

窒素含有芳香族有機分子と金属表面の 界面における電子相互作用の測定 Measurements of electron interaction at the interface between nitrogen-containing aromatic organic molecules and a metal surface

宮澤徹也¹、小澤健一²、金井要³、櫻井岳暁⁴、間瀬一彦^{1,5}

1 総研大、2 東工大、3 東理大、4 筑波大、5KEK 物構研

有機/金属界面の電子状態や構造は有機薄膜太陽電池、ペロブスカイト太陽電池、ペロブスカイト単結晶を用いたX線検出器などのデバイス特性と密接に関わる[1,2]。例えば、バソクプロイン(BCP)のような窒素含有芳香族有機分子を有機/金属界面に緩衝層として挿入することで有機薄膜太陽電池の変換効率は向上することが知られている[3]。緩衝層の役割を調べるために、C₆₀/BCPとBCP/Agの電子状態を共鳴光電子分光法(RPES)とX線吸収分光法(XAFS)を用いて測定した(図1)。Core-hole clock 分光法に基づいて電荷移動時間を求めた結果、BCPのLUMO+1からAgへ電荷が移動する時間は2.5 fsであることがわかった。有機薄膜太陽電池の光電変換過程では、励起子から分離した電子がアクセプターから陰極金属に流れる。そのため、これらの結果は、BCPがC₆₀/BCPとBCP/Agの界面における電荷移動時間の短縮の効果を担うことで有機薄膜太陽電池の変換効率が向上したと示唆された。

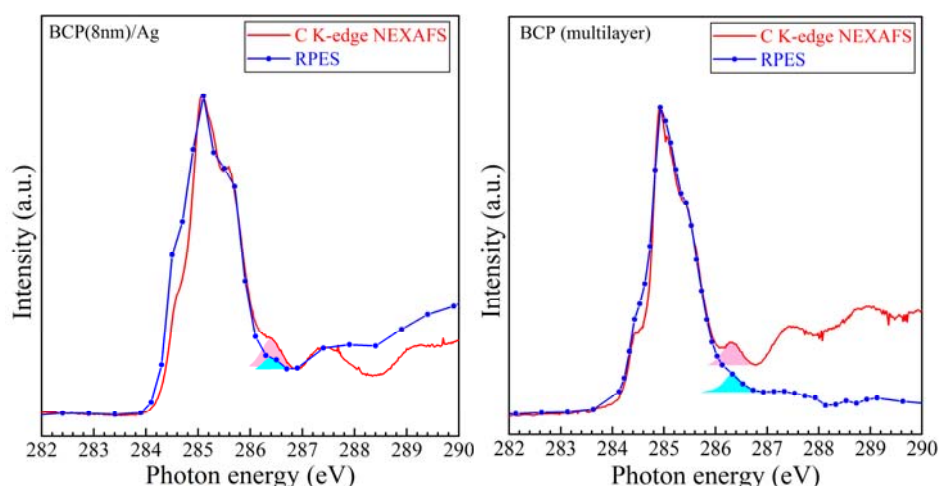


図1:BCP/AgとBCPのNEXAFS、RPESスペクトル

- [1] H. Zhou *et al.*, Science. **345**, 542 (2014).
- [2] H. Wei *et al.*, nature photonics. **10**, 333 (2016).
- [3] P. Peuman *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2650 (2000).

金属錯体の高酸化状態における 構造および詳細な電子状態と反応性の相関 Detailed geometric and electronic structures of high valent metal complexes and their reactivity

大下宏美¹、阿部仁²、島崎優一¹

1 茨城大院理工、2 KEK 物構研

酸素分子を用いて一級アルコールの酸化を行うガラクトースオキシダーゼは、活性型として銅(II)-フェノキシラジカル種を活性中心に生成することが知られている。この銅(II)-フェノキシラジカル種は、第二配位圏にあるシステイン 228 位のチオラートアニオンによる C-S 結合の形成とトリプトファン 290 位のインドール基によるスタッキング相互作用によって安定化されている。しかしながら、これら二つのアミノ酸の相互作用が、銅(II)-フェノキシラジカル種の電子状態

に与える影響は明確には解っていない。本研究では、ガラクトースオキシダーゼの銅(II)-フェノキシラジカル種をモデルとして、第二配位圏の効果を考慮した側鎖基にインドール基を有する金属(II)-フェノキシラジカル錯体(金属：ニッケル、銅)を合成し、その詳細な電子状態について検討した。硫黄原子がフェノキシラジカル部位への効果については、フェノラート部位の置換基にメチルチオ基(MeS)[1]を用い、その比較にはメトキシ基(MeO)を置換した錯体を合成した。

金属(II)-フェノキシラジカル種の電子状態の詳細な電子状態について考察するため、合成した錯体の酸化前後の中心金属および硫黄原子 K 吸収端の X 線吸収スペクトルの測定を行った。中心金属は、酸化前後で価数に変化は見られなかったが、酸化後の金属(II)-フェノキシラジカル錯体では、中心金属周辺の構造がわずかに変化していることが明らかとなった。また、硫黄原子については、酸化前後で顕著に異なる X 線吸収スペクトルを観測し、フェノキシラジカル部位および硫黄原子の相互作用が観測された。本ポスターでは、さらに DFT 計算の結果ならびに他の実験結果とともに、詳細な電子状態について議論する。

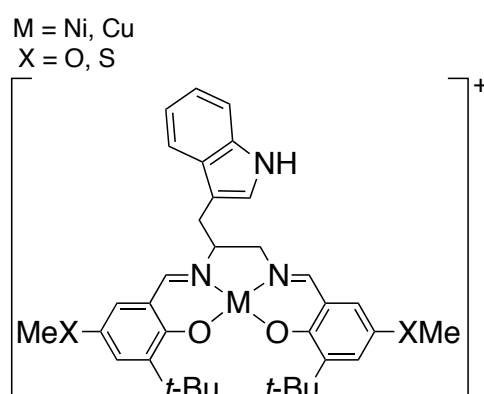


Fig 1. 側鎖基にインドール基を有する金属-フェノキシラジカル錯体

[1] H. Oshita, et. al. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2018, 23, 51-59.

時間分解 XRD・DXAFS を用いた AlCuFe 準結晶形成 メカニズムの解明

The study of the mechanism of the AlCuFe quasicrystal formation via time resolved XRD and time-resolved DXAFS

○高木 壮大^{1,2}, 一柳 光平^{2,3}, 川合 伸明⁴, 深谷 亮², 野澤 俊介²,
興野 純¹, 船守 展正², 足立 伸一²

¹ 筑波大学, ² KEK PF, ³ 自治医科大学, ⁴ 熊本大学

1. はじめに

PF-AR NW14A ビームラインでレーザー誘起衝撃波実験を行なうために高強度 Nd ガラスレーザーを導入し, flat top プロファイルのレーザーパルスを作り試料に照射する事で一様性・定常的を持つ衝撃波の発生に成功した. このレーザーと NW14A ビームラインの時間分解 XRD システムを用い, 今回はジルコニア試料について得られている観察結果を報告する.

Garvie ら[1]により正方晶安定化ジルコニアが高強度・高靱性を示す事が発見され, 材料として広く応用されている. その破壊靱性の強化機構の一つに, 正方晶系から単斜晶系への体積膨張を伴う相転移, transformation toughening, が考えられているが [2], 正方晶安定化ジルコニアの外力印加時における構造変化過程は不明である. そこで, 3Y-TZP (3 mol%イットリア添加正方晶安定化ジルコニア)の衝撃圧縮・破壊過程の構造変化を時間分解 XRD によって観察した.

2. 実験方法

1 パルスのレーザー (時間幅 12 ns, パルスエネルギー15 J)で試料内部に衝撃波を発生させ, 1 パルスの X 線 (エネルギー15.6 keV, バンド幅 1.5%)で X 線回折を測定した. レーザーと X 線のタイミングを変えて測定を繰り返すことで, 衝撃圧縮開始後 35 ns までの連続的な回折データを得た.

3. 結果と考察

衝撃波により圧縮された領域からの回折が観察され, 6.5 ns 後には 21 GPa の衝撃圧により正方晶を保ったまま 6%体積が収縮した. 11.4 ns 後には衝撃波が試料裏面に到達し反射希薄波となり脱圧し体積は初期状態に戻った. その後, 正方晶の回折が残りながら, 単斜晶由来の回折ピークが出現し 35.3 ns まで存在し続けた. この結果から衝撃圧力の解放での脆性破壊進展過程において部分的な単斜晶への相転移がその場観察され, 破壊過程に transformation toughening が作用していることが明らかになった.

[1] Garvie et al., (1975) *Nature* **258**, 703.

[2] Kelly et al., (2008) *Dent. Mater.* **24**, 289.

スピネルフェライトへの Cu^{2+} イオン導入に伴うヤーン・テラー歪が局所結晶構造と磁気異方性に与える影響
Magnetic anisotropy and local crystal structure affected from Jahn-Teller distortion induced by Cu^{2+} ions in spinel ferrites

Hawa Latiff¹、岸本幹雄¹、柳原英人¹、酒巻真粧子²、雨宮健太²

1 筑波大学、2 KEK 物質構造科学研究所

本文(14 ポイント)

Currently, there is a rising demand for high performance permanent magnet for industrial applications. Many researches are being carried out to develop novel high magnetic anisotropy (MA) material to plug the gap between the high-performance rare-earth permanent magnets and the cost-effective ferrite magnets. Cobalt ferrite (CFO) exhibits large MA under certain symmetry reduction conditions. Extraordinarily large K_u of 1.5 Merg/cm^3 was reported in epitaxial CFO thin films ^[1] with tetragonal distortion ($c/a < 1$). For bulk production, nanoparticles of the spinel ferrite compounds with lattice distortion are suitable, rather than the thin films. The introduction of lattice distortion via Jahn-Teller (JT) effect by substituting Cu^{2+} ion in the B-sites of Fe_3O_4 particles has been proposed^[2]. We report the effect of Co^{2+} content substitution x to the tetragonalization of $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ particles and the effect on the structural and magnetic properties. The $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.2$) particles were prepared by coprecipitation and flux methods. Precipitates obtained by coprecipitation were mixed with KBr flux and heated at 850°C for 3 h to grow sub-micron sized particles. The particles were then subjected to heat treatment at 900°C for 2 h. XRD patterns confirmed the tetragonal distortion in particles with Co content $x < 0.15$. The saturation magnetization M_s showed an increasing tendency with x , which is expected from the high magnetic moment of Co^{2+} . The coercivity H_c showed an increase with x up to $x = 0.1$, then decreases with x above this value. Maximum coercivity $H_c = 2200 \text{ Oe}$ obtained for $x = 0.1$ is attributed to the high anisotropy from the activated magnetoelastic effect of Co^{2+} due to JT distortion. To investigate the origin of high anisotropy, we measured the x-ray absorption spectra (XAS) and analyzed the spin-orbital moment from the x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectra of the $x = 0.1$ sample.

[1] Niizeki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 162407 (2013).

[2] Latiff *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **53** (1), 9400104 (2017).

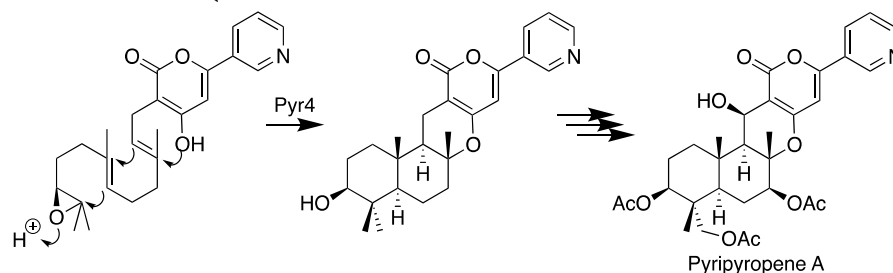
糸状菌由来メロテルペノイドの生合成に関わる 膜結合型テルペン環化酵素の X 線結晶構造解析

X-ray crystal structure analysis of membrane-bound terpene cyclase involved in biosynthesis of filamentous fungus-derived meroterpenoids

○尾関 雅弘¹, 森 貴裕¹, 田辺 幹雄², 千田 俊哉², 阿部 郁朗¹

¹ 東京大学 薬学系研究科 天然物化学教室, ² KEK 物質構造科学センター

メロテルペノイドは、テルペノイド様の部分構造とアルカロイドやポリケタイドなどの部分構造を有するハイブリッド天然物である。動物、植物、細菌および真菌から多様なメロテルペノイド化合物が単離されており、その中には幅広い種に分布する分子から種特異的な二次代謝産物まで含まれる (Geris an Simpson, *Nat. Prod. Rep.* **2009**, 26, 1063)。発表者の研究室はメロテルペノイドの生合成研究に取り組んでおり、ピリピロペン A の生合成経路 (Itoh T. *et al.* *Nat. Chem.* **2010**, 2, 858-864) および 3,5-デメチルオルセリン酸から誘導される複数のメロテルペノイド化合物の生合成経路を決定した (Itoh T. *et al.* *Chem. Bio. Chem.* **2012**, 13, 1132-1135)。



この生合成経路の内、テルペノイド様構造の環化ステップ(上図)では複数の共有結合と不斉点が協奏的に形成されるため、その環化反応を担う酵素には興味もたれる。さらに興味深いことに、メロテルペノイド環化酵素は既知のテルペノイド環化酵素のいずれとも相同性を持たない、全く新しいファミリーを形成する膜局在性酵素であった。

これらのメロテルペノイド環化酵素の構造は知られておらず、活性制御メカニズムおよび基質認識メカニズムは全く未知である。そこで、メロテルペノイド環化酵素と変異体および酵素-基質複合体の結晶化によりメロテルペノイド環化酵素の構造を精密解析し、メロテルペノイドの骨格形成を制御する機構を解明することを目的とし、本研究に着手した。

標的タンパク質が糸状菌に由来することから、本研究ではメタノール資化性酵母菌を発現宿主とした。酵母菌での発現は確認され、Ni-アフィニティー精製、ゲル濾過精製により良好な標的タンパク質を得ることに成功した。その一方で、酵母菌での発現量は充分ではなく、結晶化条件のスクリーニングは難航している。現在、発現宿主として酵母菌に代えて大腸菌を検討し、発現量の増加と培養サイクルの加速を目指している。

位相コントラストイメージングを用いた
試料の「硬さ」に関する研究
**Feasibility study on evaluation of sample elasticity
by x-ray phase-contrast imaging
-For soft tissues and soft materials-**

亀沢知夏^{1,2,3}、矢代航³、米山明男⁴、兵藤一行^{1,2}

1 総研大物構、2 KEK物構研、3 東北大多元研、4 佐賀 LS

X 線イメージングは、非破壊検査や医療現場等で広く用いられている物体内部の形状を可視化する手法である。一方、病変は形状だけではなく硬さとも深い関係があることが知られている。疾患の診断能を向上させることを目的としてエラストグラフィという対象病変部位の硬さを評価する手法が超音波等を用いて実施されているが、目的とする情報を得るには画像の空間分解能等についての課題がある。X 線を用いることで、高空間分解能で対象病変部位を評価できるとともに、位相コントラストイメージングを用いることで吸収コントラストイメージングよりも軟部組織に関して高密度分解能での評価が可能になると期待される。

結晶干渉計による位相コントラストイメージングによって撮影した生体試料画像の例を図1に示す。本発表では結晶干渉計を用いた硬さを調べる研究について、最近の状況を報告する。

本研究は、放射光共同利用実験審査委員会の承認を得て実施した(実験課題番号:2018T002)。AMED(課題番号:JP17hm0102054)の支援を受けた。本研究は京都大学山田重人先生および高桑徹也先生のご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

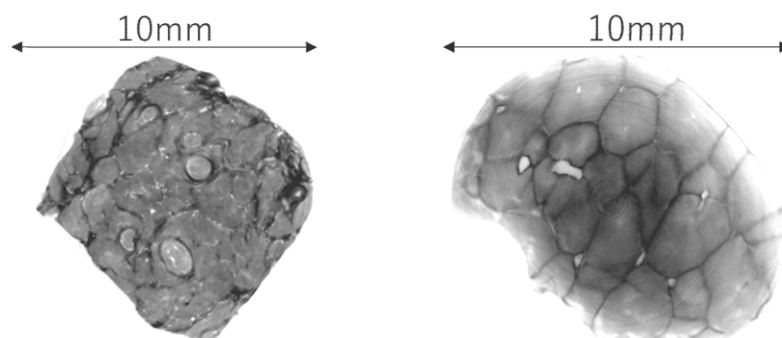


図 1. 結晶干渉計を用いた豚の乳腺(左図)と肝臓(右図)の CT 像
検出器: Zyla 5.5 HF Andor 社 pixel サイズ $6.5 \mu\text{m}$
X 線エネルギー: 17.8keV