

# 放射光を用いた地球化学・環境化学: 夢と安全の追求 Geochemistry and environmental chemistry by synchrotron radiation for our dream and safety in future

高橋 嘉夫

東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻

放射光により得られる光の特質から、放射光は様々な分野に応用されてきている。地球化学・環境化学もその例外ではなく、その利用は、想像するより他に手段がなかった地球上で生じる現象を化学素過程から理解するという「分子地球化学」という分野を生み出した。我々が主に用いている XAFS の場合、特に重要な点は、(i) 混合物であっても見たい元素を調べられる高い元素選択性、(ii) 強力な光がもたらす高い感度、(iii) 価数・結合状態などの分子レベルの情報が得られること、などである。このように放射光の利用は、幅広い分野でその科学をより本質的なものへと昇華させるという量的・質的な革命を起こしている。

本質的に重要なデータを得ることは、その分野の研究の基礎をより確かなものにし、応用に向けた確固たる基盤を与えることになる。地球化学・環境化学でいえば、現在の物質循環を放射光で得た化学的素過程から理解し直すことが、地球の過去や将来の研究に多くの証拠を与える。これらは、生命進化や地球史などの「夢のある研究」や、地球環境の将来予測や資源の有効活用などの「持続的成長に貢献する研究（安全の研究）」の発展を支える。講演では、このような研究例として、(i) ヒ素やセシウムなどの有害元素の挙動解析、(ii) エアロゾルによる気候変化の精密予測、(iii) 同位体比の分別の理解に基づく地球史の正しい理解、(iv) 固液界面への元素の濃集と資源科学・海洋化学、(v) 鉱物への微量元素の分配に基づく固体地球の分化、などの研究例を紹介する。

これらの研究のいずれもが、地球・環境試料中の元素の化学状態というミクロな情報が、我々が目にするマクロな現象・問題と直結していることを示す。このようなスケールの違いを飛び越え、地球・環境の議論に分子レベルの証拠を与え、元素の性質に基づいて地球・環境を考えられる点が、分子地球化学の魅力である。これらの研究は、大気圏 - 水圏 - 土壌岩石圏の3つの相にまたがり、地球の過去 - 現在 - 将来に関わる時空を超えた研究が可能であり、多くの若手研究者にとっても、魅力ある研究分野である。

このように、基礎的研究としても魅力があり、夢と安全にも貢献する地球化学・環境化学の成長が、最終的には放射光科学の発展の一翼を担い、次世代の放射光建設への駆動力の1つとなることを期待している。

# 中性子構造解析で可視化するタンパク質本来の姿 —多重互変異がセルラーゼの活性に与える影響— The original form of protein visualized by neutron structural analysis -Effects of multiple tautomerization on the activity of cellulase-

五十嵐 圭日子<sup>1,2</sup>

1 東京大学大学院農学生命科学研究科

2 VTT フィンランド技術研究センター

植物細胞壁の主成分はグルコースのポリマーであるセルロースで、天然で最も豊富に存在するバイオマスである。セルロースは化学的に極めて安定であることから、セルロースを加水分解してグルコースを得るには多くのエネルギーが必要であり、未利用バイオマスの代表格として知られている。その一方で自然界においてセルロースは、微生物が出す「セルラーゼ」という一連の酵素群によって分解され、栄養源として利用されている。すなわち、セルラーゼを使いこなすことができれば、セルロース系バイオマスからバイオエタノールやバイオプラスチックを生産するバイオリファイナリー技術の実用化に一步近づく。

近年、我々はきのこの一種である *Phanerochaete chrysosporium* が生産する新規セルラーゼ遺伝子をクローニングした。本酵素 (*PcCel45A*) は、糖質加水分解酵素ファミリー (glycoside hydrolase; GH) ファミリー45 に属するエンドグルカナーゼで、カビから取られた本酵素ファミリーに属する酵素は洗剤に用いられる酵素としても一般的に知られている。しかしながら、本ファミリーの別の酵素と *PcCel45A* のアミノ酸配列を比較すると、加水分解反応を行うために重要なアミノ酸が *PcCel45A* では見当たらないことが分かった。すなわち、*PcCel45A* は「活性中心がないのに活性がある」という不思議な酵素なのである。

そこで我々は、本酵素が活性を持つ仕組みを明らかにするために、*PcCel45A* の巨大結晶 (6 mm<sup>3</sup>) の作成し、中性子/X線共構造解析に供した。その結果、本酵素が「イミド酸型」のアスパラギン (図右) を活性残基として用いる珍しい酵素であることが判明した<sup>1</sup>。さらに不安定なイミド酸構造がどのように安定化されているかを調べたところ、周辺の複数のアミノ酸においてペプチド主鎖がイミド酸へ互変異し、最終的には様々なアミノ酸の側鎖と水素結合ネットワークを形成していることが明らかとなった。互変異は原子間距離の違いを生じさせてしまうこと、一般に使われている構造解析ソフトの多くでこのような多重互変異は想定されていないことを考えると、他の酵素の場合も活性中心付近の「揺らぎ」がこの多重互変異で説明できるのではないかと演者は考えている。また、創薬などに使われる分子動力学シミュレーションにおいてこの多重互変異が考慮されていないことを考えると、タンパク質をこれまで以上にダイナミ

ックな分子として認識することが重要であると考えている。

1. Nakamura, Ishida *et al.*, *Science Adv.* (2015)

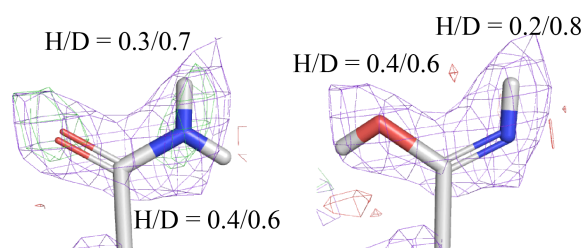


図 *PcCel45A* のアスパラギン残基。(左)アミノ型、(右)イミド酸型

## 高圧下におけるアミノ酸のペプチド化と 分子間相互作用

### Peptide formation and intermolecular interaction of amino acid under high-pressure condition

篠崎 彩子<sup>1</sup>、藤本 千賀子<sup>2</sup>、三村 耕一<sup>1</sup>、西田 民人<sup>1</sup>、後藤 弘匡<sup>3</sup>、  
小松 一生<sup>2</sup>、鍵 裕之<sup>2</sup>

1 名大院環境学, 2 東大院理学系, 3 東大物性研

アミノ酸はアミノ基とカルボキシル基をもつ化合物の総称である。アミノ酸分子間でこれらが脱水縮合反応し、ペプチド結合が生じることにより、生物を構成する多様なペプチド、タンパク質が生成する。非生物的なアミノ酸のペプチド化が起きる環境条件を知ることは、前生命的な化学進化、生命の起源を推測するうえで必要不可欠である。これまで、海底の熱水環境下、隕石衝突時の衝撃波を模した実験から、アミノ酸のペプチド化が調べられてきた[1,2]。

我々の研究グループでは氷衛星内部を想定して、圧力がアミノ酸のペプチド化に与える影響を調べている。今回は、アミノ酸の一種である L-アラニンと水を出発物質とした高圧実験を紹介する。アミノ酸のペプチド化に対する圧力の影響を明確にするため、温度一定の条件(室温)での実験を行った。圧力の発生には対向型ダブルトロイダルアンビルと高圧プレスを用いた。圧力発生効率はおらかじめ、PF-AR NE7 において NaCl の状態方程式により決定した。試料は、室温下で 5-11GPa まで加圧した。回収試料の GC/MS 分析から、5 GPa 以上で二量体が、9 GPa 以上で三量体が観察された[3]。加圧に伴ってアラニン分子間の距離が近づくことでペプチド化が起きたと考えられる。同様の圧力誘起の重合反応はベンゼンでも見つかっている[4]。圧力誘起のペプチド化が起きる圧力条件や、そのメカニズム、氷(もしくは水)の寄与の解明には、高圧下でのアミノ酸の分子間相互作用を知る必要がある。そのためには回収試料の化学分析だけでなく、高圧下におけるその場観察が必要不可欠である。発表では、現在 J-PARC BL-11(PLANET)で進めている高圧下中性子回折実験の経過についても紹介していきたい。

[1] Imai et al. 1999 Science **283**, 831-833

[2] Sugahara and Mimura 2015 Icarus **257**, 103-112

[3] Fujimoto et al. 2015, Chem. Comm. **51**, 13358-13361

[4] Shinozaki et al. 2014, J. Chem. Phys **141**, 084306

# 一本鎖核酸を認識する Toll 様受容体の構造科学的研究 Structural study of single stranded nucleic acid-sensing Toll-like receptor

清水敏之・東京大学大学院薬学系研究科

構造生物学は生命科学研究の一分野として認知されており、この分野では量子ビームの役割は極めて大きい。本講演では量子ビームを用いた成果の一端を紹介する。

自然免疫システムは病原微生物感染に対する重要な生体防御システムの一つであり、ヒトのみならず昆虫などの無脊椎動物、植物にも備えられている。Toll 様受容体 (TLR) は細菌やウイルスなど病原体の分子パターンを認識するセンサーとして働き、細胞内のシグナル系を活性化させ自然免疫応答を引き起こす。特に一本鎖核酸を認識する TLR の活性化機構の解明をめざし、TLR8 および TLR9 の構造科学的研究に取り組んだ。

TLR8 (および TLR7) はウイルスや細菌に由来する一本鎖 RNA を基質とするが、興味深いことに両者は低分子性の化学合成リガンドによっても活性化される。この化学合成リガンドの化学構造は RNA の塩基部分と類似しているが、RNA 鎖という観点で考えた場合化学合成リガンドとは化学的性質も構造的にも大きく異なる。性質が大きく異なる両者が同様に活性化できるのかは大きな謎であった。我々は TLR8 の構造科学的研究を通してこの謎を解明することに成功した。

まず我々はヒト TLR8 の細胞外ドメインの立体構造および化学合成リガンド (CL097, CL075, R848) との複合体構造を決定した (Science, 2013)。その結果リガンドの詳細な認識機構を明らかにし、さらにリガンド結合によって不活性型 (リガンド非結合型) TLR8 が大きな構造変化を起こして活性型 (リガンド結合型) になることを明らかにした。

さらに我々は TLR8 の細胞外ドメインと一本鎖 RNA との複合体構造を決定した (Nature Struct Mol Biol, 2015)。驚いたことに長鎖の RNA を結晶化に用いたにも関わらず、ウリジンと短鎖の RNA しか観測されなかった。このことは TLR8 の基質は一本鎖 RNA というよりも、ウリジンであることを強く示唆する。しかし、ウリジン単独では結合力も活性化能も低い。ここで短鎖の RNA を添加するとウリジンによる結合力も活性化能も飛躍的に上昇することを明らかにした。以上のことから、TLR8 は一本鎖 RNA の助けは必要であるがウリジンセンサーであることがわかった。

一方、TLR9 は CpG 配列を含む一本鎖 DNA を基質とする。TLR9 についても DNA との複合体解析に成功してその詳細な認識機構、活性化機構を明らかにした (Nature, 2015)。TLR9 についても本講演で触れたい。

# 構造遺伝学的手法による GTP エネルギー制御機構の発見 Discovery of GTP bioenergetic system by structural genetics approach

<sup>1</sup>竹内 恒、<sup>2</sup>千田 美紀、<sup>2</sup>YuHua Lo、<sup>3</sup>壽美田 一貴、<sup>3</sup>佐々木 敦朗、  
<sup>2</sup>千田 俊哉

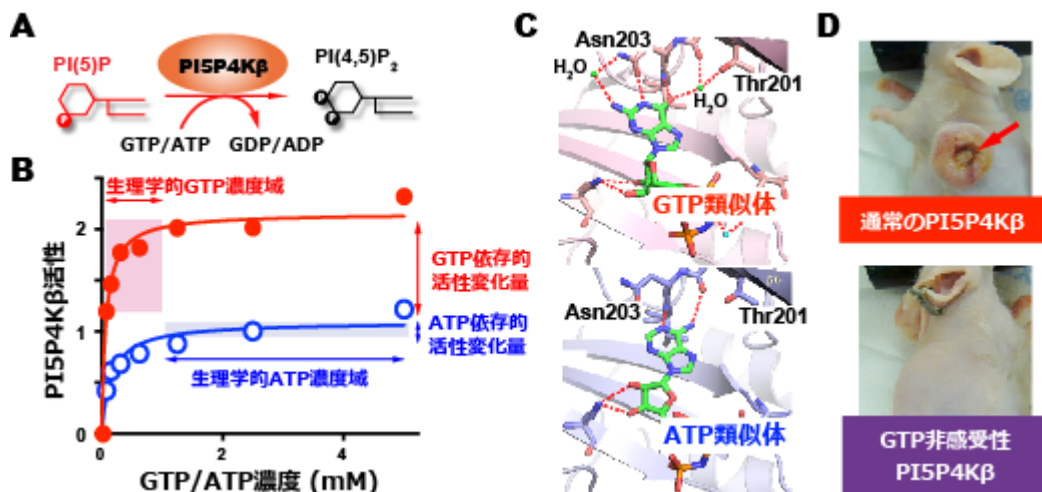
<sup>1</sup>産業技術総合研究所 創薬分子プロファイリング研究センター

<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

<sup>3</sup>シンシナティー大学 医学部

細胞内エネルギー物質の濃度を検知し、適切な応答を行うことは、細胞の生存において不可欠な機能である。我々は PI(5)P を基質とするイノシトールリン脂質キナーゼの一種である PI5P4K $\beta$  (図 A) が特異な GTP キナーゼであり、その活性を GTP 濃度に応じて変化させることで、細胞内の GTP センサーとして機能することを明らかにした (図 B)。さらに生化学、細胞生物学および構造生物学的手法を組み合わせることで、細胞が ATP エネルギー制御機構とは独立に、GTP エネルギー制御機構を持つことを示した (Mol. Cell, 2016, *in press*)。

PI5P4K $\beta$  が細胞内において GTP センサーとして機能していることを証明には、PI5P4K $\beta$  - ヌクレオチド複合体の立体構造 (図 C) に基づき作成した、GTP 非依存性 PI5P4K $\beta$  変異体を細胞に戻し、GTP 枯渇に対する細胞応答を解析する“構造遺伝学的手法”が必須であった。当該変異体のみを発現する細胞は、GTP 濃度の変化に対し、適切な代謝応答ができなくなった。また本来の PI5P4K $\beta$  を発現するがん細胞は、増殖し、腫瘍を形成するのに対し、GTP 非依存性 PI5P4K $\beta$  変異体を発現したがん細胞は腫瘍を形成しなかった (図 D)。このことは、PI5P4K $\beta$  の GTP センサー機能が、がんの増殖に必要であることを示している。



## 強相関酸化物 SrVO<sub>3</sub> 金属量子井戸状態における 異常な有効質量増大の起源

### Origin of the Anomalous Mass Renormalization in Metallic Quantum Well States of Strongly Correlated Oxide SrVO<sub>3</sub>

小林正起

KEK 物構研フotonファクトリー

酸化物ヘテロ構造や酸化物表面における強相関電子の量子閉じ込めは、酸化物エレクトロニクスへの応用[1]や低次元強相関電子系の基礎的な理解[2]への興味のため、多くの注目を集めている。近年、強相関酸化物 SrVO<sub>3</sub> (SVO)を用いた量子井戸(QW)構造において、強相関電子の量子閉じ込めによる金属 QW 状態が実現することが報告された[3]。この強相関量子化状態では、通常の金属 QW では見られない、サブバンドに依存した異常な有効質量の増大が見いだされている。そこで今回我々は、その起源を調べるために、SVO QW 構造においてその場 (*in situ*) 角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行い、得られたスペクトルを詳細に解析した結果について報告する。

運動量分布曲線 (MDC) のピーク幅は、自己エネルギーに関連することが知られている[4]。そこで、図 1 に示すように MDC 幅を求め、SVO QW 構造におけるサブバンド毎の自己エネルギーの大きさを見積もった。その結果、電子間相互作用の大きさ及び不純物散乱の大きさは、サブバンドの底のエネルギーと相関していることが明らかとなった。バルクにおいて二次元性の強い  $t_{2g}$  軌道の軌道選択的量子化により、SVO QW 構造における  $V 3d$  サブバンドは擬一次元的な性質を持つと考えられる[3]。この特徴的な量子化を考慮すると、観測されたサブバンドに依存した異常な質量増大は、サブバンドの底で状態密度が増大する擬一次元的な量子化状態に起因していると考えられる[5]。

#### References:

- [1] H. Y. Hwang *et al.*, Nat. Mater. **11**, 103 (2012).
- [2] M. Imada *et al.*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [3] K. Yoshimatsu *et al.*, Science **333**, 319 (2011).
- [4] T. Valla *et al.*, Science **285**, 2110 (1999).
- [5] M. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 076801 (2015).

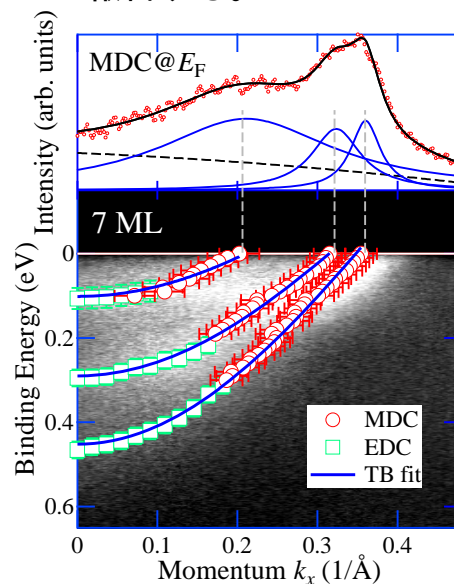


図 1. SVO QW (7 ML) の MDC 幅の見積もり. (下図) 実験値とタイトバインディング計算によるフィッティング.

## 中性子反射率測定による異種固体界面における 高分子の凝集状態

### Aggregation States of Polymers at Solid Interfaces by Neutron Reflectivity

犬東 学<sup>1</sup>、川口大輔<sup>2</sup>、松野寿生<sup>1</sup>、山田悟史<sup>3</sup>、田中敬二<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 九大院工、<sup>2</sup> 九大分子システム教育セ、<sup>3</sup> 高エネ研

異種相との界面における材料の物性は、材料内部(バルク)におけるそれとは異なることが知られている。このような界面における材料の構造および物性の解明は、学術的な興味の対象である以上に、高機能材料を設計する上でも、有機・無機を問わず非常に重要な課題である。例えば、軽さと強靭さを兼ね備えた材料として注目されるナノコンポジットなどの複合材料においては、それぞれの要素間の親和性が接着性に影響を与え、最終的には材料自体の特性を左右する。また、太陽電池やトランジスタなどの薄膜デバイスでは、小型化・薄膜化すればするほど材料全体に対する界面層の割合が大きくなり、界面における物性が重要となる。更に、多くの医療用材料では生体適合性が要求されるが、細胞およびタンパク質の吸着の制御において、水界面における材料の構造・物性の理解は必要不可欠である。しかしながら、水などの液体界面、および基板などの固体界面は一般に埋もれており、このような構造・物性を非破壊的に解析する手法はごく限られている。このため、液体・固体界面の構造を *in situ* で測定、解析する手法に産学両分野から期待が集まっている。中性子反射率(NR)法はサブナノメートルオーダーの分解能を持ち、軽元素に対する感度が高く、更に試料の一部を重水素化することで試料間のコントラストを増幅させることが可能であることから、有機高分子材料の界面構造を観測するための手法として優れている。また、X線等に比べて透過力が高いため、液体界面や固体界面といった”埋もれた界面”を観測できる数少ない手法でもある。ただし、NR法で得られる結果は一意的ではない。すなわち、他の一般的な散乱手法と同様に位相差問題が伴うため、解析によって得られる界面構造には“別解”がありうることに注意しなければならない。本講演では、NR測定 の原理について簡単に紹介した後、典型的なガラス状高分子のポリスチレン、ゴム状高分子のポリイソプレン、また、高分子電解質としての応用が期待されているナフィオン薄膜を例に固体界面における分子鎖の凝集状態を議論する。

## KEK 物構研における陽電子表面回折の最近の進展 Recent Progress in Positron Diffraction at KEK-IMSS

兵頭 俊夫  
KEK 物構研

電子線による表面構造解析法である RHEED と LEED において、電子を陽電子に置き換えたものが TRHEPD (Total-reflection high-energy positron diffraction) と LEPD (Low-energy positron diffraction) である。

TRHEPD は純日本発の手法で、一宮(名大)によって提唱され河裾・岡田(JAEA)によって実用化された。一方、LEPD は Canter(Brandeis 大)、Mills(AT&-Bell 研)らによつて実用化された。これらでは、陽電子源として  $^{22}\text{Na}$ 、 $^{58}\text{Co}$  等の放射性同位体が用いられた。TRHEPD は 2010 年から KEK 物構研の電子リニアックを用いて生成した高輝度・高強度陽電子ビームによる測定が開始された。LEPD も、高輝度・高強度ビームによる世界初の測定を 2016 年内に実現することを目指して、物構研で整備が進められている。

電子回折の表面高感度性の由来は非弾性散乱である(深く侵入するほど非弾性散乱される確率が増えて干渉性を失い回折スポットに寄与しなくなる)。陽電子回折でも、表面高感度性の由来の一つは非弾性散乱である。

しかしさらに、陽電子には電子にはない特徴がある。それは、すべての物質で内部の静電ポテンシャルが正(平均ポテンシャルが  $\bar{U} = +10\text{V} \sim +30\text{V}$  程度)であるための表面超高感度性である。すなわち、TRHEPD では、入射エネルギー  $E$  と  $e\bar{U}$  で決まる臨界角  $\theta_c = \sin^{-1} \sqrt{e\bar{U}/E}$  より小さい視射角で入射した陽電子は全反射され、最表面の情報のみを含む回折パターンが得られる。さらに、視射角を臨界角よりわずかに大きくすると、陽電子ビームは表面に近くように屈折して侵入するので、表面直下の情報が得られる。電子では、入射エネルギーが 0 の極限でも物質内に引き込まれて全反射されず、入射後は表面から離れるように屈折するので、最表面やその直下のみの情報を含む回折パターンは原理的に得られない。

以上の理由から、陽電子回折は、放射光(X線)回折が固体やタンパク質の 3 次元構造の決定に果たしているような役割を、表面(2次元)や表面近傍(2+ $\alpha$ )次元の構造の決定に果たすようになるものと期待される。

既に KEK 物構研では、10 年間論争が続いていた Ge(001)-(4×2)-Pt ナノワイヤ表面や 30 年間論争が続いていた TiO<sub>2</sub>(110)-(1×2)表面の原子配置を決定したり、最近作製されるようになった Ag(111)表面上のシリセンのバックリングの大きさと Ag 表面からの距離、Cu(111)表面および Co(0001)表面上のグラフェンのバックリングの有無と表面からの距離の違いなどを決定してきた。

これらの結果について紹介する。



# MnSi における磁気スキルミオン相の一軸応力制御 Uniaxial-stress control of magnetic skyrmion phase in MnSi

新居陽一<sup>1,2</sup>、中島多朗<sup>1</sup>

1 東大院総合、2 理研 CEMS

磁気スキルミオンはナノメートルサイズのスピンの渦状構造であり、(主に)カイラル磁性体において現れる新奇なトポロジーを持つ磁気状態として近年注目を集めている[1]。スキルミオンは通常三角格子を組んだ形で現れるが、単一の粒子としての安定性も併せ持つことから、これを次世代の磁気メモリへと応用することが期待されている[2]。これまでに磁場や電場、レーザーパルスの照射などによってスキルミオンを生成・消滅・駆動できるという理論的提案が多数報告されているが[3]、その実験的な検証は容易ではなく殆ど実現されていない。他方、我々は超音波測定よりスキルミオン結晶が非常に軟らかな弾性を有することを明らかにしていた[4]。これに基づけば、従来の提案とは異なる力学的摂動によるスキルミオン制御が期待でき、簡易的なスキルミオン制御手法に繋がる可能性がある。

本研究では代表的なスキルミオン物質である MnSi 単結晶に一軸応力を加えて交流帯磁率測定および中性子小角散乱を行い、スキルミオン相の力学的制御可能性を調べた [5]。この系におけるスキルミオン相は、元々は磁気転移温度( $\sim 29$  K)直下の磁場誘起相として、非常に狭い温度・磁場領域において観測されるが、これに磁場と平行もしくは垂直に一軸応力を加えることでスキルミオン相が消失したり拡大したりすることを明らかにした。この際に加えた応力は約 100 MPa と比較的 low、これはスキルミオン相が応力に対して非常に敏感であることを示している。さらに我々は J-PARC の中性子小角散乱装置 TAIKAN(BL15)を用いて中性子小角散乱を行い、スキルミオン相からコニカル磁気相への相転移過程を直接観測することにも成功した。これらの実験結果と、Ginzburg-Landau 理論による現象論的考察により、この系に対する一軸応力効果が磁気異方性の変調に由来することを明らかにした [5]。本講演ではスキルミオンの弾性を観測した内容と合わせて、一軸応力制御の結果を発表する。

[1] S. Muhlbauer *et al.* Science **323**, 915 (2009).

[2] A. Fert, V. Cros, and J. Sampaio, Nat. Nanotech. **8**, 152 (2013)

[3] W. Koshibae *et al.* Nat. Commun. **5**, 5148 (2013) etc.

[4] Y. Nii *et al.*, Phys. Rev. Lett., **113**, 267203 (2014)

[5] Y. Nii and T. Nakajima *et al.* Nat. Commun. **6**, 8539 (2015).

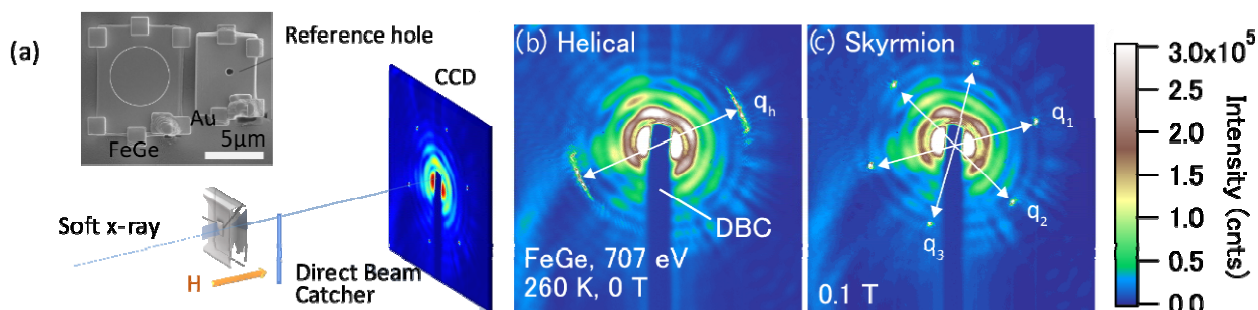
# 共鳴軟 X 線小角散乱による磁気テクスチャの観測 Observation of Spin Texture via Small-angle Resonant Soft X-ray Scattering

山崎裕一

東京大学大学院工学系研究科量子相エレクトロニクス研究センター (QPEC)  
理化学研究所 創発物性科学研究センター (CEMS)

空間反転対称性の破れた構造をもつ強磁性体では、ナノメートルスケールの特徴的な磁気変調構造(スピントクスチャ)が形成されることがある。例えば、キラルな結晶構造を有する B20 型構造の合金 FeGe では、磁場を印加することで 70nm 程度の磁気変調を持つスピンの渦巻き構造であるスキルミオンが生成され、それらが三角格子を組むスキルミオン格子を形成することが知られている。スキルミオンは磁場・電流・電場・光・熱などの外場によって制御できることから、スピントロニクスデバイスなどへの応用が期待されている。

本研究では、スキルミオン格子のような数十～数百 nm 程度の空間スケールを有するスピントクスチャを観測する新たな実験手法として共鳴軟 X 線小角散乱法の開発行ってきた。この手法は、電子状態を直接的に観測するため、スピンを高感度で検出することができ、放射光 X 線回折の高い  $q$  分解能、高い時間分解能、コヒーレント光といった特性を活用することで、スピントクスチャの高精度な構造解明、外場応答、ダイナミクスなどの物性解明が期待できる。講演では、本手法を用いて観測に成功した FeGe のスキルミオン格子(図、参考文献[1])、キラル磁性体 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>におけるカイラル磁気ソリトン格子、マルチフェロイクス BiFeO<sub>3</sub>のトロイダルモーメントの観測について紹介したい。



[1] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. B 92, 220421(R) (2015)

## TiO<sub>2</sub>(ルチル)中の水素同位体中心の電子構造 Electric Structure of hydrogen in rutile TiO<sub>2</sub>

下村浩一郎<sup>1</sup>、門野良典<sup>1</sup>

1 KEK ミュオン

二酸化チタンは光触媒物質として、様々な分野に応用されている。そのバンドギャップは、3.4eV程度であり、半導体としてとらえることも可能である。可視光利用のためのバンドギャップコントロール等のためには、その性質を微視的に理解することが重要であるが、現在でも議論されている大きな問題として、通常の作成方法では強いn型電気伝導性を示し、その起源が明らかでないことが上げられる。そこで我々はさっそくこの仮説の当否を微視的に検証すべく、二酸化チタンのミュオニウムの電子状態を観測する実験を行った。ミュオニウムとは水素原子の中の陽子をミュオンで置き換えた状態であり、結晶中では孤立水素原子の軽い同位体とみなす事ができる。特にその電子状態は小さな同位体補正(0.4%)を除けば水素のそれを完全にシミュレートするので、ミュオニウムの電子状態を研究することは水素のそれと全く等価である。

本研究は、J-PARC 物質生命実験施設のミュオンビームラインから供給される良質のミュオンビームを用いて行われた。さらに補足的なデータをスイスのPSI研究所になるミュオンビームを用いて取得した。ミュオンは絶縁体中でしばしば、ミュオニウムを形成するが、そのイオン化の温度依存性、ミュオンと電子その結合の強さを示す超微細相互作用定数などを測定することで、絶縁体中での孤立水素の電子状態についての知見が得られる。近年酸化亜鉛等でミュオニウムのエネルギー準位が伝導帯の直ぐ下にあるいわゆる浅いドナーであることが明らかになってきているが、ルチル型二酸化チタンの場合も同様の性質を示すゆるく束縛されたミュオニウムの存在が確認された。ただしその電子構造は簡単な水素原子のようなものではなく、周辺の酸素原子との結合系として捉えられることが、詳細な角度依存性のデータから明らかになってきている。

## X線分子動画による化学結合形成に伴った 分子生成過程の可視化 Visualization of birth of molecules by a molecular movie with X-rays

野澤俊介・KEK 物構研 PF

放射光[1]とXFEL[2]の量子ビーム X 線を利用してナノ秒からフェムト秒までの時間分解 X 線散乱測定(図1)を行った。光によって誘起された化学結合形成によって、分子の構造が時々刻々と変化し分子が生成していく過程を、分子動画として実時間観測することに成功したので報告する[3]。

超高速時間分解測定によって会合体内反応の進行を追跡することは、化学反応研究の“究極”を目指す試みである。それは、水素結合や親和性等の弱い分子間力で複数の分子が結びついた分子会合体は、反応が拡散律速で制限されることなく、初期分子配向や反応に関与する分子の数を定めることができるため、反応機構研究における理想的な始状態を持つためである。

量子ビーム X 線と高精度に同期したパルスレーザー光を溶液中の会合体サンプルに照射して反応を開始させ、一定の遅延時間後に X 線パルス照射して反応中間体を X 線散乱シグナルとして測定する。X 線散乱曲線をフーリエ変換して得られる動径分布関数は、原子間の結合距離を直接与えるため、化学反応を分子構造変化として把握できる。そのため、分子構造論に基づいた化学反応の実時間観測が実現される。まさにこれは化学反応式における“→”の「可視化」であり、量子ビームを用いた超高速動的な研究は化学反応機構の詳細について新しい理解をもたらす。

[1] S. Nozawa *et al.*, *J. Synchrotron. Rad.*, **14**, (2007) 313.

[2] T. Ishikawa *et al.*, *Nat. Photon.*, **6**, (2012) 540.

[3] K. H. Kim *et al.*, *Nature*, **518**, (2015) 385.

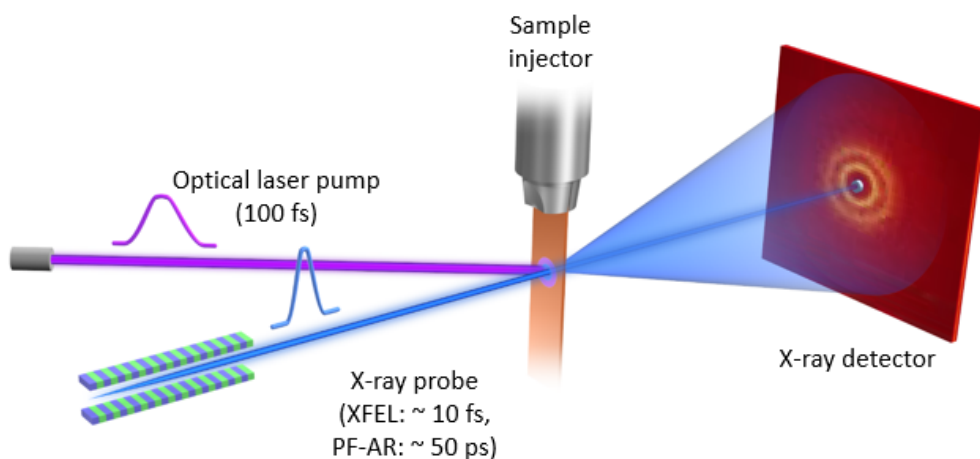


図1 量子ビーム X 線を利用した時間分解 X 線散乱測定の概略図

## 高強度超短パルスレーザーによる 極限状態操作と観測

### Towards the Control and the Observation of the Extreme state by an Intense Ultrafast Pulse Lasers

乙部智仁

JAEA X線レーザー応用研究グループ

1990年代まで、高強度超短パルスレーザー開発は非線形・超高速現象の研究がテーマであった。しかし、現在では超短パルスレーザーと大強度レーザーは明確に違う方向性を持つようになってきている。レーザーの大強度化は国家プロジェクトレベルに達しており[1]、新しい核物理研究のツールとしても期待されている[2]。一方、パルス光の時間幅は20~100eVのエネルギー領域で数十アト秒 ( $10^{-18}$ 秒) まで到達している[3]。これは電子運動の時間領域であり、このようなパルスレーザーを使うことで物理量の時間平均値から時間に依存する値の観測が可能となっている[4, 5]。

上記のような最先端のレーザーを利用した実験研究が進むに従い、理論面でも従来の手法だけでは不十分になってきている。我々は2008年頃から時間依存密度汎関数法 (TDDFT) の基礎方程式である時間依存Kohn-Sham (TDKS) 方程式を実時間法で解くことにより、レーザーと物質の相互作用の第一原理シミュレーションに取り組んできた[6, 7]。近年になって本手法による数値解析と実験の相補的成果が得られるようになり、アト秒科学及びアト秒領域での物性研究が進展している [4]。

本講演では高強度超短パルスレーザーによるこれまでの成果とともに、これから期待される発展について紹介したい。

[1] <http://www.eli-beams.eu>

[2] A. Palffy and H. A. Weidenmüller PRL 112, 192502 (2014)

[3] M. Hentschel et. al, Nature 414, 509 (2001), Martin Schultze, et. al, Nature 493, 75 (2013)

[4] Martin Schultze, et. al, Science 346, 1348 (2014)

[5] T. Otobe, et. al, PRB to be published

[6] T. Otobe, et. al, PRB 77, 165104 (2008)

[7] K. Yabana, et. al, PRB 85, 045134 (2012)

**構造物性研究センター(CMRC)の新体制と  
新しい研究プロジェクトについて**  
**Renewed Organization of Condensed Matter  
Research Center (CMRC) and New Projects**

門野良典

KEK 物構研・構造物性研究センター

2009年度に発足した構造物性研究センター(CMRC)は、マルチプローブによる研究の旗の下、内外の研究者との共同研究により様々な成果を上げてきている。一方で発足後、KEK の中期計画の区切りともなる6年間が経過したことから、新年度(2015年度)のセンター長交代のこの機を捉えて運営体制や研究プロジェクトの見直しを行うとともに、物構研所内公募を基本とした新規の研究プロジェクトをスタートさせた。本講演では CMRC の新体制、および新規研究プロジェクトについて手短に紹介する。

## 放射光で見る活性触媒表面 Active Catalytic Surfaces Studied by Synchrotron Radiation

近藤 寛

慶應義塾大学 理工学部

固体触媒が活性になったときの反応場である触媒表面を直接観測することは、活性になる仕組みを理解するうえで欠くことができないアプローチになりつつある[1]。電子を検出する電子分光は触媒表面を調べる上で有効であるが、許容される測定環境に大きな制約がある。このような制約の中で、測定可能な環境を押し広げる努力が様々な角度からなされてきている。我々は放射光X線光電子分光を準大気圧下で測定できるエンドステーションをフォトンファクトリーで開発し[2]、反応進行下の触媒表面の観測に適用した研究を行っている。

本講演では、フォトンファクトリーで開発した準大気圧X線光電子分光装置を簡単に紹介した後、排気ガス浄化のモデル触媒反応を準大気圧下で進行させたときの触媒表面を観測した結果について、二つの例[3,4]を紹介する。最後に、この手法における今後の課題について述べる。

1. R. Toyoshima and H. Kondoh, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 083003 (2015).  
(Topical Review)
2. B. S. Mun, H. Kondoh, Z. Liu, P. N. Ross Jr., and Z. Hussain, Chap. 9, *Current Trends of Surface Science and Catalysis*, ed. J. Y. Park, (Springer, New York, 2014).
3. H. Kondoh et al., *Catal. Today* **260**, 14 (2016).
4. K. Ueda et al., *Topics in Catal.* in press (2016).

**構造物性研究センター(CMRC)の新体制と  
新しい研究プロジェクトについて**  
**Renewed Organization of Condensed Matter  
Research Center (CMRC) and New Projects**

門野良典

KEK 物構研・構造物性研究センター

2009年度に発足した構造物性研究センター(CMRC)は、マルチプローブによる研究の旗の下、内外の研究者との共同研究により様々な成果を上げてきている。一方で発足後、KEK の中期計画の区切りともなる6年間が経過したことから、新年度(2015年度)のセンター長交代のこの機を捉えて運営体制や研究プロジェクトの見直しを行うとともに、物構研所内公募を基本とした新規の研究プロジェクトをスタートさせた。本講演では CMRC の新体制、および新規研究プロジェクトについて手短に紹介する。



## 軟 X 線光電子分光による 2 次元エレクトライドの電子状態 Electronic structure of two-dimensional electride studied by soft x-ray photoemission spectroscopy

堀場弘司

KEK 物構研フotonファクトリー

エレクトライドは、電子がアニオンとして存在しているという特異な状態を持つ化合物群である。代表的な固体エレクトライド物質である  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7) は、還元処理により籠状結晶の空隙内に電子が独立して存在したエレクトライド状態となる[1]。このようなイオンに束縛されないエレクトライド電子の存在により、低い仕事関数や高い触媒活性など特徴的な物性を示す。

さらに近年、2次元エレクトライドと呼ばれる  $\text{Ca}_2\text{N}$ [2]、 $\text{Y}_2\text{C}$ [3]等の新しい物質が報告された。これらの物質は図 1 に示すような構造を持ち、C12A7 が籠構造内に 0 次元的に電子が閉じ込められたエレクトライドであるのに対して、層状化合物の層間に 2 次元的に電子が閉じ込められた状態となっていることが予測されている。このような 2次元エレクトライド状態が真に実現しているとなれば、従来のエレクトライドに特徴的な物性に加え、理想的な 2次元電子系としての性質が現れることが期待され、新規な量子物性発現の舞台としても非常に興味深い。従って、これらの物質において 2次元エレクトライド電子状態が実現していることを実証することには大きな意義があり、そのためには電子状態の直接観察が必要不可欠である。

これを可能とすべく、現在我々は KEK-PF の新ビームライン BL-2 MUSASHI の軟 X 線放射光を用いて、2次元エレクトライド物質の電子状態解析を進めている。講演では、得られた実験結果や理論計算との比較をもとに、これら 2次元エレクトライド物質の電子状態について議論する。

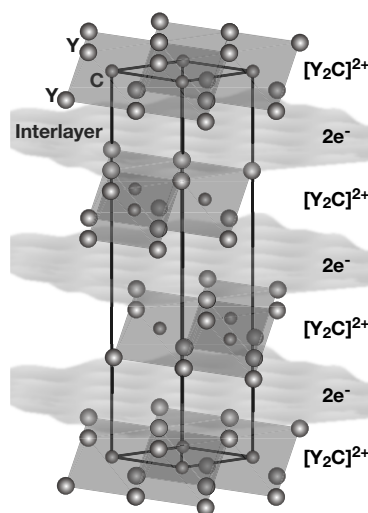


図 1.  $\text{Y}_2\text{C}$  の結晶構造

Reference:

- [1] S. Matsuishi *et al.*, *Science* **301**, 626 (2003).
- [2] K. Lee *et al.*, *Nature* **494**, 336 (2013).
- [3] X. Zhang *et al.*, *Chem. Mater.* **26**, 6638 (2014).

## セメント(C12A7)への水素照射で現れる電気伝導の起源の 解明

### Elucidation of the origin of electric conductivity induced by H<sup>+</sup> irradiation to cement C12A7

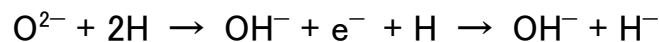
平石雅俊<sup>1</sup>, 小嶋健児<sup>1</sup>, 宮崎正範<sup>1</sup>, 山内一宏<sup>1</sup>, 岡部博孝<sup>1</sup>, 幸田章宏<sup>1</sup>,  
門野良典<sup>1</sup>, 松石聡<sup>3</sup>, 細野秀雄<sup>2,3</sup>

1 KEK 物構研・構造物性研究セ, 2 東工大応セラ研, 3 東工大元素戦略セ

セメントの原料である 12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C12A7、マイエナイト) はカゴ状物質としても知られており、その単位格子を表す化学式[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>[□<sub>10</sub>2O<sup>2-</sup>] (□は空のカゴを示す) から明らかのように、Ca-Al-O から構成される正に帯電した 12 個のカゴのうちの 2 つに酸素イオン(O<sup>2-</sup>)を含むという構造を持つ [1]。

C12A7 は酸素イオンの代わりに様々な負イオンをカゴ内に担持することができ、特に負イオンとして担持した水素(H<sup>-</sup>)を光励起イオン化することで永続的導電性が現れることから[1]、当該物質中での水素を含む電子状態に興味を持たれている。

そこで我々は、物質中のミュオン(Mu)が水素の同位体としてその電子状態をシミュレートすることに着目し、C12A7 にミュオンを注入してその電子状態を調べた。その結果、絶縁体に近い C12A7 試料中で、ミュオンはカゴ中の酸素イオンと結合し、低温で水酸基イオン類似体と電子の複合状態(OMu<sup>-</sup>-e<sup>-</sup>)を形成すること、さらにこれを 30 K 以上に昇温すると複合状態が消失し、OMu<sup>-</sup>のみが観測されることを見出した[2]。これは、低温で(OH<sup>-</sup>-e<sup>-</sup>)という複合状態が存在し得ること、さらに昇温によりこの電子が解放されることを示唆しており、先行して行われていた水素イオン照射により現れる光誘起導電性[3]の起源が



という、これまで知られていなかった水素への電子供与プロセスにより生成された H<sup>-</sup>イオンであることを強く示唆する結果となっている。

[1] H. Hayashi, *et al.*; Nature. **419** (2002) 462-465.

[2] H. Hiraishi, *et al.*; Submitted to Phys. Rev. B.

[3] M. Miyakawa, *et al.*; Adv. Mater. **15** (2003) 1100.

## 水素のトンネル効果を利用した超伝導ギャップの観測 Observation of superconducting gap by using tunneling effects of hydrogen

平賀晴弘<sup>1</sup>、平石雅俊<sup>1</sup>、小嶋健児<sup>1</sup>、門野良典<sup>1</sup>、村上洋一<sup>1</sup>、山田和芳<sup>1</sup>、  
山浦淳一<sup>2</sup>、飯村壮史<sup>3</sup>、池内和彦<sup>4</sup>、中村充孝<sup>5</sup>、梶本亮一<sup>5</sup>、松石聡<sup>2</sup>、細野秀雄<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>KEK 物構研、<sup>2</sup>東工大元素セ、<sup>3</sup>東工大応セラ、<sup>4</sup>CROSS 東海、<sup>5</sup>JAEA

電気的中性な中性子は原子核と直接相互作用するため、X線では見えづらい水素のような軽元素の検出や構造解析を可能とする。また、中性子が持つスピンは磁場に敏感に反応することから、物質内部の磁性を解明する強力なプローブとして用いられている。

鉄系超伝導体では鉄の磁性が高温超伝導に深く関与すると考えられることから、中性子散乱はその磁気構造と磁気励起(例えば、 $T_c$ 以下で発達する「磁気共鳴ピーク」)の調査に多く用いられてきた。一方、超伝導を特徴づける重要な物理量の超伝導ギャップ  $2\Delta$  は、多くの場合、バンド構造を直接観測する角度分解光電子分光 ARPES や電子状態密度を与える走査トンネル分光 STS によって決定されている。中性子散乱と ARPES や STS で用いる試料が違っているのがほとんどのケースで、実験プローブによって異なる試料状態(表面、バルク)を対象とすることもあり、磁気励起と  $2\Delta$  を別々に求めた結果から磁性と伝導の相関を議論する際に大きな不確定性を伴っていた[1]。

最近我々は、鉄系超伝導体  $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{D})$  の粉末試料を用い、格子間サイトを占める微量軽水素のトンネル振動を介して、中性子で  $2\Delta$  を決定することに成功した。この手法では、超伝導ギャップが開くことで  $2\Delta$  以下の電子励起が抑制され、水素と伝導電子との相互作用が小さくなる性質を利用している。結果、中性子散乱で同時に決めた磁気励起スペクトルへ  $2\Delta$  が及ぼす効果を詳細に議論することが可能となった。この手法は、 $\alpha\text{-Fe}$  の金属強磁性や  $\text{Cr}$  の電荷・スピン密度波といった伝導と磁性の相関が重要な役割を果たす金属磁性にも有効と考えられ、中性子による強相関電子系や金属磁性材料の新しい評価方法になりうる。

当日の講演では  $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{D})$  を例に挙げ、水素の力を借りて電子励起の情報(超伝導ギャップ)を取得する方法の詳細と、磁気励起スペクトル(磁気共鳴ピーク)との同時測定によって得られた超伝導と磁性の相関について議論する。

[1] D. S. Inosov *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 214520 (2011).