

11月28日(土) フラッシュトーク 2 (9:00~11:50)

10:00~11:30 フラッシュトーク (A会場)

9:50~10:00 接続テスト

10:00~10:40 座長：水牧 仁一朗 (高輝度光科学研究センター)

FA-II-06* ラマン分光法を用いたタンパク質結晶中の水の拡散係数の測定

○松下 沙緒梨・鈴木 凌・小島 謙一・橘 勝 (横浜市大院 生命ナノ・横浜創英大 こども教育)

FA-II-07* 放射光X線トポグラフィによるタンパク質結晶の干渉縞の解析に基づく完全性評価

○阿部満理奈・鈴木凌・小島謙一・橘勝 (横浜市大院 生命ナノ・創英大 こども教育)

FA-II-08* ペロブスカイト型酸化物のX線粉末回折パターンの機械学習

○兼島輝・安部友啓・森吉千佳子・黒岩芳弘 (広大院先進理工)

FA-II-09* デバイリング上の回折強度分布の均一性自動評価

○廣海朋子・安部友啓・森吉千佳子・河口彰吾

(広大理・広大院理・広大院先進理工・高輝度光科学研究センター)

10:50~11:00 接続テスト

11:00~11:30 座長：大和田 謙二 (量子科学技術研究開発機構)

FA-II-11* 正方晶および単斜晶 ZrO_2 ナノ粒子の成長条件

○藤田知樹・笠井秀隆・西堀英治 (筑波大学数理物質科学研究科・筑波大学数理物質系)

FA-II-12* Ba-Zn-Al-O系新規酸化物の合成と結晶構造

○澤村恭輔・志村玲子・山根久典 (東北大多元研)

FA-II-13* 鉛フリーペロブスカイト型化合物 $MASnX_3$ ($X=I, Br$) の結晶構造

○藤久結衣・高橋美和子・大原高志・片岡邦光・藤久裕司・野田幸男

(筑波大理工・筑波大数物・JAEA J-PARC・産総研・東北大多元研)

ラマン分光法を用いたタンパク質結晶中の水の拡散係数の測定

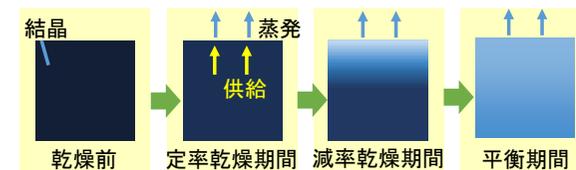
○松下 沙緒梨¹、鈴木 凌¹、小島 謙一²、橘 勝¹
 (¹横浜市大院 生命ナノ、²横浜創英大 こども教育)

タンパク質結晶は、タンパク質分子に結合している水分子以外にも分子間を自由に動き回る 30~70 vol.%もの多量の水分子を含む特徴のある結晶性材料である。その水分子がタンパク質結晶の物性を支配しており、これまでもタンパク質分子に関する研究が盛んに行われている。水和層を含めた結晶内を自由に動き回る水のふるまいにおいては、水の拡散といった観点から研究が進められている。タンパク質結晶は壊れやすく取り扱いが難しいため、架橋剤によって強固にした結晶で水の拡散係数の測定が行われてきた。しかし、架橋剤はタンパク質結晶の構造に影響を与える。そこで本研究では、非破壊で測定可能なラマン分光法による純粋なタンパク質結晶の真の拡散定数を求めることを目的とした。

正方晶リゾチーム結晶は塩化ニッケル塩濃度勾配法により育成した。二週間で 1.5 mm 程の結晶が得られた。湿度を一定に保持することが出来るチャンバー内で結晶を乾燥させた。一定時間経過後に結晶の深さ依存のラ

マン分光測定を行った。ラマンスペクトルの OH 伸縮領域の積分強度から結晶水の相対含水量を求めた。使用したレーザーの励起光は 532 nm である。

時間経過に伴う結晶表面の水の蒸発量変化から、乾燥初期から減率乾燥期間（結晶表面への内部からの水の供給が追いつかず、乾燥速度が内部の拡散に律速である期間）になっていることが確認された。この期間において、結晶の表面から内部の深さ方向に水の量が多くなる含水量の勾配が観察できた。これらより、乾燥による含水量の勾配に基づいて一次元の拡散における拡散係数を見積もることができる^[1]。発表では求められた拡散係数について、類似研究との比較や考察を行う。



多孔質材料中の水の拡散の様子

[1] L. M. ARYA *et al.*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **39** (1975) 424.

放射光 X 線トポグラフィによる タンパク質結晶の干渉縞の解析に基づく完全性評価

○阿部満理奈¹・鈴木凌¹・小島謙一²・橘勝¹
(¹横浜市大院 生命ナノ・²創英大 こども教育)

宇宙実験を始めとして、タンパク質結晶の高品質化に関する様々な研究が行われてきた。我々はタンパク質結晶の1つであるグルコースイソメラーゼ(GI)結晶において、X線の動力的回折現象が観測され、半導体Siのような極めて高品質な結晶(完全結晶)であることを報告している[1]。しかし、完全性に関する研究は未だ発展途上にあり、その起源の解明が望まれる。本研究では結晶を構成する分子の形状に着目し、GI結晶と同様に球状分子で構成されたフェリチン結晶の完全性評価を放射光X線トポグラフィ法により行った。

結晶の育成にはハンギングドロップ法を用いた。フェリチン 3.18 mg/mL, 硫酸カドミウム 100mM, 酢酸-酢酸ナトリウムバッファー(pH 5.0) 0.2 M に調整した溶液を成長溶液、硫酸カドミウム 200mM をリザーバー溶液とした。X線トポグラフィ測定は高エネルギー加速器研究機構 PF BL-14B および BL-20B において室

温で行った。測定の結果、回折強度曲線の振動現象の観測に成功した[2]。しかし、試料厚さがX線の消衰距離に比べて極めて薄いため、完全結晶由来の動力的回折理論だけでなく、モザイク結晶にも適用可能な運動学的回折理論からも説明することが出来た。そのため、回折の起源を区別することができなかった。一方、トポグラフィ像観察において、等厚干渉縞の観測に成功した[2]。干渉縞の本数や間隔が動力的回折理論から得られる理論値と非常に良い一致を示した。これは、薄いフェリチン結晶において動力的回折現象が生じることを示しており、フェリチン結晶はGI結晶と同程度の完全結晶であることが明らかとなった。当日は、動力的回折理論に基づいた具体的な解析結果を示し、結晶の完全性の起源について議論する。

[1] R. Suzuki *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **115** (2018) 3634-3639. [2] M. Abe *et al.*, IUCrJ, **7** (2020) 761-766.

FA-II-08

ペロブスカイト型酸化物のX線粉末回折パターンの機械学習

○兼島 輝, 安部 友啓, 森吉 千佳子, 黒岩 芳弘
(広大院先進理工)

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は, 空間群 $Pm\bar{3}m$ の立方晶相をプロトタイプ相として, 温度が低下すると A と B の組み合わせによって固有のソフトモードが凍結し, 低対称相に構造相転移する. 低対称相の粉末 X 線回折パターンから未知のソフトモードを特定するには結晶学の知識や結晶構造解析の経験が必要とされ, 迅速な結晶構造解析は容易ではない. 我々は, 粉末 X 線回折パターンの特徴を機械学習を用いることによりソフトモードの特定が可能と考え, プログラム作成を検討している. 今回はその第一歩として, プロトタイプ相の X 線粉末回折パターンの特徴を機械学習し, その学習精度を調べた.

まず, 原子番号 3 (Li) から 83 (Bi) の原子を A と B として組み合わせ, ABO_3 の回折強度を結晶構造因子の表式 $F(hkl) = \sum_{\kappa} f_{\kappa} e^{2\pi i(hx_{\kappa} + ky_{\kappa} + lz_{\kappa})}$ に基づき計算して回折強度セットを作成した. 次に, 実在物質を除いた回折強度セットを学習データとして機械学習した. 最後に, 学習精度を調べるため, 実在物質の回折強度を予測した.

図 1 は, $BaTiO_3$ と $KNbO_3$ について, 機械学習手法により予測された回折強度を, 強度表式により計算された強度に対してプロットしたものである. 両者はよく一致している. このように, 機械学習で十分 ABO_3 型結晶の回折強度の特徴を学習することがわかった.

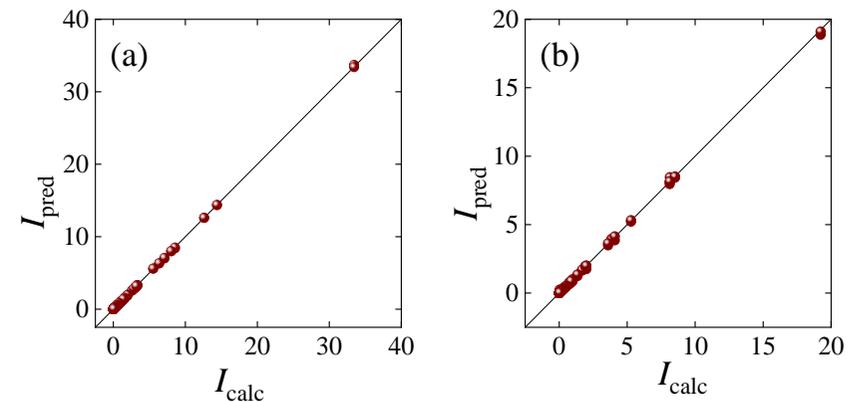


図 1. 機械学習による回折強度の予測結果(縦軸)と構造因子 F の表式に基づいて計算された回折強度(横軸)の比較. (a) $BaTiO_3$. (b) $KNbO_3$.

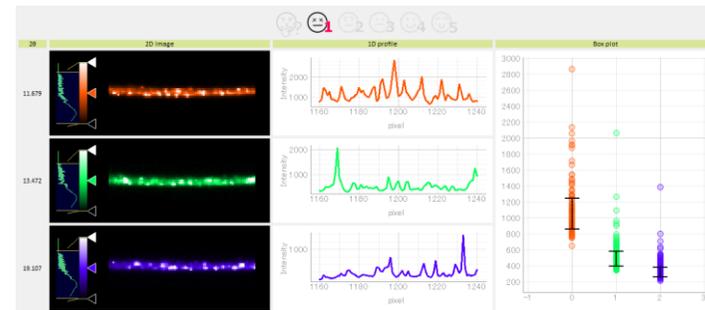
FA-II-09

デバイリング上の回折強度分布の均一性自動評価

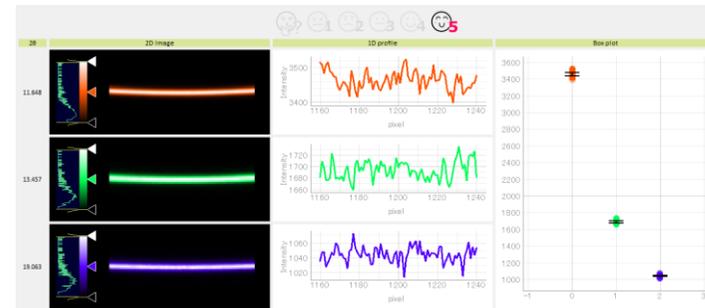
○廣海 朋子¹, 安部 友啓², 森吉 千佳子³, 河口 彰吾⁴
(¹広大理, ²広大院理, ³広大院先進理工, ⁴高輝度光科学研究センター)

一次元検出器で測定された粉末回折強度を用いてリートベルト解析を行う際、デバイリング上の回折強度分布が一様であることが前提とされる。しかし、試料中に粗大粒子が含まれていたり回折に寄与する粒子数が少なかったりすると理想的な回折強度は得られない。今回、粉末試料や測定条件の良否を迅速に判定するため、二次元検出器に記録されたデバイリング上の強度分布を自動評価するためのプログラムを作成した。

図1に実行例を示す。(a)は不均一な例、(b)は均一な例である。強度の大きい3本のデバイリングを選んで、リングの一部を図示し(図左)、方位角方向の強度分布をプロット(図中)する。強度分布の統計図を描画(図右)し、中央値と四分位偏差から強度分布のばらつきを5段階評価し、その点数を上部に表示する。SPring-8 BL02B2の二次元画像(ファイルサイズ約15 MB)の場合、画像読み込みから評価まで1秒未満であった。



(a) 不均一が顕著な例。



(b) 不均一が目立たない例。

図1 デバイリングの一部を抽出して強度分布を可視化、評価するプログラムの実行例。

正方晶および単斜晶 ZrO_2 ナノ粒子の成長条件

○藤田 知樹¹、笠井 秀隆^{1,2}、西堀 英治^{1,2}

(¹筑波大学数理物質科学研究科、²筑波大学数理物質系)

単斜晶相と正方晶相の ZrO_2 ナノ粒子の合成は、水熱合成法により様々な条件で報告されている[1]。合成後に取り出したナノ粒子の結晶相と合成条件の関係は、温度・圧力・試料水溶液の濃度等で説明することは今のところできていない。本研究では SPring-8 にて、ナノ粒子水熱合成のその場観察実験を行った。合成条件と結晶相の関係を調べるために、623~673 K、20~33 MPa の温度・圧力範囲から 13 種類の温度圧力条件を系統的に選択し、同一の試料水溶液を使用して測定を行った。

図 1 はリートベルト法による(a)単斜晶相と(b)正方晶相のスケール因子の時間変化である。648 K では 10 MPa の圧力変化によるスケール因子の時間変化がほぼなく、グラフは重なっていた。一方、623 K では 10 MPa の圧力変化で正方晶相のスケール因子が時間に対して増加から減少に変化した。スケール因子の変化は温度や圧力に対して系統的に振る舞わないことがわかった。

水の密度や誘電率が臨界点($T = 647$ K, $P = 22$ MPa)近傍で大きく変化することに着目し、各条件における水の物性を調べた。水の物性の中で H^+ および OH^- イオン濃度の指標である水のイオン積と単斜晶、正方晶のスケール因子の変化が相関することがわかった[2]。また、これまでに報告された、いくつかの合成研究の結果もイオン積で説明可能なことがわかった。

[1] H. Noh et al., *Mater. Lett.* **2003**, 57, 2425-2431.

[2] T. Fujita et al., *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 5589-5595.

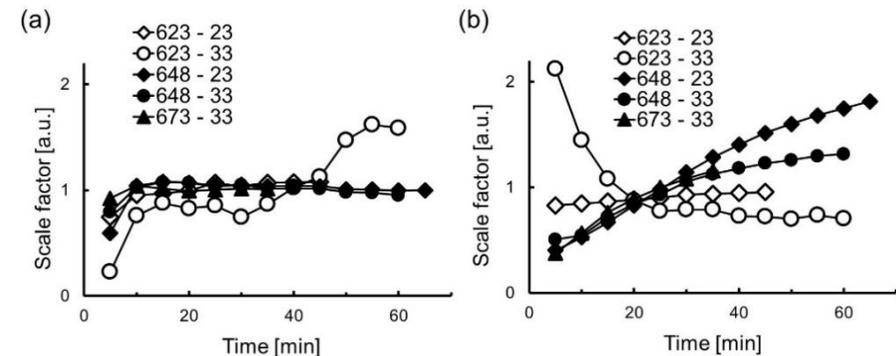


図 1 スケール因子の時間変化 (a)単斜晶相(b)正方晶相

FA-II-12

Ba-Zn-Al-O 系 新規酸化物の合成と結晶構造

○澤村恭輔、志村玲子、山根久典
(東北大学多元物質科学研究所)

BaO-ZnO-AlO_{3/2} 系では、AlO_{3/2} < 30mol%、0.5 < ZnO/BaO < 1 の範囲にガラス相の生成が報告されている^[1]が、結晶相の報告は Ba(Zn_{1.06}Al_{0.94})Al₉O₁₇^[2]のみである。この相は BaO-AlO_{3/2} 系の Ba_{0.79-1.157}Al_{10.68-11.0}O_{17.14-17.28} 相^[3-5]と同型構造であり、微量の Zn が Al を置換した固溶体である。本研究では、BaO-ZnO-AlO_{3/2} 系における蛍光体母材物質の探索中に 2 つの新規定比化合物、Ba₄Zn₂Al₂O₉ と Ba₁₁Zn₇Al₂O₂₁ を発見した。本講演ではそれらの合成方法と結晶構造を報告する。

炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウムの各粉末を所定量秤量し、瑪瑙乳鉢で混合した後、円盤状ペレットに圧粉成形した。これを乾燥空气中 1050°C 1h 焼成することで試料を作製した。焼成したペレットを粉砕し、粉末 X 線回折測定を行った。さらに、原料ペレットを 1140°C で焼成した試料では結晶の粒成長が見られた。この試料から単結晶粒を取り出し、単結晶 X 線構造解析を行った。

粉末 XRD パターンから、Ba₄Zn₂Al₂O₉ は単斜晶系 ($a = 6.929\text{\AA}$ 、 $b = 5.926\text{\AA}$ 、 $c = 13.61\text{\AA}$ 、 $\beta = 103.55^\circ$)、Ba₁₁Zn₇Al₂O₂₁ は立方晶系 ($a = 16.31\text{\AA}$) で指数付けできた。単結晶構造解析により、Ba₄Zn₂Al₂O₉ の空間群は $P21/n$ であり、非対称単位中に 2 つの Ba、2 つの Zn/Al、5 つの O のサイトが存在し、Zn の占有率は Zn/Al1 サイトでは 9 割、Zn/Al2 サイトでは 1 割であることが判明した。Zn/Al サイトの原子は O 原子により 4 配位されており、Ba 原子は 7 配位されている。また、Ba₁₁Zn₇Al₂O₂₁ を熔融固化させると Ba₄Zn₂Al₂O₉ が生成した。したがって、Ba₁₁Zn₇Al₂O₂₁ は分解熔融化合物である可能性がある。現在、自己フラックスを利用して単結晶化を試みている。

[1] Uchida et al. (1989) J. Non Cryst Solids 108, 221-224.

[2] Nötzold et al. (2006) Phys. Status Solidi 203, 919-929.

[3] Groppi et al. (1995) J. Solid State Chem. 114, 326-336.

[4] Iyi et al. (1984) J. Solid State Chem. 52, 66-72.

[5] van Berkel et al. (1984) Acta Cryst. C 40, 1124-1127

FA-II-13

鉛フリーペロブスカイト型化合物 MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の結晶構造

¹○藤久結衣、²高橋美和子、³大原高志、⁴片岡邦光、⁴藤久裕司、⁵野田幸男
(¹筑波大理工、²筑波大数物、³JAEA J-PARC、⁴産総研、⁴東北大多元研)

ペロブスカイト型化合物 MASnX_3 ($\text{MA}; \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X}; \text{halide}$) はクリーンで高効率な鉛フリー太陽電池材料として期待されている物質である。一連の物質は重原子と有機分子の双方が含まれるため、特に有機部分についてその詳細な構造を X 線回折のみで決定することは困難である。これまでに有機分子の配向や有機部-無機部間の水素結合の有無などについては多くの報告がなされてきているものの[1][2]、未だ不明瞭な点が多い。本研究では MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の逐次構造相転移に着目し、相転移過程における有機分子の配向秩序化や有機・無機間の結合の変化について、X 線・中性子線回折を相補的に用いて調べている。今回、J-PARC・MLF の BL18 に設置された特殊環境微小単結晶中性子解析装置 SENJU を用いて行った測定結果について、MA 分子の形状を幾何学的に制約した条件下で構造解析を行って室温相 $Pm-3m$ における有機部の配向を再考し、DFT 計算により推定される構造と比較した(図 1)。室温相 $Pm-3m$ における

MA 分子の配向は無秩序状態とされているが、今回の構造解析の結果には選択的な回転軸まわりでの回転運動の存在が示唆されている。発表では MA 分子の配向のハロゲンによる違いについても議論する予定である。

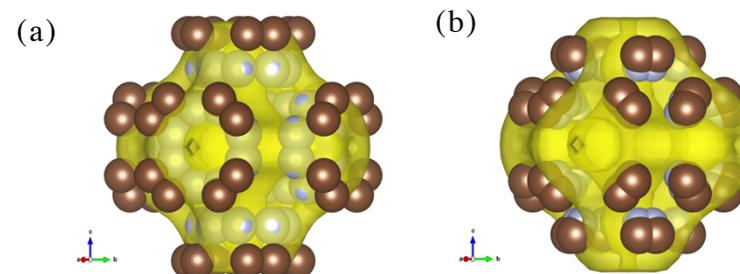


図 1 : MASnBr_3 の有機部分の構造を C (茶色) と N (水色) について示す。黄色部分は MEM により得られた正の核密度分布を示す(3 fmA^{-3})。 (a) 構造解析結果。 (b) DFT 計算により推定される構造。

- [1] C. C. Stoumpos, *et al.* : *Inorg. Chem.* **52** (2013) 9019.
[2] Y. Takahashi *et al.* : *Dalton Trans.* **40** (2011) 5563.