

強相関酸化物へテロ構造を用いた 界面強磁性の設計・制御

Design and control of interfacial ferromagnetism at oxide heterostructures based on strong correlated electron system

北村未歩^{1,2}、堀場弘司²、小林正起²、坂井延寿²、簗原誠人²、三橋太一²、
雨宮健太²、藤森淳³、藤岡洋¹、組頭広志²

1 東大生研、2 KEK-PF、3 東大院理

酸化物へテロ構造は、バルク状態では発現しない特異な電子・磁気状態を示すことから、盛んに研究が行われている。近年、LaNiO₃ (LNO) - LaMnO₃ (LMO) 超格子構造において、バルクでは常磁性金属の LNO に界面誘起の反強磁性が生じ、交換バイアスが発現するという報告がなされた[1]。このような特異な界面電子・磁気状態には、ヘテロ界面における電荷移動が重要な役割を果たしていると考えられる。そこで本研究では、LNO と LMO のヘテロ界面における遷移金属イオン間の電荷移動現象と界面強磁性との関係を調べることを目的として研究を行った。

X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定は KEK-PF BL-16A にて行った。また測定に用いた LNO/LMO ヘテロ構造はレーザー分子線エピタキシー法により作製した。

図 1 に (LMO)₅(LNO)_N(LMO)₂₀ (N = 2-5) サンドイッチ構造と LNO 薄膜の Ni L_{2,3} XMCD スペクトルを示す。常磁性である LNO 薄膜では XMCD 信号が観測されないのに対し、LNO/LMO サンドイッチ構造においては明瞭な XMCD 信号が観測されており、Ni イオンに磁化が誘起されていることが分かる。さらに、Mn L_{2,3} XMCD スペクトルとの比較から、両遷移金属イオンに誘起された磁化は強磁性的に結合していることが明らかとなった。また、Ni L₂ 端に注目すると、LNO 層の増加に伴って、XMCD スペクトルはその形状を維持したまま強度のみが減少している。このことは、Ni イオンに誘起された強磁性成分は、電荷移動により界面から 1 ML の領域に生成した Ni²⁺ 状態[2]由来であることを示している。これらの結果から、LNO/LMO ヘテロ界面では界面電荷移動が界面強磁性を誘起する鍵であると考えられる。

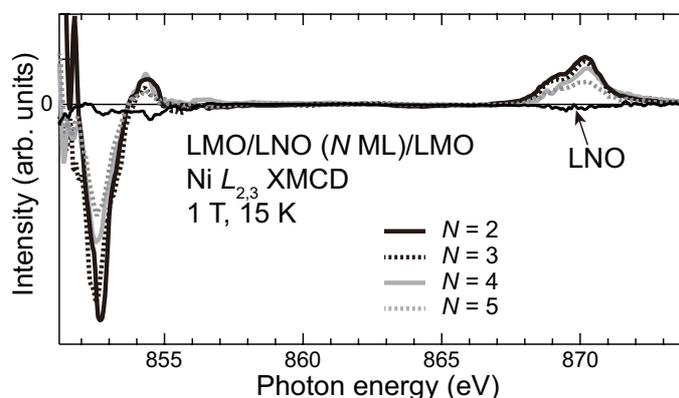


図 1 (LMO)₅(LNO)_N(LMO)₂₀ ヘテロ構造の Ni L_{2,3} XMCD スペクトル。N = 2-5。

[1] M. Gibert *et al.*, Nat. Mater. **11**, 195 (2012).

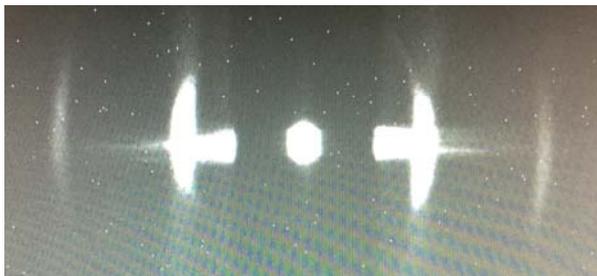
[2] M. Kitamura *et al.*, submitted to Appl. Phys. Lett..

Development of precise X-ray optical imaging system by using multiple crystal diffraction method

G. Jin^{1,2*}, K. Miyamoto¹, K. Toyomasu¹, Y. Suzuki¹, K. Hirano², M. Ando³

Kyushu Inst. Tech.¹, KEK², Tokyo Univ. of Science³

By classic SAXS optical system, we can derive the structure information of sample by calculating the value of Q which be obtained by a scattering pattern. It is necessary to conduct a 2D scan in order to obtain scattering image usually. Now a method was approached by which not only SAXS imaging is taken immediately but also BFI (Bright-field image) and DFI (Dark-field image) can be obtained at the same time. A preliminary experiment has been done at BL14B with a purpose to find out the intensity ratio of the scattering beam versus the direct beam and to know the most suitable exposure time and photographic condition. In order to obtain a high intensity incident beam we reversed the MC to be used as wide incident beam and narrow exit beam which is approximately 150mm. Width of the beam can be reduced depending on asymmetric factor $b = \sin(\theta_B - \alpha) / \sin(\theta_B + \alpha) = 0.02$ where θ_B is the Bragg angle and α the angle between the crystal surface and the diffracting planes. Specimen is a part of chicken femoral containing collagen fiber with a size of horizontal and vertical about 1mm and 7mm, respectively. SAXS pattern was obtained as shown in Fig.1. Exposure time was chosen as 10 min, in this case the direct beam can be seen by 50ms exposure. This means that the intensity of the small angle scattered beam is only one of twelve thousand. Camera length was 85cm and 1.2mm wide and 1mm thick Sn beam stopper was used.



$E=17.5\text{keV}$

Collagen $D \approx 65\text{nm}$

$2\theta = 0.03^\circ$

camera: 7.4pixel/ μm

FOV : 24 mm*36mm

Fig.1 SAXS pattern by collagen

The presentation will describe the experimental setup and results in detail. In the next beam time, on the basis of the results of the present experiment, a Laue crystal as angle analyzer will be set up to separate the small angle scattered beam from the direct beam by rotation. Thus we can obtain SAXS imaging directly under XDFI.

糸状菌由来新規多機能型非ヘム鉄ジオキシゲナーゼ の

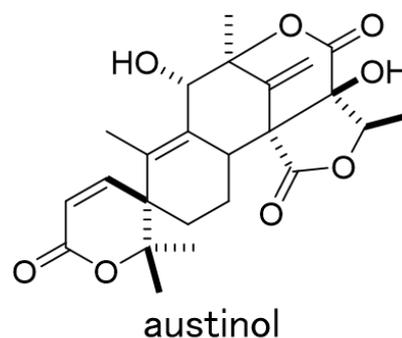
X線結晶構造解析

Crystal Analysis of AusE, a Dioxygenase Constructing a Complex Structure of Austinol

中嶋優¹、森貴裕¹、松田侑大¹、千田美紀²、千田俊哉²、阿部郁朗¹

1 東大院薬、2 高エネ研

【目的】糸状菌 *Aspergillus nidulans* の生産する austinol はポリケタイドと farnesyl 基由来のテルペノイドからなる特異なハイブリッド型化合物（メロテルペノイド）である。Austinol 生合成遺伝子クラスター内に存在する、新規多機能型非ヘム鉄ジオキシゲナーゼ AusE は austinol 生合成中、スピロラクトン環の構築など、テルペン骨格形成における、一連の、位置選択的、立体特異的酸化反応を触媒する¹。この反応の詳細なメカニズムを解明すべく、X線結晶構造解析に着手した。



【方法・結果】AusE を大腸菌に異種発現させ、原理の異なる複数のカラムを用いて精製した。精製した酵素について結晶構造解析を試みた結果、AusE と Mn^{2+} の複合体構造を 2.9 Å の分解能で決定した。酵素の全体構造は他のジオキシゲナーゼと同様な jerry roll フォールディングを有しており、活性中心のアミノ酸残基、His130、Asp132、His214 の位置もよく保存されていた。活性残基には Mn^{2+} が配位しており、この部位に基質が結合し、反応が進行する事が推測される。現在、基質との複合体構造の取得、ホモログ酵素の結晶化を試みると同時に、周辺アミノ酸残基に変異を導入し、活性部位を構成するアミノ酸残基の反応への寄与を検討しているところである。

【参照】1. Matsuda, Y., Awakawa, T., Wakimoto, T., and Abe, I. J. Am. Chem. Soc. 135 10962 (2013)

X線マイクロビームを用いた DNA 損傷に開始させる 細胞周期変調のライブセルイメージング

Live-cell imaging of cell cycle modification started by DNA damage using X-ray microbeam

神長輝一^{1,2}、野口実穂²、宇佐美徳子³、横谷明德^{2,1}

1 茨城大学大学院

2 日本原子力研究開発機構

3 KEK

近年、放射線のヒットを受けた細胞に隣接する細胞が、放射線のヒットを受けた細胞から何らかのシグナルを受け取ることで、染色体異常や突然変異が誘発されるバイスタンダー効果と呼ばれる現象が報告されている。つまり、放射線がヒットしていない細胞からも、がん細胞が生まれる可能性があると推測されるため、放射線がヒットした細胞のみならず、その隣接する細胞(バイスタンダー細胞)への影響を明らかにすることも重要である。

細胞は分裂を繰り返すことで増殖していくが、その規則正しいサイクルは細胞周期と呼ばれ、主に 4 つのステージに分けられる。しかし、放射線などで DNA 損傷やタンパク質の発現・機能異常が引き起こされると、この細胞周期に変調(遅延や停止)が生じることが知られている。つまり、細胞周期の変調を見ることは、DNA 損傷やタンパク質の発現・機能異常の発生や、それらの修復程度の把握に繋がると考えられる。そこで我々は、バイスタンダー効果が隣接する細胞の細胞周期にどのような影響を与えるのかを明らかにすることを目的とした。

バイスタンダー効果の影響を観察するためには、照射細胞と非照射細胞を隣接させる必要があるが、通常の X 線発生装置ではそのような状態を作り出すことは困難である。そこで、KEK PF の BL27B の X 線マイクロビーム照射装置を線源として使用し、細胞コロニー内の数個の細胞に X 線を照射することで、照射細胞と非照射細胞を隣接させた。また、通常の顕微観察では生きたまま細胞周期を区別することが出来ないため、蛍光タンパク質を用いて細胞周期を可視化した Fucci 細胞と呼ばれる細胞を試料として経時観察を行った。

Fucci 化した HeLa.S 細胞を試料として、X 線マイクロビーム照射後 72 時間の経時観察を行った結果、バイスタンダー細胞に顕著な細胞周期変調は見られなかった。さらに、より生体内の状況を再現するために HeLa.S-Fucci 細胞を三次元培養したスフェロイドの一部に X 線マイクロビームを照射し、三次元培養下でのバイスタンダー効果の影響の評価を試みた。その結果、二次元培養での結果と同様にバイスタンダー効果による細胞周期変調は観察されなかった。

また、二次元培養細胞の細胞質にのみ X 線マイクロビームを照射した場合のミトコンドリア活性の変化についても報告する。

Fe-S サイトを有する粘土の Bio-Inspired 触媒としての可能性

Fe-S embedding Clay Mineral as Potential Bio-Inspired Catalyst

山口峻英¹、阿部仁^{2,3}、高妻孝光¹、Robert K. Szilagy⁴

¹茨城大院理工、²KEK 物構研、³総研大、⁴モンタナ州立大学

ニトロゲナーゼなどの金属タンパク質が利用する Fe-S クラスターは、N₂、CO、H₂ を材料に物質変換、エネルギー変換を行うことができるため、触媒として応用面からの要求がある。しかし、タンパク質の不安定さが実用化への障害となっている。一方、粘土は、内部の層状空間による形状選択性や反応物の吸着などによって触媒としての機能が知られる安定な物質である。天然に採取される粘土では僅かに Fe が分子骨格中の Al に置換された状態が知られている。そこで粘土内に Fe-S サイトをもつ”Fe-S embedding Clay” が有効な Bio-inspired 触媒になると考えられる(図 1)。

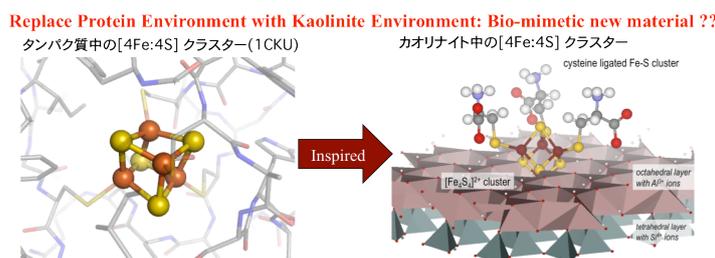


図 1: Fe-S クラスターを有する粘土のイメージ

そこで、笠間市、Montana(米国)、Felsőpetény(ハンガリー)で採取した粘土を精製、HCl 処理を行った後に、粘土の intercalation/exfoliation、H₂S などの S ドナーとの反応を行い Fe-S embedding Clay の合成を試みた。また同じ反応を、Si と Al の 1:1 層が積層した単純な構造を有するカオリナイトにおいても行った。X 線吸収分光法(XAS)によって粘土内部の Fe-S サイトを検討した。Fe K 吸収端と S K 吸収端における XAS の測定は Photon Factory BL 12C、9A において行った。

試料中に含まれる Fe 酸化物の違いから、天然から採取した粘土の Fe K 吸収端が変化した。HCl 処理を行った後の試料では、いずれも EXAFS に変化が見られなかった。S K 吸収端を測定したところ、笠間において採取した粘土に H₂S を反応させた試料で、2470 eV 付近に pre-edge バンドが観測された。このことから、Fe-S サイトの形成された可能性があると考えられる。また、intercalation/exfoliation を行ったことによって、カオリナイトの S K 吸収端 XANES の 2479 eV と 2481 eV 付近にピークを与える成分が生成することがわかった。粘土内部の層状空間の形態制御によって、H₂S との反応性が変化するためであると考えられる。

有機分子を用いた金属の表面状態の制御 Manipulation of metallic surface states by organic molecule adsorption

古池 晴信¹、水島 啓貴¹、間瀬 一彦^{2,3}、小澤 健一⁴、石田 行章⁵、
鈴木雄太¹、辛 埴⁵、金井 要¹

1 東理大理工、2 高工研 PF、3 総研大、4 東工大院理工、5 東大物性研

有機電界効果トランジスタや有機太陽電池などの有機デバイスの電気特性を十分に理解するためには、有機分子の電子構造だけでなく、有機分子と電極として使われる金属の界面の電子構造を詳細に理解する必要がある。有機分子と金属の界面では、界面電気二重層が形成されることが知られている[1]。この界面電気二重層は、金属の仕事関数を変化させ、デバイスの電気特性に大きな影響を与えると考えられているため、界面電気二重層の由来と、界面電気二重層が電子状態に与える影響を詳細に明らかにすることは、基礎と応用の両方面から重要である。

これまでの界面の研究において、有機分子が Au(111)表面に吸着することで、Au(111)表面に存在するショックレー状態と呼ばれる表面状態が大きな影響を受けることが知られている[2]。しかし、このような有機分子と金属の界面の研究は、一部の組み合わせを除いてあまり行われていない。また、界面電気二重層の由来は、物理吸着や化学吸着等、複数の由来が考えられるため、それぞれが電子状態に与える影響について十分に理解されていない。

そこで本研究は、Au(111)表面の電子状態(特にショックレー状態)に注目し、有機分子の吸着が界面の電子状態に与える影響を系統的に理解することを目的とした。

当日は、吸着させる有機分子として、直鎖アルカン分子の一種であるテトラテトラコンタン(TTC)等を用いた場合について議論する。直鎖アルカン分子はHOMO-LUMO ギャップが大きいので、Au(111)表面で化学吸着等が生じる可能性を排除できるため、物理吸着の影響に注目し議論することができる。また、吸着分子の膜厚とショックレー状態の関係についても議論する。

References

[1] H. Ishii *et al.*, *Advanced Materials*, **11**, 605 (1999).

[2] J. Ziroff. *et al.*, *Surf. Sci.*, **603**, 354 (2009)

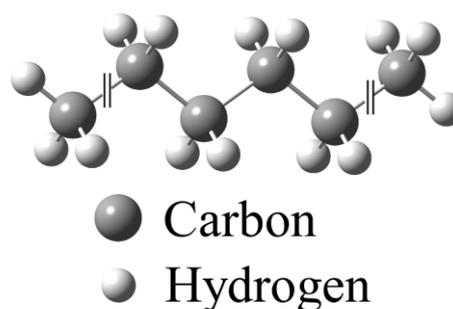


図1: TTC の分子構造。
化学式は $C_{44}H_{90}$ 。

スピネル型遷移金属化合物における
スピン-軌道揺らぎに関する研究
**Spin-Orbital coupled fluctuation in spinel-type
transition metal compounds**

松浦慧介、佐賀山基¹、長坂健太郎、阿部伸行、有馬孝尚
東大新領域、KEK 物構研¹

Keisuke Matsuura, Hajime Sagayama¹, Kentaro Nagasaka,
Nobuyuki Abe, Taka-hisa Arima
Dept. of. Adv. Mat. Sci., the Univ. of Tokyo
KEK IMSS¹

基底状態でさえ秩序化せず、量子力学的相互作用によって揺らいだ動的な量子状態を量子液体と呼ぶ。量子液体は、高温超伝導体の超伝導発現機構として注目されてきた。本研究では、相対論的スピン軌道(LS)相互作用によって、スピン自由度と軌道自由度が同時に揺らいだ、スピン・軌道液体の候補物質 FeSc_2S_4 の基底状態を X 線散乱および磁気円二色性を用いて調べる。 FeSc_2S_4 はスピネル型硫化物(AB_2S_4)である。B サイトの Sc^{3+} は非磁性イオンで物性に寄与しないが、 S^{2-} 四面体配位の Fe^{2+} が e 軌道に軌道自由度とスピン自由度を有する。 FeSc_2S_4 多結晶は、50 mK まで磁気秩序が生じない[1]。理論的には、 Fe^{2+} 間に働く超交換相互作用と LS 相互作用の 2 次摂動効果との拮抗で生じた量子臨界領域の近傍に FeSc_2S_4 が位置しているとするモデルが提唱されている[2]。 $\text{Fe}^{2+}-\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 間の超交換相互作用に対して、スピン軌道相互作用が優位に働いたことで、特異な量子状態が形成されているのではないかと考えられている。このような量子揺らぎは、散漫散乱として観測される可能性がある。また、X 線磁気円二色性を用いると、 Fe^{2+} サイトのスピンおよび軌道角運動量を定量的に見積もることができる。したがって、放射光を用いた回折および分光測定は、このような新規な量子状態をとらえる強力なプローブとなりうる。今回は、 FeSc_2S_4 多結晶試料において、X 線磁気円二色測定による Fe^{2+} サイトの軌道角運動量の定量評価、および FeSc_2S_4 単結晶試料におけるゼロ磁場での回折実験の結果を発表する予定である。

(Reference)

[1] V. Fritsch, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 116401 (2004)

[2] Gang Chen, et al., Phys. Rev. Lett. 102, 096406 (2009); Leon Balents, Nature 464,199-208 (2010)