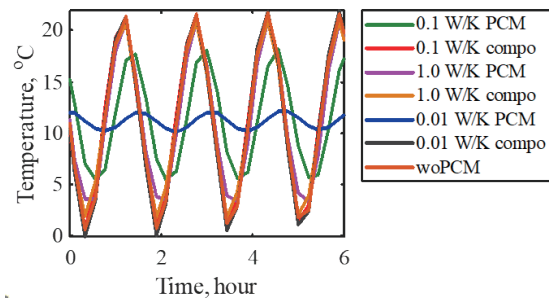


図2 熱結合パラメータの感度解析結果。

また、検討したPCMの条件を実現する材料および成型方法と製作した機構をシステム設計に組み込むための手法についても詳細な検討を行った。昨年度の豊田理研スカラーにおいては、二酸化バナジウム(VO_2)の一部のVをタングステン(W)で置換し、そのドーパ割合を変更し相転移点を変更したものをエポキシで固めて実装する手法を提案した。²⁾しかし、構成要素の個別の熱特性評価を行ったのみで、システムとして成型したものに対する評価は不足していた。よって、システムとして実装したものに対して試験を実施し、実験結果と合致する熱数学モデルを構築することにより、今後のシステム設計に知見を適用することを可能とした。さらに、軽量化を狙い新たに図3のようなマイクロカプセル化したノルマルパラフィンエポキシを固めて実装した供試体も作成し、簡易加熱試験及びその熱数学モデルの構築を通して物性パラメータの同定を行った。さらに、銅テープの挿入パターンを変更するベンチマーク問題を設定し、同定した物性値を用いた機器設計の妥当性を評価した。複数の銅テープの挿入パターンを模擬したモデルを構築し、条件を併せた供試体による実験結果と比較することにより、構築した熱数学モデルの妥当性を評価した。ある供試体に対する解析と実験の結果を比較したものを図4に示す。

詳細については別途公表予定であるが、設計に係る各種条件を簡略化モデルで適切に整理する手法の提案および検証を行うとともに、設計要求に見合うPCMを設計・製作するための各種基礎検討を実施することができた。

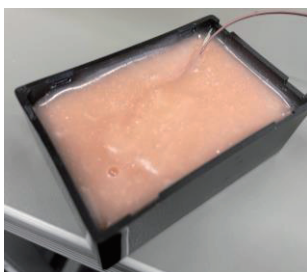


図3 ノルマルパラフィンマイクロカプセルを適用した供試体。

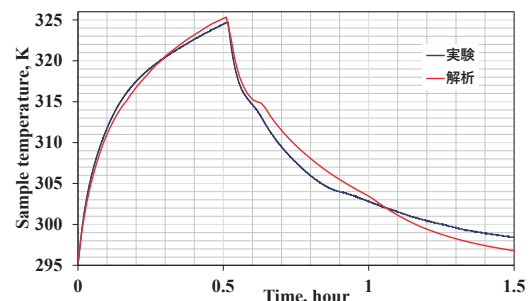


図4 PCM熱数学モデルの妥当性評価。

3. PCMに効率よく熱を蓄えるための蓄熱構造の最適化

ここでは、蓄熱にかかる時定数を向上するため非定常の熱伝達現象を考慮したトポロジー最適化を行った。想定する設計領域を図5に示す。一辺40mmの正方形領域であり、奥行きも40mmと想定する。設計領域の左下の境界に30Wの加熱

部分を設定, それ以外の外周は断熱条件とする. 設計領域の内部で熱伝導の良いアルミニウム (HCM) と PCM を配分する.

密度法によるトポロジー最適化を考えるにあたり, 材料密度 ρ_s に対する材料特性の補完を考える必要がある. ここでは, 一般的に用いられる SIMP 法による補完を考える. 熱伝導率に対する補完には, 指数関数的なペナルティとして(1)を与える.

$$k = k_{HCM} + (k_{HCM} - k_{PCM})\rho_s^p \quad (1)$$

比熱に関する項についての補完も同様の手法を用いるが, 潜熱の影響によりこの項の非線形性は強くなってしまいうために, 密度に対しては線形に補完する. 比熱に対する補完は, 指数関数的なペナルティとして(2)を与える.

$$\rho C_p = (\rho C_p)_{HCM} + ((\rho C_p)_{HCM} - (\rho C_p)_{PCM})\rho_s^p \quad (2)$$

さらに潜熱に対して以下の補完関数を設定する.

$$L = L_{PCM}(1 - \rho_s) \quad (3)$$

本解析で想定する材料と物性値の設定を Table 1 にまとめる. PCM 密度は固相と液相において同じであると仮定する.

Table 1. Material properties

	HCM (Aluminum)	PCM (RT44)
Thermal Conductivity [W/mK]	200	0.2
Density [kg/m ³]	800	2700
Specific heat capacity [kJ/kg/m ²]	2000	920
Latent heat storage [kJ/kg]	N/A	165

最適化問題では, 以下の目的関数を考える. 熱が流入する箇所の温度を最小化するような目的関数を考える. 提案デバイスが冷却対象である発熱体に取り付けられると, 設計した構造を通して PCM に熱が伝わる. ヒートシンクの性能評価の指標として, ある熱量が流れた時の温度の上昇幅を考える熱抵抗という指標があり, 環境温度としての空気の温度から, 熱が流入する箇所の温度を低く保ち, 熱抵抗を小さくすることが重要とされている. よって今回の目的関数として熱流入部の温度の境界積分を考え, それを最小化する最適化を行う. 非定常の解析における最終時刻において目的関数を評価する. ここで体積制約は総領域の 30%とした. 有限要素法およびトポロジー最適化には COMSOL Multiphysics を使用した. COMSOL において計算した感度をもとにして, MMA を用いて設計変数の最適化を行った.

最適化の結果として図 6 に示す形状を得た. 設計領域左下から設計領域全体につながった状態で HCM が分布している形状が得られていることがわかる. 左下の境界から系内に流入する熱流束を, 設計領域のすみずみまで広めるための形状が導かれていることがわかる.

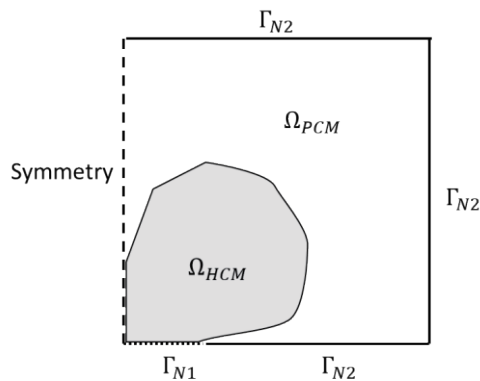


図5 解析モデル.

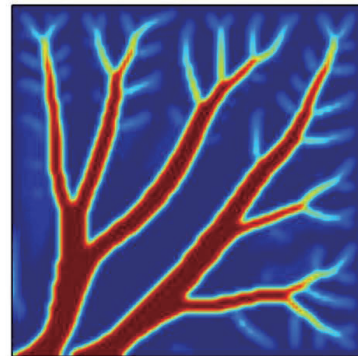


図6 トポロジー最適化結果.

設計領域左下の境界部分の温度を指標に，一般的な形状と最適化された構造を比較して性能の評価を行う．設計領域の左下に HCM で構成される非設計領域を設定し，その非設計領域を通して熱流束が加えられる環境下において比較を行った．比較対象の一般的によく用いられる形状として，Advanced Cooling Technologies 社の PCM ヒートシンク³⁾を参考にした．最適化形状とベンチマーク形状に対して最適化と同様の境界条件を与えて解析を行ったところ，図 7 に示す結果を得た．アルミ部分の温度が低く抑えられていることから PCM への蓄熱量がより大きくなっていることを確認できた．

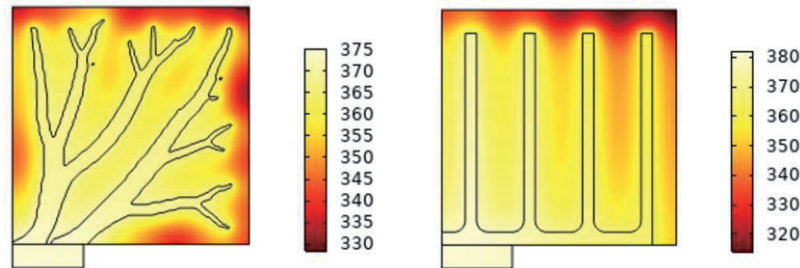


図 7 最適化形状（左）とベンチマーク形状（右）の比較.

図 8 に示す装置を用いて実験検証を行った．最適化形状とベンチマークモデルを放電加工機によりアルミブロックから切り出した．アクリルでできた 3 つのパーツからなる筐体に入れた供試体を入れ，根本部分からカードリッジヒーターで熱を供給し，更にその近傍で温度を計測した．融解した構造に充填し蓋をし，常温になった後に加熱を開始した．図 9 に温度計測結果を示す．同じ熱量を加えているにもかかわらず，最適化形状の方が 3 °C 程度低くなっており，PCM に効率よく熱が蓄えられていることがわかった．

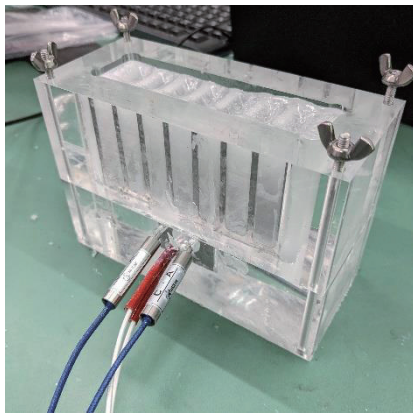


図 8 実験装置.

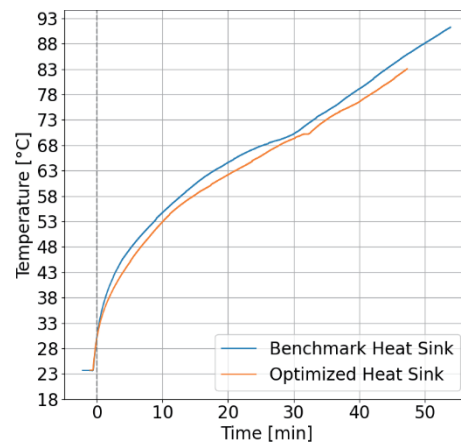


図 9 温度計測結果.

4. まとめと今後の展望

本研究を通して，ケーススタディを通した蓄熱システムの設計要求整理手法の解明と，要求に合わせた PCM デバイスの設計補助ツールの確立，PCM に速やかに対象の温度変化を伝える最適なラティス構造を持つ蓄熱デバイス構造を導出するトポロジー最適化を用いた最適設計法の構築に取り組んだ．今後，これらの知見を活かし小型で高性能な蓄熱構造を開発することを目指す．

REFERENCES

- 1) 山縣雅紀，脇田悠利名，宮田喜久子，青柳賢英，第 44 回日本熱物性シンポジウム，B131 (2023).
- 2) M. R. Yamagata, Y. Wakita, Y. Tsuruda and K. Miyata, *Thermal Science and Engineering Progress*, **37** (2023) 101601.
- 3) Advanced Cooling Technologies inc. 'PCM heat sinks', <https://www.l-act.com/products/pcm-heat-sinks/>, Retrieved: 2023/08/03.

高ひずみ化合物の精密分子合成に基づく メカノクロミックポリマーの開発

石垣 侑 祐^{*1} 百合野 大 雅^{*2}
小 野 利 和^{*3}

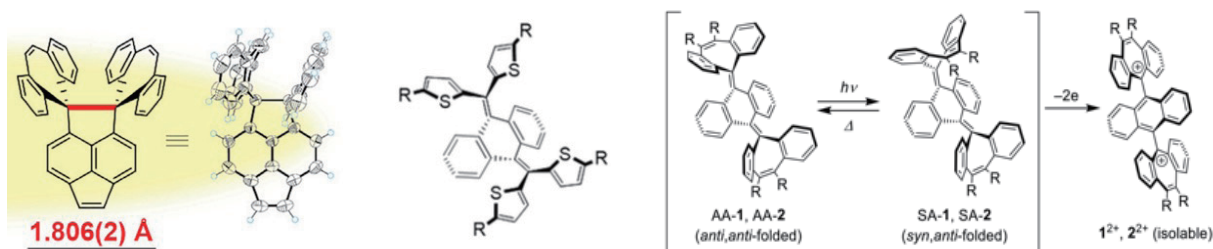
Development of Mechanochromic Polymers Based on Precise Molecular Synthesis of Highly Strained Compounds

Yusuke ISHIGAKI^{*1}, Taiga YURINO^{*2} and Toshikazu ONO^{*3}

Newly designed functional compounds help our daily and future lives, and therefore the development is continuously desirable. To date, novel design of functional polymer exhibiting dynamic chromism has been required, which combines macroscopic and microscopic forces. “Mechanophore” is known as a valuable family of molecules showing mechanochromism, whose color drastically changes from one to one with mechanical forces. In this collaboration research, we focused on a highly strained compounds, which had numbers of semi-stable conformations. Precise molecular preparation based on organic synthesis enabled reducing the energetic barrier between both conformers and implemented the *de novo* formation of mechanochromic polymers.

1. 背景と目的

我々が直面する環境・資源・エネルギー・安全・医療・健康等に代表される社会問題の解決には、来たる IoT/AI 時代に活躍する分子デバイスおよび構成素材の開発が急務である。圧縮・引張・剪断・摩擦といったマクロな応力による力学的刺激を、分子レベルのナノ力学へと伝達する新規機能性分子の設計は、これら新物質創成における中心課題のひとつである。たとえば、力学的刺激に対し、劇的な色調変化を起こす物質が挙げられる。このような色素はメカノフォアと呼ばれ、マクロとミクロを繋ぐ分子ツールとして近年、有機化学のみならず、高分子化学や生物化学といった分野からも注目を集めている¹。我々は、特に石垣の開発した高ひずみ化合物群に着目し、新規メカノフォアへの展開を構想した(図1)。これら高ひずみ化合物群は、標準値から逸脱した化学結合や二面角、くわえて、それらに由来するさまざまな準安定立体構造を有している。実際に、これらの分子には光照射や酸化還元による柔軟な構造変化や着色変化が確認されている。



Chem **2018**, 4, 795–806. *ACIE* **2020**, 59, 6581–6584. *JACS* **2019**, 141, 18293–18300.

図1 メカノフォアの基盤となる高ひずみ化合物群.

そこで本研究では、安定状態と準安定状態で大きく分子特性、特に色調を変化させるこれらの高ひずみ化合物群を高分子材料の架橋点に導入し、様々な力学的刺激に対して敏感に反応するメカノフォアとしての活用を試みた。有機分子合成を行う石垣、百合野と、低分子から高分子まで自在に操り、光学特性を評価する小野が協同し、新奇なメカノクロミックポリマーの設計とその物性解明を目的とし以下の研究を実施した。

2024年2月29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

^{*3} 九州大学大学院工学研究院応用化学部門

2. 高ひずみ化合物をメカノフォアとしたメカノクロミックポリマーの開発

本共同研究メンバーである石垣、小野はこれまでに、新規メカノフォアとして、分子内に4つの窒素原子を有する N_4 AQDを開発することに成功している (図2a)²。柔軟な構造を有するこの分子は、折れ曲がり構造 (Folded = F型) がねじれ型構造 (Twisted = T型) のエネルギー差がほとんどないため、これらの構造変化に基づくメカノクロミック特性を示す。本研究では、新たに分子内に二つの窒素原子を含む N_2 AQDを設計した (図2b)。この分子でも、T型が準安定構造、F型が最安定構造となり、DFT計算においてそのエネルギー差が7.8 kcal/molと十分に小さく算出された。この分子を含有するポリマーにおいて、 N_2 AQD骨格は、緩和状態でF型を、延伸状態でT型をとると期待される。両構造が異なる発光特性を示すことから、本分子を「伸張時に特異的な発光性を示すメカノフォア」としてポリマー架橋部位に導入することを着想した。

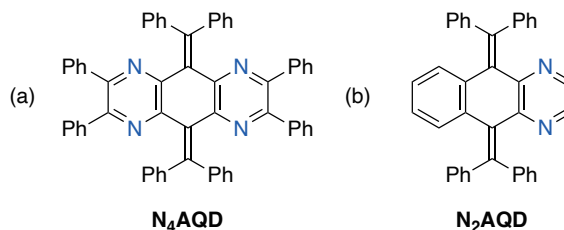


図2 メカノフォアとしての含窒素AQD分子。

モノマーとなる N_2 AQD のベンジリデン骨格末端にヒドロキシル基を導入し、エラストマーとしてよく知られるポリウレタンに組み込んだ。得られたポリマーをフィルム成形し、試験片を引張試験機に挟み込むことで、その発光特性の変化を測定した (図3)。その結果、300%、650%、750%とフィルムを伸張するに従い、520 nm 付近に特徴的な発光スペクトルの立ち上がりが見測された。一方、伸長したポリマーフィルムを緩和すると、伸長時に見られた発光スペクトルが可逆的に消失したことから、本分子設計において期待した通りのメカノフォアとしての特性を発現することを見出した。現在、この機能性エラストマーについての詳細を検証しており、顕著な発光特性を示す高分子への展開を模索している。

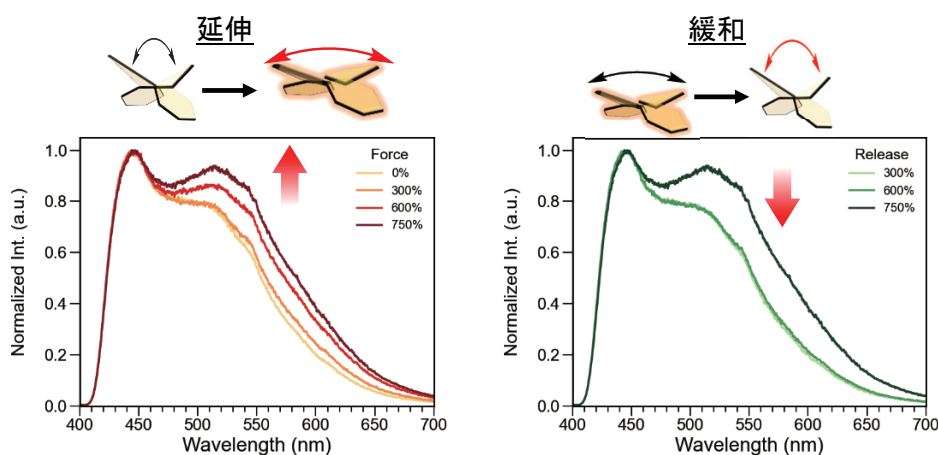


図3 N_2 AQDを主骨格に含むメカノクロミックポリマーの創成。

3. ドナー・アクセプター型分子をメカノフォアとしたメカノクロミックポリマーの開発

分子内にドナー部位とアクセプター部位を有する化合物は、スルースペース型の CT 遷移による特異な発光特性を持つことが知られている。なかでも、フェニル基オルト位にドナーであるカルバゾールとアクセプターであるフェニルスルホニル基を有する有機分子は、熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示すとされており、有機 EL や有機 LED などの有機発光デバイスの素材として近年注目されている³。この分子ではその立体的影響が大きいにも関わらず、官能基間の非共有結合的相互作用により、結晶状態においてカルバゾールとフェニルスルホニル基が平行に配置されるひずんだ構造をとる。この性質に着目し、カルバゾールとフェニルスルホニル基を「力学的に引き剥がす」分子設計を行えば、新たなメカノフォアとして活用できると着想した。実際に設計した分子を図4に示す。本分子設計の鍵は、カルバゾール基とフェニルスルホニル基末端にそれぞれポリマーの架橋点を導入したことにある。DFT 計算に基づく解析の結果、本分子は想定したとおり、折りたたみ状態が熱力学的に安定であった。一方、カルバゾール基とフェニルスルホニル基が重ならない延伸状態も準安定状態であると算出され、そのエネルギー差はわずか 3 kcal/mol 程度であった。現在は、メカノフォア候補物質のモノマーの合成まで完了している。本分子は、結晶状態において折り

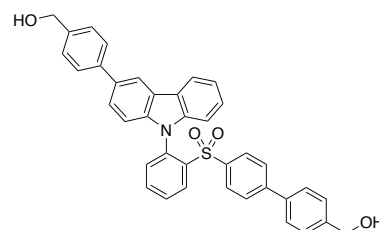


図4 新規メカノフォア分子の設計。

たたみ構造を持つことを明らかにした。今後、実際にエラストマーに組み込むことで、メカノフォアとしての特性を評価していく計画である。

4. 多成分連結反応を用いたメカノフォアの網羅的探索

多様性指向型合成 (DOS) は、共通の合成方法を用いて多様な分子構造を生み出す力量ある合成戦略である⁴。DOS において、多成分縮合反応 (MCR) は強力なツールであり、Ugi 反応はその代表例である。イソニトリル、カルボン酸、アルデヒド、アミンの 4 成分から一挙にペプチドを合成することのできる Ugi 反応は、その試薬の組み合わせが無数にあり、ペプチドライブラリの構築に適している。本研究では新たなメカノフォアの探索を目的とし、ナフタレンやアントラセン、ピレンなどの色素骨格を側鎖に有するペプチドの DOS とその機能性評価を目標とした。Ugi 反応に用いられる試薬のうち、イソニトリルは市販品が少なく、DOS を拡張していく上で明確なボトルネックとなっていた。一方、本共同研究メンバーである百合野は独自の手法によりイソニトリルを合成する触媒的な手法を確立している⁵。本技術を応用し、機能性色素となるようなペプチドを見出すべく研究を行った。本研究のために新規に合成したイソニトリルと、分子内に色素を有するカルボン酸、アミン、アルデヒドをもちい、複数のペプチド合成を試みた (図 5)。その結果、Ugi 反応により、再現よくかつ良好な収率で目的のペプチドが合成できることを確認した。現在は、構築したペプチド群の光特性の解明と、メカノクロミックポリマーへの展開を目指し研究を継続している。

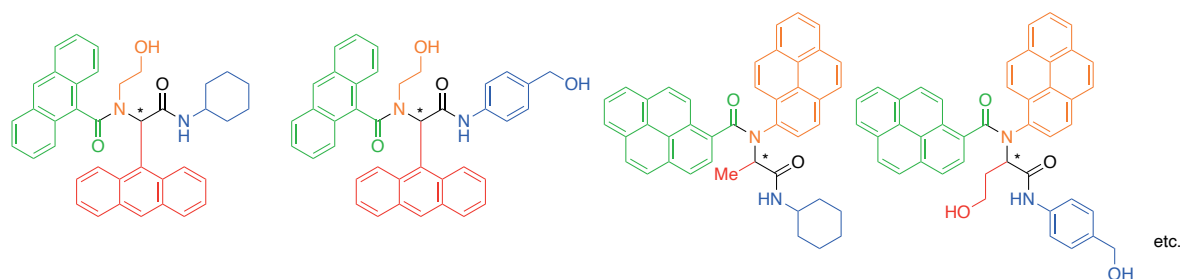


図 5 多様性指向型合成によるペプチドメカノフォアの創出。

5. まとめ

本研究では、精密有機分子合成に基づく戦略により、マクロな力学的エネルギーをきっかけに大きく色調を変化させるメカノフォアの開発と、それを組み込んだ高分子合成に取り組んだ。複数の準安定状態を有する高度にひずんだ AQD の分子設計はメカノフォアとして適切であり、延伸と緩和による可逆的な発光特性を示すことを明らかにした。また、共同研究を行う 3 名の知識とアイデアを結集し、ドナー・アクセプター型分子、および、発光性ペプチドといった新たなメカノフォアの創出を試みた。現在、それらのメカノクロミックポリマーへの展開を検討している。本共同研究をきっかけに、物理化学者や生物化学者を含めた新たな研究者を含めた共同研究体制も整いつつあり、たとえば生体膜刺激応答性の観測といった新たな展開を見出しつつある。今後も、外部刺激に敏感に応答するメカノフォアを積極的に開拓し、革新的な分子系、さらには機能性高分子の創成に取り組んでいく所存である。

REFERENCES

- 1) R. P. Sijbesma, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **50** (2021) 4100-4140.
- 2) T. Ono, Y. Ishigaki, *et al. Mater. Chem. Front.*, **7** (2023) 1591-1598.
- 3) J. Zhao, Y. Zhang, Z. Chi, *et al.*, *Chem. Sci.*, **10** (2019) 8129-8134.
- 4) S. L. Schreiber, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2003) 46-58.
- 5) T. Yurino, T. Ohkuma, *et al. Org Chem. Front.*, **7**(2020) 1308-1313.

再生医療を加速する細胞培養ツールの開発 ～ナノ細胞膜の編集・分析から細胞機能の制御～

湊 元 幹 太^{*1} 岡 本 行 広^{*2}
境 慎 司^{*2}

Development of Cell Culture Tools for Realization of Regenerative Medicine ～Modification/Analysis of Nano-cell Membrane to the Control of Cell Function～

Kanta TSUMOTO^{*1}, Yukihiro OKAMOTO^{*2} and Shinji SAKAI^{*2}

Attainment of regenerative medicine requires the cells, the technology for cell culture, and large amount of high-quality cell production processes *etc.* Especially, tailor-made and biomimetic cell engineering for cell culture has been demanded because the present technology for cell culture has been employed for long time with conventional procedures using such simple plastic apparatus, and has used different environment and properties compared to that in our body. Thus, we started the collaboration research for such the cell culture device, by which we would intend to combine well designed artificial and biological surfaces like lipid membranes, supported by Toyota Physical and Chemical Research Institute, and reported our annual results in this paper.

1. 研究背景

再生医療は、細胞や人工的な材料を利用し、機能障害・機能不全に陥った生体組織や臓器の機能の再生をはかるものである。すでに一部実現している再生医療はあるものの、まだ広く普及している段階にはない。この再生医療の普及を実現するために必要な要素として、「細胞」、「細胞を培養する技術」、「質の高い細胞を大量に生産し、供給するプロセス」が挙げられる。細胞に関しては、iPS細胞をはじめとする各種幹細胞が有効なリソースである。一方で、細胞を培養する技術、質の高い細胞の大量生産プロセスに関しては、酵素を用いず、温度制御により培養基材表面から細胞シートを回収する技術などの発展はあるものの、長年、ほぼ同じ手法を踏襲し、大きな発展が得られていないといえる。また、質の高い細胞の大量生産プロセスは、培養技術に則って、大量生産プロセスを考える必要性があるため、さらなる発展が望まれる。

「細胞を培養する技術」に着目すると、現状の最も一般的な細胞培養法は、一様な物性のプラスチック基板上で細胞を接着、増殖させるものであり、これにより基礎研究や細胞供給用の細胞作製は行われている。しかし、細胞が本来存在する環境を考えると、このプラスチック基板の堅さなどの表面特性は、生体内の環境と大きく異なっている。細胞は、弾性をはじめとする周囲の環境特性により、幹細胞の分化方向を含めた機能発現が影響を受けることが知られている。また、その影響を与える特性の程度は、細胞種ごとに異なる。したがって、細胞が接着する基材表面に代表される培養環境を細胞種に合わせて調整することにより、プラスチック基板上での培養とは異なる結果を得られる可能性がある。このようなことから、細胞種ごとに、細胞接着界面をテーラーメイドに構築可能な手法の開発が、再生医療の普及を加速することにつながると我々は考えた。

今回、豊田理化学研究所の支援や共同研究の契機をいただき、このコンセプトの下で、再生医療を加速する細胞培養ツールの開発を目指し、その最初の試みとして、研究者各自が現に取り組んでいる技術である、人工細胞膜（リポソーム膜）を用いた基材への固定法の検討、脂質膜の特性解析、物性の異なるハイドロゲル作製法の開発および細胞への影響について、研究を行ったので、その成果を報告する。

2024年3月1日 受理

^{*1} 三重大学大学院工学研究科応用化学専攻

^{*2} 大阪大学大学院基礎工学研究科化学工学領域

2. 人工細胞膜（リポソーム膜）を用いた基材への固定法

細胞膜は、両親媒性のリン脂質が水溶液中で自己集合し形成された脂質二分子膜である平面膜が、疎水性の端を隠すように閉じた小胞である。次節で述べるように、脂質膜には多彩な物性が知られており、それらの生物学的な意義も研究されている。一方で、脂質膜に関する非常に単純な疑問もある。細胞が通常生育するような生理的塩溶液中では、細胞のような数ミクロンサイズのリン脂質小胞（リポソーム）を形成させることが一般に難しいことである。そのため、広い面積を持った単層二分子膜小胞を作製する技術の開発がこれまで盛んに行われてきた（例えば、文献（1）および（2）を参照）。私たちはこれまで、温和かつ大量に比較的大小が揃った巨大リポソーム（giant unilamellar vesicles, GUVs）を調製する方法を複数考案してきており、本研究では、これらの手法で得た GUV を用いて、膜への機能性の付与や、球形基材への固定を検討した。前者の例として、接着性の組換え膜タンパク質の導入によりリポソーム膜間の相互作用を実現した。組換え膜タンパク質の人工膜への挿入は、組換えバキュロウイルス出芽粒子の膜融合により実現しており、現在、報告準備中である。後者では、連続した脂質膜の大量調製が可能とする GUV の逆相遠心法（reverse-phase evaporation method）（2）を用いた GUV 調製を行っている。Fig. 1 に示すように、この方法では、脂質組成を工夫することにより、相分離マイクロドメインを形成した GUV を大量に形成させることが可能であり、膜構成脂質に種々の脂質組成を、水相に生理的塩溶液を、それぞれ選択できるため、実際の生細胞が持つような広範な脂質組成から平面膜の組成を選択することが可能となる。GUV は一般に平板の固体基板に吸着後に開裂展開すると支持脂質二分子膜となるが（次節）、この要領で得た GUV を球状の固体粒子（シリカビーズ）を支持体として展開すると、脂質膜で被覆されたビーズが調製される。支持膜の展開は、GUV を使うことで一度に球面を広く覆うことが示されている（Fig. 1）。

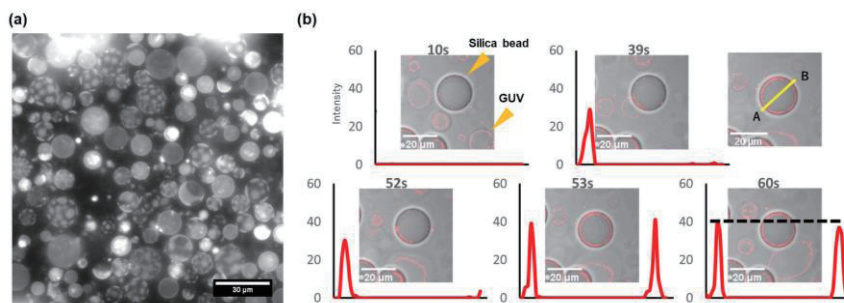


Fig. 1 GUVs and the lipid membrane spreading on a silica bead.

(a) GUVs possessing microdomains (REF 3), (b) the time-lapse CLSM observation of spreading of GUV membrane on a silica bead (unpublished data, Iwata, et al.).

3. 脂質膜の特性解析に関する研究

細胞膜は、人工的な膜（有機、無機）と比較し、異なる特性をいくつも有している。その中でも脂質膜を構成する分子（脂質、膜タンパク質など）や組成比が異なれば、膜流動性、表面電荷、相分離、相状態（ゲル相、液晶相）などの特性が大きく異なる。そこで、今年度は、細胞培養を指向し、細胞とのインターフェースとなり得る脂質膜の特性解析法の開発ならびに特性解析を実施したので報告する。

平面脂質膜の流動性に関する解析として（極性（GP 値）、lipid packing, 異方性 r ）を解析可能な手法に関して、研究を実施した。vesicle fusion 法にてガラス基板上に平面脂質二分子膜を作製した。その後、lipid packing に関しては solvatochromism を示す LipiORDER（蛍光）試薬を用いて、平面脂質膜の lipid packing を評価した。Lipid packing を評価する方法としては、落射蛍光顕微鏡に同時二波長測定機能を組み込み、ratio 測定可能とした。

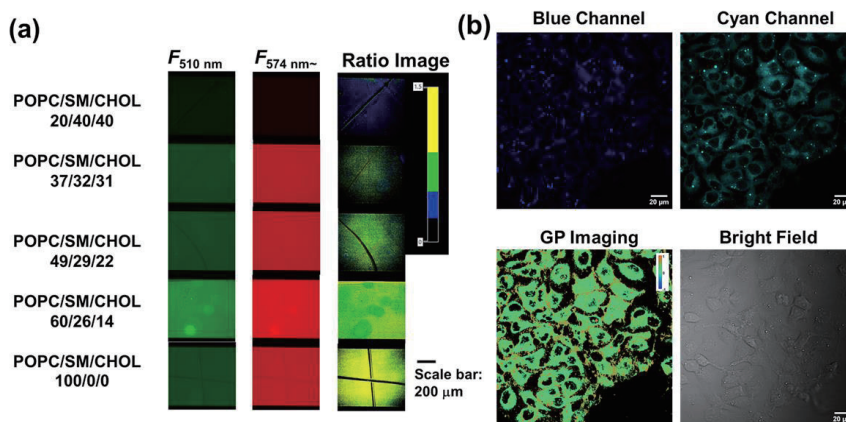


Fig. 2 Fluorescence images of membrane properties.

(a) lipid packing, (b) GP values.

その結果、Fig. 2に示す様に、相状態の違いを反映し、蛍光強度比が変化する結果を得た。また、相分離系に対しても、相図から得られるLo/Ld相の面積比を反映した蛍光強度比を得ることに成功した。つまり、本手法により、lipid packingという観点で、平面膜の相状態、相分離状態、流動性を評価可能な手法を確立した。これを実際に生細胞に応用した際、細胞膜との外来分子との相互作用の結果、lipid packingの変化を追及可能であった。つまり、人工的な脂質膜よりも複雑な生細胞膜であっても、本手法を適用可能であることを実証した。

続いて、極性値（GP値）の評価を行った。一般的に使用されるLaurdanという蛍光分子は、蛍光退色が激しく、落射蛍光顕微鏡では評価不可能であった。そこで、高感度かつ退色を起しにくい二光子顕微鏡を用いて平面膜のGP値を評価することを目指した。その結果、lipid packingの成果と同様に、細胞膜と相互作用する物質を投与後、GP値の変化を追及可能であることを実証した。また、流動性の指標として、蛍光異方性 r に関して、平面膜の蛍光異方性を測定する手法を検討し、vesicleとほぼ同等の異方性を得られた。この事より、脂質膜の特性（流動性）を維持し、基板上に固定化可能であることを実証した。

4. 物性の異なるハイドロゲル作製法の開発および細胞への影響に関する研究

本研究において脂質膜が培養する細胞とのインターフェースであるが、細胞の機能発現に影響を与える要素の一つである周囲環境の弾性を制御する観点から、脂質膜を固定する基材の物性制御に取り組んだ。具体的には、生体組織を構成するヒアルロン酸とコラーゲンから得られるゼラチンの誘導体から得られるヒドロゲルに関して、過酸化水素を含む空気への曝露や紫外線への曝露により高分子鎖の分解を制御することを試みた。そして、それにより得られたハイドロゲルが筋芽細胞の筋細胞への分化と血管内皮細胞の血管様ネットワーク形成に与える影響を評価した。いずれの高分子の分解法も、容易に曝露のON/OFFを切り替えられるため、物性のコントロールが容易であるという長所を有している。

ヒアルロン酸とゼラチン誘

導体のハイドロゲルを、過酸化水素を16 ppm含む空気に15, 60, 120分間の異なる時間曝露して得られた表面でマウス筋芽細胞（C2C12）を培養し、筋細胞への分化を誘導したところ、Fig. 3に示すように、細胞の形態はそれぞれの表面で大きく異なり、60分間曝露して得られた表面において最も良好な筋細胞への分化を示した（4）。また、同様のハイドロゲルを30, 40, 60分間紫外線に曝露した表面でヒト血管内皮細胞を培養したところ、45分間曝露して得られた表面においてのみ、血管様のネットワークを形成した。

以上の結果より、本研究で採用した方法により、ハイドロゲルの物性を制御でき、それにより細胞挙動をコントロールできることに関する知見を得ることができた。

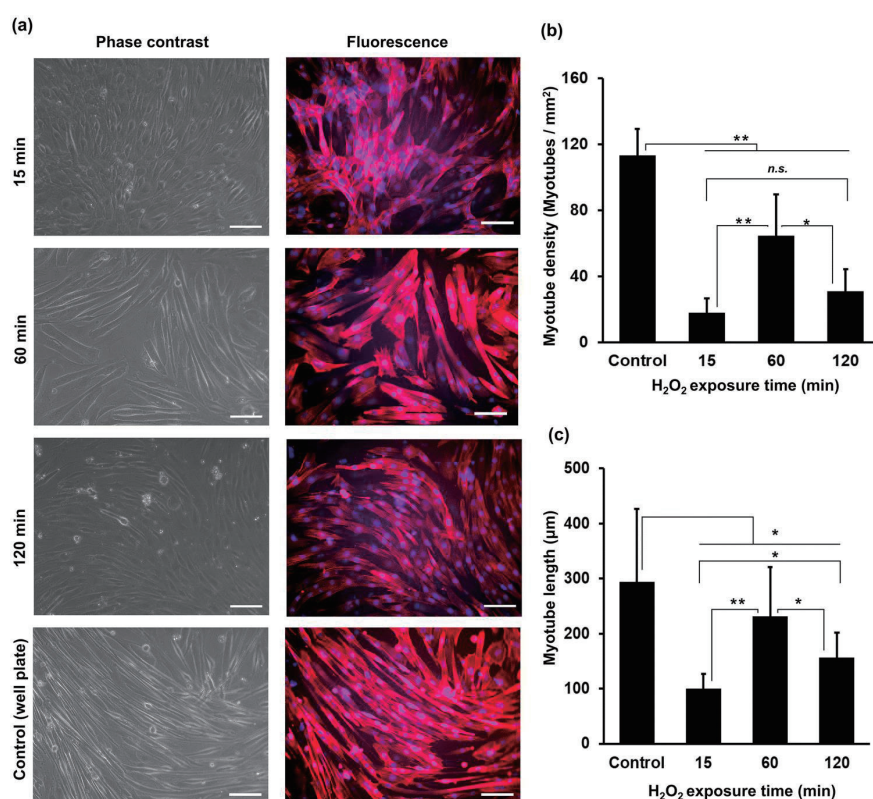


Fig. 3 (a) Fluorescent images of C2C12 cells induced to differentiate into myotube on hydrogels obtained by varying the duration of exposure to air containing H₂O₂. (b) Myotube density and (c) length on each hydrogel (REF 4).

5. 結語

以上のように、細胞培養のためのハイドロゲル基材の作製と、そこに展開する人工細胞脂質膜の調製法、固定法や特性解析法の検討を行ってきた。今後、種々の細胞培養条件に応じて、調節可能の提供ができるような技術の実現を目指して、これらの成果を複合していきたいと考える。

6. 謝辞

本研究にあたっては、学生諸氏ならびに共同研究者の方々の協力があつて遂行できた。特に、湊元は、岩田京樹氏（三重大）に感謝いたします。

REFERENCES

- 1) K. Tsumoto, H. Matsuo, M. Tomita and T. Yoshimura, *Colloids Sur B: Biointerfaces*, **68** (2009) 98.
- 2) K. Tsumoto, Y. Hayashi, J. Tabata and M. Tomita, *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **546** (2018) 74.
- 3) P. Stano and K. Tsumoto, *Life*, **13** (2023) 1594.
- 4) K. C. M. L. Elvitigala, W. Mubarak and S. Sakai, *Soft Matter*, **19** (2023) 5880.

液晶を用いたスピン機能開拓

内 田 幸 明^{*1} 戸 川 欣 彦^{*2}

Exploration of Spin Functions Using Liquid Crystals

Yoshiaki UCHIDA^{*1} and Yoshihiko TOGAWA^{*2}

This research aims to create a new research opportunity in “soft matter” and “chiral materials science” by simultaneously clarifying the “spin response of liquid crystals” and realizing the “molding of chiral materials using liquid crystals.” During this research period, we have investigated the detection of spin transport in spin-responsive liquid crystals and the synthesis of nanosheets of inorganic chiral materials using the TRAP method. Here, we report on the synthesis of nanosheets of inorganic chiral materials using the TRAP method. We investigated the nanosheet formation of water-soluble chiral material CsCuCl_3 . We successfully synthesized the CsCuCl_3 nanosheets by optimizing the composition and crystallization conditions and confirmed the shape and composition of inorganic chiral nanosheets by observing and measuring them.

1. 緒言

今やディスプレイの代名詞である《液晶》は、元来、状態を表す言葉である。液晶相は、分子が無数に集まって同じ方向を向き（配向）、流動性を保つことで、協奏的に機能が創発する凝縮相の一つであり、液晶相を示す物質群についても、液晶と呼ぶ。液晶ディスプレイにおいては、液晶の配向場を連続体として考え、その電気光学特性との定量的な相関を扱うことで開発されてきた。一方、液晶の特徴である流動性と配向性の共存に起因するそれ以外の物性の研究も盛んに行われている [1]。ただし、連続体近似が破れるメソスケール以下の微視的な構造や運動が支配する物性を理解することは未だに難しく、その代表例であるスピン特性が議論されることは稀であった。

著者の一人（内田）は、液晶のスピン特性に着目することで、メソスケールの挙動の理解に踏み込める可能性に着目して、《スピン応答を示す液晶》の合成と物性に関する研究に取り組んできた。常磁性のニトロキシドラジカル（NR）部位を持つ液晶の昇温過程において、結晶相から液晶相に転移する際に磁化率が上昇する異常な熱磁気効果（磁気液晶効果）を実験的に発見し、2008年に初めて報告した [2]。内田はその起源について研究を進め、分子運動の存在 [3] とスピン間相互作用の不均一性 [4] が磁気液晶効果の起源であることを実験的に見出した（図 1）。従来の平均場理論に分子運動と不均一性の効果を取り込むことで、理論的にも磁気液晶効果を説明できることを確かめた [5]。この仮説が正しいことを裏付けるためには、絶縁性の液晶中で分子運動によるスピン輸送が起こることを確かめる必要がある。

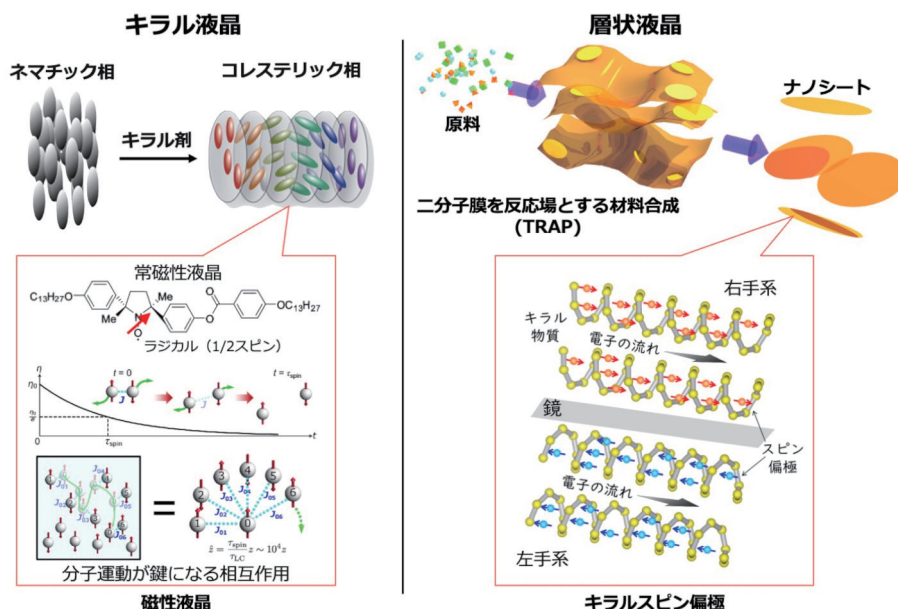


図 1 スピン機能開拓に用いる二種類の液晶。

従来の平均場理論に分子運動と不均一性の効果を取り込むことで、理論的にも磁気液晶効果を説明できることを確かめた [5]。この仮説が正しいことを裏付けるためには、絶縁性の液晶中で分子運動によるスピン輸送が起こることを確かめる必要がある。

2024年3月1日 受理

^{*1} 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

^{*2} 大阪公立大学大学院工学研究科電子・数物系専攻

また、内田は分子運動によって安定化する特殊な液晶相を動的な鋳型として利用するナノシート合成法 (TRAP 法) [6] を提案している。両親媒性分子の二分子膜 (厚み 1 ~ 10 nm) が可視光波長程度の周期 (膜間隔 100 ~ 1000 nm) で整列する超膨潤ラメラ相 (HL 相) は、構造由来のフォトニック特性に注目が集まる液晶材料の一つである。HL 相は、両親媒性分子の希薄溶液 (数%) が示す液晶相である、分子運動によって二分子膜が波打つことで、隣接する二分子膜同士が向きを揃え、溶液全体が液晶相となり、肉眼で見えるサイズの構造を持つ [7,8]。TRAP 法は、二分子膜を二次元反応場 (Two-dimensional Reactor in Amphiphilic Phases: 略して TRAP) とするナノシート合成法である (図 1)。二分子膜内部と溶媒は親水性が大きく異なり、疎水性溶媒中の二分子膜内では親水性ナノシート (金属・金属酸化物) [9] が、親水性溶媒中の二分子膜内では疎水性ナノシート (高分子等) [6] が、それぞれ得られる。化学的な特異性に依存しない汎用性の高さが TRAP 法の特長といえる。

一方、もう一人の著者 (戸川) は「キラル物質は普遍的に巨大なスピン偏極を引き起こす」と考えて《キラル物質のスピン特性》を調べている。特定課題研究「キラルスピン物質科学の探索」(2019-2020 年度) などを通じて研究協力者らと開拓している研究領域である。2019 年に「右手系と左手系を切り替え可能な分子モーターを用いて、キラリティに応じてスピン偏極方向が反転すること」を実証し [10]、キラル有機分子におけるキラリティ誘導スピン偏極 (略称 CISS) を明確に示した。2020 年には「無機キラル結晶が室温かつ零磁場で CISS 現象を示すこと」を実証し [11]、キラル物質における CISS 現象を確固たるものとした (ARIM Japan 秀でた利用成果) [10-14]。しかしながら、「純粋に量子論的な自由度である電子のスピンが幾何学的なキラル環境を通過しただけでなぜ制御されるのか？」は全くの未解明問題である。自然界に散見されるキラル分子やキラル結晶で発現する CISS 現象はキラリティに対する我々の知見の欠如を端的に示している。その解明は物質のキラリティに着目した物質科学研究の重要性を際立たせると期待される。有機分子から結晶に至る階層構造を介してスピン偏極の巨視化が実現されている実験事実を踏まえると、分子サイズから結晶サイズまで構造設計できるキラル物質があれば、発現機構解明への有力物質となるであろう。

液晶は、コレステリック液晶に代表されるように、キラルな超構造を示し、これに起因する特徴的な物性が盛んに研究されている [15]。液晶の「物質の選択枝や構造の設計自由度に富む分子と応答の巨大化や安定性に優れる結晶の特性の共存」を意識的に組み合わせることで、さらに魅力的なキラル物質として発展する可能性を秘めている。液晶の選択・設計にはノウハウを要するが、内田の専門分野である。加えて、内田は液晶を用いて物質を数 nm の厚みにナノシート化する技術である TRAP 法を開発している。つまり、液晶では、ナノ・メソ・ミリとトランススケールなキラル物質を合成できる。一方で、内田が取り組んでいる《スピン応答を示す液晶》の実証にはスピン輸送計測が威力を発揮する。これは戸川が得意とする実験手法である。そこで、両者が協力して研究を進めることにより、それぞれが抱える重要課題を解決する。まとめると、本研究では《液晶が示すスピン応答》を解き明かすことと、《液晶を用いたキラル物質の成形》を実現することを並行して進める中で、「ソフトマター」や「キラル物質科学」に研究の新機軸を打ち出すことを狙う。本研究期間内では、スピン応答を示す液晶中のスピン輸送の検出と、TRAP 法を用いた無機キラル物質のナノシート合成について研究を行ってきた。

2. 結果と考察

本稿では、二つのテーマのうち、より明確な結果が得られた TRAP 法を用いた無機キラル物質のナノシート合成について報告する。

具体的な物質として水溶性キラル物質 CsCuCl_3 を選び、ナノシート化について検討を行った。界面活性剤溶液の組成と結晶化条件の最適化と無機キラルナノシートの単離・塗布と観察・測定により、界面活性剤水溶液の HL 相における結晶化により、無機キラルナノシートを合成できることを確かめた。

まず、HL 相を示す界面活性剤水溶液に水溶性キラル物質 CsCuCl_3 を溶解して、HL 相が安定に発現する条件 (溶媒組成、界面活性剤の種類と濃度、温度等) を探索した。HL 相を示す飽和原料溶液の温度変化による晶析を利用した無機キラルナノシート合成については、これまでに実施例がない。実際、初期段階においては、ナノシートの収率が極めて低く、凝集体や等方的な形状をもつナノ粒子などの不純物を多く含む粉末が得られた。戸川を持つ結晶成長技術を活かしながら、HL 相の特徴を考慮して条件検討を進めた結果、非常に高い選択率でナノシート

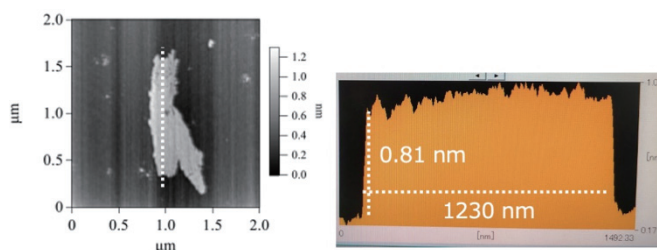


図2 本研究で得られた CsCuCl_3 ナノシート。

を得られる条件を見出した。ナノシートの選択率にも影響する洗浄過程についても検討を行い、無機キラルナノシート分散液から界面活性剤と触媒を取り除いて、純粋な無機キラルナノシートを得ることができた。

得られたナノシートの形状については、原子間力顕微鏡 (AFM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて確かめた。さらに、粉末 X 線構造解析によって、CsCuCl₃であることを同定した。

3. 結言

無機キラルナノシートの厚みは2 nm程度と非常に薄いため、変形が容易な柔らかい結晶となる。柔らかさは本質的に重要な要素である可能性があり、①キラルな結晶構造に含まれるねじれ構造が外部刺激に応答することで起こるキラリティ反転と、②ねじれ構造自身に含まれる構造上の不安定性を解消するための結晶構造の変形による外形のねじれの、二つが考えられる。どちらの場合でも、無機化合物のキラリティの反転現象が観測されたことはないため、柔らかさによって発現する新しい効果として新たな地平を切り開くだろう。今後は、無機キラルナノシートの力学的な効果を実験・理論から明らかにする。また、これらの力学的な効果がスピン機能に与える影響についても解析する。加えて、本研究期間に開発した無機ナノシート分散液の作製法を元に、種々の無機キラルナノシートの作製を行う。

REFERENCES

- 1) Q. Li Ed. “*Liquid crystals beyond displays: chemistry, physics, and applications.*” John Wiley & Sons (2012).
- 2) Y. Uchida, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 2950.
- 3) S. Nakagami, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 7409.
- 4) Y. Uchida, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 9746.
- 5) Y. Uchida, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 6175.
- 6) Y. Uchida, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** 3 (2016) 110.
- 7) K. Sasaki, *et al.*, *Langmuir*, **37** (2021) 5872.
- 8) https://www.youtube.com/watch?v=H_Lw8gQaHAA
- 9) K. Sasaki, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (2022) e202213773.
- 10) M. Suda, *et al.*, *Nat. Commun.*, **10** (2019) 2455.
- 11) A. Inui, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **124** (2020) 166602.
- 12) K. Shiota, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **127** (2021) 126602. (Synopsis in Physics, APS)
- 13) H. Shishido, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **119** (2021) 182403.
- 14) https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1652423676_doc_10_0.pdf
- 15) Y. Uchida, *et al.*, *Adv. Mater.*, **25** (2013) 3234.
- 16) L. D. Barron, *Chem. Phys. Lett.*, **123** (1986) 423.
- 17) 戸川欣彦, *日本物理学会誌*, **76** (2021) 646-651.
- 18) Y. Tabe and H. Yokoyama, *Nat. Mater.*, **2** (2003) 806.

*** エッセイ ***

トヨタとパラメトロン電子計算機 FACOM 202

石 橋 善 弘

(元 豊田理研理事, 名古屋大学名誉教授)

第1節 まえがき

トヨタ自動車工業株式会社（以下では親しみをこめてトヨタとよぶ）の電算化の歴史を調べると、非常に早い時期、すなわち1950年代初期の頃から電算化が始まっている事がわかる。ただし、それは事務の機械化とも言うべきもので、設計生産部門での電算化はそれより約10年遅れている。1960年1月に事務処理用に導入されたIBM650は一部技術用に利用されてはいるが、科学技術専用に関して言えば、1962年10月に富士通信機製造株式会社（富士通）から購入された電子計算機FACOM202が最初である。これは我国の電子計算機発展史上、特記すべき事柄なのである。何故か？ 実は、FACOM202は真空管やトランジスターを使った電子計算機ではなく、パラメトロンという我国特有の演算素子を使った純国産の電子計算機だからである。しかも、FACOM202を購入した民間企業はトヨタだけであり、そのあとパラメトロン電子計算機は製造・市販されていないらしいのである。

その辺の特殊事情を説明するために、時を1958年まで遡らなければならない。筆者は当時東京大学理学部物理学科高橋秀俊研究室の大学院生（修士課程1年）だったが、同年夏後藤英一先生（当時助手）の指導の下に行われたパラメトロン計算機PC2設計のための軽井沢合宿に参加した。基本構想に関する討議に参加したのは勿論だが（といっても、駆け出しの大学院生の寄与はたかが知れている）、具体的な設計作業では、主として演算回路のうち4進乗算回路の論理設計を担当した（この乗算回路は全論理回路の極々一部にすぎないのであまり大きな顔はできないが、後日高橋秀俊編「パラメトロン計算機」（1968年7月、岩波書店）の一部執筆を担当したのは事実）。実は、この合宿で設計されたのが、のちにトヨタが購入したFACOM202になるのである。したがって、基本設計を行った我々東大高橋研究室の仲間うちでは、当然のことではあるが、いまでもパラメトロン電子計算機PC2とよんでいる。このようなわけで、筆者は「なぜトヨタはFACOM202（PC2）を購入したのか」、「トヨタにおいて、PC2がどのような使われ方をしたのか」などについて長年疑問を持ち続けていた次第である。

他方、1994年（平成6年）に豊田理化学研究所理事を拝命して以来、機会を捉えてトヨタ系の何人かの方にFACOM202にまつわる事情をお尋ねして来たが、わからずじまいであった。実際、FACOM202を導入・使用した世代の方々は、今（2024年）から30～40年以上も前に退職しておられる筈で、1994年の時点で考えても、FACOM202の設置場所や使われ方がわからなくなっているのはやむを得ないことである。そのため、調査をあきらめていたのだが、2020年頃幸いにも斎藤卓前常務理

事から情報を頂き、手がかりを得る事ができた。2024年の現時点では、PC2の設計に携った者のうち存命者は筆者を含めて3名のみであるが、この際PC2イコールFACOM202のことを記録に残し、記憶を次世代につなげる努力をしておくことは、PC2側およびトヨタ側の双方にとって有益なことだろう。とはいっても、本稿は研究的調査報告ではなく、部分的には筆者の記憶に頼った単なる技術エッセイともいべきものなので、その有益さが限られているのはやむを得ない。この点については、あらかじめ読者のおゆるしを乞うておきたい。

第2節 パラメトロンとパラメトロン計算機

我国の電子計算機製造の歴史は米国、英国にくらべてかなり遅れて始まっている。第2次大戦中(1945年8月以前)、原爆製造において電子計算機が駆使されているし、英国では暗号解読に電子計算機が使用されたのは周知の通りであるが、戦後疲弊しきった我国ではそれどころではない時期が続いた。フォン・ノイマン型(プログラム内蔵型)計算機という概念は1949年頃我国に伝わって来たようだが、間もなく、1951年に東京大学工学部を中心にデジタル電子計算機の製作計画(TAC計画)がたてられた。ところが実際にはTACの製作がうまくいかず、関係者の責任問題さえ持ち上がるような状況になったようだ(1957年10月4日の朝日新聞に「超スローモーの電子計算機」という見出しの批判記事が出ているし、それに引き続いて文部省、大蔵省の視察(査察?)があったとのことである)。

その間、1954年に東大理学部の後藤英一氏(当時高橋研究室の大学院特別研究生)が演算素子としてパラメトロンを発明した。パラメトロンはパラメトリック励振・発振の原理に基づく演算素子で、素子自体は非線形インダクタンス L 、線型キャパシタンス C の共振回路(並列抵抗 R をふくむ)である。パラメトロンの場合、周波数2分割、つまり周波数 $2f$ の励振により共振回路に周波数 f の波が立つのであるが^{*1}、その際位相の引き込み作用のために、発振波の位相は0か π かにきまり、その位相を情報0,1として用いるのである。

演算論理は多数決論理(原則として3入力1出力(閾値2))を採用している。いうまでもなく、共振回路は受動回路であるから、動作が安定している上に、なによりも安価に製造でき、当時の我国の状況にぴったりのものであった。

パラメトロン発明のあと、1955年9月に研究成果が公表されると同時に幾つかのメーカーがパラメトロン研究に乗り出し、1957年8月には日立製作所のHIPAC-1が、1958年1月には日本電気のNEAC-1101が運転を開始した。ご本家の高橋研究室で手作りのパラメトロン計算機PC1が動作を開始したのは1958年3月26日夕刻である。^{*2}

高橋研究室では直ちにプログラム・ライブラリーの作成・整備に着手し、PC1の動作が安定した5月頃からは(その頃には入出力用の基本的プログラムのほか、かなりの数の数値計算用のプログラムが準備されていた)、主として東大理学部内の研究者に開放された(理学部以外、東大外からも、噂を聞きつけて利用に来られた方も多い)。また、翌1959年8月末から9月初めにかけての4日間、日本物理学会主催の全国の会員を対象にした夏期講習(プログラミングの講義、実習)が行われた(受講希望者が多く、最後は抽選が行われたようだ)。図1はそのプログラムである。ほとんどの受講者は、この

^{*1}このようなパラメトリック励振・発振の身近な例としては、ブランコ、ヨーヨーがある。

^{*2}単なる共振回路に情報伝達のために方向性を持たせるための3拍励振方式の発明、パラメトロン回路と整合性のある磁心(コア)記憶装置の開発等、PC1は創意工夫に満ち満ちた計算機である。

日本物理学会主催
「電子計算機講習会」日程表

期 日 昭和 34 年 8 月 31 日 ~ 9 月 7 日

(講義 8 月 31 日 ~ 9 月 3 日)
(実習 9 月 4 日 ~ 9 月 7 日)

会 場 講義: 東京大学工学部 2 号館大講堂
実習: 東京大学理学部 1 号館

第 1 日 (8 月 31 日)

9.00~10.20	電子計算機概説	東大理学部	高 橋 秀 俊
10.40~12.00	パラメترون計算機 PC-1 の演算命令	東大理学部	後 藤 英 一
13.00~14.40	電子計算機の使用経験	東大理学部	島 内 武 彦
14.50~15.20	幾何光学等への応用	日本電気 KK	岡 崎 文 慶
15.30~16.00	結晶解析への応用	東大理学部	竹 内

第 2 日 (9 月 1 日)

9.00~10.20	電子計算機のための数値解析 I	東大工学部	森 口 鑑 一
10.40~12.00	電子計算機のための数値解析 II	東大工学部	雨宮 綾夫, 有山 正孝
13.00~14.40	プログラムの作り方 (流れ図とその実例)	東大理学部	石 橋 善 弘
15.00~15.50	気象学への応用	東大理学部	都 田 菊 郎
16.00~16.50	流体力学への応用	東大理学部	今 井 功

第 3 日 (9 月 2 日)

9.00~10.50	プログラムの作り方 (サブルーチンの使い方)	東大理学部	相 馬 嵩
11.10~12.00	プログラムの作り方 (R0 R1 によるテープの作り方)	東大理学部	中 川 圭 介
13.00~13.30	大学における電子計算機 I	東大理学部	森 野 米 三
13.30~14.00	大学における電子計算機 II	東北大通研 東北大工学部	大 桂 重 充
14.10~15.00	モンテカルロ法	東大核研 東大理学部	藤 本 陽 一
15.10~16.00	量子力学への応用	東大理学部	小 谷 英 正
16.10~17.00	OR および制御工学における応用	鉄道技研	穂 坂 雄 衛

第 4 日 (9 月 3 日)

9.00~10.50	プログラムのエラーを見つける方法について	東大理学部	和 田 英 一
11.10~12.00	これからの電子計算機とプログラミング	東大理学部	高 橋 秀 俊
13.00~16.00	パネルディスカッション「電子計機の現状と将来」		
司 会	山内恭彦 (東大理)		
出席者	磯部 孝 (東大工) 穂坂 衛 (鉄 研) 高橋秀俊 (東大理)		
	森口 繁一 (東大工) 小谷正雄 (東大理) 和田 弘 (電 試)		
	喜安 善市 (電々公社通研) 茅野 健 (電々公社)		

第 5 日 (9 月 4 日)

第 6 日 (9 月 5 日)

第 7 日 (9 月 6 日)

第 8 日 (9 月 7 日)

実習 実習の日程の詳細については実習受講者に案内書を講習会初日にお渡しいたします。

おわび: この講習会の案内に書きました「加速器設計への応用」は講師大河千弘氏が急に渡欧されることになり、他に適当な講師が見つからなかったためこの講義はとりやめ、代りに「プログラムのエラーを見つける方法について一和田英一氏」を追加し、日程を多少変更いたしました。ただし大河氏に出発前テキスト原稿だけは書いていただいたので掲載いたしました。上記の予定変更により御迷惑をおかけいたし、まことに申し訳ございません。おわび申し上げます。

図 1 夏期講習プログラム

講習ではじめてプログラミングに接したと思われるが、後日全国各地で計算機利用に関して指導的役割を果たした方も多い。

他方、PC1の動作開始直後から、第1節で述べた様に、後藤先生の指導のもとで、2号機PC2の基本設計がはじまり、夏には設計のための合宿作業が行われた。それが、FACOM202につながるわけである。高橋研究室で設計したPC2の仕様と富士通で市販したFACOM202の仕様との間には差異が生じていると思われるが、設計段階でのPC2の仕様は概ね以下の通りである（右側の括弧内はPC1の仕様）。

使用パラメトロン素子	約38000個	(約4000個)
入力	さん孔テープ (6ビット)	(同左)
テープの読取り	フォトリダー	(同左)
出力	さん孔テープ 及びテレタイプ	(同左)
メモリー容量	24576ビット	(9218ビット)
1語	2進48桁	(2進36桁)
	短語 (2進24桁) として使用可能	(2進18桁)
パラメトリック励振周波数	6 MHz	(2 MHz)
クロック周波数	約67 kHz ^{*3}	(10 kHz)
加算	0.04 m秒	(0.4 m秒)
乗算	0.4 m秒	(3.8 m秒)
除算	2 m秒	(16.0 m秒)
プログラム言語	ALGOL 等	(PC1 固有)

2024年の現時点でこのような仕様をみると、PC1は言うに及ばずPC2でさえもまるでオモチャかそれ以下とを感じるが、当時は「すっごく早いなァ」と感激したものである。また、多くのPC1利用者の希望は「メモリーが倍（約2万ビット）あればなァ」というものであった。なんとささやかな願望だったのだろう!!

ともかく、PC1を先行機とし、パラメトロン計算機としては最大、最高速のPC2は、富士通の手でFACOM202として都合3台製作販売された。その1号機は東大（設置場所は理学部物理教室）、2号機は東大物性研究所に設置され、そして3号機がトヨタに納入されたのである。

第3節 FACOM 202の導入

パラメトロン計算機としては最後に市販されたものとなるFACOM202の3号機がトヨタに導入されたのは1962年10月である。図2はそれを報じる1962年9月9日付けの日刊工業新聞である。^{*4}

それによると、それまでに導入されていたベンソンレーナー製オスカー（「グラフからさん孔紙テープへ」、「さん孔紙テープからグラフへ」の変換を半自動的に行う装置）と連結して高度な利用法を開発したい意向とある。また、それまでIBM650に依存していた設計計算、実験データ処理はFAC

^{*3} PC2の設計段階ではクロック周波数として100 kHzを想定していたが、パラメトリック発振波形のなまりなどのために、実際には67 kHzあたりに落ち着いたようだ。そのため、加減乗除の計算時間はPC1の1/7程度（当初の想定では1/10）になっているはずであるが、論理回路・制御回路の工夫により、それよりも若干早くなっていると思われる。

自動車・自転車

トヨタが科学用電算機採用

軍通から導入 来月末には突働



名古屋(トヨタ自動車工業は技術計算の機械化を計画していた、このほど第十通信のFACOM202科学用電子計算機の使用を決定、この十二に同社に導入、十月から突働に入り、設計、実験データ処理OR(オペレーション・リサーチ)などの計算能力の拡大をかることになった。

同電子計算機は演算部はパラメトロン、記憶部は磁気コアで、記憶容量は二千語(二語は四十八ビットから成る)販売価格は正価が六千万円のもの。

トヨタ自工が導入するFACOM202型科学用電子計算機

トヨタ自工は買取りの形で導入するが、同機は東大理学部、東大物性研についてわが国三番目

の導入となる。

民間の研究所で科学用電子計算機を導入する例としても比較の少なく、また導入の中心となつてゐる第二技術部はすでにアナログ計算機が入つてゐること、ペンソンレーナー製のオスカーというグラフからさん孔紙テープ「さん孔紙テープからグラフ」の間変換を半自動的に行なう装置もすでに入つてゐることから、FACOM202も、これらと連絡して高度な利用方法を開発してゐた意図である。

またメーカー側が東大物性研の井上助教の協力をえて同電子計算機のALGOL(人間の言葉に近い、電子計算機用の特殊な言語)をつくつており、近く完成のみこみとしてゐるのでトヨタ自工としては同ALGOLを採用、能率的にプログラムを組む方針である。

同電子計算機の入力は六単位のさん孔紙テープを讀みとるフォトリター、出力はハイスピード・デ

ータ・パンチャーとデータ・ライターがつき、このほか計算機本体からさん孔紙テープを直接出すことができる。オスカーは二次元上のX-Y座標にかかれたグラフ

からさん孔紙テープをつくる部分と、逆にさん孔紙テープからX-Y座標上にグラフをかくていく部分からなり、FACOM202とあたりに連絡して、能率的な実験データ類の処理ができる。またすでに入つてゐるアナログ型計算機は日本電報製のものといふがこれは将来、アナログ・デジタル変換器を入れて、FACOMとの連絡をはかる。

これにより設計計算、実験データ処理のうち同社がすでに導入の事務用電子計算機IBM六五〇に依存してゐたものは、FACOM202科学用計算機に切りかえるほか、データ処理の高速率化を利用して、モンテカルロ法、マルコフプロセス解析、シミュレーションの作成(各作業単位程度の規模) 需要予測方式の改良、などOR的な活用を拡大する意向がある。

図2 日刊工業新聞(1962年9月9日付)

OM202に切替え、さらにモンテカルロ法、マルコフプロセス解析、シミュレーションの科学技術計算のほか、需要予測方程式の改良などOR的活用を拡大する意向との記述がある。

FACOM202はこのような意向・期待に応えたと思われるが、1967年1月にはFACOM230-50に切り替えられ、このあたりからトヨタにおける電算機利用分野が、トランジスターの進歩と連動するかのようになり、一挙に拡大していくのである。したがって、FACOM202がトヨタで活躍したのは、1962年10月から1967年1月迄の4年強であるが、それはトヨタが本格的なIT化に備えて力を蓄えていた期間と見なすことができよう。

*4 この記事によると、FACOM202の販売価格は正価で6000万円となっているが、FACOM202の価格は4000万円～1億円とする記述も存在する。

第4節 パラメトロンの盛衰

この「4年強」を長いと見るか、短いと見るかは見解のわかれるところだろうが、パラメトロン計算機の活躍はこのFACOM202 3号機をもって終焉を迎えるのである。何故そうなったのか？ 実は、このあたりからトランジスターの進歩が著しく、高速かつ安定性の高い計算機が製作されるようになったのである。とくに速度に関しては、パラメトロンは位相によって0,1を識別しているが、確実な位相識別には少なくとも10～20周期（共振波の立ち上がりをふくめて）の波が必要だろうから、とてもパルスにはかなわない訳である。

この状況に対する関係者の気持ちは、上記「パラメトロン計算機」の高橋先生が書かれた「まえがき」に良く表されている。いわく、「パラメトロンは日本で生まれた数少ない技術の一つとして世の中からも注目をあび、関係者一同は張り切って、産学協同でその研究開発に尽力した。こうして1960年前後の頃日本の電子計算機技術は遅ればせながら自信と誇りを持って世界の学界、産業界にデビューすることができた（アンダーラインは筆者）。パラメトロンのその後は日進月歩のトランジスターに押され気味で、今日の電子計算機技術に占める地位は重いとは言えないのは残念である（以下省略）。そう、一時期、動作の安定性や価格の点で優位を保ち（その上ある時期迄は接合型トランジスターで作られた電子計算機より速かったと言われている）、日本人関係者に自信と誇りを与えていたパラメトロンは、演算速度の点で、最後は日進月歩のトランジスターに席を譲らざるを得なかったのである。

第5節 あとがき

トヨタのFACOM202導入に関して筆者が持っていた疑問は、要約すれば、「さん孔紙テープによる入出力制御のパラメトロン電子計算機と他の機種との共立性・融和性」の問題につきるが、斎藤卓氏からヒントを頂いたあとの早い段階でその疑問は氷解した。すなわちパンチ・カード入力が一般的であった時代に、トヨタはそうではない「オスカー」を持っていたのである。FACOM202選定当時の詳しい事情はわからないが、その登場はトヨタから見て非常にタイムリーだったのではなかろうか？

次に、FACOM202の使い勝手についてであるが、それは富士通からどの程度のソフトが提供されたかによるところ大である。しかし、1962年の時点では、トヨタの内部にもすでにプログラミング経験者がおられたはずだから、基本的な入出力ソフトの提供さえあれば、あとは自前で処理できたに違いない。そして、当時としては最高速のFACOM202が真に有効利用され、トヨタのIT化に貢献したと信じたい。

以上見てきたように、トヨタのIT化の黎明期にあって、後藤先生の発明によるパラメトロンを用いた純国産の電子計算機がしかるべき役割を果たしたのは確かである。トヨタのIT化過程については、多くの研究報告があるようだが、FACOM202の特殊性に言及したものはほとんど見当たらない。その意味で、この拙文が、見過ごされていた歴史の一側面を関係者の記憶に残し、将来に引き継ぐ役割を果たす事ができれば幸いである。

最後に、本稿を豊田理研報告に掲載することをお許しいただいた玉尾皓平所長、本稿執筆のきっかけを作っていたいただいた斎藤卓氏に感謝する。

追 記

[1] PC2は現在国立科学博物館に保存されている。

[2] 執筆に当たって参考にした書籍、報告、記録等を以下に列記する（順不同、書式不統一）。

1) 高橋秀俊 編「パラメトロン計算機」（1968年、岩波書店）

2) 日本物理学会 1959年夏期講習会テキスト「電子計算機」

3) トヨタ自動車75年史 第7章

その他、Wikipediaはじめ、いくつかのネット情報を参考にしたが、それらの詳細は省略する。

蛇足：パラメトロン計算機よもやま話

①パラメトロンは後藤英一先生によって発明されたものであり、我国が世界に誇るべき電子工学上の産物である。と、思っていたのだが、実は後藤先生より前に、同様のアイデアで特許を取っていた人物がいたのである。それは、「人間のフリをした悪魔」といわれるフォン・ノイマンである。それで、当然のこととしてフォン・ノイマンとの間に特許権争いになったが、審査過程で類似性の指摘はあったものの、最終的には無関係と判断されたようで、結局は後藤先生側が勝ったのである。

②フォン・ノイマンについてもう一つ（本文中にも名前がでていたので、三つ目）。1960年代始めの頃のことであるが、「お宅の電子計算機はいつ完成しますか？」という問いに対する答は、いつも「半年後」。また、定義として「電子計算機とは常に半年後に完成するものである」は、おきまりのジョークであった。最近Wikipediaで知った事だが、この「半年後」は我国に限った事ではないようで、「フォン・ノイマンの法則」というらしい。で、トヨタが購入したFACOM202はどうだったのだろうか？

③筆者の専門は「強誘電体物性」であるが、専門を同じにする外国人研究者との会話で大学院時代に話がおよぶ場合がある。そのようなときにパラメトロンのことを持ち出しても、当然のことながら「そりゃ何じゃ？」でスルーされるが、一度だけそれなりの反応を得た事がある。それは、同年輩の、したがって1960年代の電子計算機事情を知っているイギリス人研究者からで、「パラメトロンのことは知っている。トムソン社（フランス）で研究したがものにならなかったのではないの？日本では本当に計算機をつくったの？」というものであった。ヨーロッパでは、パラメトロンがまったく無視されていたわけではないらしい。深い意味はないが、筆者にとってはなんとなく嬉しくなることであった。

④筆者が大学院生の頃、後藤先生がいまの修士課程1年のころ書かれたパラメトリック励振の論文がまるで理解できなかったが（要するに数学が理解できなかった）、いまでもそれがトラウマとして残っていて、マシュウ方程式（非線形微分方程式のひとつ）と聞くとつい身構えてしまう。ところが、ごく最近、偶然のことからランダウ・リフシッツ物理学教程「力学」にパラメトリック励振が

単なる演習問題として取り上げられているのを知った。物理学教程ではこのようなことがしばしば起こるので驚くにはあたらないし、すべてのロシア人学生がその演習問題を解ける訳ではなからうが、それでも「何たる彼我の差!!」である（この場合の“我”は筆者個人）。

- ⑤筆者は1966年9月から約2年間米国フォード社科学研究所（ミシガン州ディアボーン）に出張・在籍した。1967年のはじめの頃と記憶しているが、助手役の技術員に「計算機を使いたい」と手続きを頼んだところ、「手続きしないでも、あそこに座って電源をオンにすれば計算機が使えるらしい」と廊下の片隅におかれている端末を指さした。そこで、端末に表示されている指示に従って操作すると、直ちに約50 km離れているミシガン大学（アナーバー）の電子計算機センターにつながり、計算機との対話型でALGOLの使い方を教えてくれたので、2,3時間のうちに目的を達する事ができた。

翻って、帰国後10年近く経った1970年代なかばの名古屋大学（名大）でのことである。大型計算が必要な場合、プログラムをパンチしたカードを東大の電子計算機センターに送り（名大の計算センターが毎夕まとめてトラック便で送ったようだ）、結果が返送されてくるのを待たなければならなかった。確かではないが、往復に1週間ばかりかかったと記憶している。多くの場合、結果は「プログラムに欠陥があるため実行不可能」というものであって、所期の目的を達するのには3,4往復、つまり1ヶ月近くかかった。「何たる彼我の差!!」と思ったことである。そして、PC1, PC2を自由に使えた院生時代を懐かしんだ。パラメトロン計算機が遅いとはいえ、どんなに悪くしても1ヶ月はかからない、……………。

著 書 リ ス ト (2023年度分)

著 者 名	出 版 社	書 名	発 行 年 月 日
T. Itoh and Y. Takagi	ACADEMIC PRESS	“Biocatalysis in Green Solvents” pp. 57-83, e-Book. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91306-5.00014-5 , ISBN: 978-0-323-91306-5, eBook ISBN: 978-0-323-91425-3	2022
Toshiyuki Itoh	Springer/Nature Singapore Pte Ltd.	“Encyclopedia of Ionic Liquids” S-J. Zhang (Ed.), T. Itoh, J. Sun (Section Editors) pp. 262-274, ISBN: 978-981-33-4220-0, DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-33-4221-7 , e-Book ISBN: 978-981-33-4221-7	2023
Kikuo Cho		“Encyclopedia of Condensed Matter Physics,” pp. 683-693, Polarizability and its generalization	2024
H. Ishihara, K. Cho		“Encyclopedia of Condensed Matter Physics,” pp. 653-664, Nonlocal Optical Response of Nanostructures	2024
N. Kojima, Y. Kobayashi, M. Seto	Wiley	“Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry and Materials Science,” Y. Garcia, J. Wang, T. Zhang (Eds.), Chapter 7	2023
N. Kojima, Y. Kobayashi, M. Seto	Wiley	“Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry and Materials Science,” Y. Garcia, J. Wang, T. Zhang (Eds.), Chapter 8	2023
小島憲道, 末元 徹	講談社 サイエンティフィック	色と光の科学—物理と化学で読み解く色彩の起源	2023
佐藤憲昭, 石政 勉	名古屋大学出版会	準結晶の科学：構造と物性	2024
S. Mitaku, R. Sawada	Springer	Evolution Seen from the Phase Diagram of Life	2024
Y. Iwasawa, K. Asakura, H. Kondoh, M. Tada	Wiley	“International Tables for Crystallography,” C. T. Chantler, F. Boscherini, B. Bunker (Eds.), Vol. 1, X-ray Absorption Spectroscopy and Related Techniques: Surfaces	2023

論文リスト (2023年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Itoh, K. Kamada, T. Nokami, T. Ikawa, K. Yagi, S. Ikegami, R. Inoue, A. DeYoung, H.-J. Kim	<i>J. Phys. Chem. B</i> , 128 (2024), Manuscript ID: jp-2024-022892	On the Moisture Absorption Capability of Ionic Liquids
Md A. Rahman, S. Takahashi, N. Sasaki, T. Itoh, T. Ohnuma, T. Nokami	<i>Electrochemistry</i> 2023, 9 (2023) 112013, DOI: 10.5796/ electrochemistry.23-67089	Synthesis of Oligoglucosamine Analogues Containing the <i>N,N,N</i> -Trimethyl- <i>D</i> -glucosaminyl Unit by Automated Electrochemical Assembly
D. Sato, H. Shima, T. Matsuo, M. Yonezawa, K. Kinoshita, M. Kobayashi, Y. Naitoh, H. Akinaga, S. Miyamoto, T. Nokami, T. Itoh	<i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> , 15 (2023) 49712-49726, DOI: 10.1021/acsami. 3c08638	Characterization of Information-Transmitting Materials Produced in Ionic Liquid-based Neuromorphic Electrochemical Devices for Physical Reservoir Computing
A. Shibuya, Y. Ishisaka, A. Saito, M. Kato, S. Manmode, N. Sasaki, T. Itoh, T. Nokami	<i>Faraday Discuss.</i> , 247 (2023) 59-69, DOI: https://doi.org/10.1039/D3FD00045A	Electrochemical Synthesis of Protected Cyclic (1,3;1,6)- β -Glucan Dodecasaccharide
T. Itoh, S. Hayase, T. Nokami	<i>The Chemical Record</i> , 23 (2023) e202300028, DOI: https://doi.org/10.1002/tcr.202300028	Synthesis of selectively gem-difluorinated molecules; chiral <i>gem</i> -difluorocyclopropanes via chemo-enzymatic reaction and <i>gem</i> -difluorinated compounds via radical reaction
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
J. Suzuki, Y. Matsushita	<i>Macromol. Theory. Simul.</i> , 32 (2023), DOI: ORG/10.1002/mats. 202300016	Kelvin's Tetraikadehedron as a Wigner-Seitz Cell Found in Spherically Microphase-separated BCC Lattice from AB Diblock Copolymer by Monte Carlo Simulation
Y. Matsushita, M. Ohta, N. Suzuki, M. Suzuki, A. Kitahara, A. Takano	<i>ACS Nano</i> , <i>in press</i>	Nearly Ideal Random Tiling with Dodecagonal Symmetry from Pentablock Quarterpolymers of the AB ₁ CB ₂ D Type
M. Enoki, Y. Sato, H. Ohtani	<i>ISIJ International</i>	Thermodynamic Analysis of the Formation Mechanism of Metastable Carbides during Tempering of Fe-C Martensite
H. Tanaka, M. Matsumoto, T. Yagasaki	<i>J. Chem. Phys.</i> , 158 (2023) 224502	On the phase behaviors of CH ₄ -CO ₂ binary clathrate hydrates: Two-phase and three-phase coexistences
H. Tanaka, M. Matsumoto, T. Yagasaki	<i>J. Chem. Phys.</i> , 159 (2023) 194504	Efficiency and energy balance for substitution of CH ₄ in clathrate hydrates with CO ₂ under multiple-phase coexisting conditions
H. Tanaka, M. Matsumoto, T. Yagasaki	<i>J. Chem. Phys.</i> , 160 (2024) 044502	Cage occupancies of CH ₄ , CO ₂ , and Xe hydrates: Mean field theory and grandcanonical Monte Carlo simulations

論文リスト (2023年度分)

発表者	掲載誌	題名
A. A. Husain, E. W. Huang, M. Mitrano, M. S. Rak, S. I. Rubeck, X. Guo, H. Yang, C. Sow, Y. Maeno, B. Uchoa, T. C. Chiang, P. E. Batson, P. W. Phillips, P. Abbamonte	<i>Nature</i> , 621 (2023) 66-70, DOI: 10.1038/s41586-023- 06318-8	Pines' demon observed as a 3D acoustic plasmon in Sr_2RuO_4
R. Daou, S. Hébert, G. Grissonnanche, E. Hassinger, L. Taillefer, H. Taniguchi, Y. Maeno, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie	<i>Physical Review B</i> , 108 (2023) L121106-1-5, DOI: 10.1103/PhysRevB. 108.L121106	Anisotropic Seebeck coefficient of Sr_2RuO_4 in the incoherent regime
E. Mueller, Y. Iguchi, C. Watson, C. W. Hicks, Y. Maeno, K. A. Moler	<i>Physical Review B</i> , 108 (2023) 144501-1-9, DOI: 10.1103/PhysRevB. 108.144501	Constraints on a split superconducting transition under uniaxial strain in Sr_2RuO_4 from scanning SQUID microscopy
M. S. Anwar, T. Nakamura, R. Ishiguro, S. Arif, J. W. A. Robinson, S. Yonezawa, M. Sigrist, Y. Maeno	<i>Communications Physics</i> , 6 (2023) 290-1-8, DOI: 10.1038/s42005-023- 01409-4	Spontaneous superconducting diode effect in non-magnetic Nb/ Ru/ Sr_2RuO_4 topological junctions
Yoshiteru Maeno	<i>Physica C: Superconductivity and its Applications</i> , 613 (2023) 1354341-1-4, DOI: 10.1016/j.physc.2023. 1354341	The Copper Mountain Report
Y. Maeno, Y. Hisamatsu, K. Egashira	<i>Bulletin for the History of Chemistry</i> , 48 (2023) 236-241	Kenji Yoshihara (1929–2022): Shedding Light on the Work of Masataka Ogawa on His Discovery of the Element “Nipponium.” An Obituary-Tribute
R. Khasanov, A. Ramires, V. Grinenko, I. Shipulin, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, J. A. Krieger, T. J. Hicken, Y. Maeno, H. Luetkens, Z. Guguchia	<i>Physical Review Letters</i> , 131 (2023) 236001-1-8, DOI: 10.1103/PhysRevLett. 131.236001	In-Plane Magnetic Penetration Depth in Sr_2RuO_4 : Muon-Spin Rotation and Relaxation Study
G. Baker, T. W. Branch, J. S. Bobowski, J. Day, D. Valentinis, M. Oudah, P. McGuinness, S. Khim, P. Surówka, Y. Maeno, T. Scaffidi, R. Moessner, J. Schmalian, A. P. Mackenzie, D. A. Bonn	<i>Physical Review X</i> , 14 (2024) 011018, DOI: 10.1103/PhysRevX. 14.011018	Nonlocal Electrodynamics in Ultrapure PdCoO_2
H. Takahashi, S. Kitagawa, K. Ishida, A. Ikeda, S. R. Saha, S. Yonezawa, J. Paglione, Y. Maeno	<i>Physical Review B</i> , 109 (2024) L100501, DOI: 10.1103/PhysRevB. 109.L100501	Pressure evolution of the normal- and superconducting-state properties of the line-nodal material CaSb_2 revealed by ^{123}Sb nuclear quadrupole resonance

論文リスト (2023年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
中島信昭, 谷口誠治, コスロービアン・ハイク, 染川智弘, 松田晶平, 横山啓一, ハツ橋知幸	<i>ILT2023年報</i> , 34 (2023) 37-40	ユウロビウムの共鳴多光子還元効率評価 —レーザーによる希少金属回収技術の開発—
中島信昭, 松田晶平, 横山啓一, 矢板 毅	<i>ILT2023年報</i> , 34 (2023) 41-45	レーザーアシスト元素分離の実証
Y. Wang, Y. Wang, C. Chen, K. Koumoto, S. He, L. Pan	<i>J. Alloys Compds.</i> , 958 (2023) 170504	Remarkable effects of shear-exfoliation and restacking on micro- structural texturing and thermoelectric properties of AgCrSe ₂
N. Salah, A. Saeed, S. Abdullahi, A. Alshahrie, N. Baghdadi, K. Koumoto	<i>ACS Appl. Electron. Mater.</i> , 2023 https://doi.org/10.1021/ acsaelm.3c00442	High thermoelectric power generation below room temperature by TiS ₂ compact pellet
W. Wang, Y. Liu, Y. Xue, Z. Yin, W. Lee, Z.-G. Chen, L. Yang, K. Koumoto, J. Yang, W. Li, S. Li	<i>Acta Materialia</i> , 260 (2023) 119347	Separation of Electric and Thermal Transport with <i>in-situ</i> Precipitates Matrix in Ca ₃ Co ₄ O _{9+δ}
河 本 邦 仁	<i>固体物理</i> , 59 (2024) 1-3	(巻頭言) 小特集に寄せて: 熱電変換の革新へ
T. Suemoto, S. Ono, A. Asahara, T. Okuno, T. Suzuki, K. Okazaki, S. Tani, Y. Kobayashi	<i>J. Appl. Phys.</i> , 134 (2023) 163105	Observation of infrared interband luminescence in magnesium by femtosecond spectroscopy
T. Kurihara, M. Bamba, H. Watanabe, M. Nakajima, T. Suemoto	<i>Commun. Phys.</i> , 6 (2023) 51	Observation of terahertz-induced dynamical spin canting in ortho- ferrite magnon by magnetorefractive probing
K. Imura, Y. Yoneyama, H. Ando, N. Kabeya, H. Yamaoka, N. Hiraoka, H. Ishii, T. Ishimasa, N. K. Sato	<i>Journal of the Physical Society of Japan</i> , 92 (2023) 093701	Variation of Pressure-Induced Valence Transition with Approxima- tion Degree in Yb-based Quasicrystalline Approximants
Kiyokazu Fuke	<i>Int. J. Mass Spectrom.</i> , 490 (2023) 117068	Preparation of cold ions in strong magnetic field and application to gas-phase NMR spectroscopy II
E. Yokoyama, M. Sanekata, N. Nishimiya, M. Tona, H. Yamamoto, K. Tsukamoto, K. Fuke, K. Ohshimo, F. Misaizu	<i>J. J. Appl. Phys.</i> , 62 (2023) SL1008	Optical emission spectroscopy in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) of titanium
Y. Matsumoto, K. Nagatsuka, Y. Yamaguchi, A. Kudo	<i>J. Chem. Phys.</i> , (2023) 159	Understanding the reaction mechanism and kinetics of photo- catalytic oxygen evolution on CoOx-loaded bismuth vanadate
Yahachi Saito	<i>J. Vac. Sci. Technol. B</i> , 41 (2023) 032804	Field electron emission and field ion microscope images of layered material MoS ₂
K. Takai, Y. Yamaji, F. F. Assaad, M. Imada	<i>Physical Review Research</i> , 5 (2023) 033186	Quantum criticality of bandwidth-controlled Mott transition
M. T. Schmid, J.-B. Morée, R. Kaneko, Y. Yamaji, M. Imada	<i>Physical Review X</i> , 13 (2023) 041036	Superconductivity studied by solving <i>ab initio</i> low-energy effective Hamiltonians for carrier doped CaCuO ₂ , Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆ , Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈ , and HgBa ₂ CuO ₄
K. Nishikawa, K. Fujii	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 96 (2023) 931-937	NMR study on relationship between phase behavior and rotational and translational dynamics of an ionic liquid with a plastic crystal phase: <i>N</i> -butyl- <i>N</i> -methylpiperidinium hexafluorophosphate

論文リスト (2023年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
T. Morita, T. Kadota, K. Kusano, Y. Tanaka, K. Nishikawa	<i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 62 (2023) 016504-1~7	A method for determining the density fluctuations of supercritical fluids absolutely based on small-angle scattering experiments and application to supercritical methanol
M. Tanaka, J. Thoma, L. Poisa-Beiro, P. Wuchter, V. Eckstein, S. Dietrich, C. Pabst, C. Müller-Tidow, T. Ohta, A. D. Ho	<i>Cells & Development</i> , 174 (2023) 203845	Physical biomarkers for human hematopoietic stem and progenitor cells
X. Zhao, S. Takao, Y. Yoshida, T. Kaneko, T. Gunji, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa	<i>Appl. Catal. B: Environmental</i>	Roles of structural defects in polycrystalline platinum nanowires for enhanced oxygen reduction activity
V.-H. Do, P. Prabhu, V. Jose, T. Yoshida, Y. Zhou, H. Ariga-Miwa, T. Kaneko, T. Uruga, Y. Iwasawa, J.-M. Lee	<i>Adv. Mater.</i>	Pd-PdO Nanodomains on Amorphous Ru Metallene Oxide for High-Performance Multifunctional Electrocatalysis
P. Koley, S. C. Shit, T. Yoshida, H. Ariga-Miwa, T. Uruga, T. Hosseini, S. Periasamy, S.-I. In, D. D. Mandal, R. D. Gudi, Y. Iwasawa, S. K. Bhargava	<i>ACS Catal.</i>	Elucidation of Active Site and Mechanistic Pathways of Heteropolyacid/Cu-MOF Catalyst for Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural via <i>ex situ</i> XAS and <i>in situ</i> ATR-IR Study
T. Naito, M. Takagi, M. Tachikawa, K. Yamashita, T. Shimazaki	<i>J. Phys. Chem. Lett.</i> , 14 (2023) 6695-6701	Theoretical Study of the Molecular Passivation Effect of Lewis Base/Acid on Lead-Free Tin Perovskite Surface Defects
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	<i>CrystEngComm</i> , 25 (2023) 3417-3438	Fullerenes, Carbon Nanotubes and Graphene as Tetrel Bond Donors and Acceptors
H. Yoshida, Z. Pan, R. Shoji, V. Nandal, H. Matsuzaki, K. Seki, L. Lin, M. Kaneko, K. Yamashita, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen	<i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 62 (2023) e202312938	An oxysulfide photocatalyst evolving hydrogen with an apparent quantum efficiency of 30% under visible light
M. Kaneko, A. Suzuki, A. Muraoka, K. Gotoh, K. Yamashita	<i>J. Materials Informatics</i> , 3 (2023) 8	Neural network to predict ^{23}Na NMR spectra of Na_n clusters
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	<i>Int. J. Mol. Sci.</i> , 24 (2023) 6659	The Tetrel Bond and Tetrel Halide Perovskite Semiconductors
M. Palumbo, M. Re Fiorentin, K. Yamashita, I. Castelli, G. Giorgi	<i>J. Phys. Chem. Lett.</i> , 14 (2023) 1548-1555	Study of Optoelectronic Features in Polar and Non-Polar Polymorphs of the Oxynitride Tin-Based Semiconductor InSnO_2N
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

論文リスト (2023年度分)

発 表 者	掲 載 誌	題 名
P. R. Varadwaj, A. Varadwaj, H. M. Marques, K. Yamashita	<i>Inorganics</i> , 10 (2023) 149	Definition of the Pnictogen Bond: A Perspective

講演リスト (2023年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
T. Itoh, T. Nokami, H.-J. Kim	9 th Congress on Ionic Liquids (COIL 9), Lyon, France	Design of Ionic Liquids as desiccants for green sustainable liquid desiccant air-conditioning system (OP08-5)	2023-4
伊藤敏幸, 野上敏材, Hyung J. Kim	第13回イオン液体討論会, 新潟	1,2,4-トリアゾリウムイオン液体の吸湿機構の解明 (2BO-01)	2023-11
伊藤敏幸, 野上敏材, Hyung J. Kim	第50回有機典型元素化学討論会, 大宮	1,2,4-トリアゾリウム塩イオン液体の吸湿機構 (OC-31)	2023-12
松下裕秀	The 15 th International Conference on Quasicrystals (ICQ-15), Tel Aviv, Israel	Periodic and Quasiperiodic Tilings with Complexity in Microphase-Separated Pentablock Polymers	2023-6
松下裕秀	Nanostructured Polymers: from precision synthesis to physical properties, Orleans, France	Quasicrystalline and Crystalline Tilings with Complexity in Microphase-Separated Pentablock Polymers of the AB_1CB_2D Type	2023-9
松下裕秀	第72回高分子討論会 香川大学幸町キャンパス	AB_1CB_2D 型4成分5元ブロック共重合体が表示12回対称準周期タイリングの対称性	2023-9
松下裕秀	Block Copolymer Symposium, Pohang, Korea	Nearly Ideal Random Tiling with Dodecagonal Symmetry in Four Component Pentablock Polymers of the AB_1CB_2D Type	2023-11
松下裕秀	第28回準結晶研究会 北海道大学工学部	4成分ブロック共重合体が織る12回対称準結晶タイリング構造とその性質	2023-12
H. Ohtani, T. Suzuki, M. Enoki	CALPHAD L, Cambridge, MA, USA	Construction of the Theoretical Phase Diagrams Based on the First-Principles Calculation	2023-6
T. Suzuki, M. Enoki, H. Ohtani	CALPHAD L, Cambridge, MA, USA	Thermodynamic investigation on the formation of G.P. zone in the Al-Cu binary system	2023-6
大谷博司, 鈴木昂生, 榎本勝徳	日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会	理論状態図作成における計算条件の検討	2023-9
鈴木昂生, 山田端樹, 榎本勝徳, 大谷博司	日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会	第一原理計算に基づくCu-Ni-Si三元系理論状態図の作成	2023-9
榎本勝徳, 大谷博司	日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会	第一原理計算による鉄中の窒化物クラスター予測を活用したデータ創出	2023-9
H. Tanaka, M. Matsumoto, T. Yagasaki	15 th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice	On the thermodynamic stability of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ binary hydrates under multiple coexistence of water, hydrate, and guest fluids	2023-9
Yoshiteru Maeno	K. Alex Müller Workshop, Erice (Italy)	Sr_2RuO_4 : Still mystery after nearly 30 years	2023-8
Yoshiteru Maeno	日本物理学会 第78回年次大会, 仙台市	Sr_2RuO_4 でのパインズの悪魔の観測 (Observation of Pines' "Demon" in Sr_2RuO_4)	2023-9
Yoshiteru Maeno	Quantum Materials in the Quantum Information Era, Dresden (Germany)	Sr_2RuO_4 : Still mystery after nearly 30 years	2023-9
Yoshiteru Maeno	Workshop on Strongly Correlated Systems 2023, Busan (Korea)	Establishing the Ruthenates as Key Quantum Materials	2023-10

講演リスト (2023年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
Yoshiteru Maeno	京都コモンズ講演会, 京都市	オモロイから研究する物質の謎 —パインズの悪魔と超伝導のミステリー—	2023-10
前野悦輝	京都大学基礎物理学研究所 研究会「超伝導研究の発展 と広がり」, 京都市	Sr ₂ RuO ₄ の超伝導解明に向けて避けて通れない課題 (Controversial issues of superconductivity in Sr ₂ RuO ₄)	2023-12
N. Nakashima, S. Matsuda, T. Yatsuhashi	The 31 st International Conference on Photochemistry Sapporo, Japan [S2-28-CL]	Efficiencies of Eu ³⁺ to Eu ²⁺ by Focused Laser Pulses; Filamentation Conditions by Femtosecond, Two Photon Excitation by Nanosecond Pulses	2023-7
K. Koumoto, N. Salah, L. Miao, C. Wan	International Workshop on Recent Advances in Thermo- electric Materials & Device Development	TE Materials with high- zT below 100°C	2023-12
N. Kojima, J. Stanek	メスbauer分光研究会 シンポジウム	Valence Skipping Phenomena of Perovskite-type Gold Mixed Valence System from the Viewpoint of ¹⁹⁷ Au Mössbauer Spectroscopy	2023-5
N. Kojima, J. Stanek	錯体化学討論会	Dynamical Two-electrons Exchange Phenomenon of Gold Mixed-Valence System by Means of High- pressure ¹⁹⁷ Au Mössbauer Spectroscopy	2023-9
N. Kojima, J. Stanek	International Conference on Hyperfine Interactions	Valence Skipping Phenomena of Perovskite-type Gold Mixed Valence System from the Viewpoint of ¹⁹⁷ Au Mössbauer Spectroscopy	2023-11
N. Kojima, H. Kobayashi, A. Okazawa, I. Kawasaki, I. Watanabe	International Conference on Hyperfine Interactions	Dynamical Spin-crossover Phenomena of Iron(II) Complexes by Means of μ SR Spectroscopy	2023-11
Tsutomu Ishimasa	International Conference on Complex Orders in Condensed Matter (Evian)	Planar defects in approximants	2023-9
Masatoshi Imada	The 21 st Taiwan-Japan- Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems (TJK21) (NSRRC, Hsinchu, Taiwan)	<i>Ab initio</i> studies of cuprate superconductors and analyses on the electron fractionalization	2023-4
Masatoshi Imada	Superstripes 2023 (Ischia, Italy)	<i>Ab initio</i> studies of cuprate superconductors and analyses on electron fractionalization	2023-6
Masatoshi Imada	Quantum Monte Carlo methods at work for describ- ing novel states of matter (Trieste, Italy)	<i>Ab initio</i> studies on quantum spin liquid in molecular solids and superconductivity in cuprates	2023-7
Masatoshi Imada	The 10 th International Work- shop on Strong Correlation and Angle Resolved Photo- emission Spectroscopy (Beijing, China)	<i>Ab Initio</i> Studies, Spectroscopic Signatures, and Fractionalization in Cuprate High-Tc Supercon- ductors	2023-9
西川恵子	猿橋賞授賞式特別講演	乱れを科学する	2023-5
西川恵子	イオン液体討論会	乱れを科学する —物質科学におけるゆらぎの研究—	2023-11
西川恵子	宮内庁 講書始の儀	ゆらぎで探る物質の構造	2024-1
美宅成樹	CBI学会	生命の相図を用いた SARS-CoV-2 ゲノム配列 の解析	2023-10

講演リスト (2023年度分)

発表者	学会名	題名	発表年月
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, 宇留賀朋哉, 岩澤康裕	第132回触媒討論会	固体高分子形燃料電池内Ptナノ粒子表面の酸素種と硫黄種のオペランド放射光X線発光分光マルチモーダル計測評価	2023-9
Y. Iwasawa, H. Ariga-Miwa, T. Uruga, T. Sasaki, T. Yoshida, T. Kaneko, H. Matsui, M. Tada	MRM2023/ IUMRS-ICA2023	Operando HERFD-XANES and RIXS Characterization of Oxygen, Sulfur, and Water Species Adsorbed on Pt Cathode Catalysts in Practical Polymer Electrolyte Fuel Cells	2023-12
山下 晃 一	J-OCTA 特別セミナー・ 第一原理計算を用いた材料 設計の基本と最新動向	第一原理計算による材料設計の基礎と応用	2023-10
Koichi Yamashita	IPEROP24	Optical Properties and Defect Structures of Double Perovskite Cs ₂ SnGeI ₆	2024-1
Koichi Yamashita	WORLD CHEMISTRY FORUM (WCF & CGEC – 2024)	First-Principles Calculations on Optical Properties and Defect Structures of Ge-Doped Sn Perovskites	2024-2

受賞リスト（2023年度分）

受賞者	組織名・団体名	受賞	受賞月日
河本邦仁	内閣府	瑞宝中綬章	2023年4月29日
富宅喜代一	分子科学会	分子科学会名誉会員	2023年9月12日
尾崎幸洋	内閣府	瑞宝中綬章	2023年4月29日
安藤恒也	内閣府	瑞宝重光章	2023年4月29日
玉尾皓平	内閣府	文化勲章	2023年11月3日
中山恒義	内閣府	瑞宝中綬章	2023年11月3日

2024年5月31日 印刷
2024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

