

# 物質開拓からデバイスへ —蓄電池開発に果たす量子ビームの役割 Materials to Device developments - Role of Quantum Beam Science

菅野了次・東京工業大学物質理工学院

物質開拓が新しいデバイスの発展に果たす役割は大きい。全く新しい性質を持つ物質や、より優れた特性を持つ物質が見出されると、その物質を材料として利用するデバイスの開発の夢が広がる。講演では、蓄電池や燃料電池などの電気化学デバイスに着目し、新たな物性を持つ物質の発見が材料として利用されデバイスにまで発展する過程で、量子ビームが重要な役割を果たした例を紹介する。

電気化学デバイスの特性の限界は、基本的には材料の物性の限界に起因する。材料特性を向上させるには、物質合成の指針が重要であるが、その際に最も役立つのが構造情報である。特に蓄電池や燃料電池では、水素やリチウムなどの軽元素が大きな役割を果たすため、物質の構造中の位置と動きを検出するには放射光や中性子が無くてはならない観測手段である。ここでは特にリチウムと水素の物質例を示す。

リチウムが固体中を高速で拡散する物質はリチウムイオン導電体とよばれ、長い探索の歴史がある。溶液に匹敵するイオン導電率を持つ物質を見出すことができれば、既存のリチウム電池を全固体にすることが可能になる。2011年に見出された  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) は室温のイオン導電率が  $10^{-2} \text{Scm}^{-1}$  を越え、初めて液体のそれを上回った。このような材料を用いた固体電池の開発も進んでいる。固体中を高速でイオンが拡散する様子を中性子回折によって明らかにすることができた。このような材料が切り拓く新たなデバイスの世界を紹介する。

水素が電子を 1 個獲得したイオンであるヒドリドは、これまでほとんど注目されてこなかった。固体中でヒドリドイオンが安定に存在するためには、電子供与性の構成元素を持つことが必要である。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造を持つ  $\text{La}_2\text{LiO}_3\text{H}$  では  $\text{H}^-$  イオンが構造中に存在し、 $300^\circ\text{C}$  付近で高いイオン導電率を示すことがわかった。さらに、ヒドリドイオンが初めて電気化学的に酸化還元に参加する電池を形成することができた。電気化学反応に関与する新たなイオン種が見出されたことによって、今後のデバイスへの展開が楽しみである。

## 構造生物学から迫るオートファジーの分子機構 Molecular mechanisms of autophagy revealed by structural biology

野田 展生・微生物化学研究所

オートファジーは真核生物に保存された細胞内の基本的分解系である。オートファジーの最大の特徴は、分解対象の種類やサイズが多様である点であり、タンパク質や脂質、核酸などの生体高分子、ミトコンドリアや小胞体、核などのオルガネラ、さらには細胞内に侵入した細菌まで、細胞内のほとんどあらゆるものを分解対象とする。この“万能分解装置”としての能力は、オートファゴソームと呼ばれる二重膜オルガネラの新生を通して分解対象をその中に隔離し、様々な分解酵素が含まれるリソソームへと運んで一網打尽に分解する、その特徴的な過程によって達成される。オートファゴソームの新生は分解対象を決定づける過程であり、オートファジーにおいて極めて重要であるが、その分子機構は長らく謎に包まれていた。我々はオートファゴソーム形成を担うAtgタンパク質群の構造生物学的研究に取り組み、それらが担う分子機能の解明を試みてきた。本講演では、一連の構造生物学研究で明らかとなってきたオートファゴソーム形成の初期過程と、オートファジーによる分解ターゲットの選別機構について紹介したい。

オペランド X 線位相イメージングによる  
リチウムイオン電池電解液挙動の定量的な可視化  
**Quantitative visualization of electrolyte properties in  
Li-ion battery by *in operando* X-ray phase imaging**

高松大郊、米山明男、浅利裕介、平野辰巳  
(株)日立製作所 研究開発グループ

リチウムイオン二次電池 (LIB) のさらなる高エネルギー密度化・高出力化・長寿命化のためには、電池内で起こっている反応を十分理解して対策を立てる必要があるが、電池反応の不均一性・動的挙動の詳細は未解明なことが多い。最近では、放射光を用いた X 線吸収分光 (XAS) や X 線回折 (XRD) による LIB その場計測技術が確立され、①活物質粒子レベルでの相変化挙動[1]、②電極/電解液ナノ界面挙動[2]、③合剤電極内での反応不均一性の把握[3]、④副次反応に起因する年レベルの劣化挙動[4]、といった LIB の空間的・時間的な階層構造での反応理解が進んでいる。一方、LIB の車載用途への適用には、安全性の確保と出力特性 (高速充放電特性) の向上が必要不可欠であり、いずれも“電解質”が鍵になる。現行の電解質は可燃性の有機電解液のため、不測の事態においては発火の危険性を抱えており、難燃性・不燃性電解質の開発が進められている。また、電解質中でのリチウムイオンの移動速度は、LIB の出力特性に大きな影響を与えるが、有機電解液中でのイオンの伝導度・輸率は水溶液系に比べて大幅に低い。このことから、充放電中の電解液内では、リチウムイオンを始めとした各種イオンの濃度勾配が生じることが予想され、この濃度分極による抵抗上昇は出力特性低下の大きな要因になりうる。そのため、充放電中の電解液内の動的挙動をその場可視化できる計測法の確立が求められている。

我々は、軽元素の可視化に有効な位相コントラスト X 線イメージング法[5]を LIB に適用することで、動作中 LIB の電解液挙動の可視化に取り組んできた。本講演では、PF BL14C で測定した電解液内のイオン濃度勾配のその場可視化から、拡散係数を定量評価した結果を紹介する。

- [1] D. Takamatsu et al., Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-7) Meeting Abstracts 29 (2014).
- [2] D. Takamatsu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 11597 (2012).
- [3] 平野辰巳他、サンビーム年報・成果集 part2、vol.3、p39 (2013).
- [4] 高松大郊他、第 12 回 Spring-8 産業利用報告会、S-04/P-44 (2015).
- [5] A. Yoneyama et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A 523, 217 (2004).

## 重希土類低減に向けた永久磁石の保磁力機構解明と課題 Coercivity mechanism researches on heavy-rare-earth free permanent magnet and problems

矢野 正雄<sup>1</sup>、小野寛太<sup>2</sup>、斉藤耕太郎<sup>2</sup>、上野哲郎<sup>3</sup>、庄司哲也<sup>1</sup>

<sup>1</sup>トヨタ自動車株式会社、<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構、<sup>3</sup>物質・材料研究機構

近年の自動車の開発の方向性は「電動化」に向けた取り組みが強化されている。このような動向の中、磁石を含めた磁性材料の位置づけはますます重要となることが予想される。

永久磁石は磁石相とそれを取り囲む粒界相からなっており、その耐熱性（保磁力）は磁石相の磁気特性だけではなく、磁石相界面や粒界相の磁気特性、逆磁区の生成・伝播の起こりやすさなどによって決まっている。高保磁力磁石の指針獲得のためには、保磁力へ影響する定量化された組織因子を明らかにするといった保磁力機構解明が必要である。

組織や磁気構造の定量化のためには、原子スケールから結晶粒スケールまでを包括するマルチスケール分析、局所・平均情報、組織・磁気情報を組み合わせたマルチアスペクト分析が必要であり、そのためには中性子や放射光などの量子ビームの利活用が有効である。本講演では、保磁力機構解明における中性子小角散乱(SANS)と操作型透過 X 線顕微鏡(STXM)からわかったことを示す。また、その中での計測・解析の課題について、将来的な展望として量子ビーム計測・解析の高度化に向けた情報科学的アプローチの取り組みへの期待を述べる。

## カルシウム窒化物を担体として利用した低温高活性アンモニア合成触媒

### Calcium Nitride Based Support for Low Temperature Ammonia Synthesis

北野政明・東京工業大学元素戦略研究センター

アンモニアは、ハーバー・ボッシュ法により生産されており、食糧生産に欠かせない窒素肥料の原料として、また様々な窒素含有化合物の原料として用いられている。また近年、貯蔵・運搬が容易な水素キャリアとしても注目されている。近年我々は、Ru ナノ粒子を担持した  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  エレクトライド ( $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$ ) を触媒として用いると、極めて高い効率でアンモニアを合成できることを見いだした<sup>1)</sup>。しかし、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$  触媒は、活性点が少なく  $300^\circ\text{C}$  以下の低温領域の触媒活性が十分でない欠点があった。

最近、 $\text{Ca}_2\text{N}$  を Ru 触媒の担体として用いると、 $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-$  触媒よりもさらに低温で高いアンモニア合成活性を示すことを見いだした<sup>2)</sup>。このとき、 $\text{Ca}_2\text{N}$  はアンモニア合成反応中に、 $\text{Ca}_2\text{NH}$  という  $\text{H}^-$  イオンを含む化合物へと変化する。同じ元素を含む  $\text{CaNH}$  ( $\text{H}$  は  $\text{H}^+$  として存在) に Ru を担持した触媒ではほとんど活性を示さないことから、 $\text{H}^-$  イオンが高い触媒活性に寄与していると考えられる。DFT 計算により水素欠陥を持つ  $\text{Ca}_2\text{NH}$  の仕事関数は、約  $2.3 \text{ eV}$  であることが明らかとなった。従って、 $\text{Ca}_2\text{NH}$  からの電子供与により  $\text{N}_2$  解離反応のエネルギー障壁は大幅に低減されることが示された(図 1)。また、最近我々はカルシウムアミド( $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ )に Ru ナノ粒子を固定化した触媒が、 $300^\circ\text{C}$  程度の低温領域で、従来の触媒の 10 倍以上の高い触媒活性を示すことを発見した<sup>3)</sup>。さらに、Ba を 3% 添加した  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  にルテニウムを固定した触媒 ( $\text{Ru}/\text{Ba}-\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ) では、700 時間(約 1 ヶ月)以上に亘り反応を行っても触媒活性はほとんど低下せず極めて安定に働く触媒であることも明らかにした。XAFS 測定により、Ru ナノ粒子が担体である  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  の窒素と結合を形成することにより強く固定化され安定に作動することが示唆された。

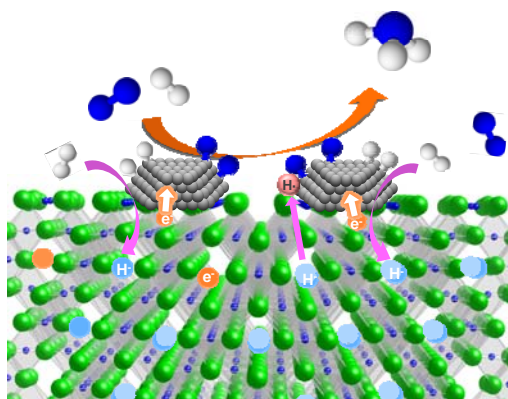


図 1  $\text{Ru}/\text{Ca}_2\text{NH}$  上でのアンモニア合成の反応機構

- 1) M. Kitano, et al., *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 934–940., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6731.
- 2) M. Kitano, et al., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4036–4043.
- 3) M. Kitano, et al., *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7577–7584.

**中性子散乱による固体電解質中の  
リチウムイオンの伝導経路と動きの観察**  
**Observation of Li-ion conduction pathways and  
diffusion in solid electrolytes studied by  
neutron scattering**

森 一広  
京都大学 原子炉実験所

リチウムイオン電池(LIB)は、現代社会の基盤を支える重要なキーテクノロジーの1つであり、その用途は、携帯電話やパソコンのような小型機器から電気自動車や家庭用蓄電システムなどの大型機器へと広がっている。このような背景から、LIBの大容量化、高出力化および安全性の向上がより一層求められている。LIBは、3Vを超える起電力を発生するため、高いエネルギー密度を得ることが可能である。しかしながら、LIBの電解質は主に可燃性の有機電解液であることから、発火や漏洩の危険性を常に孕んでいる。このような問題を解決する方法として、電解質の無機物化(不燃性固体電解質の利用)による全固体LIBが検討されている。本講演では、全固体LIB固体電解質材料の有力候補である $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスおよび $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスに関する中性子散乱を利用した研究例とその魅力について紹介する[1,2]。

パルス中性子回折実験は、大強度陽子加速器施設／物質・生命科学実験施設(J-PARC/MLF)に設置されている高強度全散乱装置 NOVA(BL21)を用いて行った[3]。また、Liイオンの動き(拡散)を直接観測するため、ダイナミクス解析装置 DNA(BL02)を利用し、温度を変えながら中性子準弾性散乱実験を行った[4]。

中性子回折データを用いて逆モンテカルロ(RMC)モデリングおよび bond valence sum(BVS)解析を行い、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスおよび $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの構造を明らかにし、リチウムイオン伝導経路を可視化することができた。さらに、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスの中性子準弾性散乱実験により、リチウムイオンの拡散挙動を示す準弾性散乱成分の観察に成功し、Jump diffusionモデルにより、リチウムイオンが平均 4.3 Å で伝導経路内をジャンプしながら移動していることを明らかにした。

[1] K. Mori *et al.*, Chem. Phys. Lett., 584 (2013) 113–118.

[2] K. Mori *et al.*, Phys. Rev. Applied, 4 (2015) 054008 (pp. 1–6).

[3] 大友季哉, 鈴谷賢太郎, 日本結晶学会誌, 50 (2008) 29–34.

[4] K. Shibata *et al.*, JPS Conf. Proc., 8 (2015) 036022 (pp. 1–7).

# オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面 における被膜形成過程の解析

## *Operando* Measurement of Solid Electrolyte Interphase Formation at Working Electrode of Li-ion Battery by Time-slicing Neutron Reflectometry

川浦宏之<sup>1</sup>, 原田雅史<sup>1</sup>, 近藤康仁<sup>1</sup>, 水谷守<sup>1</sup>, 高橋直子<sup>1</sup>,  
杉山純<sup>1</sup>, 山田悟史<sup>2</sup>

1 豊田中央研究所, 2 高エネルギー加速器研究機構

Li イオン二次電池において充放電中に負極上に形成される被膜(SEI, solid electrolyte interphase)は, 電池の安全性, 耐久性などに大きな影響を及ぼすと考えられている. これまで充電動作下(オペランド)における電極/電解液界面の被膜厚み変化を測定し, 解析することに成功した[1]. 本研究では, 充放電サイクルにおける負極の被膜形成挙動をその場解析するため, カーボン薄膜電極と電解液との界面を中性子反射率法によって調べた.

モデル電極はSiウェハ基板にスパッタしたC/Ti積層薄膜を用い, Liを対極とし, in-situ測定用2極式セルにより実験を行った. 走査速度0.2mV/sで自然電位(Open Circuit Voltage, OCV) 3.3V~0.05 Vの範囲で充放電を2サイクル行い, 中性子反射率を同時測定した. 測定はJ-PARC BL16に設置された中性子反射率計(SOFIA)で行った. 解析ソフトウェアMotofitを用いて, フィッティングを行い, 膜厚, 中性子散乱長密度, 界面粗さ変化を求めた.

図 1 には充放電中の中性子反射率(Reflectivity)および移行運動量( $Q_z$ )の変化を電位で整理した結果を示す. 充放電中の電極/電解液界面の状態変化が明瞭に観察され, 1.5V 初期充電(図中矢印部分)後から反射率スペクトルが変化する. 反射率スペクトルの解析から, 充電とともにカーボン膜中に Li が挿入され, 放電後には Li が脱離していることが分かった.

さらに, 0.05V 初期充電後に約 40nm の厚さを有する SEI 被膜が形成され, 初期放電とともに約 30nm まで減少した. 2 サイクル充電時には成長するが放電後はほぼ同じ厚さの SEI 被膜となった.

講演では, 充放電サイクル中の SEI 被膜の厚さおよび散乱長密度の経時変化を説明し, SEI 被膜の構成成分について議論する.

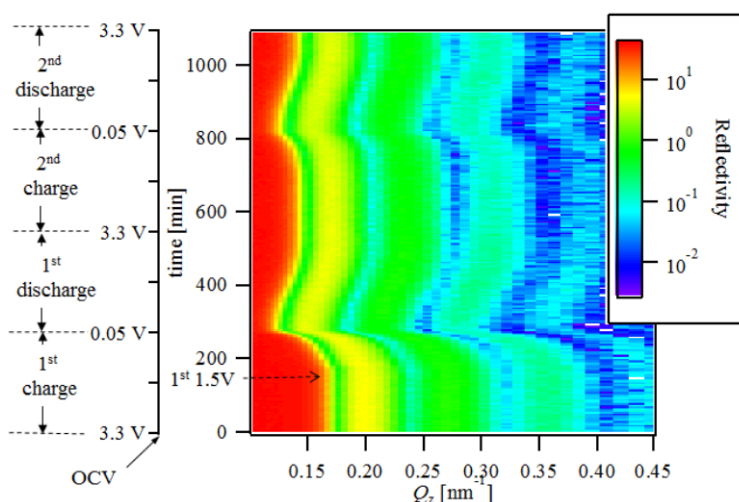


Figure 1 NR profiles as a function of potential during charge and discharge reaction obtained by *operando* measurement.

## ヒドリドイオン導電体の開発 Development of H<sup>-</sup> Conductive Oxyhydrides

小林 玄器<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 分子科学研究所

ヒドリドイオン(H<sup>-</sup>)は酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)と同程度のイオン半径をもつ 1 価のアニオンであり、サイズと価数の観点から高イオン導電が期待できる。さらに、H<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>の標準酸化還元電位 (-2.25 V vs. SHE) が Mg/Mg<sup>2+</sup> (-2.38 V vs. SHE) と同程度であることから、H<sup>-</sup>のイオン導電現象と酸化還元反応を利用した電池反応を実現することができれば、高エネルギー密度が得られる可能性がある。しかし、H<sup>-</sup>はイオン導電種として一般的に認識されておらず、僅かにアルカリ土類金属水素化物の H<sup>-</sup>導電特性が報告されているものの、水素化物の合成の難しさを取り得る結晶構造の少なさから本格的な物質探索はおこなわれてこなかった[1,2]。また、これらの水素化物は、強力な還元剤でもあるため、酸化と還元両方に安定性が求められる固体電解質に用いることは難しく、H<sup>-</sup>のイオン導電現象をエネルギーデバイスに応用する試みは無かった。我々は、化学的に安定な酸化物系の結晶格子内で H<sup>-</sup>を導電させることを目指し、H<sup>-</sup>と O<sup>2-</sup>が共存するアニオンの副格子をもつ酸水素化物を対象に物質探索をおこなってきた。本講演では、最近見いだした H<sup>-</sup>導電性の新規酸水素化物 La<sub>2-x+y</sub>Sr<sub>x+y</sub>LiH<sub>1-x+y</sub>O<sub>3-y</sub> (0 ≤ x < 1, 0 ≤ y ≤ 2) (以下、LSLHO) の合成、結晶構造、H<sup>-</sup>導電特性について紹介する。LSLHO は、H<sup>-</sup>の輸率が 1 の H<sup>-</sup>導電体であるだけでなく、TiH<sub>2</sub>と Ti を電極とした全固体デバイスの固体電解質として機能する[3-4]。この研究結果により、H<sup>-</sup>導電現象を利用した電池反応が可能であることが初めて明らかになった。

本研究は、東京工業大学の菅野了次教授、京都大学の田中功教授、高エネルギー加速器研究機構の米村雅雄特別准教授と共同で行われた。

### 参考文献

- [1] M. C. Vervraeken *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2766 (2009).
- [2] M. C. Vervraeken *et al.*, *Nature Mater.*, **14**, 95–100 (2015).
- [3] G. Kobayashi, M. Yonemura, I. Tanaka, R. Kanno *et al.*, *Science*, **351**, 1314 (2016).
- [4] A. Watanabe, G. Kobayashi, M. Yonemura, R. Kanno *et al.*, *Electrochemistry*, **85**(2), 1 (2017).

## 放射光による金属触媒表面における 水素の吸着状態の研究

### Study on adsorption state of hydrogen on surface of metal catalysts by Synchrotron Radiation

山添誠司<sup>1,2</sup>, 細川三郎<sup>2,3</sup>, 山本旭<sup>2,3</sup>, 吉田寿雄<sup>2,3</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>, 田中庸裕<sup>2,3</sup>

1 東京大学, 2 京大 ESICB, 3 京都大学

高分子や固体上に保持された金属触媒は有機合成反応や排気ガス浄化に用いられている。水素や酸素などの反応分子の金属触媒表面への吸着・活性化は触媒反応の最も重要な素反応であり、その吸着状態を明らかにすることは構造因子(金属のサイズや組成、担体の種類)の触媒作用に対する効果を知る上で重要である。我々は放射光を用いた X 線吸収分光法により金属触媒の局所構造・電子状態を解明するだけでなく[1-3], 非弾性中性子散乱による金属触媒表面に吸着した水素の状態を調べる研究に取り組んでいる。

本講演では、1. ポリビニルピロリドン(PVP)保護金クラスター触媒(Au:PVP)表面への水素吸着による電子構造の変調と、2. 非弾性中性子散乱による担持白金触媒表面に吸着した水素の状態に関する研究成果について紹介する。

#### 1. Au:PVP 表面への水素吸着による電子構造の変調

ニトロフェノール等の水素化反応に活性を示す直径 1.2 nm 程度の Au:PVP は表面プラズモン(SPR)吸収を示さないが、還元剤である  $\text{NaBH}_4$  と反応することで SPR 吸収が観測された[4]。X 線吸収分光法と紫外可視吸収分光法により反応中の光学特性・電子状態・局所構造を同時測定した結果、 $\text{NaBH}_4$  から生成した水素の金クラスター表面への吸着・脱離により金クラスターの電子構造が可逆的に変化していることを明らかにした。

#### 2. 非弾性中性子散乱による担持白金触媒表面への水素の吸着状態の研究

担持金属触媒表面での水素の吸着・活性化は金属粒子の粒子径(サイズ効果)や担体(担体効果)に依存するが、実用触媒を用いての吸着水素の本質的物性を議論した例はない。非弾性中性子散乱は吸着水素種の状態解析に適した手法であると考えているが、研究例が殆どないのが現状である。そこで、我々は非弾性中性子散乱により、担持金属触媒表面に吸着した水素の状態解析の研究に取り組んでいる。本講演では最新の成果と今後の展開について述べる。

[1] S. Yamazoe *et al.*, *Chem. Rec.*, **16**, 2338 (2016).

[2] H. Yoshida *et al.*, *Catal. Today*, **87**, 19 (2003).

[3] S. Hosokawa *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 7868 (2016).

[4] R. Ishida *et al.*, *Nanoscale*, **8**, 2544 (2016).

# ペロブスカイト型チタン酸化物誘電体における 水素関連欠陥の電子状態 Electronic structures of hydrogen-related defects in perovskite titanate dielectrics

伊藤 孝

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

単純ペロブスカイト構造をもつ一連のチタン酸化物は電子材料として我々の生活に広く役立てられている。これらの多くは本来優れた誘電体であるが、その絶縁性能は微量の欠陥や不純物の存在により著しく劣化し得る。ゆえに、ペロブスカイト型チタン酸化物における特定の欠陥・不純物の電子状態を明らかにすることは、その応用上、大変重要である。

本研究では最もありふれた不純物である水素に着目し、ペロブスカイト型チタン酸化物誘電体  $ATiO_3$  ( $A=Ba, Sr, Ca$ ) における不純物水素の電子状態の解明を試みた。水素は結晶成長や還元アニール処理に際し、意図せずに結晶に混入する可能性があるため、その電子状態の解明は非常に重要な課題である。ところが、希薄な不純物水素の電子状態を実験的に明らかにすることは、測定対象が微量であるがゆえに大変難しい。そこで我々は、水素原子核と同じ+1 価の電荷を持つ正ミュオンを純良単結晶に打ち込み、格子間水素を模擬した上で、その電子状態をミュオンの崩壊を利用して高感度に測定する手法 ( $\mu SR$  法) を用いることにした。本手法を用いることにより希薄極限の格子間水素に対応する情報が容易に得られる[1]。

$\mu SR$  実験は J-PARC ミュオン実験施設およびポールシェラー研究所において行った。 $ATiO_3$  ( $A=Ba, Sr, Cr$ ) 純良単結晶に対する測定の結果、いずれの系においても低温でミュオニウム(正ミュオンと電子の束縛状態)の形成を示す信号が観測された[1]。そのイオン化の様子から、伝導帯下端から数十 meV のところにミュオニウムが浅い不純物準位を形成していることが明らかになった。格子間水素もこれらの物質中においてミュオニウムと同様に浅い不純物準位を形成し、室温付近では電子を放出して絶縁劣化の原因になると考えられる。さらに、 $\mu SR$  信号の磁場依存性から、正ミュオンに束縛された不対電子は主にチタン軌道に分布することが明らかになった。

本研究は、原子力機構の髭本亘氏、松田達磨氏(現首都大)、KEK 物構研の幸田章宏氏、西山樟生氏、下村浩一郎氏との共同研究である。

## 参考文献

[1] K. Shimomura and T. U. Ito., J. Phys. Soc. Jpn **85**, 091013 (2016).

[2] T. U. Ito et al., Appl. Phys. Lett. **103**, 042905 (2013).

## 塩を含むアモルファス氷の高圧下における相変化について Phase transformation of salt-bearing amorphous ice under high pressure

小松一生

東京大学大学院理学系研究科

水は、最も一般的な溶媒であり、各種の塩を解離して水溶液をつくる。ところが、水の固体である通常の氷 (ice 1h) と塩とは互いにほとんど固溶しない。この事実はかなり以前から経験的に知られていたと考えられる。一方で、高圧下でできる他の多形の氷と塩との反応については、実際にそれらが存在する氷天体の構造モデルへの応用などに重要な情報であるにも関わらず、最近までほとんど何もわかっていないといっても過言ではない状況であった。2009 年、パリ第6大学の S. Klotz らは、塩水溶液を低温でガラス化させ、高圧下で室温に戻す過程で結晶化させると、非常に高濃度の塩を高圧氷の構造中に取り込ませることができることを発表した[1]。この方法のポイントは、常圧で水溶液をガラス化させ、これを非平衡のまま高圧下で結晶化させることで、水溶液が塩と水に分離することなく、高濃度の塩を含むアモルファス氷から直接、高圧氷が結晶化することにある。アモルファスを経由することで、平衡下では出現しない化学組成・構造を持った結晶を得ることができる、という点で材料科学の観点からも注目されている。

本講演では、この塩を含むアモルファス氷から結晶化した高圧氷に関する最新の研究例、特に、高圧その場中性子回折実験により、その塩を含む高圧氷の構造を明らかにした研究[2]、および水素配置の秩序無秩序相転移である氷 VII-VIII 相の相転移温度が塩の濃度に敏感に応答することを初めて示した研究[3, 4]、について紹介し、今後の展望を議論したい。

[1] S. Klotz et al., *Nature Materials*, **8**, 405–409 (2009)

[2] S. Klotz, K. Komatsu et al., *Scientific Reports*, **6**, 32040 (2016)

[3] M. Watanabe, K. Komatsu et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, in press.

[4] K. Komatsu et al., in preparation.

# 圧力によるスピネル構造中のヤーン・テラー歪みの出現

## The appearance of Jahn-Teller distortion in the spinel structure with compression

興野 純<sup>1</sup>, 中本有紀<sup>2</sup>, 坂田雅文<sup>2</sup>, 加藤正人<sup>1</sup>

1 筑波大生命環境, 2 阪大基礎工

【はじめに】スピネル型構造を持つ鉱物は、地球の地殻およびマントル中に幅広く存在する。そのため、それらの物理化学的性質を知ることは地球惑星科学において非常に重要である。スピネル型構造は、単位格子内に 32 個の酸素原子が立方最密充填し、酸素原子の隙間に 8 個の四面体席と 16 個の八面体席が存在している。スピネル型構造は多様な陽イオンや遷移金属元素を幅広く取り込むことができ、これまでに少なくとも 200 種類以上のスピネル型酸化物が知られている。スピネル型構造に遷移金属元素が占有されるとき、d 電子の電子配置は、配位子場理論によって説明できる。正八面体配位では 5 つの d 軌道は 2 重縮退した  $e_g$  軌道と 3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道に分裂している(図 1)。それに対して、正四面体配位では、3 重縮退した  $t_2$  軌道と 2 重縮退した  $e$  軌道に分裂している(図 1)。ヤーン・テラー効果は、これらの縮退した軌道に電子が非対称に配置されたときに発生し、八面体配位や四面体配位の配位環境を変形させてエネルギー的安定化をもたらす(図 1)。エネルギー準位の高い方の軌道に電子が非対称配置したとき、強いヤーン・テラー歪みを示し、八面体席の  $Mn^{3+}$ (高スピン)、 $Co^{2+}$ (低スピン)、 $Cu^{2+}$  がそれに該当する。 $Mn^{3+}$  がスピネル型構造の八面体席を占めるハウスマン鉱( $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ )では、 $Mn^{3+}$  の強いヤーン・テラー歪みによって、スピネル型構造は立方晶系から正方晶系に構造相転移している。一方、 $Fe^{2+}$ (高スピン)も八面体席、四面体席において弱いヤーン・テラー効果を示すが(図 1)、エネルギーが小さく配位環境を歪ませるには至らない。そのため、磁鉄鉱( $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ )、鉄スピネル( $Fe^{2+}Al_2O_4$ )、ウルボスピネル( $Fe^{2+}_2TiO_4$ )は、常圧では立方晶系を維持する。本研究では、立方晶系のキュプロスピネル( $Cu^{2+}Fe_2O_4$ )を用いて、スピネル型構造内に圧力誘起で発生するヤーン・テラー歪みに関する研究を行った。

【実験方法】立方晶系のキュプロスピネルを合成し、高圧単結晶放射光 X 線回折測定を、PF BL10A の垂直型四軸 X 線回折装置で実施した。実験は、7 つの圧力点( $P = 0.0, 1.8, 2.7, 3.8, 4.6, 5.9, 6.8$  GPa)で格子定数を測定し、そのうちの 4 つの圧力点( $P = 0.0, 1.8, 2.7, 4.6$  GPa)で回折強度測定を行った。

【結果と考察】常圧での結晶構造解析と EPMA 分析の結果、キュプロスピネルの Cu と Fe の席占有率は、 $^{[4]}[Fe_{0.901}Cu_{0.099}]^{[6]}[Fe_{1.500}Cu_{0.500}]O_4$  であった。これにより、 $Cu^{2+}$  の大部分は、八面体席に分布していることが明らかになったが、こ

0 = no Jahn–Teller effect ; W = weak Jahn–Teller effect; S = strong Jahn–Teller effect expected

図 1 遷移金属元素の八面体、四面体配位環境におけるヤーン・テラー効果

## 中性子準弾性散乱による 含水鉱物内部の多様な水素輸送現象 Hydrogen Transportation Dynamics in Hydrated Minerals by Quasielastic Neutron Scattering

奥地拓生<sup>1</sup>、プレジャブナランゴー<sup>1</sup>、富岡尚敬<sup>1,2</sup>、柴田薫<sup>3</sup>

1 岡山大惑星研、2 海洋研究機構高知コア研、3 原子力機構 J-PARC セ

中性子準弾性散乱は、結晶や液体の中を移動している水素原子に対して、サイト間の移動距離と跳躍頻度を定量的に計測することができる手法である。このような水素のダイナミクスに関する情報は、中性子が軽水素の原子核によって非干渉性散乱される際の運動エネルギーのわずかな変化を、運動量の変化と併せて計測することで得られる。地球科学・環境科学の分野では、例えば粘土鉱物の層間水分子の拡散の計測に利用されてきた。しかし鉱物の結晶構造中の水素、つまり  $\text{H}_2\text{O}$  分子ではなく  $\text{OH}$  基の  $\text{H}$  は、その移動がはるかに遅く、計測がより技術的に難しかったことから、これまでは例がなかった。

ブルーサイト $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ は層構造内に  $\text{OH}$  基を含む代表的な含水鉱物であり、1 気圧では 550K 程度の温度で脱水分解を開始する。Phase E  $[\text{Mg}_2\text{SiH}_4\text{O}_6]$ は、Dense Magnesium Hydrated Silicate という地球深部で安定な高含水量鉱物の代表例であり、その水素の配置は圧縮されたブルーサイトとよく似ている[1,2]。ただし Phase E では層構造を互いに連結する  $\text{Si}$  の存在によって構造がより安定になり、例えば地下 400km(圧力 14GPa)では 1100°C 以上まで脱水分解が起こらない。これらの鉱物の水素ダイナミクスの温度変化を調べることができれば、含水鉱物の脱水分解の微視的過程を理解し、予言するための重要な手がかりが得られる。我々は J-PARC MLF の高分解能非弾性散乱分光器・DNA[3]において、これまでに 50 K から 480 K までの温度でこれらの鉱物の準弾性散乱を計測することに成功した。得られた結果から、いずれの相においても 180 K 以下の低温では水素のダイナミクスが停止すること、およびブルーサイトでは 230K において 5Å 程度のスケールの制限空間を拡散運動する水素が存在し始め、温度とともにその濃度が次第に増加してゆくことがわかった。制限空間のスケールは隣接サイト距離より常に大きく、よって空孔機構による拡散ではその説明が難しい。むしろ、格子間にあつて隣接サイトを越える距離を直接跳躍できる水素イオン( $\text{H}^+$ )の存在が強く示唆された。以上の結果を、より高温で安定である Phase E の準弾性の結果と比較検討しつつ、鉱物中の水素配置[1,2,4]と、その微視的な輸送の起こり方との関係を議論する。

[1] N Tomioka et al. (2016) Phys. Chem. Mineral. 43, 267. [2] T Okuchi et al. (2014) High Pressure Res. 34, 273. [3] K Shibata et al. (2015) JPS Conf. Proc. 8, 036022. [4] Purevjav et al. (2016) Sci. Rep. 6, 34988.

# パイロクロア型イリジウム酸化物で直接観測する フェルミノード状態

## Observation of a quadratic Fermi node in the pyrochlore iridate

近藤 猛 東京大学物性研究所

これまでの物性研究の主な舞台は、電子相関とスピン軌道相互作用のどちらか一方を有する物質にあった。強い電子相関と強いスピン軌道相互作用の両者を兼ね備えた電子系は未開拓であり、新奇なトポロジカル量子相が理論予想されることから、次なるフロンティアとして注目されている。その候補物質として、 $5d$  軌道を有する遷移金属イリジウム酸化物が期待されている。 $3d, 4d, 5d$  へと電子軌道が広がると電子相関は弱くなるが、一方で、原子量の増大によりスピン軌道相互作用が強くなる。電子相関とスピン軌道相互作用の両者が同程度のエネルギースケールを持って競合するイリジウム酸化物  $5d$  電子系は、今大変注目される新しい研究分野である。

本研究では、角度分解光電子分光を用いてパイロクロア型イリジウム酸化物  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の電子構造を観察した。その結果、立方結晶対称性と時間反転対称性に守られて実現すると理論予想されるフェルミノード状態を実証した(図1)。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  では、2次曲線的分散を持つ価電子バンドと伝導バンドがフェルミ準位上一点で接する4重縮退点を持つフェルミノード状態が強相関電子系で成り立つことから、非フェルミ流体状態が期待される。本研究の結果から、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は、トポロジカル絶縁体が初めて確認された物質として知られる  $\text{HgTe}$  の強相関バージョンであり、新奇な強相関トポロジカル量子相(トポロジカル Mott 絶縁体、ワイル半金属、量子スピン及び異常ホール状態)を発現しうる母体物質だと言える[1,2]。

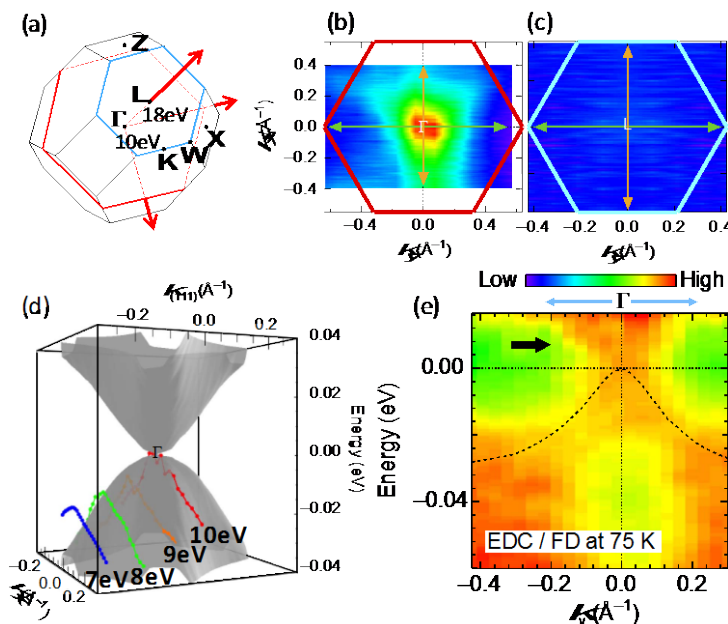


図1 : (a)  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のブリルアンゾーン。 (b, c) それぞれ  $\Gamma$  点と L 点を過ぎる運動量面で測定した ARPES 強度マップ。 (d) フェルミノード状態を予想するバンド計算結果、及び対応する ARPES 結果。 (e) ARPES で測定した  $\Gamma$  点を過ぎるバンド分散。測定温度( $T=70\text{K}$ )のフェルミ分布関数で割って非占有状態まで見たスペクトルをプロットしている。

[1] T. Kondo et al., *Nat. commn.* **6**, 10042 (2015).

[2] M. Nakayama, T. Kondo et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 056403

## Magnetoelectric coupling in the honeycomb antiferromagnet $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

N. D. Khanh<sup>1\*</sup>, N. Abe<sup>2</sup>, H. Sagayama<sup>3</sup>, A. Nakao<sup>4</sup>, T. Hanashima<sup>4</sup>,  
R. Kiyanagi<sup>5</sup>, S. Kimura<sup>6</sup>, Y. Tokunaga<sup>2</sup>, T. Arima<sup>2</sup>

1 Department of Physics, Tohoku University

2 Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo

3 High Energy Accelerator Research Organization KEK

4 Research Center for Neutron Science and Technology, CROSS

5 J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency

6 Institute for Materials Research, Tohoku University

The magnetic structure and magnetoelectric effect have been investigated for single crystals of the antiferromagnet  $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Single-crystal neutron diffraction and magnetic susceptibility measurement have revealed that the magnetic structure is different from a collinear arrangement with spin parallel to the trigonal axis as proposed previously.  $\text{Co}^{2+}$  magnetic moments are found to be almost lying in the basal plane, which lowers the magnetic symmetry to  $C_2/c'$  with the propagation vector  $k = 0$ . Associated with the magnetic phase transition, a sharp anomaly in the dielectric constant and displacement current indicate the appearance of the magnetoelectric below Néel temperature with a large coupling constant up to 30 ps/m. The existence of off-diagonal components in a magnetoelectric tensor indicates the formation of ferrotoroidic order in  $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Such a magnetoelectric effect can be ascribed to the reduction of symmetry caused by simple antiferromagnetic order in a honeycomb network. In addition, we observed an intriguing ME response associated with a simple antiferromagnetic ordering on the honeycomb network. The induced electric polarization changes its direction by an angle  $-2\theta$  upon rotating magnetic field around the trigonal axis by an angle  $\theta$ . We attribute the variation of electric polarization direction in a rotating magnetic field to the continuous rotation of magnetic moment on the honeycomb. Our findings may open a variety of novel ME responses based on a honeycomb magnet.

\* Current address: RIKEN CEMS

# 全反射高速陽電子回折を用いた IV 族原子シートの 構造決定

## Structure determination of group IV atomic sheets using total-reflection high-energy positron diffraction

深谷有喜

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター

近年、グラフェンの炭素原子を Si、Ge、Sn 原子などの同じ IV 族元素で置き換えた新奇な原子シート(シリセン、ゲルマネン、スタネン)の創製が試みられている。重元素における強いスピン軌道相互作用と、 $sp^3$  結合性を反映したバックリング配置から、これらの新奇原子シートではグラフェンには見られないトポロジカル絶縁体などの新奇物性の発現が期待されている。グラフェンとは異なりこれらの原子シートは自然界には存在しないが、最近、さまざまな基板上でその合成が可能になってきている。本研究では、原子 1-2 層に極めて敏感な全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) を用いて、Al(111)基板上に合成したゲルマネンの原子配置を決定した[1]。

実験は、KEK 物質構造科学研究所低速陽電子実験施設にて行った。入射陽電子ビームのエネルギーは 10 keV に設定した。

実験の結果、 $\langle 110 \rangle$  方位におけるロッキング曲線(入射陽電子ビームの視射角に対する回折スポット強度)の形状に非対称性が現れた。このことは、ゲルマネンの原子配置が  $\langle 110 \rangle$  方向に対して非対称であることを示唆する。動力学的回折理論に基づく詳細な強度解析から、単位格子内の 8 個の Ge 原子のうち 1 つの Ge 原子だけが真空側にシフトしていることがわかった。この結果は、これまでに提案されていた 2 個の Ge 原子が真空側にシフトし対称的な原子配置となる構造モデルとは異なる。しかし、今回決定した原子配置は、これまでの他の実験結果をよく説明できることがわかった。

[1] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, 2D Mater. **3**, 035019 (2016).

## ビタミン D 受容体の不活性型と活動阻害型の構造解明 Apo- and Antagonist-Binding Structures of Vitamin D Receptor

山本恵子・昭和薬科大学

活性型ビタミン D である  $1\alpha,25$ -ジヒドロキシビタミン  $D_3$  はカルシウム代謝を調節するホルモンであるが、それ以外に細胞の分化誘導・増殖抑制、免疫調節など多彩な生理作用をもつ。それらの作用は核内受容体の一員であるビタミン D 受容体 (VDR) に結合し遺伝子転写を介して発現する。VDR のリガンド結合領域 (LBD) の構造は、不活性型、活性型、活性阻害型の大きく 3 つに分類される。活性型 VDR-LBD の結晶構造は今までに 100 以上報告され、アゴニスト結合による活性化機構はよく理解されている。一方、アンタゴニスト結合による活性阻害を説明できる結晶構造は得られていない。また、リガンドが結合していない不活性 (アポ) 型構造に関する報告もない。そこで、我々は結晶構造解析以外の方法で受容体構造を明らかにすることを計画し、今回は SAXS と分子動力学計算 (MD) を組み合わせて構造解析を行ったので報告する。

VDR-LBD の溶液試料の SAXS 実験を行い、溶液構造からの散乱強度曲線 (実験曲線) を得た。MD 計算では、既存の結晶構造をもとに多数の派生構造を発生させ、構造アンサンブルの中から SAXS の実験曲線と一致する理論曲線を示す構造を抽出した。その結果、アンタゴニスト結合による VDR の活性阻害を説明できる構造を得ることができた。同様の方法でアポ型構造も得ることができた。以上の結果、今まで不明であったアポ型及びアンタゴニスト結合型の VDR 構造を初めて明らかにすることができた。<sup>1</sup>

本研究の成果は、VDR のみならず他の核内受容体にも適用できると考えられ、創薬研究への貢献が大いに期待できる。

### Reference

1. Anami Y, Shimizu N, Ekimoto T, Egawa D, Itoh T, Ikeguchi M, Yamamoto K. Apo- and Antagonist-Binding Structures of Vitamin D Receptor Ligand-Binding Domain Revealed by Hybrid Approach Combining Small-Angle X-ray Scattering and Molecular Dynamics. *J. Med. Chem.*, **59**, 7888–7900 (2016)

## 筋ジストロフィー症発症の新たな仕組み 原因タンパク質の構造生物学で分かったこと New Pathomechanism of Muscular Dystrophy

遠藤玉夫・都健康長寿研

筋ジストロフィー症は、臨床的に筋力低下を主徴とし、病理学的には筋変性を主病変とする一群の遺伝子疾患の総称である。これら筋ジストロフィー症の中に、 $\alpha$ -ジストログリカンの糖鎖の異常を原因とする疾患群がある。これらの疾患は、 $\alpha$ -ジストログリカノパチーと呼ばれ、筋ジストロフィー病変に加え脳奇形や眼症状を伴う最重症タイプに分類される。日本で患者の多い福山型筋ジストロフィーも含まれる。

この糖鎖は、我々が哺乳類で初めて発見した O-マンノース型糖鎖 (O-Man 型糖鎖) である。糖鎖異常による  $\alpha$ -ジストログリカノパチーに関する研究は、O-Man 型糖鎖合成に関わる糖転移酵素 POMGnT1 が、 $\alpha$ -ジストログリカノパチーである muscle-eye-brain 病の原因となることを明らかにしたことがスタートである。その後 O-Man 型糖鎖構造の完全決定、および O-Man 型糖鎖の合成に係わる糖鎖合成酵素がすべて明らかにされた。その過程で、我々は POMGnT1 の X 線構造解析を行い、POMGnT1 と fukutin (福山型筋ジストロフィーの原因) は、複合体を形成し共同して糖鎖合成を行っている巧妙なメカニズムを明らかにした。

本研究は糖鎖の新たな合成制御機構を明らかにしたばかりでなく、 $\alpha$ -ジストログリカノパチーに対する糖鎖治療戦略に道を拓いたものと期待される。

### 参考文献

Kuwabara et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 113, 9280-9285, 2016

**中性子準弾性散乱で観る  
筋収縮蛋白質と水和水のピコ秒ダイナミクス  
Picosecond dynamics of contractile proteins and  
their hydration water by quasielastic neutron  
scattering**

松尾龍人<sup>1</sup>, 荒田俊昭<sup>2</sup>, 小田俊郎<sup>3</sup>, 中島健次<sup>4</sup>, 河村聖子<sup>4</sup>, 菊地龍弥<sup>4</sup>,  
藤原悟<sup>1</sup>

1: 量研機構, 2: 大阪大, 3: 東海学院大, 4: J-PARC センター

骨格筋や心筋の収縮は、F-アクチンとミオシン S1 蛋白質の相互作用によって起こるが、そのメカニズムには依然未解明の部分が多い。近年の研究では、両者の相互作用には蛋白質のみならず水和水の運動性も重要な役割を担う可能性が指摘されている。そこで本研究では、J-PARC/MLF の BL14 AMATERASを用いた中性子準弾性散乱(QENS)実験により、F-アクチン及びミオシン S1(以下 S1)、それらの水和水のピコ秒領域のダイナミクスを調べた。

蛋白質由来 QENS スペクトルの解析から、F-アクチン構成原子の滞留時間は S1 よりも短く、静止原子(装置のエネルギー分解能では観測できない程遅い運動をする原子)の割合も F-アクチンの方が小さいことが分かった。これらの結果は、F-アクチンの方が S1 よりも高頻度に揺らぐ原子の割合が大きいことを示唆している[1]。次に、水和水由来 QENS スペクトルの解析から水和水分子の並進拡散係数、滞留時間、回転相関時間を求めた。その結果、S1 水和水の並進拡散係数はバルク水より小さいが、F-アクチン水和水のそれはバルク水と同程度であることが分かった。また、両水和水の滞留時間に顕著な差は見られないが、回転相関時間については S1 水和水がバルク水よりも長く、F-アクチン水和水はバルク水に近い値を示した。これらの結果は、S1 水和水はバルク水より運動が抑制されるという典型的な蛋白質水和水の特徴を持つが、F-アクチン水和水はバルク水に近い高い運動性を持つことを示唆している[2]。

以上の実験から、F-アクチン自身と水和水の両方が S1 よりも高い運動性を示すことが分かった。F-アクチンは、このような特徴を持つ水和水との相互作用を通して自身の揺らぎを増大させることで、S1 結合に最適な構造を取り易くなると考えられる。

#### 参考文献

1. Matsuo, T. et al., Biochem. Biophys. Res. Commun. 459:493-497 (2015).
2. Matsuo, T. et al., Biochem. Biophys. Rep. 6:220-225 (2016).