

日本の結晶学(Ⅱ)

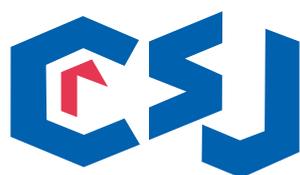
—その輝かしい発展—

日本結晶学会

日本の結晶学 (Ⅱ)

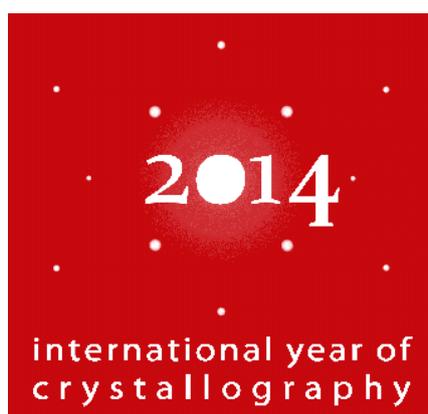
——その輝かしい発展——

日本結晶学会



日本結晶学会

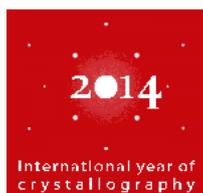
世界結晶年 (IYCr2014) 記念事業



Crystallography in Japan (II)



Crystallographic Society of Japan



Commemoration of
International Year of Crystallography 2014

序 文

日本結晶学会会長 坂田 誠

日本結晶学会が創立されたのは、戦後間もない1950年5月13日のことです。戦後の復興も覚束ない頃に、志を一にする先人達が、日本結晶学会の創立を果たしたことに、心より敬意を表するものです。そのような日本における結晶学の黎明期からの歴史的展望について、「日本の結晶学－その歴史的展望－」と題した本が1989年に日本結晶学会から出版されました。1989年という年は、奇しくも元号が昭和から平成に変わった年であり、戦後復興から昭和が、この書の時代背景になっています。この本の出版は、学術的な学会としては大変ユニークで、ほかの学会ではあまり見かけないように思います。同書のおかげで、日本の結晶学の歴史的発展を容易に知ることができるようになっています。また、同書の執筆者が、日本の結晶学の歴史を築いてきた当事者であるため、同書を読むことにより、ただ単に、歴史的事実を知るだけでなく、当時の雰囲気を感じることができるように思います。「日本の結晶学－その歴史的展望－」は、日本結晶学会創設からおおよそ40年間の結晶学の発展を綴り、本会の貴重な財産になっています。

さて、この度「日本の結晶学－その歴史的展望－」出版からほぼ四半世紀を経て、同書の続編である本書を『日本の結晶学(Ⅱ)－その輝かしい発展－』として刊行される運びとなりましたことは、会長として大変うれしく思う次第です。本書は、平成の幕開けから、今日までの結晶学の発展を記した書になっています。「日本の結晶学－その歴史的展望－」の出版は、偶然にも改元の年と重なったため、戦後復興の右肩上がりの時代を記すことになり、本書は平成という時代の第1四半期と時代が重なることになりました。平成という時代は、正に、バブル経済の絶頂期に始まり、その後の「失われた10年」あるいは「失われた20年」を経験し、西暦2001年に希望にあふれる新たな世紀に入ったと思われましたが、アメリカ同時多発テロ事件の発生、世界金融危機、そして東日本大震災など激動の時代として記憶されることとなりました。このような大事件とは性格を異にしますが、研究者を取り巻く環境の変化としては、コンピュータの更なる高度化、インターネットの日常化に始まる新たな技術革新の波は、研究者の日常生活のパターンを変え、研究の方法を変え、きわめて大きな変革をもたらしたものと思っています。それに加え、競争的資金の大掛かりな導入とその裏腹にある定常的な研究資金の削減という研究環境の変化あるいは研究者の意識変化も大きかった時代なのかとも思います。そのような時代背景の中で、

結晶学という学問分野がどのような変遷をしていったのかという観点から本書を読んでいただくとさらに興味が増すものと思います。

さて、本書のタイトルから見てもわかるように、本書は前書の続編となっていますが、四半世紀を経て前書とは、出版形態なども変わりました。このような変化自体が、時代の急速な推移を感じさせます。そこで、私なりにいくつか気づいたことを書くことにします。そこにも、結晶学を取り巻く環境の急変ぶりがうかがえると思うからです。

第1に思うことは、執筆陣の多士多才なことです。本書の第1部(結晶学の発展)を見ただけでも、200項目を超えるタイトルが並び、当該項目に相応しい執筆者が選ばれています。この目次を見ただけで、いかに結晶学が、多くの学問分野に広がっていったかが理解できます。この四半世紀に結晶学が輝かしく発展したことの表れだと思えます。今や結晶学に関連する分野は、物理学、化学、生物学、材料化学、医学、薬学などきわめて多岐にわたっています。

第2に思うことは、本書が基本的にはe-bookの形式をとっていることです。結晶学会の会誌は、すでに、e-journalとしても発刊しております。時代の趨勢は、e-book・e-journalに向かうのは、誰の目にも明らかのように思います。紙媒体は、なくなることはないのですが、贅沢品になっていくことになるのかなと個人的には思います。

第3に思うことは、本書が「2014世界結晶年」という記念すべき年に刊行されることです。本書の出版が、評議員会で決定されたのは、2014年が世界結晶年として国際連合の総会で宣言される以前のことで、本書のように執筆者が多岐にわたる書では、出版までに莫大な時間がかかって仕方のないことですが、編集委員をはじめ執筆陣その他本書の出版に関係する全ての方々の多大な努力により、世界結晶年に出版できることになったことは、関係者の甚大な努力の結果であり、会長として心より感謝する次第です。

日本結晶学会は、1964年の東京オリンピックに代表される日本の戦後復興という時代と、平成という激動の時代を生きてきました。今また、2020年に東京にオリンピックが招致されることが決まりました。新たな希望の時代を「日本の結晶学(Ⅲ)」として記す日を迎えることが出来ることを胸にこの序文を終えることにします。

Makoto Sakata, 名古屋大学

編集にあたって

日本の結晶学(Ⅱ)編集委員会

はじめに

本書は、日本結晶学会から1988年に出版された「日本の結晶学—その歴史的展望—」の第Ⅱ巻として、日本結晶学会が2012年に編集委員会を作り、会員の協力を得て完成したものである。第Ⅰ巻は、渡辺得之助、桜井敏雄、大崎健次、福代 誠の4会員を核として、14名の委員によって企画編集され、94名の執筆者によって作成された。内容は、江戸時代以来の日本の近代結晶学、1912年のラウエのX線の結晶による回折現象の発見から1950年に本学会が設立される以前の日本の結晶学の揺籃期・黎明期、さらに1950年に本学会の設立以降から1985年頃までに至る日本の結晶学の発展期の詳細が記されており、当時の様子を知る貴重な資料となっている。第Ⅰ巻の編集や執筆をされた方々の多くは、1913年に日本で最初にX線回折実験を行った寺田寅彦、西川正治両先生に直接教えを受けた方も多く、結晶学という新しい学問を守り育ててきたという意気込みが強く感じられる書となっている。

それから四半世紀が経ち、結晶学は大きく発展し、変貌を遂げた。X線源として新たに放射光が登場し、金属の陽極板に電子を当てて発生させた従来のX線とは桁違いに強く、波長も任意に選択できる使いやすいX線が得られるようになった。また当初は「電子計算機」と呼ばれたコンピュータの高速化、高性能化、小型化が画期的に進み、測定装置の自動制御や大型計算の簡素化、測定時間の短縮化、測定試料の微小化、解析手法の高度化、解析結果のシステム化などが実現した。従来の手段では不可能であった測定法や解析法が可能になり、地学・鉱物学・宇宙科学、金属学、無機化学、物性物理学、有機化学、材料科学、構造生物学、超分子科学、医学・薬学、筋肉などの生体組織学、ウイルスなどの微生物学、文化財などの考古学分野にまで結晶学の研究対象が広がり、物質科学の基盤を担う学問に発展した。最近では加速器中性子源やX線自由電子レーザーの利用で新しいサイエンスのさらなる発展が期待されている。しかも日本の結晶学は今や世界をリードする立場になっており、2008年8月に大阪で開催された国際結晶学連合大会(IUCr2008)では、世界各国から約2,700名の参加者を集めて開かれたことにも表れている。

このような画期的な結晶学の発展の歴史を記録するために、日本結晶学会では、「日本の結晶学」の続編を製作することが提案されて準備が進められてきた。一方、国際結晶学連合は結晶学がこの100年間に人類社会に多大の貢献

してきたことに鑑み「世界結晶年」を制定することを国際連合に提案してきたが、2012年7月、国連総会が2014年を「世界結晶年(IYCr2014)」にすることを決定した。この記念事業の一環として、これまで準備が進められてきた「日本の結晶学」の続編の刊行が評議員会で正式に決定し、編集委員会が結成されて、「日本の結晶学(Ⅱ)—その輝かしい発展—」の編集作業がスタートした。

第1部の執筆について

本書を編集するに当たって最大の問題は、どのような構成で、誰が執筆するのか、という点にあった。第Ⅰ巻を編集する段階では、日本の結晶学者は初代の結晶学会会長を努めた西川正治の流れをくむ研究者がかなりの部分を占めていたが、結晶学の飛躍的発展によって、結晶学会はさまざまな研究分野の研究者を数多く含む学会に変貌しており、また研究手段や研究成果も多岐にわたっているため、研究分野ごとにこの間の発展を概観する方式は通用しなくなってきた。そこで、発想を180度逆転させて、多分野にわたる結晶学会会員に自らの四半世紀の発展の歴史を執筆する方式をとることにした。そしてこの間の結晶学の発展を読者ご自身で概観していただくことにした。原則40歳～45歳以上の会員に執筆を依頼したが、年齢を限定した理由は、25年後には今回執筆しなかった若手会員に「日本の結晶学」第Ⅲ巻をぜひとも作ってほしいという編集委員の願いを込めているからである。3部編成からなる第1部にこの執筆原稿がまとめられている。

第1部では、日本の結晶学の発展について、会員が関心をもつ研究成果や研究技術の紹介をめざした。本会会員は、物理、化学、鉱物、生物、の4分野にまたがっているので、他分野の方々にも理解できるようわかりやすく読みやすい原稿の執筆をお願いした。

第1部原稿を執筆していただくにあたって、編集委員会で立案した方針は以下であった。(1)執筆は、単名でかつ、結晶学会会員に限定した。(2)カバーする時期は1980年代初期から現在までで、以前に出版された本に記録されていない部分も含むこととした。(3)執筆内容としては、世界全体の研究展開をまとめるのではなく、あくまでも日本の結晶学の進展について取り扱うこととした。(4)学術論文というよりは記録に残すことを主眼とし、執筆内容については基本的に著者責任とした。(5)出版コストを抑えるために、依頼原稿の枚数を制限した。執筆件数も、第1部第1章について一人1件までに、第2章から第5章までの範囲

についてさらに一人1件までとした。したがって第1部では、単名執筆で最大でも一人2件までに限定されている。

以下、第1部の章ごとに、編集担当者が編集の概要を詳述する。

第1章の執筆について

結晶学は、決して単結晶X線構造解析だけではなく、物質の示す性質を構造の立場から明らかにする学問である。すなわち、単結晶ではないもの、X線回折以外の手法をも含む幅広い学問である。折しも、ラウエによるX線の回折現象の発見から100年、単結晶X線構造解析法の確立は結晶学の叡智の結晶であり、「世界結晶年」にあたり、ぜひ多くの方々に知っていただきたいことである。

第1章の「技術的發展」では、執筆を会員に限定したことや一部に執筆辞退があったなどにより、構成に整合性がとれていない部分がある。当初、8件の執筆辞退と2件の未入稿があり、第1章は項立ての変更を余儀なくされた。当初、実験室X線装置系、結晶構造解析法の進歩、X線光学や理論の進歩を含む6項目の項立てをしていた。上述の3項目については、独立して扱うには抜けた領域の存在が大きく、「装置・光学理論・解析法の進歩」として纏めざるを得なくなったことは残念である。結晶学の分野と密接にかかわることで特筆すべきは、相次ぐ大型研究施設の登場である。放射光加速器、大型電子顕微鏡、JRRやJ-PARCの中性子源などの登場である。これらについては、放射光X線結晶学、電子線結晶学、中性子結晶学として、項目を立てた。

「装置・光学理論・解析法の進歩」：熱電子衝突によるX線を利用する従来型の実験室系でも、集光ミラーの導入で入射ビームの強度が上がり、入射方向の微調整も可能になった。また回折X線の検出器としてイメージングプレート、CCDや二次元ガス検出器が導入されることで、検出感度が増大してデータ精度が向上するとともに、二次元のため実験の幅が大きく拡大した。必要なデータの最適条件を自動的に回折装置が判断した上で、実際の測定が実行されるようになった。この結果、測定精度や測定時間が飛躍的に向上した。同様に、結晶構造解析法もこの25年間で飛躍的に進歩した。1970年代から発展してきた解析法「直接法」の進歩とコンピュータの発展により、難解な「結晶の対称性」の知識がなくても構造解析ができるようになった。230の空間群の対称性をすべてコンピュータ・メモリーに記憶させ、自動的に必要な情報を引き出して解析がされるようになってきている。1970年代は、多くの結晶研究者がさまざまな解析ソフトを自作していたが、徐々に淘汰されて、G. M. SheldrickのSHELXとC. GiacovazzoのSIRという二種のソフトに統一されてきた。そして、精密化された最終構造がディスプレイ上に表示されるようになった。現在、0.1 mm程度の結晶が得られれば、分子の三次元構造

が1～2時間程度で得られるという、最強の物質分析手段となっている。

タンパク質結晶構造解析では放射光の利用が主流となり、微小な結晶でもデータ測定が可能になり、しかも波長を選択することで、異常散乱を利用した位相決定も可能になった。解析ソフトも操作が簡便になった。分子量が数万程度のタンパク結晶であれば、有機分子結晶と同程度の簡便さで解析できている。単結晶だけでなく、放射光X線の高強度や波長可変やビームの平行性の良さという特徴を活かして、粉末回折データに基づく構造解析も可能になってきた。粉末解析はタンパク結晶にも適用されるようになった。さらには、中性子回折装置でも単結晶構造解析や粉末構造解析が一般的に行える時代になっている。とくにJ-PARCでは、X線とそれほど変わらない測定時間を担保しながら、最新の回折装置と解析ソフトで簡便な実験技術が準備されている。

従来構造解析は、常温・常圧で安定な構造に限られていたが、測定時間の短縮と精度の向上に伴って、光照射や温度・湿度の変化などの環境条件を変化させながら構造変化を追跡するというような実験も可能になっている。さらには、解析された結晶構造が年々増加していて、必要な構造を必要な時に迅速に検索して利用できることが重要な課題となってきた。解析された結晶構造をデータベースとして保存することが世界的に協力して行われている。主なデータベースとして現在、有機・有機金属結晶(CSD)、無機結晶(ICSD)、タンパク結晶(PDB)のデータベースが使われている。わが国においても、結晶構造のデータベース化が企画されたことに触れる。

「放射光X線結晶学」：この25年間の結晶学の発展を牽引した最も大きな要因は放射光の登場である。放射光は、とくに真空紫外からX線の広大な波長領域で、ほかに比べようもない線源として、結晶学をはじめとして自然科学の広範な研究分野で威力を発揮している。X線源として桁違いの高強度が得られ、その波長が任意に選択でき、しかも平行性の良いビームが得られたことによって、これまでの実験室で使われてきたX線では不可能であった実験が可能になったことである。

そのため、世界中でさまざまな規模や目的の放射光施設が爆発的なスピードで建設されてきている。わが国においても、世界に遅れることなく着実に、X線領域での専用放射光施設(Photon Factory)が建設され、X線結晶学とともに発展してきた。第1章では、放射光と結晶構造解析のかかりについて、研究開発史的な視点も取り入れて振り返ってみる。また、その放射光施設とともに成長してきた実験装置として、高圧発生装置とタンパク解析用X線カメラを取り上げた。

「電子線結晶学」：電子線を用いた結晶研究は、主に電子顕微鏡を用いて行われている。25年ほど前は、原子配列

が直視できる空間分解能を得た透過型電子顕微鏡(TEM)が脚光をあびており、実空間での局所構造解析がおおいに進展した。この高分解能電子顕微鏡法は、原子による散乱波の位相をいかに精度良く可視化するかという技術である。かつては研究者の専売特許であったこの技術は、今は巷にあふれているといっても過言ではない。汎用のTEMが0.2 nm程度の空間分解能を有しているからである。

この四半世紀での電子線分野での大きな進展は、大きく(1)収差補正技術の登場による実空間分解能向上、(2)電子回折による結晶精密構造解析技術の確立、(3)局所構造と物性の関連を研究する技術の発展・普及の3つが挙げられる。(1)に関しては、収差補正装置を搭載した電子顕微鏡が販売されており、0.1 nm程度の空間分解能が汎用化している。最新の装置では、50 pmの実空間分解能が得られている。この技術の派生效果として重要なのは、オペランド環境における化学反応などの観察と原子スケール観察との両立を実現したことであり、触媒反応のその場観察などへの応用が盛んである。(2)に関しては、結晶対称性の高精度検出が可能な収束電子回折と電子分光技術の組み合わせにより、動力学的回折理論に立脚した精密構造解析法が確立したことである。電子線は低次結晶構造因子に関してX線よりも感度が高いため、結合電子の空間分布解析などに威力を発揮しつつある。(3)に関しては、ホログラムやローレンツ法による磁力線の可視化・磁気構造決定手法が汎用技術として普及してきていることや、誘電物性や電子構造を解析する分光技術が電子顕微鏡技術と一体化してきていることが重要な点として挙げられる。幸いにも、電子顕微鏡の開発メーカーが国内にあることから、企業との連携による新たな技術開発も含め、日本の電子線結晶学は世界のトップレベルを維持している。

X線回折装置ほどではないが、それに迫る勢いで電子顕微鏡が世の中に普及しており、材料開発には必須の解析装置となりつつある。このような背景には、単に新規材料開発における物質同定だけではなく、半導体集積回路に代表されるデバイスの微細化に伴い、まずものを拡大して高い空間分解能で観察し、そのうえで特定の領域の結晶構造と物性の関連を調べる必要性が増してきていることがあると思われる。電子顕微鏡技術の基本は電子の回折・散乱であり、結晶学の幅広い普及がますます必要になると思われる。

「中性子結晶学」：中性子回折の分野では、中性子回折専用の原子炉が原子力研究所に作られ、さらに陽子加速器による中性子発生装置がJ-PARCに作られて高強度の中性子ビームが得られるようになった。これまでとは飛躍的に精度が良く、広範囲の研究が展開されるようになった。

物質の静的な構造を解析する手法に関しては多数の原稿を得ることができたが、物質機能につながるダイナミクスを測定する手法に関しては手薄となった。記憶しておくこととして、レーザーの大きな発展により、光散乱の技術が

飛躍的に進展したこと、中性子施設の進歩により、中性子非弾性散乱によるダイナミクス研究が大きく進展したことであろう。また、局所構造から物質の性質を測定する手法として、NMR、ESR、ミュオン、メスパワー効果も重要である。これらの手法は結晶学とも密接にかかわっており、装置開発への結晶学者の寄与も大きい。

ここ20~30年間で、科学に最も影響を与えた「技術的発展」は何かと問われたとき、計算機と答えたとしても、あながち的外れではないと思う。現在のコンピュータの能力とネットワークの発展には目を見張るものがあり、日々進化していて、どこに行き着くのか想像すらできない。結晶学が、そのようなコンピュータや大型研究施設の恩恵を受けながら、着実に発展していることは喜ばしいことである。

第1章編集担当者：佐々木聡(総括)・大橋裕二・竹中章郎・寺内正己・野田幸男・藤井保彦・若槻壮市。

第2章の執筆について

第2章が取り扱う分野は、物理から工学に近い物質科学である。歴史的に見て、結晶学の進展の初期段階では物理・工学分野の寄与は相対的に大きく、回折原理の探求や装置開発などにも中心的な役割を果たしてきた。しかしながら、装置は使いやすく完成形に近づくブラックボックス化して誰にでも使えることが売りになる。今では、結晶学や装置の原理の知識なしで構造解析や構造科学の実験が可能となり、誰でも手軽に行える大衆化の時代を迎えている。回折結晶学が始まった時代は、銀塩フィルムを使用して手回し計算機やフーリエ係数のストライプを用いて簡単な無機物しか取り扱えなかったこの分野は、計算機の驚異的な発展、X線・放射光・中性子・電子・レーザー光源などの飛躍的進歩、イメージングプレートやCCDをはじめとする多次元検出器の進歩、そして構造解析手法の発展のおかげで、簡単な有機物から複雑な有機物、そして巨大な生体物質へと構造解析の中心が移りつつある。学会講演数や会員数にしても、物理・工学の分野は縮小して消え去る運命のように見える。しかしながら、これは相対的にそのように見えるだけで、生体物質の分野などが大きくなっていくだけであり、この分野の重要性は今でも変わらない。研究のゴールとしてますます精緻な構造研究を目指す分野へと変貌を遂げつつあると言える。ある偉い物理学の先生が、「結晶学などという古い学問はもう不要だ」と別の高名な物理学関係の結晶学会会員に言ったときの返答が、「中性子のリートベルト法が発明された後、粉末法は構造解析の重要な手法となり材料科学で計り知れない役目を果たしている。結晶学が消滅していればこのような新しい手法の発明はなかった」というものである。その後、このような非難はその先生からはばたりとなくなった。

物性物理学や材料科学に対する結晶学の役割はその構造と機能との関係である。構造的指針は新しい材料開発の方

向性を明らかにする。さらに、物性物理の基本原理の解明にも本質的役割を果たす。物質の機能が構造のどのような特質から現れているのか、30年40年前には研究の重要性は皆言っていた。しかしながら、実際に実験から明らかにできたのはここ10年20年のことである。新しい現象、新しい物質はもう尽きてしまったように見えても常にまた現れる。ブルックヘブン研究所の白根元が1978年に言った言葉が印象的である。あるポストドクが「もう中性子の分野は死んだ(本人は職が狭すぎることを意味していたのだが)」と言っているのを聞いて、ポストドクを集めて一席ぶつたことがある。「私は何度も中性子の分野でやることはなくなると言っているのを聞いたことがあるが、その都度新しいことが出てきて、決して尽きることはない」。実際、高温超伝導、有機導体、リラクサー、有機強誘電体、磁性強誘電体、熱電材料、形状記憶合金、さまざまなガラス状物質等々、この四半世紀でも新しい物質と新しい現象が次々と見つかり、構造研究の出番はなくなる。また、物質表面や界面の構造解析も可能になってきており、その応用への波及効果も大きい。さらに、測定技術と解析法の大幅な進展により、理論の独壇場であった電子軌道や結合状態が実験から直接目で見えるレベルにまで達している。スーパーコンピュータを駆使した第一原理の進展により、「原子の種類さえ言えば、その構造や性質も全て計算できます」という理論家もいるが、現実には、実験家が見つけた新物質や新現象、あるいは解析された構造から、初めて計算が可能になることがほとんどである。

第2章では可能な限り多くの方に執筆いただいた。物性物理・材料科学の分野は多種多様であり、執筆は1件のみという条件により執筆者を見つけることができない重要な分野も多数あった。これは、この分野の研究者が、構造を基本においているにもかかわらず、結晶学会会員でない方が大部分であることと関係している。また、多忙ゆえか、原稿が締め切りになっても入稿しなかった場合や辞退された場合もある。これら個々の分野は抜け落ちているが、全体的に物性物理学や材料科学がこの四半世紀にどのように進展してきたかは、集まった原稿から読者の皆様方には十分理解していただけたものと思っている。

第2章編集担当者：野田幸男(総括)・大隅一政・佐々木聡・下村理・杉山和正・藤井保彦。

第3章の執筆について

本章は鉱物・極端環境結晶学としてまとめられている。X線回折を利用した鉱物結晶の構造解析は1960年代でピークを迎え、それ以降は、より複雑な構造の解析、精密構造解析、さらには変調構造や準結晶の構造解析へと姿を変えながら発展してきた。常温常圧での結晶構造が知られてしまうと、次には高温・低温・高圧など極端条件下での結晶構造や構造物性を調べようとする研究が盛んになって

きた。折しも、放射光や中性子などの測定プローブにも多様性を活かせる時代に入り、その研究対象も内部構造起因の物性解明や機能発現メカニズムに向けられ、研究分野も地球惑星科学や物質科学へと拡大してきた。

極端条件下の結晶学は、前述のように放射光X線の出現で花開いた。圧力発生装置にダイヤモンドアンビルセルを用いる高圧X線回折実験における粉末法では、二次元検出器との組み合わせの上でリートベルト解析することで威力を発揮し、また単結晶法では、より高角までの反射を四軸自動回折計で測定することで、ともに構造解析の精度が飛躍的に向上した。回折実験用高温装置の発達とともに、高温下でも精密に結晶構造を解析できるようになり、さらには動的結晶構造を議論することも可能になってきた。また、MAX80のようなプレスと組み合わせたエネルギー分散型回折実験の進歩で、高温高圧下の構造解析が比較的簡単にできるようになった。今世紀に入って、第三世代光源の利用が進み、極端条件下での構造物性研究が格段に進歩した。

地球惑星科学は理論および観測を主とする研究領域と直接試料を扱う物質科学的手法を用いる研究領域に分けることができる。後者はさらに地球惑星内部の構造を研究する高温高圧下における物質の挙動の解明を目的とする分野と地球の環境問題をも対象とする地球表層における生命圏を含めた物質の変遷を研究対象とする分野、および地球圏外物質の研究によって太陽系生成初期から今日迄の物質進化・変遷を明らかにしようとする分野に分けられよう。

地球惑星内部の構造を解明しようとする分野では、すでに地球のコアの部分の高温高圧を実現できる技術を獲得している。また地球圏外物質の研究においては、アポロ計画によってもたらされた月の試料に加えて、米国ではU2機によって惑星間塵が捕獲され、その後もスターダスト計画による探査機が彗星を追尾して試料の捕獲に成功している。わが国では、はやぶさが小惑星イトカワから試料を持ち帰ったことが記憶に新しい。今後もサンプルリターン計画によって新たな試料が手に入るであろうことが期待される。

鉱物や無機化合物の結晶構造と物理・化学的性質との関係は興味深いものである。その本質を知るためには、時間空間的に平均された結晶構造の情報だけでは無理であり、周期構造からの動的あるいは静的なずれや欠陥などを原子レベルで解析することが重要である。元素の吸収端を利用した放射光X線回折実験は従来の特性X線を利用した結晶学を一変させたが、そのほかにも、連続X線の恩恵を受けたX線吸収分光法が手広く利用されるようになった。この手法は、固溶体や超イオン伝導体のような不規則系での局所構造研究や価数決定、液体・融体や表面・界面でのイオン配列や化学反応の研究など、回折法とは異なる結晶構造研究に応用されている。そのほかに本節では、記載、化学分析、化学結合、応用物理・応用鉱物学的研究など、鉱物結晶学に特徴的なトピックスを取り上げた。

前巻以降の対称性分野の発展の概要がここに纏められている。前巻より引き続き行われている分野に加えて、新たな項目も含まれている。Tropochemical cell-twinningによる化学組成の変化を伴う構造の変化は東大鉱物の伊藤スタイルの伝統を引き継ぐ成果であろう。また、同様に粉末回折図形のラウエ・クラスの決定も同様であろうと思われる。

変調構造の解析も超空間群を用いて多くの成果を挙げた。これに加えて準結晶の解析例が増えることが期待される。結晶構造の数学的モデルが空間群であり、変調構造のそれが超空間群であるとするなら、非晶質固体のそれがいかなるものであるのか興味深い。

この巻に収められている成果以前から、わが国は世界に先駆けてスピネルの構造解析に空間群を導入し、また集片双晶構造の発見と双晶空間群、空間亜群の建設、および雲母のポリタイプに現れた回折対象の上昇の解明ならびにこれを可能とする理論的研究などが行われてきた。今後この分野では、このような研究を引き継ぐ人材と場所の確保が重要であろう。

残念ながら高温鉱物結晶学についての執筆が一項目に限られてしまった。1980年頃には、岩石・鉱物関係および放射光利用関係の2分野で科学研究費補助金特定研究が採択されており、1,000℃を超える高温下において、単結晶法による構造相転移の研究や鉱物の構造解析を可能とする装置開発が数ヶ所の大学・研究所で盛んに行われていた。しかしながら、当時は結晶学会々員であったにもかかわらずすでに退会されていたり、現会員であってもほかの項目で執筆されていたりして、上記の開発研究については執筆いただけなかった。そのほかにも、やはり数年前に退会されたため執筆を依頼できなかった分野もあり、また、海外在住のために執筆いただけなかった項目もあった。しかしながら、多くの方々に執筆していただき、この分野の発展を理解していただけるものとなったと思っている。

第3章編集担当者：大隅一政（総括）・佐々木聡・下村理・杉山和正・中井泉。

第4章の執筆について

この100年の化学における近年の目覚ましい発展にX線結晶構造解析が果たした役割の大きさは計り知れないものがあるが、本書の対象とする1985年以降の結晶学の発展は、この100年の流れの中でも1つの大きな変革をもたらした。

1980年代までは高価な四軸型単結晶X線回折装置と計算機センターの汎用構造解析ソフトを使って、時間と手間をかけて結晶構造を決定していた。このため、結晶構造解析する研究者は限定され、誰でも手軽に結晶構造を決定するという事はなかった。しかし、1990年代に入って、ハード面では、IPやCCDなどの二次元検出器を搭載した単結晶X線回折計が広く普及し、測定時間が大幅に

短縮された。一方、ソフト面では、ミニコン、その後のパソコンの出現と高性能化という計算機技術の発展に支えられ、構造決定の第1段階を担う「直接法」の画期的な進歩と、これに続く解析計算のソフトの自動化に成功し、化学の他の分析手段と同等な時間で、しかも三次元の分子構造が直接に解明できるという条件が実現した。自分で合成・作製した新規化合物・物質を自分で結晶構造解析する時代になった。

2000年代に入ると、第3世代の大型放射光施設SPring-8が本格的に稼働し、研究者への供用も開始された。高輝度光源、高感度高速検出器の組み合わせは、反応中間体や、光励起状態の解析を可能にした。高圧、極低温など特殊環境下の測定も比較的容易になった。この結果、結晶構造解析は、分子の構造の解析から、分子の動きまで含めた分子の性質を解明する方向に発展した。光、電場、温度、湿度、ガスなどの外部刺激に、結晶内の分子がどのように変化するか、分子の構造が結晶内の周囲の環境でどのように異なる変化をするかを解明する方向へ、「静的構造」から「動的構造」へと見る目標が変わってきた。また、粉末X線回折法による結晶構造解析が飛躍的に進歩する一方、微結晶1粒を使った構造解析も可能となったこと、中性子構造解析などの新たな手法が導入されたことも要因となっている。結晶性の物質だけでなく、溶液や界面での散乱や薄膜からの散乱の解析は、これまで全く推測のみの領域であった化学や材料の分野に具体的な分子構造の描像をもたらした。

本章ではこれらの結晶学の新しい手段を駆使して、化学のさまざまな分野で結晶学と化学の融合した展開が述べられている。「1. 構造化学」では、無機・錯体化学、有機化学、生体関連化学の分野の結晶構造・分子構造から見た新たな化学を展開している。なお、生体関連化学でカバーできなかった糖鎖の研究についてごく簡単に記しておく。一般にオリゴ糖は結晶化が非常に困難で構造研究例も少ない。しかし、環状構造をとるシクロデキストリンは、結晶化が容易で、筒状の空洞に種々の物質が取り込まれ、包接化合物を形成する。そのためシクロデキストリンは機能性物質として食品、医薬品、化成品に広く利用されており、藤原隆二（島根大学）、樋口泰一（大阪市大）、神鳥成弘（東京農工大学、現在は香川大学）、原田一明（産業技術総合研究所）らが、X線結晶解析による系統的な構造研究を行ってきた。「2. 結晶反応化学」では、結晶の中で照射や熱変化で生じる化学反応を追跡し、それらの化学変化に影響する分子間相互作用の働きを、「3. 物性化学」では特異な物性を示す物質を、構造の面から解明した研究が述べられている。「4. 溶液化学・界面化学」では、結晶性の物質ではなく、溶液や界面における構造変化をX線回折法の手法で追跡する研究が述べられている。この分野の構造は分光法では解明が困難な分野なので、その発展が期待されている。「5. 材料化学」では、実用化されているさまざま

まな材料の性質と構造の関係が述べられている。この分野の研究の難しい点は、それぞれの物質が実際に機能を発揮している状態の構造を見ることは不可能であるので、いかにしてその状態に近い構造を解析して、その構造から機能を推定し、さらに優れた機能を発揮する物質を創り出すことにある。今後、結晶学が一層強力に取り組むべき課題であり、本項ではさまざまな努力とアイデアが述べられている。「6. 高分子化学」では、合成高分子材料の性質と構造との関係が述べられている。

現代の化学は、物質を構成する分子やイオンの役割を解明することから始まった。このためにはそれらの分子やイオンの構造を明らかにすることが不可欠であった。近年の結晶解析技術の進展は、物質の化学的な性質を、分子と分子集合体の三次元構造を基に再構築する動きが起きて、「結晶学」と「化学」が共同する基盤ができた。日本化学会の中に有機結晶部会が誕生したのはその象徴である。分子構造の変化・動きと電子状態・物性の変化との相関に気付き、それに強い関心をもった錯体化学や物性化学の研究者が新たに化学結晶学分野に参入し、化学結晶学研究の先端分野を開拓している。また、荒木孝二(東大)、小倉克之(千葉大)、小島秀子(愛媛大)、小林啓二(東大・城西大)、西郷和彦(東大)、坂本昌巳(千葉大)、佐藤直樹(京大)、戸田美三夫(愛媛大)、松本章一(阪市大)、山下敬郎(東工大)らが活躍しており、多くの結晶研究者と化学の研究者との共同研究が実現している。

第4章編集担当者：菅原洋子(総括)・大橋裕二・奥山健二・尾関智二・鳥海幸四郎。

第5章の執筆について

本章では個別の研究については関係する会員各位に、本文で詳細を記述していただいた。執筆者の都合や編集者の行き届かない所もあって取り上げるべき研究が紹介しきれていないこともあるが、1つの区切りとして纏めることとした。一方、藤吉好則(現名古屋大学)と豊島近(東京大学)による結晶学研究は国際的にもきわめて高い評価を得ている研究であり、その成果について簡単に述べる。

藤吉好則は電子線回折法による膜タンパク質の高分解能構造解析の開拓者である。電子顕微鏡を用いたタンパク質の構造研究において深刻な問題は、試料の電子線による損傷と電子顕微鏡内が真空であるために水が飛んでしまう乾燥による変性であった。これらの問題を同時に解決するために、氷包埋試料を装着できて、試料を液体ヘリウム温度に冷却できる極低温電子顕微鏡を開発してこれらの問題を克服した。1986年には最初の装置を完成させて、実験を繰り返して2.6 Å分解能の回折像の撮影が可能であることを確認して1991年に論文として公表した(Fujiyoshi, *et al.*: *Ultramicroscopy* **38**, 241 (1991))。その後、第2世代の極低温電子顕微鏡に続いて次々と改良を重ねて、現在まで

第7世代の装置を完成させた。その間これらの装置の特徴を活かして、脳や神経系の膜タンパク質であるアクアポリンなどのチャンネルを中心に、生理的条件に近い状態での高分解能構造解析を目指して、二次元結晶構造解析を行ってきた。代表的なものは、水チャンネルタンパク質であるアクアポリン-1、アクアポリン-0、アクアポリン-4などの解析であり、水の選択的透過というこれらの分子の生理的機能と構造との関係を明らかにした。さらに、ギャップ結合構成タンパク質の1つであるコネクシン26、神経筋接合部の受容体であるニコチン性アセチルコリン受容体などの構造を決めた。また、単粒子解析法を活用して、電圧感受性Na⁺-チャンネル、IP3受容体などの構造も明らかにした。これらの電子顕微鏡構造解析のうち、アクアポリン-0では1.9 Å分解能という電子顕微鏡構造解析ではきわめて高分解能の解析によって、脂質分子のみならず水の構造を正確に決めることに成功して水チャンネルの作用機構を解明に成功した(Gonen, *et al.*: *Nature* **438**, 633 (2005))。膜タンパク質の構造-生理機能研究の不動の手法として電子線二次元結晶構造解析法を確立した功績は世界的にも突出している。

豊島近(東京大学)は筋小胞体のカルシウムATPaseのX線結晶構造解析を行って、カルシウムの能動輸送機構の解明し、この分野で世界をリードしてきた。生体内にはカルシウムATPaseなどの種々のイオンポンプタンパク質が働くことで、イオンの濃度に差が生じ、この濃度差が神経興奮や心臓の拍動などを起こしている。生体膜を隔ててイオン濃度勾配を作るATP駆動イオンポンプをP型ATPaseと言う。筋肉の収縮という重要な生理機能にかかわるカルシウムATPaseは、イオンポンプが駆動する反応サイクル中に自己リン酸化過程がある特殊なATPaseである。2000年に最初の高分解能X線結晶構造解析に成功した(Toyoshima, *et al.*: *Nature* **405**, 647 (2000))。その後、反応サイクルの4つの基本的な中間体の構造決定に成功し、さらにそれらを繋ぐ中間体の構造もほとんど全て高分解能構造解析に成功した。2013年には、カルシウムATPaseの小さな調節膜タンパク質であるサルコリピンが結合した中間体の構造決定を行い、筋肉による熱発生に重要な役割を果たしていることを示唆する結果も得た。これら反応中間体間の構造を繋ぐ計算機シミュレーションによって反応サイクルの全容の解明を行ってきた。カルシウムATPaseに続いて、それとよく似たアミノ酸配列をもつナトリウムATPaseの構造研究でも優れた成果を挙げた。この膜タンパク質は細胞内から細胞外へナトリウムイオンを汲み出し、同時にカリウムイオンを汲み入れるイオンポンプである。ただし、カリウムがなくてもナトリウムだけをポンプすることができる。2009年にカリウムイオン結合型(Shinoda, *et al.*: *Nature* **459**, 446 (2009))、2013年にナトリウム結合型の構造決定に成功した。カルシウムポンプとの比較も行って、ナトリウムポンプが効率よくナトリ

ウムを選択できるかを明らかにした。一連のイオンポンプの研究は、タンパク質結晶学によってタンパク質が機能するメカニズムを解き明かす研究として、優れた成果として高く評価されるものである。

第5章編集担当者：月原富武(総括)・井上豪・甲斐泰・神谷信夫・今野美智子・竹中章郎・松崎尹雄・山縣ゆり子・若槻壮市。

第2部および第3部の執筆について

第1部がこの25年間の結晶学研究の発展を、さまざまな分野について、またさまざまな角度から焦点をあて、記録したものであるのに対し、第2部、第3部は、日本結晶学会の学会活動および関連学会との連携について、その歩みを、将来への発展も視野において記録した。

第2章では、学会運営、各種記念行事をはじめ、結晶学会のさまざまな活動の歴史について、実際に活動にかかわった会員に執筆を依頼した。この25年間の歩みにおいては、国内で結晶学を広げることをめざした活動とともに、世界の結晶学をどのように発展させるかという視点に基づく積極的な活動が進められてきた。これらが、第1章(学会活動)、第2章(国内活動)、第3章(国際活動)としてそれぞれまとめられている。もちろん、活動のすべてを取り上げることは困難であり、また、資料が散逸するなどの諸事情により執筆が困難となる項目が一部生じた点に、ご留意いただきたい。実際の学会活動は、ここに記録することができた内容をはるかに越える多彩なものであった。この25年間の活動を振り返るとき、日本の結晶学が世界の結晶学をリードする立場へと発展してきたことを改めて感じさせられる。

第3部では、結晶学会の会員は、学会内部にとどまらず、広く関連する分野の研究者と共同して新しい学問分野を作り、新しい学会組織の立ち上げに深くかかわってきたことをまず取り上げ、これを第1章とした。これらの学会は、日本結晶学会と連携をとりながら、結晶学の発展に大きく貢献している。勿論、日本結晶学会との連携は、新しい学会組織に限ったことではない。「世界結晶年2014」では、30を越える学協会との密接な協力関係のもとに、イベントが進行している。第3部第2章ではこれらの関連する学会の方々に、結晶学や結晶学会に対する忌憚のないご意見を執筆していただくことをお願いした。多くの学会より暖かい御協力をいただいたことに厚く御礼申し上げますと共に、諸事情により、ご執筆いただくことができなかった学協会関係者の方々に深くお詫び申し上げます。

第2部第3部編集担当者：菅原洋子(総括)・大隅一政・大橋裕二・甲斐泰・佐々木聡・竹中章郎・月原富武・野田幸男。

おわりに

1960年代からX線源も回転対陰極型が出現して強度が

増し、写真フィルムからシンチレーションカウンターに変わり、測定装置もX線カメラから回折計に変わるにつれて、化学の世界に急速にX線構造解析が使われるようになった。とくに化学では、1960年代後半から次々と複雑な天然有機化合物の構造がX線解析で明らかにされた。国内でも長年有機化学的に研究されてきたヒノキチオールやフグ毒(テトロドトキシン)の構造解析は画期的な業績であった。しかし1980年代になると、新規の天然有機化合物の出現は少なくなり、天然有機化合物の研究者が自らX線構造解析を行う条件が整ってきたこともあって、結晶学の役割は過少に評価されるようになった。1970年にH. S. Lipsonがその著書「Crystals and X-rays」の中で、「The Penalty of Success (成功の代償)」と予想したように、いつの間にか「結晶学」は「構造解析の一技術」になり、「結晶研究者」は「不要」と見做される風潮が見られるようになった。「日本の結晶学」第1巻に執筆された先生方もこの危機感をもたれていたように思われる。しかしこのような学問の変遷は結晶学に限ったことではなく、学問の発展の歴史として必然の過程であり、一般化し普遍化した手法は、その学問の基盤技術として確立され、その技術を基礎にして先端を切り開く研究が必ず発展するものである。同時にこの基盤技術は科学全体の基盤技術でもあるので、新たに参入する研究者が間違いなく利用できる手法の改良を着実に進めることも不可欠なのである。

本章で述べられているこの30年の結晶構造解析の発展をみていただければ、Lipsonの予想したペナルティーが科せられたとは思われない。しかしこれは決して偶然の結果ではなく、それぞれの研究者が常に「研究の目標とその手法」を洗い直して新鮮さと先鋭さを保つように努力した結果であることを忘れてはならない。

ラウエやブラッグ父子の発見による現代結晶学の誕生から100年が過ぎ、科学と人間社会の発展に対する結晶学の役割はますます重要になってきている。「世界結晶年2014」を迎えて、これまでの結晶学の成果を顧みるとともに、これからの100年をどのように発展させるかを考えなければならぬであろう。本書がその一助になれば幸いである。

2014年3月

編集委員

竹中章郎† (委員長)

井上 豪	大隅一政†	大橋裕二†	奥山健二
尾関智二	甲斐 泰†	神谷信夫	今野美智子
佐々木 聡*†	下村 理	菅原洋子*†	杉山和正
月原富武†	寺内正己	鳥海幸四郎	中井 泉
野田幸男†	藤井保彦	松崎尹雄	山縣ゆり子
若槻壮市†			

(*副委員長, †編集世話人)

若林千賀子(編集室)

執筆者一覧

第1部

青木克之	青山 浩	秋津貴城	秋光 純	東 正樹	足立伸一	新井正敏
飯村菜穂子	五十嵐教之	池水信二	石井菊次郎	石垣 徹	石川哲也	石沢伸夫
石田寿昌	泉富士夫	井田 隆	伊藤正久	伊藤 満	井上 豪	植草秀裕
上江洲由晃	内田 朗	海野昌喜	大胡恵樹	大里 齊	大嶋建一	大隅一政
大橋裕二	大鉢 忠	大庭卓也	大場 茂	大政正明	大山拓次	大和田謙二
緒方一博	小川桂一郎	小暮敏博	小澤芳樹	尾関智二	小野田みつ子	奥寺浩樹
奥野正幸	奥山健二	尾瀬農之	甲斐 泰	角田佳充	片岡幹雄	片柳克夫
加藤博章	金子文俊	神鳥成弘	上村(滝本)みどり	神谷信夫	神山 崇	川路 均
神田大輔	北川康行	北所健悟	木原國昭	工藤康弘	久保田佳基	熊坂 崇
倉光成紀	栗栖源嗣	栗林貴弘	黒岩芳弘	黒木良太	黒田玲子	河野正規
國分 淳	小島誠治	小島優子	小森博文	昆 隆英	小藤吉郎	小林昭子
近藤次郎	今野美智子	斎藤一弥	阪上 潔	坂田修身	坂田 誠	坂部知平
佐々木 聡	佐々木 園	佐藤 衛	F. A. Samatey	塩崎洋一	柴田直樹	清水敏之
下村 理	菅原 正	菅原洋子	杉島正一	杉本 宏	鈴木 薫	鈴木 守
関根あき子	千田俊哉	高野和文	高橋敏男	高柳邦夫	竹田一旗	武田壮一
武田 弘	竹中章郎	田代孝二	田所 誠	田中 勳	田中清明	田中信夫
田中信忠	田中通義	田之倉優	田村 類	茶竹俊行	月原富武	月村勝宏
寺内正己	豊田丈紫	虎谷秀穂	鳥海幸四郎	中井 泉	中川敦史	中津 亨
中塚晃彦	中西八郎	並河一道	新村信雄	西 文人	西川恵子	入戸野 修
沼本修孝	野上由夫	禾 晃和	野口恵一	野尻正樹	野末佳伸	野田幸男
萩谷健治	箱嶋敏雄	橋爪大輔	畑 安雄	浜谷 望	原田 潤	原田繁春
樋口芳樹	広津 建	深井周也	深町共榮	福山恵一	藤井保彦	藤野清志
伏信進矢	藤橋雅宏	朴 三用	堀佳也子	前伸勝実	馬越啓介	増山博行
松井良夫	松崎尹雄	松下信之	松本真哉	松本崧生	満身 稔	三上文三
三木邦夫	御厨正博	水木純一郎	水島恒裕	水野 洋	光岡 薫	宮田幹二
宮武秀行	宮野雅司	宮脇律郎	村上 聡	村上 緑	村上洋一	森 和亮
森 茂生	森本幸生	姚 関	八島正知	安井正憲	安岡則武	安田伸広
安武義晃	矢野(藤原)陽子	山縣ゆり子	山口敏男	山口 宏	山口泰男	山下栄樹
山中高光	山根久典	山本昭二	横森慶信	横山茂之	吉朝 朗	喜田昭子
芳本 忠	若槻壮市	若林克三	早稲田嘉夫	渡邊信久	渡邊真史	

第2部

植草秀裕	大嶋建一	大隅一政	大橋裕二	尾関智二	甲斐 泰	佐々木 聡
竹中章郎	田中通義	野田幸男	福山恵一	横山茂之		

第3部

阿波賀邦夫	大隅一政	大野伸一	大橋裕二	掛下知行	金谷利治	北川 進
坂根政男	高橋博樹	玉尾皓平	月原富武	鳥海幸四郎	中西義信	難波啓一
藤井保彦	古川義純	村上 隆	村上洋一			

目 次

序 文	日本結晶学会会長 坂田 誠	(I)
編集にあたって	日本の結晶学(II)編集委員会	(II)
執筆者一覧		(IX)

第1部 結晶学の発展

第1章 技術的發展

1. 装置・光学理論・解析法の進歩

単結晶回折装置RAPIDの誕生	大橋裕二	3
粉末X線回折と統計	井田 隆	4
実験室における高压X線回折装置の発展	浜谷 望	6
中性子粉末構造解析装置の進歩	石垣 徹	8
完全結晶での回折とX線光学	石川哲也	10
X線異常(共鳴)散乱の理論と実験	深町共榮	12
単結晶X線構造解析法の進歩	大場 茂	14
単結晶中性子構造解析法(SCND)の進歩	新村信雄	16
粉末X線構造解析法の進歩	虎谷秀穂	18
粉末結晶構造精密化用ソフトウェアの開発	泉富士夫	20
表面界面・薄膜構造解析法の発展	高橋敏男	22
時間分解結晶構造解析法の発展	植草秀裕	24
核酸の結晶化技術および解析法の発展	竹中章郎	26

2. 放射光X線結晶学

放射光と結晶構造解析(1980年代)	佐々木 聡	29
放射光と結晶構造解析(1990年代)	大隅一政	32
放射光と結晶構造解析(2000年前夜)	野田幸男	35
放射光と結晶構造解析(2000年代後半)	坂田 誠	38
放射光実験用高压発生装置の開発	下村 理	41
巨大分子用X線回折装置の開発	坂部知平	43

3. 電子線結晶学

直接観察法の技術的進展	田中信夫	46
高分解能電子顕微鏡法と“その場観察”	高柳邦夫	48
ローレンツTEM法と電子線小角散乱法	森 茂生	50
収束電子回折	田中通義	52
電子線分光光学	寺内正己	54

4. 中性子結晶学

原子炉中性子の利用	藤井保彦	57
パルス中性子(核理研・KENS)の利用	神山 崇	61
パルス中性子の利用(J-PARCへの道のり)	新井正敏	64

第2章 構造物性・材料科学

1. 構造物性

構造物性と相転移	野田幸男	67
強誘電体のLB編集を振り返って	塩崎洋一	69
ペロブスカイト型酸化物の結合状態と強誘電特性	黒岩芳弘	71
水素結合系誘電体の相転移	増山博行	73
フラストレーションと相転移—悪魔の花—	大和田謙二	75
ATS散乱	國分 淳	77
軌道秩序	村上洋一	79
極低温ローレンツ電顕法による、「スキルミオン」の生成とその可視化	松井良夫	81
熱測定	川路 均	83
SHGで見たドメイン	上江洲由晃	85
光の非弾性散乱：ブリルアン散乱とラマン散乱	小島誠治	87
X線非弾性散乱	水木純一郎	89
中性子非弾性散乱によるガラスのダイナミクスの測定	新井正敏	91
中性子で解明された磁気構造—電気四極子整列を含むもの—	山口泰男	93
共鳴磁気散乱の発見と検証	並河一道	95
非共鳴磁気散乱と電子軌道	伊藤正久	97
放射光で測定した磁気構造	佐々木 聡	99

2. 材料科学

新物質探索と物性	伊藤 満	102
電子強相関系酸化物と構造物性	東 正樹	104
高温超伝導体の結晶構造と超伝導特性	秋光 純	106
有機導体と電荷秩序	渡邊真史	109
Laue法による構造相転移と超格子	野上由夫	111
セラミックス材料 — LiMn_2O_4 —	石沢伸夫	113
多元系窒化物およびその関連化合物と蛍光発光材料	山根久典	115
熱電材料	豊田丈紫	117
X線回折トポグラフィ法と材料科学の研究	入戸野 修	119
マルテンサイトと結晶学	大庭卓也	121
散漫散乱と短距離秩序	大嶋建一	123
非晶質物質	早稲田嘉夫	125
表面界面構造	坂田修身	127
人工格子・フィボナッチ格子	阪上 潔	129
結晶成長と完全結晶	大鉢 忠	131

第3章 鉱物・極端環境結晶学

1. 極端条件下の結晶学

高压実験と構造物性	浜谷 望	134
高压下单結晶X線構造解析	工藤康弘	136
強誘電体ペロブスカイトの高温高压実験	山中高光	138
高温粉末回折法と高温構造物性	八島正知	140
高温鉱物結晶学における計算機シミュレーションの援用	木原國昭	142

2. 地球惑星科学

固体地球惑星物質科学の基礎としての結晶学	武田 弘	145
地球圏外極微小結晶と X線回折	大隅一政	147
沈み込み帯における含水鉱物の結晶化学	栗林貴弘	149
地球表層物質と結晶学	小暮敏博	151
地球科学と鉱物結晶の非晶質化	奥野正幸	153
下部マントルの鉱物結晶学	藤野清志	155
稜共有構造をもつ地球内部関連物質の結晶化学	中塚晃彦	157

3. 鉱物結晶と物理・化学的性質

鉱物の局所構造と結晶化学	吉朝 朗	160
鉱物の吸収端結晶学	月村勝宏	162
超イオン伝導：結晶学的基礎研究	小藤吉郎	164
結晶構造と化学結合・原子変位量	奥寺浩樹	166
記載鉱物学	宮脇律郎	168
セメント物質の結晶学	西 文人	170
ポータブル X線分析装置による古文化財のその場分析	中井 泉	172

4. 対称性

数理結晶対称理論	松本崧生	175
準結晶の構造解析	山本昭二	177
メリライト族鉱物の二次元変調構造	萩谷健治	179
超空間群と変調構造, 複合結晶の解析	小野田みつ子	181
誘電体の結晶学	大里 齊	184
粉末回折図形と Laue Class	大政正明	186

第 4 章 構造化学・材料化学

1. 構造化学

金属錯体の光励起結晶構造解析	小澤芳樹	189
放射光による極微小単結晶構造解析	安田伸広	191
低温結晶解析と不安定化合物の構造解析	鳥海幸四郎	193
多核金属錯体と発光性錯体	馬越啓介	195
多孔性高分子錯体の発見と発展	森 和亮	197
高圧力下の金属錯体	松下信之	199
ポリ酸の結晶化学	尾関智二	200
生物無機化学領域, 機能性物質開発における構造解析	大胡恵樹	202
金属錯体の構造と電子状態理論	秋津貴城	204
結晶共粉砕によるユニークな立体化学	黒田玲子	205
晶析法による光学分割	田村 類	207
結晶中の有機分子のねじれ運動	小川桂一郎	209
有機結晶中の分子内・分子間相互作用の解析	安井正憲	211
色素結晶の色に影響する分子間相互作用	松本真哉	212
包接化合物と空間効果	宮田幹二	214
水和物・溶媒和物結晶の擬似多形間における構造転移	菅原洋子	216
DNA の特異な構造	茶竹俊行	218

RNAの機能構造	近藤次郎	220
核酸タンパク質素子の相互作用	上村(滝本)みどり	222
核酸塩基認識機能をもつ金属錯体とその認識機構	青木克之	224
生理活性ペプチド	石田寿昌	226
コラーゲンモデルペプチド	奥山健二	227
<i>cis</i> -不飽和脂質の構造と相転移	金子文俊	229
2. 結晶反応化学		
結晶相反応と反応空間	大橋裕二	232
光励起状態と反応中間体の構造	植草秀裕	234
包接錯体を利用した結晶化学	河野正規	236
サリチリデンアニリン類のサーモクロミズムとフォトクロミズム	原田 潤	238
コバロキシム錯体の光異性化反応	関根あき子	240
3. 物性化学		
放射光を利用した分子性伝導体研究	小林昭子	243
結晶設計でプロトンを動かす, 有機スピンを揃える	菅原 正	245
X線結晶解析と磁性金属錯体	御厨正博	248
伝導性金属錯体(構造と相転移, 構造揺らぎ)	満身 稔	250
分子性多孔質結晶とプロトン伝導体	田所 誠	252
結晶中の分子運動の相関	齋藤一弥	254
分子性アモルファス物質の構造緩和と結晶化	石井菊次郎	256
無機化合物のXAO解析—原子軌道に基づく電子密度解析—	田中清明	258
有機化合物・金属錯体の電子密度分布解析	橋爪大輔	260
4. 溶液化学・界面化学		
ゆらぎが超臨界流体の性質を決める	西川恵子	263
複雑液体・溶液	山口敏男	265
液体界面	矢野(藤原)陽子	267
高分子固体膜表面の結晶構造	佐々木 園	269
5. 材料化学		
有機ナノ結晶の作製と機能	中西八郎	272
多孔性配位高分子の構造研究の新展開	久保田佳基	273
芳香族化合物のシリカライト-1ゼオライトへの吸着過程と構造	横森慶信	275
液晶関連物質の結晶構造	堀佳也子	277
界面活性剤と種々薬物間に形成される分子複合体の構造と薬剤学・香粧品科学への応用	飯村菜穂子	279
薄膜構造解析の有機太陽電池デバイスへの応用	小島優子	281
6. 高分子化学		
わが国における高分子構造化学の発展	田代孝二	283
キトサン結晶中における分子間相互作用	野口恵一	285
結晶性高分子の変形挙動	野末佳伸	287

第5章 タンパク質結晶学

1. 日本のタンパク質結晶学

わが国のタンパク質結晶学を支えた主要な流れ……………月原富武 290

2. エネルギー変換系関連

光合成の明反応を担う膜タンパク質……………神谷信夫 293
フェレドキシン依存性酸化還元酵素の構造と機能……………杉島正一 294
クロロフィル合成関連酵素……………栗栖源嗣 295
水溶性クロロフィル結合タンパク質……………内田 朗 296
低酸素濃度下で働く複合体Ⅱ特異的阻害剤……………原田繁春 297
チトクロム酸化酵素……………青山 浩 298
呼吸の根源を探る一酸化窒素還元酵素(NOR)の構造……………杉本 宏 299
窒素循環を支えるキーエンザイム“亜硝酸還元酵素”……………野尻正樹 300
ヒドロゲナーゼ……………樋口芳樹 301
回転する分子V型ATPase……………沼本修孝 302
チトクロム c_3 ……………安岡則武 303

3. 転写系

原核生物の転写因子……………小森博文 305
真核生物の転写因子……………清水敏之 307
遺伝子発現における転写因子複合体の協調的制御の分子機構……………緒方一博 309

4. 核酸合成・分解・修飾系

インフルエンザウイルスRNAポリメラーゼ……………朴 三用 311
リボヌクレアーゼH：その立体構造と機能……………片柳克夫 312
ゲノム安定性維持に働くタンパク質～DNA修復・複製酵素……………山縣ゆり子 313
大腸菌PriA：4種の塩基を区別しない新しい塩基認識……………神田大輔 315
ヌクレオソーム構造変換とエピジェネティクス……………千田俊哉 316

5. 翻訳、タンパク質合成系

リボソームタンパク質……………田中 勲 318
リボソームと翻訳因子……………横山茂之 319

6. 恒常性維持に資する細胞内輸送・分解系

プロテアソームおよびユビキチン系タンパク質……………水島恒裕 322
サイトカインおよびサイトカイン受容体……………池水信二 324
免疫系細胞表面受容体の分子認識……………前仲勝実 325

7. 膜を介した情報伝達および膜をターゲットにした輸送

多剤排出トランスポーター……………村上 聡 327
膜をターゲットにした輸送……………深井周也 328
核膜孔を介したタンパク質の核内輸送の構造基盤……………佐藤 衛 329
ペルオキシソーム生合成タンパク質……………加藤博章 330
細菌リポタンパク質輸送……………竹田一旗 331

8. 細胞接着および細胞間情報伝達

細胞間情報を直接に連絡するギャップ結合チャネル	山下栄樹	333
シナプス形成を誘導する細胞接着分子・ニューレキシン／ニューロリギン複合体の相関構造解析	禾 晃和	334

9. Gタンパク質共益受容体 (GPCR)

多様化するロドプシンの構造と機能, その応用	村上 緑	336
グルタミン酸受容体とシナプス構成因子	大山拓次	337

10. 膜酵素

MAPEGとしてのロイコトリエンC ₄ 合成酵素	宮野雅司	339
ジスルフィド結合形成 (DsbB)	鈴木 守	340

11. 情報伝達関連タンパク質

細胞内シグナル伝達	箱嶋敏雄	342
植物ホルモンの構造生物学	田之倉 優	345
発光・蛍光タンパク質	中津 亨	346
酸素センサータンパク質FixLなど	宮武秀行	347

12. その他の酵素

炭酸固定酵素の反応機構	甲斐 泰	349
多彩にして多才: シトクロムP450	安武義晃	350
プロスタグランジンD合成酵素	井上 豪	351
プレニル鎖伸長酵素の構造と鎖長制御機構	藤橋雅宏	352
ディールス・アルダー反応触媒酵素	尾瀬農之	353
二機能酵素FBPアルドラーゼ／ホスファターゼ	伏信進矢	354
腎機能検査に用いられるクレアチニナーゼの構造と機能	芳本 忠	355
スーパーオキシドジスムターゼ	北川康行	356
ビタミンB6酵素とアミン脱水素酵素	広津 建	357
銅含有アミン酸化酵素 アミノ酸残基が補酵素に自己変換	山口 宏	358
ヘムを分解する酵素: ヘムオキシゲナーゼ	海野昌喜	359
ヒドロキシルアミン酸化還元酵素	五十嵐教之	360
ビタミンB ₁₂ 関与ラジカル酵素	柴田直樹	362
蛇毒由来の抗血液凝固タンパク質	水野 洋	363
熱帯熱マラリア原虫由来酵素群のX線結晶構造解析	田中信忠	364
serine/threonine protein phosphatase 1触媒サブユニット (PP1C)-阻害剤複合体	喜田昭子	365
リボザイム	角田佳充	366
イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素と酵素の耐熱化機構研究	熊坂 崇	367
クラミドモナスの炭酸脱水素酵素	鈴木 薫	368
分子置換法の発展を促したリポアミド脱水素酵素	竹中章郎	369
糖質代謝の理解と糖生産に有用な糖異性化酵素	神鳥成弘	370
シクロフィリン	今野美智子	371

13. その他のタンパク質

パスツレラ毒素	北所健悟	373
蛇毒メタロプロテアーゼとADAM/ADAMTS	武田壮一	374
わが国のレクチン構造研究	畑 安雄	375

植物種子グロブリン	三上文三	376
鉄硫黄クラスター生合成マシーナリ	福山恵一	377
14. 超分子		
ウイルス・ボルト・巨大ヘモグロビン	中川敦史	379
The bacterial flagellum: a long journey to understand its misteries	Fadel A. Samatey	381
筋肉・筋タンパク質	若林克三	383
細胞中心方向への輸送エンジン「ダイニン」	昆 隆英	385
15. タンパク質科学および技術		
好熱菌 丸ごと一匹 プロジェクト	倉光成紀	387
タンパク質の安定性研究と構造解析	高野和文	389
ヘモグロビン	森本幸生	390
中性子回折法による創薬標的タンパク質の立体構造解析	黒木良太	392
イエロープロテインの構造生物学	片岡幹雄	393
異常散乱による構造決定	渡邊信久	394
自動構造精密化ソフトウェア <i>LAFIRE</i>	姚 閱	395
タンパク質の超高分解能構造解析	三木邦夫	396
タンパク質の時間分解 X線結晶構造解析	足立伸一	397
極低温電子顕微鏡による膜タンパク質構造解析	光岡 薫	398
MEMによるタンパク質の精密結晶構造解析	坂田 誠	400
16. 創薬展開		
産業界における創薬への展開	松崎尹雄	402

第2部 日本結晶学会の発展

第1章 学会活動

1. 学会運営	竹中章郎・尾関智二	407
2. 日本結晶学会誌の変遷	野田幸男	413
3. 記念事業		
X線発見100年記念シンポジウム	大橋裕二	415
シンポジウム「21世紀における結晶学」-創立50周年を記念して-	竹中章郎	416
日本結晶学会40周年記念年会	田中通義	417
日本結晶学会50周年記念年会	野田幸男	418
60周年記念年会	福山恵一	420
4. 各種事業(学会事業・支援事業)		
「結晶解析ハンドブック」ができるまで	大嶋建一	422
西川基金	大橋裕二	424
無機結晶構造データベース	植草秀裕	425
構造ゲノム科学プロジェクト	横山茂之	426
<章末参考資料>		428

第2章 国内活動

日本学術会議結晶学研究連絡委員会	佐々木 聡	445
------------------	-------	-----

第3章 国際活動

1. 国際結晶学連合(IUCr)との関係	大橋裕二	449
2. IUCr2008	甲斐 泰	454
3. アジア結晶学会(AsCA)の創立	大隅一政	456
4. 日台セミナー	大橋裕二・甲斐 泰	459
<章末参考資料> IUCr2008		461
<章末参考資料> 日台セミナー		468

第3部 日本結晶学会と関連学会との連携

第1章 関連学会の創設

1. 日本放射光学会	大隅一政	469
2. 日本蛋白質科学会	月原富武	473
3. 「日本中性子科学会」創設の経緯	藤井保彦	474
4. 錯体化学会	鳥海幸四郎	476
5. 日本化学会有機結晶部会	大橋裕二	477

第2章 関連学会からのメッセージ

金属錯体の多様な立体構造は結晶学によりベールがとかれた	北川 進	479
X線結晶構造解析技術の進歩と日本化学会, そしてわが研究	玉尾皓平	479
結晶学と金属学	掛下知行	480
日本結晶成長学会とIYCr2014	古川義純	480
日本結晶学会と日本顕微鏡学会との連携: 構造解析への回折と像観察の融合	大野伸一	481
高压実験における結晶学	高橋博樹	481
日本結晶学会と日本鉱物科学会: 世界結晶年を祝して	村上 隆	482
日本材料学会と結晶学	坂根政男	482
結晶, 「沈殿したタンパク質のかたまり？」	中西義信	483
結晶学と生物物理学の未来	難波啓一	483
結晶学を支える中性子, 中性子を支える結晶学	金谷利治	484
結晶学への期待	村上洋一	484
国際結晶年によせて	阿波賀邦夫	485

第1部

結晶学の発展

第1章

技術的發展

1. 装置・光学理論・解析法の進歩

単結晶回折装置 RAPID の誕生

大橋裕二

1980年代後半になると、単結晶構造解析の回折装置として4軸型回折装置では測定時間が長すぎるという不満が生じてきた。放射光という桁違いに高輝度・高強度のX線が登場したのに、回折斑点をシンチレーションカウンターで1点ずつ測定していたのでは、まったく不釣り合いであることは明らかであった。10万点を越える回折斑点をもつタンパク結晶や、短時間で結晶内で変化する構造を追跡する有機・無機結晶の場合には迅速測定が不可欠となった。この問題の解決には二次元の検出器を使うことが必須で、二次元のガス検出器や半導体検出器の研究が進められていた。

富士フイルム(株)は、オイルショック時の経験から銀を使わないフィルム、イメージングプレートを開発した。このフィルムはX線感度もダイナミックレンジも画期的である上に、従来の写真フィルムと同様に変形できて安価であるという利点があったが、ほかの二次元検出器と異なり、回折強度を読み取る時間が律速となる欠点もあった。

このイメージングプレートを使った装置の開発は、タンパク結晶のために坂部知平氏がKEKのPFでワイセンベルグ型のカメラを複数台設置して、読み取り時間中には別のカメラでデータ測定する方式を開発した。理学電機(株)では、暗箱の中に平板型のイメージングプレートを2台用意して、一方の検出器で測定し、反対側で測定したデータを読み取る方式を採用して、交互に交替して測定を続ける回折装置を開発し、R-AXISシリーズとして発売した。

迅速測定の装置開発は、筆者と重点領域研究「分子性結晶の反応の解析と制御」の課題で共同研究していた理化学研究所の岩崎準・神谷信夫氏が迅速に変化する中間状態の構造を解析するために、イメージングプレートを使って1時間以内で全データを測定できる回折装置 IPD-WAS を1990年に開発した。この装置は2台のワイセンベルグ型の検出器を設置して、一方でデータ測定している間に、もう一方でデータを読み取り、左右の検出器が自動的に入れ替わるという方式で全データ測定を約45分で完了した。この装置を使って、コバルト錯体の光異性化反応の途中に生じる不安定な中間体の構造を見つけることに成功した。¹⁾

この装置は迅速測定のためには最適に作られていたが、装置としては複雑で高価なために、筆者が大学院特別設備費を得た1994年に、ワイセンベルグ型の検出器を1台とする回折装置を製作し、リガク(株)からR-AXIS-IIcsの名前で販売された。読み取り時間中は測定できないので測定時間は長くなるが、それでも2時間以内で全データを測定できた。3~4日必要とされた4軸型回折装置と比べると格段

に時間が短縮され、測定精度も向上した。さらに窒素ガス吹き付け型の低温装置を新たに製作した。この低温装置の特徴はヘリウムガス液化装置を内蔵していて電源スイッチ1つで低温が得られる。現在、国内外で広く使われている。

当時は、タンパク結晶用に開発された平板型回折装置 R-AXIS-IIが各大学に導入された。タンパク結晶では2θが40~45°程度までしか測定できない平板型検出器で充分であるが、分子性結晶ではさらに高角度のデータが不可欠である。しかしR-AXIS-IIcsを同時に導入できない。検出器の位置をずらして高角度を測定することは可能であるが、おおまかな構造だけ知りたいなら低角のデータのみで構造解析できる。その結果を掲載した論文が日本から多数投稿されるようになった。これらの投稿論文への対策として、1996年から国際結晶学連合(IUCr)はActa Crystallographica誌の投稿規則を改定して、高角側のデータを勝手に省略した論文は却下するようにした。この年から同誌のCo-Editorに就任した筆者はこの問題の解決をまず迫られた。

幸運にも1996年から科学技術振興事業団(JST)がCRESTプロジェクトを発足させた。筆者の「X線解析による分子の励起構造の解析」の課題が採択された。まずR-AXIS-IIcsを改良して当面の問題を解決することにした。基本方針として、(1)低価格、(2)簡便で小型、(3)測定から解析まで全自動化、(4)Acta誌の新基準を満たす、の4条件とした。円筒型検出器を横にスライドする方式から縦にスライドする方式に改良することで、小型化も実現できた。この回折装置に自動低温装置を常備した装置がRAPIDとして誕生した。筆者らはこの装置で、白金錯体の励起構造を解析に成功した。²⁾この回折装置は日本だけでなく、アメリカやヨーロッパでも特許として認められた。³⁾この装置は非常に好評で、すでに300台以上が国内外で使われている。RAPIDは精度や測定時間ではCCD検出器と比べて遜色はないので、目的に応じて今後も広く利用されるであろう。

文 献

- 1) Y. Ohashi, Y. Sakai, A. Sekine, Y. Arai, Y. Ohgo, N. Kamiya and H. Iwasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2517 (1995).
- 2) N. Yasuda, M. Kanazawa, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Chem. Lett.* **1132** (2002).
- 3) 大橋裕二, 佐々木勝成, 横沢裕: 特許第 3027361: US Patent 6,418,190 B1: EU Patent 1102060.

粉末X線回折と統計

井田 隆

1940年代以降、米国ダウ社の研究者が中心となり、相同定の手段としての粉末X線回折の有効性が広く認められるようになった。国際回折データセンターが2010年に実施したICDD-PDF粉末回折データベースの顧客に対する調査によれば、粉末X線回折測定の目的として圧倒的にユーザー数が多いのは「相同定」であった。調査対象が限られていることは差し引いて考えるべきだが、アンケートの有効回答は学術分野のユーザーに偏りがちであり、回答に消極的な民間企業ユーザーにとって特に相同定が重要であることも考慮すれば、現在でも粉末X線回折測定の主な用途が主成分の同定あるいは定性分析(副成分の同定)であることには疑う余地がない。ただし2006年の調査結果と比べるとリートベルト解析や結晶粒径評価、組織分析などの用途も確かに増加はしているらしい。

なお、リートベルト解析の適用を想定して粉末X線回折測定が行われるケースは増加しているが、そのかなりの部分は相組成を求めるための定量分析を目的としている。粉末X線回折は結晶学の中で重要な分野であることには間違いがないが、粉末X線回折測定の主な関心は相同定、定性分析、定量分析に集中しており、現在でも、結晶学的な関心から粉末X線回折測定が行われる例は必ずしも多くはない。

筆者は2000年前後から、粉末X線回折ピーク形状分析による結晶粒径評価と組織評価の方法論研究に取り組み始めた。ピーク形状分析による結晶粒径評価は、有限な結晶粒径に基づく回折(散乱)ピークの広がりの実験的な評価に基づいているので、装置による「ぼやけ」の影響を正しく考慮することが必要となる。そこで実験室型粉末回折測定システムを解析幾何学的にモデル化し、先験的な方法により装置に由来する「ぼやけ方」を表す関数(装置関数)を導出するとともに、畳み込みによって表現される粉末回折ピーク形状モデル関数を数値計算するための高効率なアルゴリズムを開発した。またこの方法で導かれる理論回折ピーク形状関数について、系統的な実験によりその妥当性を証明した。同じ時期に、筆者とは独立にChearyとCoelhoが「基礎パラメータ法」fundamental parameters approachと称して、同じように装置関数を畳み込んだ形式のピーク形状関数を計算する方法を提案した。ChearyとCoelhoの計算法では、常に測定ステップの間隔の分「ぼやけた」ピーク形状しか得られないので、精密なピーク形状分析に適しているとは思えないが、計算の負担が軽く、比較的単純なコーディングで実装できるので、粗い分析のためには有効と思われる。ChearyとCoelhoの方法はリー

トベルト解析プログラムTOPASに搭載され、現在ではかなり広く使われるようになっている。

筆者は2000年以降軌道放射光を用いた粉末回折測定にかかわることになった。海外の諸施設に先立って虎谷秀穂らにより筑波のKEK-PFに設置された検出器多連装型高分解能粉末回折計を用いれば、装置によるぼやけの小さい鋭い回折ピーク形状を得ることができるので、結晶構造の対称性が高くない物質の結晶構造を正しく評価することも比較的容易である。

しかし、単色化された軌道放射光を用いる粉末回折測定では、必然的にX線の分光強度分布とビームの進行方向が相関をもち、分光器、集光光学系、入射スリット系、結晶アナライザーを含めた回折測定システム全体を先験的な方法で合理的にモデル化することは容易でない。筆者は標準試料の測定により装置関数パラメータの一部を校正する手法を考案し、軌道放射光粉末回折測定としては比較的信頼性の高いデータを提供することを可能としたが¹⁾、ピーク形状分析の目的に限れば、現状で軌道放射光利用が通常光源と比べて有利であるとは言えない。特性X線の分光強度分布に関してはすでに比較的信頼し得るデータが報告されているが、単色化された軌道放射光の分光強度分布は基本的にユーザーが自分で評価しなければならず、やや特別な工夫が要求されるからである。

軌道放射光ビームは単色化された後でも高い強度をもつので、検出システムの特性的影響を正しく考慮することが必要になる。計数型の強度測定では、観測されるカウント数の統計分布がポアソン分布に従うことを仮定するケースが多いが、現実の計数システムの反応時間は有限なので数え落としが生じ、計数率が高くなるほどその影響が顕著になる。現実には有限な反応時間による数え落としの影響が無視できないのであるから、光子の検出が独立な確率事象であることを前提とするポアソン分布を仮定することは論理的に矛盾する。数え落としのモデルとしては非拡張死時間(飽和型、非麻痺型)モデルと拡張死時間(窒息型、麻痺型)モデルが以前から知られていた。現実の検出器の数え落とし特性はこの2つの中間的な性格を示すので、筆者は2つのモデルの間を連続的に変化し得る「中間拡張死時間モデル」を考案し、さらに数え落としの影響を受けた計数統計誤差を予測する形式と実用的な特性評価法、補正法とを提案した。また、この計数統計モデルについて、実験室型粉末回折計と軌道放射光粉末回折計を使って検証を実施した。繰り返し実験により観測強度の統計的な性質につい

て調査を行った結果、おおむね中間拡張死時間モデルによる予測と矛盾のない結果が得られた。²⁾ 実験室の回折計であっても検出器の数え落としの影響は無視できない。現状でX線回折ユーザーは装置メーカーが提供する数え落とし補正の機能を利用するケースが多いと思われるが、その場合数え落とし補正前の強度も補正後の強度もポアソン分布に従わず、計数統計に由来する誤差は強度の平方根と等しくならないことを注意しておきたい。

一方で、現実の粉末X線回折測定で観測された強度のばらつきは主要因となるのは、計数統計による分散よりもむしろ後述する粒子統計による分散であることが多い。

粉末回折強度図形解析の多くは、観測される回折強度に寄与する結晶粒の数が十分に多いことを前提とする。しかし、ランダムに配向した結晶の回折面が偶然観測回折強度に寄与できる方位を向く確率は、実験室型の回折計でも十万分の一程度の低い確率であり、高輝度の軌道放射光を利用した粉末回折測定ではさらに低い確率になる。

ケイ酸塩化合物などではCuK α 特性X線の侵入深さは0.1 mm程度であり、仮に粒径が10 μm の場合に、10 mm²程度の照射範囲に存在する粒の数は一千万個程度、したがって回折に寄与する粒子数は平均100個程度ということになる。この場合、観測される回折強度に10%程度の統計的な変動が現れても不思議ではない。このような原因による観測強度のばらつきのことを粒子統計誤差と呼ぶ。現実的な問題として、結晶粒が粗く粉末X線回折測定をするたびに20%~30%回折強度がばらついて、相同定のみが目的の場合でさえ解釈が困難になる場合も稀ではない。吸収の強い物質の場合ではX線の侵入深さが浅くなり、十分な再現性が得られる細かさまで試料を粉砕することが技術的に困難な場合もある。

このことは1948年にAlexanderらが指摘し、おおむね正しい理論も提案されている。また、回折強度測定時に試料を回転させることで粒子統計誤差が減少する効果が、回折条件の幾何学から説明できることについても、1958年にde Wolffにより定性的に説明された。しかし統計分散に関するモデルの妥当性を実験的に評価するためには、数百個程度の統計学的に独立なデータが必要となり、数十年間にわたって事実上理論の検証はなされていないままであった。

粒子統計の効果は、(1)高輝度・大強度のX線源、(2)高感度の検出器、(3)高分解能の回折光学系、(4)結晶性が良く散乱能の高い重元素を含む試料、(5)長い測定時間を利用できる場合に特に顕著になる。これらの状況はどれも好ましいことのように聞こえるが、このような条件で観測された粉末X線回折強度について統計的な解析を実施する場合には、粒子統計効果について特に注意する必要がある。

Alexanderらの理論とde Wolffの理論、回折測定の幾何学とを組み合わせれば、平板試料を面内に1°程度ずつ回転させながら観測される回折強度を記録し、その統計的な変動を抽出することにすれば、およそ数百点の統計的に独立な標本が得られ、静止試料について観測される回折強度の粒子統計を定量的に評価し得るという結論は自然に導かれる。この測定/解析方法をスピナー走査法あるいは ϕ -走査法と呼ぶ。この方法を用いることにより、粉末X線回折測定固有の粒子統計に関する理論モデルを初めて実験的に検証することが可能となった。³⁾

試料を回転させる機構をもっているのなら、試料を連続回転させながら測定をしたほうが常に再現性の良い粉末回折データが得られるのであるから、静止試料の粒子統計を評価しても一見無意味なようだが、簡便な方法で数 μm ~数十 μm オーダーの結晶粒径を評価し得るので、その面では実用性もあるようである。多相混合物中の各相の結晶粒径を別々に評価できる性格をもつことは、天然鉱物や実用材料の評価の際に特に有効である。また配向性や反射多重度に関する情報が得られるので、さらに組織評価や結晶構造解析の目的にも利用できると思われる。

筆者は粒子統計に関する理論を独自に再構築し、数千点の統計学的に独立な強度データが得られれば、平均的な結晶粒径だけでなく結晶粒径の統計的な分布の広がりまで評価し得ると予想し、キャピラリー試料を用いた軌道放射光スピナー走査測定を実施して、これを支持する結果を得た。⁴⁾ また、粒子統計を考慮した最尤推定に基づく結晶構造精密化を適用すれば、計数統計誤差のみを仮定したリートベルト解析と比較して正確な結晶構造の導かれる例があることも示した。⁵⁾

2013年米国NASAにより実施された火星探査では、ロボットが採集した試料の粉末X線回折測定の際に、ピエゾ素子により試料を振動させながら回折図形を撮影することにより、粒子統計の影響を低減するシステムが用いられた。粉末X線回折はすでに確立された手法であるという面もあるが、観測される回折強度の統計的な性質を正しく理解することにより、物質の構造に関する情報を得るための方法としてさらに有効に活用されることが期待される。

文 献

- 1) T. Ida and H. Hibino: *J. Appl. Cryst.* **39**, 90 (2006).
- 2) T. Ida: *J. Appl. Cryst.* **41**, 1019 (2008).
- 3) T. Ida, T. Goto and H. Hibino: *J. Appl. Cryst.* **42**, 597 (2008).
- 4) T. Ida: *J. Appl. Cryst.* **44**, 911 (2011).
- 5) T. Ida and F. Izumi: *J. Appl. Cryst.* **44**, 921 (2011).

実験室における高圧X線回折装置の発展

浜谷 望

X線回折装置と組み合わされる圧力発生装置として、複数のアンビルを備えた大型のマルチアンビルプレスとダイヤモンドをアンビルとするコンパクトなダイヤモンドアンビルセル (DAC) が主流である。¹⁾ かつて、ミリ秒間に超高圧力を発生する衝撃波実験装置に組み込まれた例もあったが、ここではそれに触れない。

高圧力下で起こる現象の科学的な検証は、1900年代前半に、革新的な高圧技術開発によって10 GPa (約10万気圧)の圧力発生を可能にしたBridgmanによって開始された。彼は100種以上の液体、固体物質について、圧縮率や電気伝導度、熱伝導度、降伏応力、粘性などの基本的物性を測定し、数多くの液体-固体、固体-固体相転移を発見した。さらに、Drickamerは、1940年代から、より微視的な物理化学の視点から凝集系の電子物性の研究を精力的に進めていた。この二人の巨匠による研究成果も含めて、1960年の時点で、高圧力下で起きる現象について相当量の知識が蓄積されていた。しかし、物質の物理化学的性質を理解するうえで基本となる原子配列に関する情報は皆無で、高圧力下におけるX線回折実験の実現が高圧科学者の悲願であった。

高圧粉末X線回折実験は、管球型X線発生装置とマルチアンビル型圧力発生装置の組み合わせから始まった。1961年にJamiesonがアンビル2つを対向させたブリッジマンプレスで試みたのを皮切りに、ドリカマープレス、その変形のベルト型、さらには四方圧縮のテトラアンビルプレスが用いられた。1968年にはGiessenがエネルギー分散型回折実験を試みている。

大きな変革は1973年に神戸製鋼所浅田基礎研究所の井上勝彦によってもたらされた。彼は、六方押しキュービクアンビルプレス (DIA型250トン)と回転対陰極型X線発生装置を組み合わせ、Mo・Wターゲットを用いたエネルギー分散実験、フィルターを使ったMoK α (0.07107 nm)による単色角度分散実験が約10 GPaの高圧力下で実現できることを実証した。当時の角度分散実験の条件は下記のとおり。試料は、無定形ボロンとエポキシレジンとを混合、固化させた立方体の圧媒体に穴をあけ、高温実験では円筒形のグラファイトヒーターや金電極を配置して、圧媒体中心部に封入する。一辺4 mmのアンビルの場合には一稜6 mmの圧媒体を用い、X線はアンビル同士の隙間をとおして圧媒体の対角線方向に入射、出射する。シンチレーションカウンターは上下方向 $2\theta = \pm 35^\circ$ の範囲内でステップスキャンする。入射側コリメーターに0.3~0.5 mmのピ

ンホール、受光側に0.6 mmと0.3 mm幅のスリットを用いた場合、回折線の半値幅は 0.3° 前後であった。線源パワー60 kV / 200 mAからのMoK α 線を使い、試料が塩化ナトリウムNaClの場合、1ステップ20秒程度 (0.02°ステップとして1°当たり1000秒)の測定時間で良好な回折パターンを得ている。

DIA型プレスを使った高圧X線回折実験はおもにわが国で精力的に進められた。比較的散乱能の大きな元素、化合物や地球科学的に重要な物質の圧縮率、高圧力下の熱膨張率、さまざまな結晶の相転移、高圧相の結晶構造、融解曲線、化学反応などに関する知見が蓄積され、高圧現象の理解がおおいに深まった。これらの研究のキーポイントは、1965年に、NaClの半経験的な状態方程式がDeckerによって提示されたことである。格子定数をX線回折実験で測定して体積を求め、その値を状態方程式に入れて圧力値を計算することができる。NaClは現在でも圧力標準物質として重要な役割を果たしている。しかし、30 GPaでCsCl型結晶構造に相転移してしまうことから、それ以上の超高圧力では、構造を変えず反応性が低いAu, Pt, MgOなどが圧力標準物質として用いられている。

1980年代に入り、プレスとの組み合わせは放射光を利用する高圧X線回折実験としてPFで発展的に継続され、また海外の放射光施設でも広く導入されて、以降、実験室ではほとんど行われなくなった。

DACを用いた粉末X線回折実験も1960年代に始まった。その実験技術は1967年にBassettらによって確固としたものになった。彼らはカルコゲン鉛化合物の相転移と鉄の圧縮曲線を調べたが、その時に使われたDACとデバイ

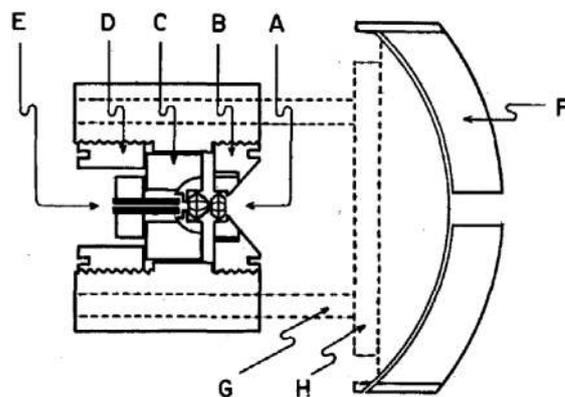


図1 写真法用DAC。A: ダイヤモンドアンビル, B: 固定ピストン, C: 移動ピストン, D: 駆動用ネジ, E: コリメーター, F: フィルムカセット, G: カセット支持台, H: カセット移動台

ーシェラー写真法用フィルムカセット (F, 半径50 mm) の配置を図1に示す。対向させた2つのダイヤモンドアンビル (A) の間に試料を挟み、パイレックスガラスコリメーター (E) を通した入射X線を透過させ、前方に置いたフィルムに回折強度を記録する。この配置は今もDAC実験の基本になっている。現在は、先端部の直径が同じサイズのアンビルを使うことが多いが、ここでは一方を1.8 mm ϕ 、他方を0.3 mm ϕ として約30 GPaの圧力を発生させている。MoK α ターゲットのJarrell-Ash微焦点線源を50 kV / 25 mAで運転し、湾曲石英で単色化した場合、0.05 mm ϕ コリメーターを使用して露出に300時間 (2週間弱!) をかけ、格子定数測定精度 $\pm 0.1\%$ を実現している。

X線が見込むDAC内の試料の量は 10^{-3} mm 3 以下と極端に少ない。Bassettらの実験から明らかになった最大の課題は露出時間の短縮であった。解決の道は検出器の選択にあった。1978年に下村理らは高圧力下のヨウ素の結晶構造を調べるにあたり、一次元位置敏感型検出器PSPCを採用した。微焦点管球2 kWで発生したMoK α 線をパイロリティックグラフィイト (PG) で単色化した後、0.15 mm ϕ のコリメーターを通してDAC内の試料に照射し、試料後方に置いたPSPCで回折強度を測定した。²⁾ 比較的散乱能が大きいヨウ素とはいえ露出時間は大幅に短縮され、回折角 20° の範囲が12時間で測定できた。さらに、格子定数の決定だけでなく、原子座標解析を可能にするクオリティーをもつ回折パターンが得られることを示したのは、非常に重要な進歩であった。この時までには高圧技術がおおいに進んだことも見逃せない。試料の封入に金属ガasketを用いる技術が開発されて試料にかかる圧力の静水圧性が向上し、ルビーの蛍光線を利用する圧力決定法が確立した。

1980年代に入ると、プレス実験と同様にDAC実験でも放射光利用が始まった。海外ではエネルギー分散法による実験が主流を占めていたが、わが国では初期の段階でイメージングプレート (IP) 検出器が単色粉末X回折実験に導入された。IPの優れた高感度・高位置分解能性が高圧X線回折実験とベストマッチであることはすぐに明らかになった。IPは実験室系のX線回折装置にも搭載されるようになり、さらなる測定時間の短縮が実現された。Moターゲット回転対陰極線源を60 kV / 300 mAで運転、PGによる単色化、0.3 mmスリットと0.1 mm ϕ ピンホールによるコリメーション、フィルム距離100 mm位置に置いたIPの組み合わせでは、一般に、2時間程度の露出で結晶相の同定が可能な回折パターンを得ることができ、約10時間の測定でリートベルト解析が可能なデータを収集できるようになった。

実験室系高圧X線回折技術の次の課題は、角度分解能の向上、すなわち回折線半値幅の改善にあった。これは通

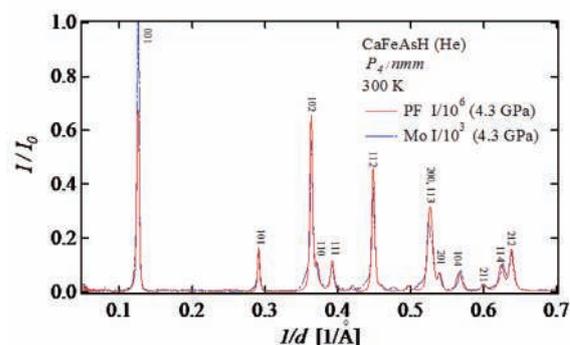


図2 He圧媒体中で4.3 GPaまで圧縮されたCaFeAsHのX線回折パターンの実験室測定 (青) と放射光測定 (赤) 結果の比較。強度は001反射のピーク強度で規格化してある。両者で回折線の半値幅は同程度である。

常の線源から発生するX線が本質的に大きな角度発散をもつことに起因している。最近、富田崇弘ら³⁾ は実験室での高圧低温X線回折実験を目指して新たな回折計を製作した。キーポイントは、微焦点高輝度X線発生装置とMoターゲット用湾曲型人工多層膜集光ミラーの導入にある。彼らは、この回折計で測定したヘリウム中のCaFeAsHの回折パターンと放射光 (PF BL18C) での測定結果を比較した (図2)。実際の001反射のピーク強度計数率は、PFでの 3×10^4 cts/minに対して、実験室では2.5 cts/minと、約1万倍の差がある。図2ではこれを規格化して比較している。すぐにわかるように、放射光測定と同程度の回折線の半値幅が実現されている。回折線の裾が若干広がっているのは集光ミラーの特性によるものと思われる。

高圧X線回折実験が始まってほぼ60年が経過した。その間の進展を駆け足で概観したが、現在では、実験室系の高圧粉末X線回折実験でも放射光実験に劣らないクオリティーの回折パターンを得ることが可能になったといえよう。

高圧単結晶X線回折実験について簡単に触れておく。既存のX線カメラや回折計に搭載できる小型の高圧装置として、当初からDACが用いられてきた。広い逆格子空間をカバーできる開口角の大きなDACと結晶を壊さないための静水圧条件が20 GPaを超える圧力発生を難しくしている。現在では、IPを検出器に用いる振動写真測定が実験室および放射光施設で行われ、4軸回折計を用いる測定は放射光利用が主流となっているように見受けられる。

文 献

- 1) 岩崎博: 実験物理学講座第18巻「超高压」(1988)。
- 2) O. Shimomura, K. Takemura, Y. Fujii, S. Minomura, M. Mori, Y. Noda and Y. Yamada: *Phys. Rev.* **B18**, 715 (1978)。
- 3) 富田崇弘, 江端政哉, 高橋博樹: 高圧力の科学と技術 **22**, 222, (2012)。

中性子粉末構造解析装置の進歩

石垣 徹

日本における粉末中性子回折は、1960年の日本原子力研究所(原研) JRR-2の設置により始まったが、シングルカウンターの2軸回折計や3軸回折計を利用して行われており、分解能、強度の点で、かならずしも満足のいくものではなかった。1990年に改造3号炉が稼働することになり、中性子線密度の向上とビームポート数の増加が図られたため、原研は、粉末構造解析専用装置として炉室内に高分解能粉末回折装置(HRPD)¹⁾を設置した。HRPDはILLのD2Bと同タイプの標準的な角度分散高分解能粉末装置であり、64本の0次元³He検出器を円弧状に並べて、検出器直前に第3コリメータを配置することで最高分解能 $\Delta d/d \sim 0.18\%$ を達成している。超伝導物質・超イオン伝導物質、金属、重い電子系材料、ファインセラミックス、工業材料などに広く利用されている。



図1 JRR-3M炉室に設置されているHRPD

また、ガイドホールには東北大金研が2号炉から移設したKPDを設置していたが、1996年に150本の0次元³He検出器を利用した、HERMES(金研高能率中性子粉末回折装置)²⁾にアップグレードされた。HERMESもHRPDと同様の構造を有しているが、分解能をHRPDより低めに設定して、短時間で高品位な回折データを測定可能な装置として設計されており、酸化物の構造解析、磁気構造解析、少量試料の構造決定などに広く用いられている。



図2 JRR-3Mガイドホールに設置されているHERMES

一方、高エネルギー加速器研究所(KEK)では、世界最初の実用スポレーション・パルス中性子源としてKENSが1980年に稼働を開始した。粉末回折装置としては、施設稼働から若干遅れた、1985年に高分解能粉末回折装置(HRP)の建設が開始された。HRPは0次元³He検出器を当初6本、最終的には12本背面位置に設置した。飛行時間法(TOF法)を用いたきわめて簡単な装置($\Delta d/d = 0.3\%$)ではあったが、1986年末からの高温超伝導フィーバーの中で利用が拡大し、1987年3月には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の結晶構造の決定のため、加速器の臨時運転も実施され、ANL、ILLとほぼ同時に結晶構造を解明することにも活躍した。

1994年よりHRPの分解能を維持して、強度を増強するために、汎用粉末中性子回折装置(VEGA)が建設された。VEGAでは、これまでのHRPと大きく異なり、背面位置で160本の一次元³He検出器(PSD)を並べることで、二次元でデータを測定し、検出器のピクセルごとにtime-focusingして足し合わせることで、分解能の低下を抑制し、強度の大幅な増強を図ることに成功した。この一次元PSDを並べるスタイルはその後のKENSの装置やJ-PARCの粉末回折装置群でも広く取り入れられるシステムとなった。

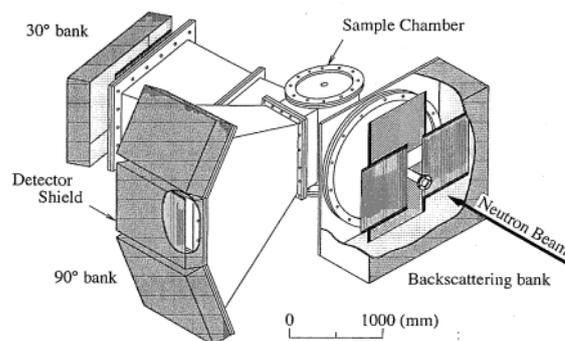


図3 KENSに設置されていたVEGA

さらに分解能を向上させるため、1997年には、高分解能粉末中性子回折装置Sirius³⁾が建設された。SiriusもVega同様の検出器システムを採用し、分解能向上のため、線源-試料距離 L_1 を40 mと長くした(Vegaは $L_1 = 20$ m)。入射中性子の減少を防ぐため、この部分にはガイド管を設置した。Siriusの分解能は $\Delta d/d = 0.1\%$ となり、当時世界最高の分解能を有していた、ISISのHRPDより少し落ちるものの、分解能の面では、遜色のないデータを測定することが可能となった。



図4 KENSに設置されていたSirius

KENSは2006年にJ-PARCへ移行するためにシャットダウンになったが、それまでの間にVega, Sirius両装置では、酸化物超伝導体、強誘電材料、Li電池材料、水素貯蔵材料など、多くの測定がなされるとともに、残留応力測定や高圧回折実験など、J-PARCの装置群に繋がる測定なども多く実施された。

次世代パルス中性子源計画である、大強度陽子加速器計画(J-PARC)における物質・生命科学実験施設(MLF)は2008年より稼働を開始したが、2台の粉末中性子回折装置が初ビームから稼働を開始した。原子炉およびKENSでは、粉末中性子回折専用装置は遅れての建設であったが、J-PARCにおいては先陣を切った稼働開始となり、粉末中性子回折装置の利用が高まっていることの現れであろう。

2台の粉末中性子回折装置のうち、KEKが設置した超高分解能粉末中性子回折装置(SuperHRPD)⁴⁾は、粉末中性子回折装置としては世界最高の分解能 $\Delta d/d = 0.0353\%$ を達成している。そのために、約100 mの飛行距離を取ることにし、実験ホール外への実験室を建設し、装置を設置している。また、時間揺らぎ幅をできるだけ小さくするように材質や構造を工夫した高性能非結合型ポイズンモデレータを開発している。SuperHRPDは、当初KENSで用いられていたSiriusの真空槽を用いて利用を開始したが、2009年に新たに設計し直された真空槽への入れ替えを実施し、S/N比の向上、立体角の増加などが図られた。SuperHRPDでは、すでにその高分解能を活かした微小な構造変化を明らかにして、新たな材料開発などにも用いられ始めている。

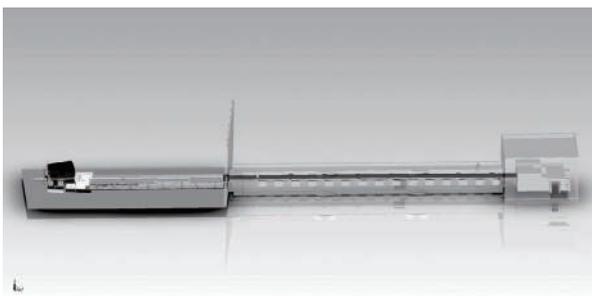


図5 98 mのビームラインにより粉末中性子回折装置としては世界最高の分解能を達成したJ-PARCのSuperSirius

J-PARCの地元自治体である茨城県では、J-PARCの産業利用を促進するために、茨城県として粉末回折装置を設置し、MLFの運転開始から稼働を開始させた。茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)⁵⁾は、粉末回折装置としてはSiriusなどと同様の検出器システムを有する、汎用型の粉末中性子回折装置であるが($\Delta d/d = 0.16\%$)、産業利用のユーザの広がり性を考慮して、小角部にも検出器を配置して、結晶構造からナノ構造まで広いd領域の測定を可能としている。また、短時間でのデータの測定が可能となるため、真空槽外の保管庫から真空槽内に順次試料を搬送し、測定終了後真空槽外まで搬出する試料交換システムを採用している。このシステムでは、室温の測定において、約600個の試料を、ビームを停止させることなく、連続的に測定することが可能となった。iMATERIAでは、J-PARCの強力中性子源により、分単位での測定や、数十mgオーダーの少量試料の測定も可能になりつつあり、産業利用が活発に行われている。

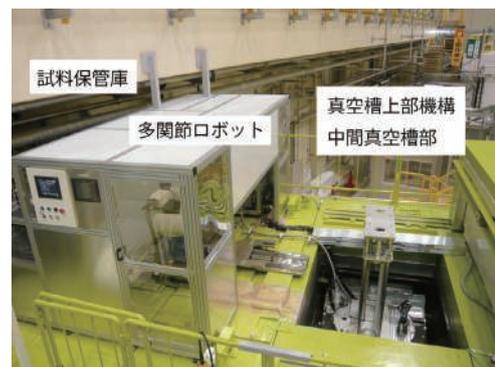


図6 J-PARC iMATERIAに設置された試料交換搬送機構

J-PARCではこの2台の粉末回折装置のほか、超高压専用の超高压中性子回折装置(PLANET)や電池材料のその場測定に特化した特殊環境中性子回折装置(SPICA)も建設され、高強度全散乱装置(NOVA)および残留応力測定用の工學材料回折装置(匠)も合わせ、6台の粉末系の回折計が建設・運用されており、粉末中性子回折の利用がますます広がっている。

文 献

- 1) Y. Morii, et al.: *Proc. of the 4th Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research* (JAERI-CONF 1/JAERI-M 92-207), 280 (1992).
- 2) K. Ohoyama, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 3319 (1998).
- 3) T. Kamiyama, et al.: *Mat. Sci. Forum* **321-324** 302 (2000).
- 4) S. Torii, et al.: *Proc. Int. Workshop NASCES11, J. Phys. Soc. Jpn.* **80** SB020 (2011).
- 5) T. Ishigaki, et al.: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **600**, 203 (2009).

完全結晶での回折とX線光学

石川哲也

トランジスタの発明により、半導体単結晶の育成が精力的に進められた1950年代から、物質との相互作用の比較的小さなX線では理論的興味が中心であった動力的回折現象の実験的研究が現実化した。特にシリコンテクノロジーの進展とともに、その中の欠陥制御が産業的に大きな課題となるに従って、X線トポグラフィやロッキングカーブ計測など、動力的回折現象を応用した結晶評価手法が用いられるようになった。

動力的線X線回折では、平面波X線入射に対するイントリンシックな回折角度幅は数十 μ ラジアン程度となるため、スリットなどで準備された入射X線は大抵の場合平面波として扱うことはできない。この場合を扱う球面波回折理論の先駆者は、名古屋大学の加藤範夫先生であり、シリコン楔型結晶のセクショントポグラフ、トポグラフィに見られるペンデル縞から構造因子を決めた仕事はまさに先駆者としての仕事である。加藤先生は、わずかに歪んだ結晶での動力的回折理論を開発し、また晩年には統計的動力的X線回折理論を開発した。より歪の大きな場合の動力的回折理論は、東京大学の高木佐知夫先生によって開拓され、Takagi方程式として知られる連立偏微分方程式の形にまとめられた。近年、超短パルスのX線自由電子レーザーの出現に伴い、短パルス光に対しての動力的回折理論が山崎裕史博士により検討された。また、歪んだ結晶での動力的回折理論をBerry位相と関連付けた議論が澤田桂博士により進められ、実験的検証が香村芳樹博士により行われている。

X線トポグラフは、人工半導体結晶以外にも天然ダイヤモンド結晶評価などに広く用いられたが、シリコン単結晶に関して言えば、ある時期以降X線トポグラフィでの個別欠陥観察がほとんど不可能な良質単結晶が得られるようになり、特殊なX線光学系を用いた微小歪計測などが展開されていった。特に、完全に近い単結晶での非対称反射による平行ビーム形成が、東京大学の高良和武先生により示されて以来、それを用いたイントリンシックな回折強度曲線計測が菊田惺志先生や、橋爪弘雄先生、松下正先生などによって進められた。また、非対称反射光学系で準備された平行X線を入射波とする平面波X線トポグラフィが石田秀信先生や著者によって研究された。このような動力的X線回折現象のほとんどは、結晶中に入射方向と回折方向の2つの波動場のみが存在するという、いわゆる「二波近似」条件下のものであったが、高良先生の研究室では岸野正剛先生による、極端非対称反射条件や、松下正先生による垂

直反射条件などの、二波近似が使えない条件での動力的回折理論の研究が進み、実験研究も行われた。

完全結晶光学系としては、1つの単結晶から切り出すチャンネルカット分光器や、Bonse-Hartによるマッハ・ツェンダー型X線干渉計などが開発されており、チャンネルカット結晶を2つ組み合わせたBonse-Hart小角散乱カメラも開発されていた。同様な光学系を用いた、ブラッグピーク極近傍の散漫散乱計測を行う三結晶ディフラクトメータが飯田厚夫先生によって開発され、熱散漫散乱や微小欠陥からの散漫散乱などに応用された。X線干渉計は米国NBS（現在のNIST）のDeslattesによってSiの格子定数精密計測への応用が示され、わが国でも旧計量研究所の中山貫先生らによって、アボガドロ数の精密化のためのSi格子定数計測に応用された。また同様な干渉計を中性子で展開するいくつかの研究が菊田惺志先生を中心として進められた。

動力的X線回折現象の1つの応用として、X線定在波法がある。非常に初期にコンプトン散乱X線の入射角依存性が安中正一先生によって示されたのを皮切りに、高橋敏男先生の光電子をプローブとするX線定在波法計測、秋本晃一博士によるX線定在波法を用いた界面構造決定、飯田厚夫先生による人工多層膜でのX線定在波法計測など、わが国がこの分野で果たした役割は大きい。

動力的X線回折は放射光利用の開始によって、1つの転機を迎えることになった。非常に高い平行性を保ったままで、放射光X線を単色化するためには、Siなど完全に近い単結晶での回折を利用したX線分光器が最適と考えられたためである。フォトンファクトリー利用が開始された当時、1枚の結晶による回折を用いた単純な分光器が4軸回折計や小角散乱装置に用いられ、EXAFSではチャンネルカット分光器が使われた。また、2つの平板結晶を独立回転軸に載せ、1つをビーム方向に併進させる「定位置出射型二結晶分光器」も開発された。やがて松下正先生を中心に、メカニカルカムを用いた1軸回転制御による定位置出射型二結晶分光器が開発され、サジタルフォーカシングと組み合わせて偏向電磁石からの放射光を集光するシステムとして組み上げられ、フォトンファクトリーでの標準二結晶分光器となっていった。SPring-8では、初期の段階でビームラインコンポーネントの規格化・標準化を推進し、メカニカルカムを用いた定位置出射型二結晶分光器を基本として標準分光器を構成することを検討した。高エネルギー側にスペクトルが伸びるという光源の特性から、低ブラッグ角側の角度範囲を大きくとり、最終的には1軸回転

と1軸併進制御を組み合わせて定位置出射型二結晶分光器を構成することになった。

SPring-8のような第3世代放射光施設は、アンジュレータからのX線を利用することを最大の目的としている。一方で初期の第3世代光源では当時の技術水準でのアンジュレータでX線を出すために、電子ビームエネルギーが高めに設定されていたので、偏向電磁石からは高エネルギーX線が出てくる。アンジュレータX線は、パワーが光軸近傍の小領域に集中するので、パワー密度が大きく分光結晶の冷却が大問題となる。回折結晶学的観点からは入射波と回折波が作る「散乱面」と結晶表面との交線が、結晶表面と回折格子面の交線と平行になる「傾斜配置回折」によって、結晶表面上でのビームのフットプリントを拡大し、パワー密度を下げるのが検討され、さらにそこから回折逆格子ベクトルを軸として結晶を回転してさらにフットプリントを拡大してパワー密度を低減する「回転傾斜配置」も検討された。傾斜配置回折で傾斜角を可変にして1つの晶帯に属するいくつかの回折面を切り替え可能にすると、一組の結晶を用いて広いエネルギー範囲を走査することが可能である。SPring-8の偏向電磁石ビームラインでは、この「可変傾斜配置二結晶分光器」を標準分光器として配備し、[011]を晶帯軸として111, 311, 511, 711などの反射を切り替えて100 keV以上までの単色化を可能としている。

10 keV以上のX線をmeVあるいはそれ以下に単色化する技術は、X線非弾性散乱計測やX線核共鳴散乱計測に必要であり、第2世代放射光施設で基礎的な研究開発が行われていた。これらは、第3世代放射光施設で汎用計測装置として整備され、多くのユーザーに利用されている非弾性散乱計測では、ブラッグ角90度近傍の反射が非常に高いエネルギー分解能をもつことを利用する。分光器の温度を精密制御することにより、格子定数を精密制御して、エネルギースキャンを行っている。核共鳴散乱では、ネステッド・チャンネルカット分光器やその発展形が広く使われている。SPring-8で矢橋牧名博士が開発した非対称(+ - - +)分光器は、14.4 keVのX線に対して120 μ eVのエネルギー分解能をもつ。この超高分解能X線分光器を用いてX線領域でのHambury-Brown-Twiss型強度干渉計が構築され、加速器のビーム診断に応用された。また、この分光器はX線ファブリーペロー干渉計の開発に利用された。硬X線光電子分光に、電子分光器のエネルギー分解能より良い分解能の入射X線が必要とされるが、アンジュレータX線を高次反射のチャンネルカット分光器で分光することによって、ほぼ満足される。

放射光の高い平行性は、動力学的回折での狭い回折角度幅との相性が良い。非対称反射を繰り返し、平行X線束を得ることは実験室線源でも行われていたが、フォトンファ

クトリーで角度広がり8 nradの平行ビームが作製され、イントリンシックな回折強度曲線計測や、等厚干渉縞のレジビリティからのX線コヒーレンス長決定などに利用された。

第3世代放射光の熱負荷問題への1つの解として、熱伝導率が非常に高いダイヤモンド単結晶の利用が検討され、完全性の高い高純度ダイヤモンド単結晶の開発がすすめられた。高圧合成であるため、Siほどの完全性は得られないが、大きさ数ミリ角の高品位結晶の育成が可能となり、さまざまな応用が進められた。1つは、その透過性の高さを利用したビームスプリッターであり、SPring-8では3組のダイヤモンド二結晶分光器をタンデムに並べ3つの異なるエネルギーのX線を同軸上に取り出すX線トリクロメータが山本雅貴博士により開発され、タンパク結晶構造解析の多重異常分散回折法に利用された。

X線偏光光学系も、完全に近い単結晶での動力学的回折が利用される分野である。ブラッグ角45度の回折を使うと σ 偏光成分だけが回折され、 π 偏光成分は回折されない。この性質を使うとX線の偏光解析や、直線偏光X線束の作製が可能となるが、ブラッグ角の制約から離散的な波長にしか使えない。ブラッグ角45度に近い反射での二結晶平行配置を作り、平行位置からわずかにデチューンすることにより、ある程度広い波長範囲で利用可能な直線偏光子を構成することが可能となる。直線偏光X線を円偏光X線に変換する1/4波長板が、薄いSi単結晶のブラッグ配置回折の近傍での透過波を用いることによって、動力学的回折効果で実現することが、平野馨一博士によって示された。このようなX線1/4波長板と直線偏光子を組み合わせると、任意のX線偏光状態が完全に解析可能であることが筆者によって示された。その後、吸収の少ないダイヤモンド単結晶で作った1/4波長板をアンジュレータX線と組み合わせることによる偏光変調X線分光法が鈴木基寛博士によって開発され、X線磁気二色性計測に広く応用されている。また、1/4波長板で作られたX線円偏光を利用した磁気散乱計測も利用され始めている。

本稿では紙数の制約などにより、個々の参考文献を挙げることはしなかったが、菊田惺志先生の教科書¹⁾、加藤範夫先生の教科書²⁾、SPring-8のウェブサイト³⁾を参考にさせていただいた。個々の事例にご関心をおもちの読者は、これらの参考資料をご参照いただきたい。

文 献

- 1) 菊田惺志：X線散乱と放射光科学 基礎編，東京大学出版会，東京（2011）。
- 2) 加藤範夫：現代人の物理 X線回折と構造評価，朝倉書店，東京（1995）。
- 3) <http://www.spring8.or.jp>

X線異常(共鳴)散乱の理論と実験

深町共榮

日本において本格的な放射光実験が開始される以前の1977年、日本結晶学会誌において「X線の異常散乱」の特集号(19巻)が組まれたが、それは来るべき放射光による異常散乱の研究を見越して行われたものである。X線異常散乱は、物質を構成する原子の吸収端付近で起きる共鳴散乱によるものである。原子散乱因子 f を $f=f^0(s)+f'(\omega)+if''(\omega)$ と表すならば、 $f^0(s)$ は正常原子散乱因子(s は散乱ベクトル)で、 $f'(\omega)+if''(\omega)$ は異常散乱因子であり、X線のエネルギー ω に依存する。吸収端のエネルギーを ω_s とするならば、 $\omega < \omega_s$ では f'' はゼロで、 $\omega < \omega_s$ では連続スペクトルとなり ω の増大とともに減少する。また、吸収端において f' は負で最小となり($|f'|$ は最大)、ライフタイムの影響が現れる。物質中の異常散乱原子の吸収端における異常散乱因子には、周りの原子との結合状態によって、ケミカルシフトを含め微細構造が現れ、結合電子状態の情報が得られる。

f が複素数となるとフリーデル則が破れることがLaue(1916年)により指摘され、西川正治・松川久司(1928年)は、ZnSのZnの異常散乱を用いて世界で最初にそれを確認した。ZnSの極性決定から20年を経て、Bijvoetら(1951年)はd-酒石酸の絶対構造決定に成功した。また、斎藤喜彦ら(1954年)は、遷移金属錯体の絶対構造決定を最初に行い、Ps関数の発見に至っている。このように、異常散乱は、極性決定、絶対構造の決定、そして位相決定へと、結晶構造解析において重要な役割を果たすこととなった。この間の事情は、日本の結晶学—その歴史的展望—において詳しく述べられている。

筆者が東京大学物性研究所において、SSDによるコンプトン散乱分光を確立した後、三宅静雄、細谷資明、斎藤喜彦教授らの影響を受け、数eVのエネルギー分解能で異常散乱が検出できるSSDを用いたエネルギー分散型X線回折計を開発し(測定例を図1に示す)吸収端における異常散乱の研究を始めた当時、吸収端における f' がどの程度の値に収斂するかに興味があった(この当時の研究内容は上記特集号を参照)。

正確な異常散乱因子も求める方法として、波動関数に相対論効果を入れたCromer & Liberman (1970, 81年CLと略す)¹⁾の方法が有名である。これを放射光実験に役立つように佐々木聡(KEK report 88-14, 1989年)は、吸収端を含む連続スペクトルの表を発表した。この表は、異常散乱解析に非常に重宝であり、高く評価されるべきものと思われる(ただし、CLの方法では吸収端において f' は収斂しない)。異常散乱因子の計算精度については、X線干渉計による屈折率の測定など、文献2)にあるように数多く

の実験方法で調べられている。日本では、石田興太郎らのグループが、放射光施設において、高性能モノクロメータを用いてGeの屈折率を測定して f' を求めている(Katoh, *et al.*: *JPSJ* 54, 881 (1985))。その後、同グループは、動力学的回折の特徴を活かしてGeおよびGaAsのロッキングカーブをK吸収端を交差して測定し、それから f' と f'' を求めている(Kuribayashi, *et al.*: *JPSJ* 66, 859 (1997))。この方法は、吸収測定をすることなく f'' が求まるユニークな方法で f' 、 f'' に微細構造を検出している。また、深町共榮ら(*Acta Cryst. A* 46, 945(1990))は、エネルギー分散型回折計を用いて、GeのK吸収端より低エネルギー側において異常散乱によるペンデル縞から f' を決めた。その結果は、吸収端ごく近傍を除き、佐々木の計算結果とよく一致した。

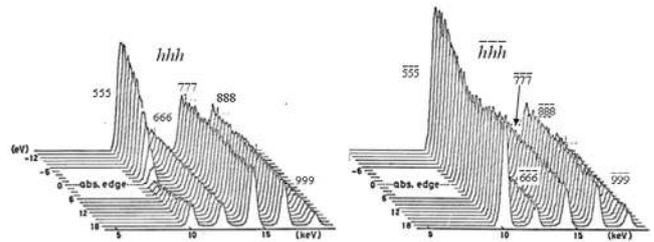


図1 SSDを用いたエネルギー分散型回折計によるGaPのGa-K吸収端近傍における $\pm(555)$ 反射の強度測定

放射光によりX線共鳴散乱の研究は大きな広がりを見せた。吸収係数 μ には物質中の吸収原子の結合状態を反映した微細構造、XANES, EXAFSがある。この測定から吸収原子周辺の局所構造解析ができる。 f' は μ に比例するためXANESに相当する構造が現れ、それは f' にも影響する。この微細構造が回折強度の変化となり、それは、DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) と呼ばれている。水木純一郎ら(放射光 6, 21 (1993))は、このDAFSで異常散乱原子周辺の局所構造解析を行った。また、異常散乱原子が周囲の影響を受けて非等方的な散乱因子をもつことによるATS (Anisotropy of Tensor of Susceptibility) 散乱を生じる。ATS散乱に対して、石田らグループの精力的な研究があり、また村上洋一ら(*Phys. Rev. Lett.* 80, 1932 (1998))は、ATS散乱による電子軌道秩序の研究で成果を上げている。さらに、並河一道ら(*JPSJ* 54, 4099 (1985))は、 f'' がX線磁気散乱をエンハンスすることから、Niを用いて世界で最初に共鳴磁気散乱を観測した。これら一連の研究は国際的に高い評価を得ており、当テキストの別稿に詳しい記述がある。

動力学的回折のロッキングカーブには結晶構造因子 F の

位相情報が現れる。1990年頃まで $f^0 + f' \leq 0$ となるような動力学的回折が想定されておらず、このため理論展開に不備があった。 $k = |F_{hi}| / |F_{hr}|$ は f の実数部だけの結晶構造因子で、 F_{hi} は虚数部だけによるものとするならば、単原子結晶では $f^0 + f' = 0$ において $k = \infty$ となる。加藤範夫 (*Acta Cryst. A* **48**, 829 (1992)), 深町・川村隆明 (*Acta Cryst. A* **49**, 384 (1993)), 石田ら (Kanamaru, *et al.*: *JPSJ* **64**, 3529 (1995)) は、 $k = \infty$ にも適用できるように理論を修正した。その結果、ブラッグケースでは $k = \infty$ において非常に鋭いロッキングカーブが得られた。動力学的回折理論の提唱者のEwaldは、吸収を無視した結晶内において(単原子結晶では $k = 0$)、回折方向の2つのビーム同士が作る定在波と透過方向のそれとの間のエネルギー交換の様子が、ゆるく結合した2連成振子の解に相当すると述べた。このことからこの効果で現れる干渉縞をペンデル縞と呼んでいる。この回折ビームのペンデル縞と透過ビームのそれとの位相は逆位相となる。吸収性完全結晶(単原子結晶では $k > 0$)では、結晶の実質的な吸収係数が異常に小さくなる効果(ボルマン効果, 異常透過)がある。 $k = \infty$ の計算では異常透過が顕著になり、回折方向と透過方向のペンデル縞(この呼び名で良いか疑問であるが)の位相は同位相となり、Ewaldのモデルが破綻する。根岸利一郎ら (*JPSJ* **77**, 23709 (2008)) は、GaAsの準禁制反射の200を用い、吸収性完全結晶において $k = 0$ と ∞ の条件を実現し、ラウエケースのロッキングカーブを観測してこの現象を確認した(図2を参照)。また、彼らは k を変えてペンデル縞の位相差を測定し、それによる位相決定法も提案している (*Phys. Status Solidi A* **208**, 2567 (2011))。

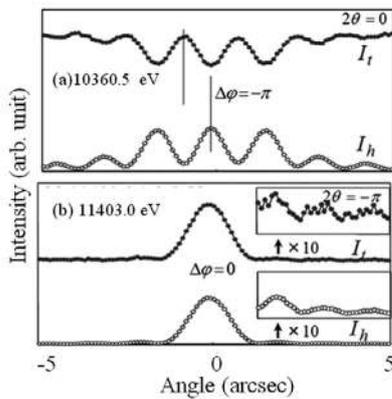


図2 GaAs 200におけるラウエケースの干渉縞。 I_h : 回折ビーム, I_t : 透過ビーム。(a)は $k = 0$ で逆位相, (b)は $k = \infty$ で同位相, 中央のピークはボルマン効果によるもの。

$f^0 + f'$ が正か負により単原子結晶のロッキングカーブの非対称性が反転する。吉沢正美ら (*Acta Cryst. A* **64**, 321 (2008)) は、GeのK吸収端においては、 $f^0 + f' < 0$ を満足する高次反射に着目し、その境界($f^0 + f' = 0$)を検出して f'_{Ge} を精密に求めた。その結果、吸収端における $f' + if''$ の軌跡は、図3に示すように半円形となり、 f'' のピークの高さが

わかれば異常散乱因子が求められる (Yoshizawa, *et al.*: *Acta Cryst. A* **61**, 553 (2005))。これは異常散乱が共鳴散乱の特徴を示していることを意味する。以上のように異常散乱による動力学的回折効果は、異常散乱因子の精密測定に役立つばかりかX線光学の側面からも興味深い現象を示している。

吸収端における孤立原子モデルで求めた異常散乱因子は、図3にも示されているように実際の結晶のものとはかなり異なり、これを用いて位相決定すると大きな誤差を生じることとなる。この問題の解消として、川村・深町 (*JJAP* **17-2**, 224 (1978)) は、入射波がくる以前に散乱波が生じないことに起因する因果律(分散関係, Kramers-Kronig関係)の適用を考えた。これは、 μ の測定から f'' を求め、因果律で f' を求める方法である。しかし、吸収端ではライフタイムの影響がある。彼らは、このライフタイムを含め因果律の適用を可能にした。これからも吸収端で $f' + if''$ の軌跡が円形の一部となることがわかる。坂牧俊夫ら (*Acta Cryst. A* **36**, 183 (1980)) は、SSDを用いたエネルギー分散型4軸回折計を開発し、異極鉱のZn-K吸収端の異常散乱因子を因果律で求め、その位相決定を行った。最近のMAD法による位相決定および非晶質の構造解析については、当テキストの別稿を参照願いたい。

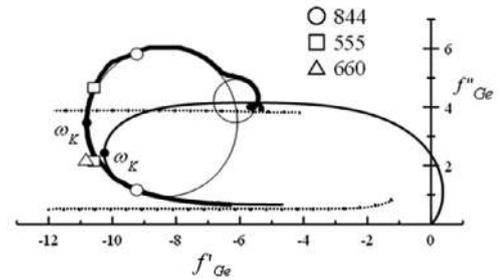


図3 Geの異常散乱因子。太い実線は μ を測定し因果律で f' を求めたもの。実線はParratt & Hempsteadの方法による計算値、点線は佐々木の計算値。円は太い実線に内挿したもの。○, □, △は、吉沢らによる測定値。 ω_K は吸収端のエネルギー。

日本の結晶学—その歴史的展望—の序文において、「日本の回折結晶学の源泉は西川正治にあったことには異論ないところである」と述べている。この西川が世界でいち早く異常散乱の実験で成功を取めたことが、近年のこの分野における輝かしい成果を生んだ。この伝統の上に、今後もおおいに発展するものと思われる。

原稿をまとめるにあたり、川村隆明、根岸利一郎の両氏からアドバイスをいただいたことに感謝の意を表したい。

文 献

- 1) D. T. Cromer and Liberman: *J. Chem. Phys.* **53** 1891 (1970); *Acta Cryst. A* **37** 267 (1981).
- 2) Resonant Anomalous X-ray Scattering, ed. G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (North-Holland, 1994).

単結晶X線構造解析法の進歩

大場 茂

単結晶X線回折法により、低分子の構造を解析する方法について、筆者が経験した変遷を以下に述べることにする。なお、測定装置やプログラムおよび計算機の進歩に伴う時代の流れは、ある意味で世界共通である。その1断面として、ここに記録しておくことで、何らかの参考になれば幸いである。

1976年に、東京大学の物性研におられた齊藤喜彦先生の研究室に、大学院生として入った。その当時は日本国内でも、4軸型X線回折計をもっているところは少なく、共同利用施設としてRigaku AFC-3のマシントイムは、3ヵ月先まで埋まっていた。このほかに、手動の4軸型X線回折計も置かれていたが、こちらのほうはほとんど使われていなかった。この頃は、マシントイムが非常に貴重であった。スムーズに本測定に入れるように、事前にワイセンベルグカメラを使って回折写真を撮り、結晶系や格子定数などの情報を得ておくことは、必須であった。この頃、金属錯体の絶対配置決定は、Bijvoet対(つまり hkl と $-h, -k, -l$)における回折強度の大小関係が、計算で再現できることを根拠としていた。このため、ワイセンベルグ写真を撮り、フィルム上で近似的に等価な反射の回折斑点を見比べ、強弱の違いがあるものを10組程度、探し出していた。その時に受けた注意として、フィルムの裏表を間違えると絶対配置の判定が逆になってしまうこと、また結晶軸 a, b, c は右手系に撮らねばならない、ということだった。なお、異常散乱項の虚数部 $\Delta f'' > 0$ を前提として解析するわけだが、かつて、日本のある化学者が、理論的に $\Delta f'' < 0$ であると言い出して、齊藤喜彦先生と論争したという話を聞いた。なぜ、そのような間違いが生じたかということ、古典電磁気学と場の量子論とで、時間の振動項の定義(exponentialの指数の正負)が共通ではなかったことによる過ちだった、とのことであった。なお、核外電子の運動を古典的な一次元の振動子とみなして、異常散乱項を理論的に導出することが可能である。¹⁾

X線の吸収による誤差を避けるために、金属錯体の結晶を球に整形していた。紙やすりを容器の内側に貼り付け、そこに空気を送って結晶をころがして磨く方法(ポンド法)もあったが、途中で結晶が割れたりして、うまくいかないことが多い。その場合は、キャピラリーの先端に接着剤で結晶をつけ、実体顕微鏡で確認しながら紙やすりで磨くことを繰り返した。試料結晶の標準サイズは、直径約0.5 mmであった。X線源は水冷式封入管であり、Mo(あるいはCu) $K\alpha$ をグラファイトの002反射で分光していた。検出器はNaI(Tl)シンチレータであり、強い回折線に対しては数え落しを防ぐために、減衰板が自動で入った。受光スリッ

トのサイズは、手動で交換した。回折計の制御は、端末にコマンドを打って指示し、4軸の駆動およびプリンターへの出力を確認してから、次に進む形式であった。ピークサーチで求めた4軸角 $2\theta, \omega, \chi, \phi$ に対して、すでに写真測定で求めた格子定数を基に、ユーザー自身が指数を割り付けた。それには、等価反射の空間配置も考慮するなど、結晶学的な知識および経験を必要とした。AFC-3では、本測定前後でのプログラムは別のため、紙テープを読ませて制御装置のソフトを入れ替えた。強度測定は、自動発生させた反射指数について $\theta-2\theta$ (または ω)スキャン法を用いて1点ずつ行い、スキャンの前後でバックグラウンドを測った。測定した反射強度データは、紙テープにその都度出力された。入射X線強度および結晶劣化をモニターするために、100反射ごとに標準反射を繰り返して測った。このようにして、1つの結晶を測定するのに、4~6日程度を要した。

構造解析には、UNICS IIIシステム(桜井敏雄, 小林公子, 1978)を使用した。フーリエ合成や最小二乗法など、個々のステップを大型計算機で行い、その計算の司令にはカード(1枚が80カラム)を用いた。その当時のプログラムはFORTRANで書かれており、そのソースコードを読むことで、入力パラメータの意味を、理解することができた。大型計算機の使用料は、研究室にとって比較的大きな経済的負担であった。1980年頃には、プロッターが使えるようになり、ORTEP図を描けるようになった。それまでは、原子位置を書き込んだ下図を用意し、その上に大きなトレーシングペーパーをかぶせて、定規とインクペンを使って、球とそれを結ぶ結合の線で分子構造やパッキング図を手書きしていた(図1)。立体感をもたせるために、陰線消去や線の太さを変えるなど、考えながらの作業であった。完成した図は、写真店に持っていき、論文投稿用の写真や、学会発表用のスライドを注文した。

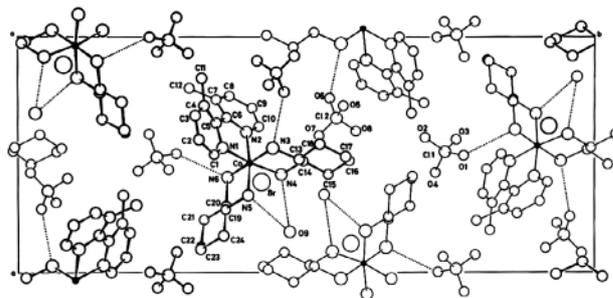


図1 $(-)_589[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2(3,3'\text{-dmbpy})]\text{Br}\cdot 2\text{ClO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶構造²⁾

その後、慶應義塾大学に移り、1982年にRigaku AFC-5を

導入した。光軸系ならびに検出器などは、基本的にAFC-3と同じであったが、制御装置の機能が向上した。そして、次第にワイセンベルグカメラによる予備実験なしに、強度測定を行うようになった。ピークサーチで20個の反射をさがして a^* , b^* , c^* を仮に定め、低次の指数の逆格子ベクトルを計算し、それらの間の直交関係を調べ、また軸変換を何度か行い、等価反射の強度を調べるなど、試行錯誤の末にブラベ格子を決定した。1993年に測定ソフトがバージョンアップされ、ブラベ格子を既約格子の計算などから導く過程が自動化された。この既約格子の計算が組み込まれる以前は、間違っただけでブラベ格子で構造解析するという危険性があった。当時は*Acta Cryst.*に、空間群の訂正を報告する論文がしばしば発表された。³⁾ 対称心がある構造なのに、対称心なしとする空間群間違いの報告例も多数あった。これは、直接法で構造を解く際に、対称心ありの空間群では解けず、対称心なしとすると解が得られたというときに陥りやすい落とし穴であった。この頃は、有機結晶の構造がスムーズに解けないということがしばしばあり、ユーザーは直接法のパラメータを変更したり、出力結果を検討したりする必要があった。直接法のプログラムとしては、MULTANがよく使われた。金属錯体など重原子を含む結晶については、パターン関数のマップを基に、手計算で重原子の座標を導出していた。なお、液体窒素を用いて、吹き付け法により結晶を冷却する際には、回折計の中にメインタンクを設置し、補助タンクから自動的に液体窒素を補給させる方式をとった。ただし、液体窒素を毎日のように、交換用補助タンクに汲みに行く必要があった。

1992年に、研究室にワークステーションを導入し、Xtal (Hall & Stewart, 1990) やCRYSTAN-GM (MAC Science, 1992) で解析するようになった。これにより、グラフィックスで計算の指定や構造モデルの確認ができるようになった。また、回折計とワークステーション、ならびにパソコンをネットワークでつないで、ファイル転送などを行えるようになった。ただし、停電やシステムダウンの際には、自分達でワークステーションを復起させなければならず、管理が大変であった。この頃から、*Acta Cryst.*へのCIFによる投稿が標準となった。2003年には、checkCIFで解析の不備が検査できるようになり、これで空間群間違いの論文を未然に防ぐ態勢が整った。

1999年に回転対陰極を備えたRigaku AFC-7Rを導入した(図2)。当時は国産のイメージングプレート(IP)が実験室でも使われ始めた時期であり、X線源の片側に湾曲型IPカメラR-AXIS CSも備わっていたが、自動測定には程遠く、またR因子があまり下がらなかったため、通常の構造解析には4軸型回折計を使用した(なお、湾曲型IPカメラはその後、改良が加えられ、R-AXIS RAPIDとなって普及した)。回転対陰極になったおかげで、封入管に比べてビーム強度は上がったが、故障する頻度も高くなった。空気から窒素を抽出して液化し、それを吹き付ける低温装置も備えつけた。この時点で解析ソフトはTEXSAN (MSC, 1998) に切り

替わり、絶対構造を決定するためのFlackのパラメータが精密化できるようになった(それ以前は、構造を反転してR因子を比較していた)。最小二乗法に用いる反射データはそれまで、構造因子Fを用いていたが、弱い反射の取り扱いによるバイアスを避けるために、回折強度Iを使うようになった。2002年に、AFC-7Rの制御ソフトがWindows版となり、それまで測定中のログをプリンターに出力していたのが、ファイルに保存する方式が変わった。また、あらかじめ測定条件を設定しておくことで、サンプルの状態が良ければ、完全なる自動測定が可能となった。また、この頃までにはCCD検出器を備えた装置(Bruker SMARTなど)も市販され、日本国中の大学に単結晶X線回折計が広く普及した。また、パソコンの性能が向上し、構造解析の計算はワークステーションからパソコンへと移行した。このとき、筆者が使用した解析ソフトはCrystalStructure (Rigaku, 2010)であった。なお、有線LANのネットワークが、大学の建物のどこにでもはりめぐらされて便利になった反面、皮肉にもハッキングされる危険性が増したため、X線回折計は、ネットワークから切り離して使うようになった。

2012年に、慶應大学理工学部の中央試験所にBruker D8が導入された。X線源はCuとMoの封入管(空冷式)がスイッチ1つで切換可能であり、ミラーを使って単色化し集光する。検出器は、CMOSを用いた二次元検出器である。入射ビームは集光されて細くなっているため、完浴させるときの結晶のサイズは0.2 mm角である。強度測定には、半日もかからなくなった。低温装置も簡単に使える。解析は、データの積分処理と一体であり、APEX2 (Bruker, 2012)で行うようになった。しかし、肝心の最小二乗法の部分は、事実上の世界標準であるSHELXが使われている。このように、測定および解析ソフトは自動化が進み、結晶学の専門家でなくても構造解析できるようになったが、その分、ブラックボックス化している。最後に、原稿作成にあたり、有益なコメントいただいた植草秀裕博士に感謝する。



図2 AFC-7R

文献

- 1) 齊藤喜彦：日本結晶学会誌 30, 25 (1988).
- 2) S. Ohba, S. Sato and Y. Saito: *Acta Cryst.* B35, 957 (1979).
- 3) R. E. Marsh: *Acta Cryst.* B51, 897 (1995).

単結晶中性子構造解析法 (SCND) の進歩

新村信雄

日本の中性子回折散乱実験法は物性物理学の分野で使われるのが主流であったため、化学や構造生物学分野で必須の単結晶中性子構造解析法 (Single Crystal Neutron Diffraction: 以下SCNDと略す) は世界的にみて遅れていた。

1971年に東北大学原子核理学研究施設(核理研)に世界で初めて凝集体の構造研究用の加速器を利用したパルス中性子源が創設された。そこでの中性子回折散乱実験は飛行時間法(Time of Flight: TOF法)を用いるのが必須で、これまでの原子炉からの定常中性子を用いる手法と異なる実験およびデータ解析が必要であった。日本におけるSCNDの進歩についてこの2つの方法を分けて取り上げる。

1. 定常中性子源(原子炉中性子源)に設置されたSCND

1990年代、X線結晶構造解析は放射光X線を用いたタンパク質の構造解析が全盛を迎えようとしていた。しかし高強度放射光X線源といえども、当時タンパク質分子の水素原子を観測するのは困難であった。水素原子の観測にはSCNDは最適である。1991年、JRR-3が20 MW運転を開始した。そこで得られる中性子強度を検討してみるとタンパク質単結晶構造解析(以下これを中性子構造生物学(Neutron Protein Crystallography: 略してNPCと呼ぶ。))もその結晶体積が10 mm³あればBragg反射強度は十分測定可能であることが判明した。そこでタンパク質分子の水素原子を直接観測できるNPC専用のSCNDの建設が計画された。それにはさらにいくつかの技術開発が必要であった。1つは数万個のBragg反射を効率的に収集可能な中性子検出器である。従来のX線用イメージングプレート(IP)にGdをドープすることで中性子用イメージングプレート(NIP)を開発できた。¹⁾ガンマ線感受性が心配であったが、2 mm厚の鉛シートを中性子IPの前に置くことで中性子を減らすことなくガンマ線を1/20以下にすることができた。NIPを用いた中性子回折データ処理もX線結晶構造解析法で用いられていた処理プログラムDENZOが使えたので、NIP実用化により世界の原子炉中性子利用SCNDは大変普及した。フランスILLのLADIとVIVALDI、米国ORNLのIMAGINE、ドイツFRM-IIでのBIODIFF、韓国HANAROでのBio-C、オーストラリアANSTOでのKOALAなどはすべてNIP装備で実用化された。もう1つの技術開発は湾曲シリコン単結晶モノクロメーターである。JRR-3でNPC専用SCNDはすでに下流側に設置されている高分解能粉末回折装置と共存してビームラインの上流側に建設することになっていた。そのために湾曲シリコン単結晶を使う新しい技術を開発した。シリコン完全結晶を

ピアノ線で引っ張り曲げ単色中性子を試料位置でフォーカスすることで試料位置での中性子強度を上げた(I. Tanaka, N. Niimura and P. Mikula: *J. Appl. Cryst.* **32**, 525 (1999)). 同時にシリコンモノクロメーターはそこで使う波長以外の中性子を95%以上透過させるので、下流側に設置される装置は強度減衰のほとんどない中性子を使える特徴を備えている。ピアノ線による湾曲シリコンモノクロメーターは、その後、JRR-3でほかの単結晶回折装置(FONDER)や残留応力中性子回折装置(RESA)でも使われた。これら2つの技術開発を基にBIX-3, BIX-4が建設された。²⁾ BIX-3, BIX-4で得られるデータ品質は世界のNPC専用SCND装置の中でも最高のものであった。NPCが可能であれば有機化合物などの結晶構造解析も十分可能であり、BIX-3, BIX-4はそのためにも共用された。有機無機化合物の単結晶構造解析を目的にしたFONDERが熱中性子ガイド管ビームラインに設置された。³⁾ また、京都大学実験炉実験施設にも4軸SCND装置が稼働していた。日本の定常中性子源(原子炉中性子源)に設置されたSCND装置の仕様をまとめて表1に記した。ただし、ここには2軸の単結晶回折装置は含めていない。

2. パルス中性子源に設置されたSCND

核理研のパルス中性子源は世界初の本格的パルス中性子源であり、いまだパルス中性子源利用そのものの特徴がよく知られていなかったため、パルス中性子源利用がどれほど有用かを証明するのが使命であった。Bragg点は逆格子空間で離散的であるので、中性子全波長を使えるパルス中性子TOF法ではSCNDは測定効率の面で有利でないと考えられていた。筆者はposition sensitive detector (PSD)を用いることでその不利が改善されると考え、1973年にPSDを備えた4軸回折装置を建設し、TOF法SCNDの基礎的な特徴を明らかにした(新村信雄: (第9章)「中性子回折」, 実験化学講座(第4版) 10巻「回折」, p.481, 丸善(1992)). TOF法の特徴は検出器を固定したままで逆格子の[hkl]軸を波長がスキャンできるので、TOF法SCNDの特徴を活かし、波長依存性のあるsecondary extinctionデータの補正が可能であること、中性子のパルス性を利用した時分割測定の基本原理などを実証した。1980年に高エネルギー研究所ブースター利用施設にプロトン加速器利用のパルス中性子源施設(KENS)が開設され、検出器にエンコード方式一次元ガラスシンチレータを用いた単結晶中性子回折装置(FOX)が建設された。21世紀に入り、世界的にパルス中性子源の有用性だけでなく必要性が認識

表1 日本のSCND（ただし、2軸の中性子回折装置を除く）

原子炉中性子源 設置装置・略称	設置施設・ 略称	原子炉(MW)	モノクロメーター	試料位置中性子強度 (n/cm ² /sec)	試料環境	検出器	稼働時期	文献
4CND	KUR	KUR (5 MW)	Cu	~ 1.0 × 10 ⁴	低温	BF ₃	1965 ~ 2012	
BIX-3	JAEA	JRR-3炉室内 (20 MW)	Bent-Si	2.4 × 10 ⁶	低温	NIP	1999 ~	2)
BIX-4	JAEA	JRR-3炉室内 (20 MW)	Bent-Si	3.0 × 10 ⁶	低温	NIP	2002 ~	2)
FONDER	JAEA	JRR-3 thermal guide (20 MW)	Double-focus-Si, Vertical-focus-Ge PG	1.0 × 10 ⁵	高温, 低温, 磁場, 電場, 高圧	³ He	1998 ~	3)
パルス中性子源 設置装置・略称	設置施設・ 略称	加速器(MW)	繰返数(Hz)	試料位置中性子強度 (n/cm ² /sec)	試料環境	検出器	稼働時期	文献
4CSCD	核理研	300 MeV 電子 (5 kW)	100 から 110	~ 1 × 10 ⁴	常温のみ	³ He	1973 ~ 1992	
FOX	KENS	500 MeV 陽子 (5 kW)	20	~ 1 × 10 ⁶	高温	ガラスシン チレータ	1982 ~ 1994	
iBIX	J-PARC	3 GeV 陽子 (1 MW)	25	2.1 × 10 ⁸	低温	ZnS (¹⁰ B), WLSF	2008 ~	4)
SENJU	J-PARC	3 GeV 陽子 (1 MW)	25	4 × 10 ⁷	高温, 低温, 磁場, 電場, 高圧	ZnS (¹⁰ B), WLSF	2012 ~	

されるようになり、日本では大強度陽子加速器研究施設(J-PARC)が稼働を始め、そこに茨城県が出資し茨城大学が中心になり茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)が建設された。⁴⁾ iBIX建設仕様は以下のごとくこれまでのNPCの経験から検討決定された。

- i) NPCでは高強度中性子は必須であるのでcoupled moderatorのビームラインに建設する。
- ii) TOF法用検出器としてNIPは無効であるので、それに匹敵する位置分解能と高速性を有するScintillator fiber (Wavelength shift fiber利用)方式シンチレータを採用することにし、日本原子力開発機構の片桐政樹らの努力で位置分解能1 mmを実現できた。
- iii) γ 線による試料の放射線損傷を避けるため曲管ガイド方式を採用した。
- iv) Data処理プログラムを研究者が新たに開発するのでは実現までの障壁が高すぎるので、すでにアルゴンヌ国立研究所でTOF法に使われているISAWを企業との共同開発で改造して用いることにし、STARGazerという形で実現させた。

2012年J-PARCに2台目のSCNDとして特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置(SENJU)がiBIXの建設ノウハウを基に建設された。試料環境として高温、低温、電場磁場、レーザー照射などが印加可能なようにしてある。散漫散乱測定などを考慮して非結合ポイズン型モデレータービームラインが選ばれた。パルス中性子源に設置されたSCND装置をまとめて表1に記した。

現在、J-PARCにiBIXで取り扱える(135 Å)より大き

な単位格子(200 Å)のタンパク質結晶の構造解析可能なSCND建設が計画されている。ようやく多くのユーザーが自由な発想でSCNDを使いこなせる下地が整ってきた。この分野の更なる発展を期待したい。

振り返って見ると、日本において本格的なSCNDはNPC分野のために建設されたBIX-3、BIX-4で始まった。この分野の成果発表の1/3が実に日本からであるという程にこの分野を世界的に牽引してきた。その1つの現れとして、2011年にIUCr Monographs on Crystallography 25としてNiimura & Podjarnyにより“Neutron Protein Crystallography. Hydrogen, Protons, and Hydration in Bio-macromolecules.”(Oxford University Press)が上梓された。⁵⁾ NPCの観点からではあるがSCNDの発展の様子が本書に流れている。日本のSCNDが世界をこれからもリードして行って欲しいものである。

文 献

- 1) N. Niimura, *et al.*: *Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res.* **A349**, 525 (1994).
- 2) I. Tanaka, K. Kurihara, T. Chatake and N. Niimura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70 Suppl. A** 459 (2001), K. Kurihara, I. Tanaka, M. Refai-Muslih, A. Ostermann and N. Niimura: *J. Synchr. Rad.* **11**, 68 (2004).
- 3) Y. Noda, *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70, Suppl. A**, 456 (2001).
- 4) I. Tanaka, *et al.*: *Acta Cryst. D* **66** 1194 (2010).
- 5) N. Niimura and A. Podjarny: *IUCr Monographs on Crystallography* **25** (2011).

粉末X線構造解析法の進歩

虎谷秀穂

1970年代においては、X線結晶構造解析はもっぱら単結晶法の仕事であり、粉末法ではまともな構造解析をできないと言われていた。この粉末法に対する先入観を打破するきっかけになったのが、1960年代の後半、H. M. Rietveldによって提案されたリートベルト法である。

当時、X線源に比較してフラックスの弱い中性子を用いた構造解析の実験では、十分な大きさの単結晶の入手が困難で、粉末回折法が広く使われていた。個々の反射の面積から積分強度を求め、部分的に重なった反射の分解にはGauss近似を適用し、それでも分離が困難な反射は一括りにして1つの観測データとして扱い、最小二乗法にかけて構造を精密化していた。オランダのペテンにあるReactor Centrum Nederlandで中性子粉末回折を用い、より複雑な結晶構造の解析に挑んでいたRietveldは、積分強度の代わりにステップスキャンによる各ステップでのプロファイル強度を最小二乗法における観測データとして用いる方法を提案した。観測プロファイルをGauss関数で近似し、その半値幅をCaglioti, *et al.*の式で記述した。最小二乗法による理論粉末パターンのフィッティングでは、反射位置を計算する格子定数、プロファイルの形状を記述するプロファイルパラメータ、および積分強度計算に使われる結晶構造パラメータが同時に精密化された。このリートベルト法によって、粉末回折で避けられない反射の重なりに妨げられることなく、結晶構造を精密化できるようになった。当時、リートベルト法はすぐには広まらなかったが、1977年にMalmros & Thomas およびRay YoungらのグループによってX線粉末回折データへの応用が発表された後、徐々に知られるようになった。1979年、遅ればせながら、筆者もリートベルト法のプログラムを書き上げた。同時期、無機材研の泉富士夫氏もリートベルト法のプログラムの開発を進めていた。

1981年、G. S. Pawleyはリートベルト法のプログラムを改造し、積分強度を、構造パラメータによる拘束を解いて、独立パラメータとすることでパターン全体を一度に分解する方法を提案した。Pawleyはこの方法を中性子粉末回折データから格子定数を精密化する方法として提案した。その後、1986年、筆者によってこの方法がX線粉末回折データの全パターン分解に適用された。フィッティングに最小二乗法を用いたこの全パターン分解法が、現在、Pawley法として知られている。一方、Rietveldのパターン分解公式を反復的に適用して全パターンを分解するのがLe Bail法であり、1988年に発表された。Rietveldの分解公式のパターン分解への適用に関しては、1984年の繊維状結晶が与える二

次元回折データの分解例があり、Le Bail法開発に関するこの辺のいきさつが、Le Bail自身によって“Le Bail method story”としてWEB上に公開されている。

Pawley法もLe Bail法も、同じ位置で重なった反射、あるいはきわめて接近して重なった反射を分解できない。これらの反射に対してPawley法を用いた場合、特異行列あるいは強相関が生じる。よって、これらの反射は最初から等分割処理(等しい強度を付与してその比を固定する)が適用される。Le Bail法では反復法を用いるため、強相関による発散等を引き起こすことはないが、最初に等しい値を初期値にして反復を開始すれば、最終結果もほとんどそのままである。これら等分割処理された反射を、パターン関数を用いてさらに分解しようという試みが提案された。パターン関数をフーリエ変換して求まる各反射強度を用い、等分割処理した反射強度を比例配分しようというものである。最初のサイクルで計算されたパターン関数は、等分割処理の反射データを含むために不完全なものである。それを矯正するため、Davidは1987年、Maximum Entropy法を用いてパターン関数を求める方法を提案した。一方1992年、Estermann, *et al.*はパターン関数を二乗して無理やりにピークを鋭くする方法を提案した。前者は計算時間を要するために普及しなかったが、後者に関してはいくつかの解析例が報告されている。

全パターン分解法を用いて高角側までの重なった多数の反射を一度に分解できるようになると、1980年代の後半、直接法(direct methods)を適用し、単結晶法に準じた道筋で未知結晶構造を決定しようという動きが出てきた。当時の代表的な解析例として、McCuskerによる1988年のゼオライト系Sigma-2の構造決定が挙げられる。全パターン分解されたデータには等分割処理された反射強度が含まれるため、直接法を適用するにあたって単結晶法用のプログラムの改造が必要とされた。GiacovazzoのグループはSIRを改造してSIRPOWを提案し、その後種々の機能を搭載したEXPOを発表した。これらのプログラムは現在でも広く使われている。

直接法の適用には高角側までの高分解能回折データが必要とされる。しかし、粉末結晶、特に有機物の場合、その回折データは分解能も低く、高角側で質の高いデータが得られない場合が多い。そこで、パターン分解を必ずしも必要としないで構造を解くことができる直接空間法(direct-space methods)が提案された。この方法は、数学における、試行錯誤を繰り返し検査する直接探索法と同様である。結晶構造決定においては、ある構造モデルを仮定して粉末パターンを

計算し、観測パターンにフィッティングして評価関数を計算し、その関数値によってモデルを評価する。直接探索のプリミティブな方法である grid search (GS) が使用された例もあるが、決めるべきパラメータの数とともにその計算時間は天文学的に増加する。効率の良い探索法として Monte Carlo (MC) 法が用いられた。これは、メトロポリスのアルゴリズムに従い、評価関数の値が下がればそのモデルを採用し、上がればある一定の確率で却下あるいは採用する。GSのようにすべての事象を等確率で探索するのではなく、ボルツマン分布に従って探索する。メトロポリスのアルゴリズムに従うものとして、MC法以外に Simulated Annealing (SA) および Parallel-Tempering (PT) が使われている。MC法ではボルツマン分布関数の温度パラメータは一定値であるが、それを高温から徐々に下げていくのが SA、一方、複数の温度パラメータを用いて並列で探索するのが PT である。温度が高いと探索空間を大きく飛躍するので広域を探索でき、一方温度を下げると移動が小幅になるので局所空間を探索することになる。SA では広域から局所へ徐々に探索域を絞っていく。PT では複数の異なる温度を与え、広域と局所探索を同時並行で進め、時折探索域間でモデルを swap する。これらの方法以外に、遺伝的アルゴリズム (GA) や、その1つの発展形である Differential Evolution などが使用されてきた。これら大域的最適化法に基づく結晶構造決定の方法を一括りにして直接空間法と呼んでいる。なお、直接空間法では、個々の原子の全 x , y , z 座標を同時に探索にかけるのでは、あまりにパラメータが多くて解の探索が困難になる。そこで、一般に分子構造を近似する剛体モデルが導入され、剛体の重心位置および方位を規定する6個のパラメータ、および側鎖がある場合にはその torsion angle を加えた10個前後のパラメータを変化して探索が行われる。直接空間法は高分解能データを得にくく、また剛体モデルを適用しやすい分子性結晶の構造決定に広く適用され、実績を上げてきた。しかし、単位胞内に結晶学的に独立な2個の四面体と4個の独立原子(よって24個の未知変数)をもつ無機化合物 Ca_2SiO_4 の構造を SA で解いたといった例も報告されている。¹⁾

直接法および直接空間法は、問題をそれぞれ逆空間および直接空間で解く方法である。一方、両空間を巡回しながら解く方法として、2004年、Oszlányi and Sütőによって提案された Charge flipping (CF) が知られている。この方法は、逆空間で観測構造因子にランダムに位相付けすることからスタートする。逆フーリエ変換で電子密度分布を求め、電子密度がある閾値よりも高ければそのまま、低ければ電子密度の符号を逆転させる。修正された電子密度分布のフーリエ変換で構造因子を求め、その位相を観測構造因子に適用して再び逆フーリエ変換する。この巡回の手続きの繰り返しで徐々に正しい電子密度分布を求めることができる。

直接法でもすべての原子が一度に求まらない時には、単結晶法と同様に差フーリエが計算される。一方、Maximum

Entropy法を用いて電子密度分布を求めることが坂田誠氏らのグループで始められ、その後国内で広まり、多くの解析例が報告されている。また、西堀英治氏らによって MEM と GA を組み合わせて未知結晶構造を解く方法、GPUの導入による計算時間の短縮などが提案されている。

リートベルト法の出現に始まる粉末法による結晶構造解析の進歩は、解析アルゴリズム発展の歴史でもあった。他方、実験データの質が解析結果を左右するのは実験科学の鉄則で、車の両輪の片方として放射光粉末回折による高分解能データの取得がその進歩に大きく貢献した。粉末回折実験では、放射光ビームがもつ高い平行性が、強度の大きな損失なしに回折側に結晶アナライザーを用いることを可能にし、それによって高分解能と高S/N比をもつ回折データの取得を可能とした。しかし、同時にシャープな反射を測定するためには、細かいステップでの測定が求められ、測定時間が増大した。測定時間を短縮するため、1996年、PFでは6個のアナライザー・検出器を放射状に並べた多連装計数装置が設置された。²⁾ このタイプは PAL, SPring-8 へと展開し、また HASYLAB でも同じタイプが開発された。一方、ESRFでは9個のアナライザー・検出器を2°間隔で東ねた多結晶アナライザーが開発され、その後 SLS, Australian Synchrotron, APS へと展開された。Diamond の粉末回折計は PF 型と ESRF 型のハイブリッドで、 $9 \times 5 = 45$ 組のアナライザー・検出器を備えている。現在は、これらに自動試料交換ロボットを付けてハイスループットでデータを測定するのが主流になっている。

放射光粉末回折の利点は実験室系の装置にも活かされてきた。入射側での Johansson モノクロメータの使用は放射光粉末回折実験以前の話であるが、これによる $K\alpha_1$ 成分のみの入射ビームは、反射の重なりを半分を抑え、粉末構造解析に大きく寄与している。もう1つは、多層膜ミラーを用いた実験室系での平行ビーム光学系の実現である。また、対数螺旋曲線上に10個並べた結晶アナライザーで同じ反射を連続的に跳ね、高分解能を保ったまま強度を10倍に高めることができる CMCA (Compact Multi-Crystal Analyzer) は、放射光粉末回折で使用される多結晶アナライザーを実験室系で実現したものと言える。³⁾

粉末回折における反射の重なりの問題をいかに解決するかということが粉末X線結晶構造解析の大きな命題であった。理論面ではさまざまなアルゴリズム、方法が開発されてきた。一方、実験的には高分解能の回折データを得ることに注力されてきた。最近では多数の使いやすいソフトウェアが普及して、粉末結晶構造解析が身近なものになっている。

文 献

- 1) H. Toraya and S. Yamazaki: *Acta Cryst.* **B58**, 613 (2002).
- 2) H. Toraya, *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **3**, 75 (1996).
- 3) H. Toraya: *J. Appl. Cryst.* **42**, 485 (2009).

粉末結晶構造精密化用ソフトウェアの開発

泉富士夫

- 粉末X線・中性子回折データを用いる結晶構造の解析は、
- 1) 粉末回折パターンを指数づけし、格子定数の近似値と可能な空間群を決定する。
 - 2) 逆空間法、直接空間法、デュアルスペース法(チャージフリッピング)により構造モデルを構築する。
 - 3) リートベルト法により格子定数と結晶構造パラメータを精密化する。
 - 4) 最大エントロピー法(Maximum-Entropy Method: MEM)により電子密度(X線回折)あるいは干渉性散乱長密度(中性子回折)の空間分布を決定する。

という4段階からなっている。4)はリートベルト解析を補完し、より詳細な構造情報を入手するためのオプション解析である。筆者は3)と4)で使用するプログラム群を作製するとともに、ネット上での無償配付と執筆・教育活動を通じ、それらの普及に鋭意努めてきた。

多目的パターンフィッティング・システムRIETANは1980年代から営々と開発し続けてきたが、2000年にリリースしたRIETAN-2000はひとときわ熱的な歓迎を受けた。RIETAN-2000の利用を前提とする粉末X線リートベルト解析講習会の開催と同講習会のテキストを母体とする「粉末X線解析の実際」の出版がその利用拡大に拍車をかけた。2007年には多くの新機能を追加するとともに詳細な英文マニュアルも添付した後継プログラムRIETAN-FPを公開し、国産ソフトウェアの雄としての地位を確固たるものとした。さらに「粉末X線解析の実際」を2009年に増補改訂し、MEMと未知構造解析に関する章を追加した。¹⁾

リートベルト法は1969年に提案されて以来、本質的な進化を遂げたとは言いがたく、今やルーチンワークに頻用される古典的構造精密化法の感が強い。群雄割拠し、なおかつ陳腐化したリートベルト解析のプログラムをいくら補強したところで、もはや高い評価は獲得できない。われわれは粉末回折による構造精密化の新方法論、すなわちMEMに基づくパターンフィッティング²⁾(MEM-based Pattern Fitting: MPF)をRIETAN-2000/FPに組み込むことにより両プログラムの学術的価値を飛躍的に高めた。

図1に示すように、MPFではMEM解析と全パターンフィッティング(whole-pattern fitting: w.p.f.)で得られた構造因子 F を互いにやり取りすることにより結晶構造を最適化する。まずリートベルト解析後に推定した観測構造因子 F_o (Rietveld)のMEM解析により求めた電子・散乱長密度をフーリエ変換し、改良された構造因子 F (MEM)を計算する。

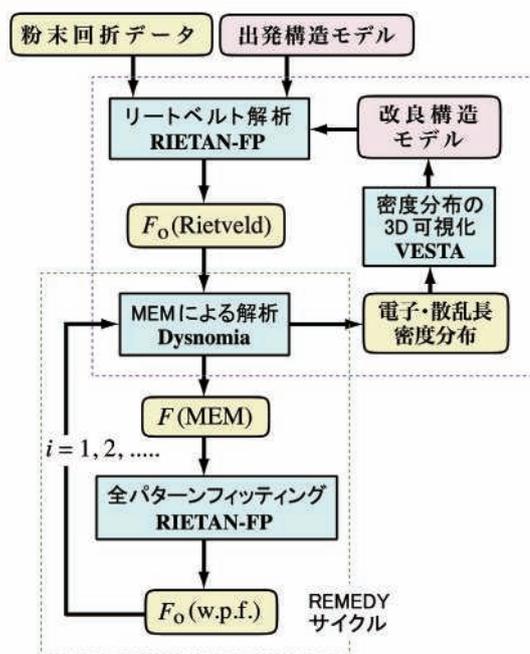


図1 リートベルト解析とMPFによる構造精密化のフローチャート

密度の空間分布を三次元(3D)可視化し、必要ならリートベルト解析における構造モデルを変更してリートベルト・MEM解析を繰り返す。MEM/リートベルト法(図1上の破線に囲った部分)と呼ばれるこの手法は、粉末回折パターンにおける反射の重畳のために、大なり小なりリートベルト解析で採用した構造モデル寄りのバイアスがかかった電子・散乱長密度を与える。

次に、構造因子を $F(\text{MEM})$ に固定し、回折パターン全体を対象として結晶構造と無関係なパラメータ(尺度因子、格子定数、プロファイル・パラメータ、バックグラウンド・パラメータなど)をRIETAN-FPで精密化し、MEM解析で抽出した構造情報を粉末回折データの解析にフィードバックする。w.p.f.終了後に、各ステップにおける観測ブラッグ反射強度を最新の $F(\text{MEM})$ に基づいて再分配することにより $F_o(\text{w.p.f.})$ を計算する。引き続き $F_o(\text{w.p.f.})$ をMEMで再解析し、 $F(\text{MEM})$ を求める。以後、w.p.f.とMEM解析とを、前者における R_{wp} がもはや減少しなくなるまで交互に繰り返す(REMEDYサイクル)。

通常、信頼度指標は第1サイクルで著しく低下するが、積分強度から算出する R_B と R_F がとりわけ激減する。密度分布に及ぼす構造モデルの影響はREMEDYサイクルが進むにつれ、急激に薄れていく。その過程で密度分布が感

知できる程度に変化するの言うまでもない。MEMで得た構造情報を取り込んだw.p.f.を反復すれば、反射が重なり合った2θ領域における観測回折強度の分配はもとより、結晶構造と無関係な尺度因子やプロファイル・パラメータなども改善される。

MPFの独創性は、構造因子の改善をMEMに任せ、結晶構造と関係ないパラメータだけをw.p.f.で精密化するところに存する。F(MEM)のw.p.f.へのフィードバックは、MEMによるartifactの生成に歯止めを掛けることにつながる。MPFはMEMの助けを借りて粉末回折データに含まれる構造情報を極限まで引き出せるという点で、リートベルト法を凌駕している。MPFは単位胞中の電子(X線)あるいは散乱長(中性子)の密度により実質的に結晶構造を表現する。したがって、イオン伝導体中の可動イオンのような不規則な配置をとる化学種の空間分布や非調和熱振動をX線・中性子回折により決定し、X線回折データから化学結合を視覚化するのに役立つ。

REMEDYサイクルでは、煩雑なファイル処理と反復計算が必要となる。そこで、誤差調整因子を指示通りに変えながら複数組のMPF解析を自動的に実行するためのシェルスクリプトMPF_multiを2010年に追加投入した。このUNIX用ユーティリティーがOS XばかりでなくWindows上でも使えることは特筆に値する。

室温や高温で測定した粉末回折データのリートベルト・MPF解析における未解決の課題が熱散漫散乱(Thermal Diffuse Scattering: TDS)強度の補正である。TDSは格子振動による単位胞の変形に起因しており、その強度は Q^2 に比例する。TDSはブラッグ反射の直下に現れるため、観測積分強度にプラスの系統誤差をもたらす。原理上、高 Q 領域の回折データを容易に測定できる飛行時間型中性子回折ではTDSは解析結果にとくに悪影響を及ぼすので、TDS補正の方法論の確立が強く望まれる。

差別化技術と訴求効果を兼ね備えたソフトウェアの開発を望む筆者らはRIETANのブラッシュアップに飽き足らなくなり、3D可視化技術を駆使したプログラムVICSとVEND、さらにはMEM解析プログラムPRIMAを2001年に製作し始め、VENUSシステムとして結実させた。その後の機能増強、統廃合、ファイルコンバーターの追加を経て、現時点でVENUSはVESTA³⁾(3D可視化)、Dysnomia

(MEM)、ALBA(最大エントロピー・パターンソン法:MEP)、Alchemy(ファイル変換)からなる一大パッケージへと成長した(図2)。

Fortran 90プログラムPRIMAの後継として設計から一新して製作したC++プログラムDysnomiaには次の新機能が追加された。

- 1) 複数の次数の一般化制約条件
 - 2) ケンブリッジのMEMアルゴリズム
 - 3) 格子面間隔dに基づく重み付け
 - 4) 離散フーリエ変換(DFT)と高速フーリエ変換(FFT)の自動切り替え
 - 5) OpenMPによるスレッドレベルの並列計算
- 1)~3)はMEM解析の結果を改善する効果があり、4)と5)は計算を加速する。FFTは大規模な問題においてメモリー使用量を激減させる。

PRIMAはMEMのアルゴリズムとしてゼロ次元単一ピクセル近似(ZSPA)を採用していた。しかし、ZSPAは厳密な情報エントロピー(S)最大の条件から逸脱した解を与えることがヨーロッパの研究者から厳しい批判を浴びている。数学的にはSが高いほど確からしいので、よりSの高い解を与えるケンブリッジ法のほうがZSPA法より優れている。従来は、ケンブリッジのアルゴリズムを使うには商用MEMライブラリーのMemSysが必要不可欠だった。このため、ケンブリッジ流アルゴリズムが無償プログラムDysnomiaに実装されたことの意義はきわめて大きい。

VICSとVENDを統合し、GUIを再構築し、多数の新機能を追加したVESTAはオブジェクト指向、マルチプラットフォームのC++プログラムであり、研究・教育の場で絶大な人気を博している。VESTAは結晶構造、磁気構造、異方性・非調和熱振動、電子・散乱長密度の等値曲面をビジュアル化するためのツールとして威力を発揮する。複数の結晶・分子の重ね合わせ表示という秀逸な機能も有している。

VESTAは電子状態の計算結果(電子密度、波動関数、静電ポテンシャルなど)も視覚化できるので、結晶解析と電子状態計算の世界を繋ぐ架け橋として夥しい数の研究に貢献してきた。VESTAに関する論文の被引用数/日は今年や1を軽く超えている。筆頭著者の半数超が外国人だという事実は、VESTAが国産結晶学ソフトウェアには稀なグローバル化を果たしたことを如実に物語っている。豊富な機能と親しみやすいGUIに加え、充実した英文マニュアルも国際的な普及に一役買っているのであろう。

文献

- 1) 粉末X線解析の実際、第2版、中井泉、泉富士夫編、朝倉書店(2009)。
- 2) F. Izumi: *Solid State Ionics* **172**, 1 (2004)。
- 3) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011)。

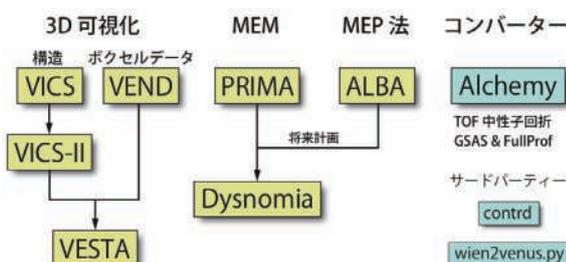


図2 VENUS開発の歴史

表面界面・薄膜構造解析法の発展

高橋敏男

1. 表面X線回折法

結晶清浄表面に出現する再構成構造や、結晶表面に1原子層程度の異種原子を吸着した時にできる吸着構造のような長周期構造の研究は、1927年のDavisson-Germerによる最初の電子回折実験以来、主として低速電子回折 (LEED)、反射高速電子回折 (RHEED)、透過電子回折 (TED) などの電子回折で行われてきた。X線回折でこのような研究を行うことは、散乱に寄与する原子数がきわめて少ないので、1970年代頃までは困難であると考えられていた。しかし、1980年前後にシンクロトロン放射から高強度のX線を利用できるようになり事情は一変した。今日では、表面X線回折 (SXD or SXRD : Surface X-ray Diffraction) 法として定着し、表面界面や薄膜の構造解析には不可欠な存在となっている。

SXDの特徴は、散乱過程を1回散乱で説明できる点である。このため、多重散乱過程を無視できないLEEDやRHEEDなどの電子回折に比べて、解析がきわめて容易である。また、測定 の角度精度が高いので、得られる結果の精度も高い。さらに、X線は電子線に比べて侵入長が深いので、表面近傍のみならず埋もれた界面や薄膜などにも適用できる。また、TEDやイオン散乱などと異なり非破壊的に構造を決定することができる。SXDは、以下に述べるように、in-plane回折とout-of-plane回折に大別される。

in-plane回折は、散乱ベクトル \mathbf{Q} がほぼ試料表面に平行になる配置で行われる。入射X線は、試料表面すれすれに全反射臨界角付近の角度で入射され、回折X線も試料表面すれすれの方向で観測される。微小角入射X線回折 (GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction) とも呼ばれる。

in-planeの配置では、入射線は全反射の臨界角付近の角度で入射するので、X線の侵入深さは数nm程度と浅くなり表面層に対する感度が高くなる。同時に、基板からのバックグラウンド散乱を低減できるのでS/B比も改善できる。

in-plane回折は、最初は、実験室のX線源を用い、GaAs基板結晶上にエピタキシャル成長させたAl薄膜に適用され、薄膜由来のブラッグ反射の測定から薄膜の面内の格子定数や結晶性の評価に利用された^{1),2)}。その後、結晶清浄表面や吸着表面などのように、表面近傍に形成される再構成した二次元長周期構造の解析に広く応用されるようになり、今日に至っている。

このような表面層にできる二次元周期構造では、逆空間で考えると逆格子ロッドに沿って散乱振幅をもつ。長周期構造の場合には、非整数次ロッド (FOR : Fractional-Order Rod) について測定すれば、基板結晶からの散乱の寄与が含

まれないので、再構成した原子層のみを解析できる。

in-plane回折では、散乱ベクトルの表面垂直成分 Q_z がほぼ零であることから再構成した原子配列を表面に投影した二次元構造が求められる。通常、初期モデルの構築には、二次元Patterson Mapが利用される。

1980年代にはすでに、Ge(001) - 2×1 , InSb(111) - 2×2 などの結晶清浄表面の再構成構造が解かれている^{1),2)}。さらに、異常分散を利用して、埋もれた界面で長周期構造形成に関与している元素を特定する研究も比較的初期の頃に行われている^{1),2)}。実際の測定では、全反射臨界角付近では、入射線と全反射線の多重散乱効果のために回折線強度も視射角に敏感になるので、1回散乱と見なせるような臨界角の2倍程度の視射角の入射条件で行われるのが普通である。

表面界面・薄膜の原子配列を三次元的に決定するためには、散乱ベクトル \mathbf{Q} が表面に垂直な成分 Q_z を含むような配置をとる必要がある。このためには、少なくとも入射線、あるいは回折線の一方は表面に対して大きな角度をなすようなout-of-planeの配置で測定を行う必要がある。鏡面反射(00ロッド)の測定を除いては、通常、入射線が表面すれすれの角度で入射される。

out-of-plane回折では、散乱振幅 $F_{hk}^{\text{total}}(L)$ は、

$$F_{hk}^{\text{total}}(L) = F_{hk}^{\text{subst}}(L) + \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) \cdot F_{hk}^{\text{surf}}(L)$$

で与えられる。 $F_{hk}^{\text{surf}}(L)$ は、着目している表面界面・薄膜など二次元周期構造からの散乱振幅であり、 \mathbf{R} は基板結晶に対する二次元周期構造の位置座標である。 h, k はロッドを指定する指数である。 L はロッド上の点を指定する指数であり、散乱ベクトルの表面垂直成分 Q_z に対応する。通常、基板結晶のBragg点で L が整数になるように規格化される。

$F_{hk}^{\text{subst}}(L)$ は、基板結晶に由来する散乱振幅である。基板結晶も表面あるいは界面という平面で結晶のもつ表面垂直方向の周期性は切断されることになる。このため、基板結晶は二次元周期性しかもたないことになり、逆空間では、Bragg点を通り表面垂直方向のロッドに沿って散乱振幅をもち得ることになる。この逆格子ロッドはCrystal Truncation Rod (CTR) と呼ばれる^{1),2)}。

この基板結晶からのロッド状の散乱は、基板結晶の単位胞(表面の面指数に応じて、 a, b 軸が表面に平行な面内に定義される)からの散乱振幅を $F_{hk}(L)$ とすれば、半無限個の単位胞から散乱振幅の和として計算され

$$F_{hk}^{\text{subst}}(L) = F_{hk}(L) / [1 - \exp(-i2\pi L)]$$

で与えられる^{1),2)}。

このように、 h, k が整数のBragg点を通るロッドに沿っ

て現れる散乱はCTR散乱と呼ばれ、この散乱強度分布を測定することにより、単結晶表面の再構成構造や吸着構造における表面付近の原子配列を基板結晶の原子座標を基準に三次元的に決定できることになる。初期の頃に、Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Bi, Si(111) - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Agなどの吸着構造については、それまで未知であった構造が被覆率も含めてSXDにより初めて解明された。^{1), 2)} 近年では、さらに表面層を厚くした比較的薄い薄膜でも基板結晶に対して解析されている。

長周期構造の場合に、非整数次ロッドFORでは基板結晶からの散乱が含まれないので、FORについて $F_{hk}^{\text{surf}}(L)$ を測定すれば、長周期構造をとる表面層のみを三次元的に解析できる。前述のin-plane回折は、FORで $F_{hk}^{\text{surf}}(L)$ の $L=0$ 付近のみを測定することに相当する。

2. 回折装置

表面界面・薄膜の構造研究の対象になる試料は、通常、平板状の大きな試料である。このため、表面X線回折では、入射X線および回折X線が試料表面となす角度を制御して測定することが重要になる。しかも、入射X線を試料表面に対して全反射臨界角(通常 0.2°)付近で、 0.01° 以下の精度で入射する必要がある。このような事情により、単結晶構造解析でよく用いられる4軸回折計では、試料表面に対する入射線や回折線の角度を制御して測定するには困難を伴い、SXDでは4軸回折計を基本にしてさらにほかの自由度を追加した回折計が開発されている。

例えば、Z軸回折計(および、6軸回折計)では、入射線の視射角を制御するために、4軸回折計全体(ω 軸は水平)を回転する自由度(ω 軸に直交する鉛直回転軸)を1つ追加し、さらに、ロッド上の所定の位置からの散乱を測定するために、検出器に2つ目の回転の自由度を追加し、合わせて6つの回転の自由度をもたせている。¹⁾⁻³⁾ また、4軸回折計の ω 軸と2 θ 軸を同軸ではなく分離し、測定可能領域を広めた2+2(および、2+3)と称される多軸回折計も開発されている。³⁾

結晶表面やエピタキシャル成長結晶のその場観察のように、超高真空中の試料を測定する必要がある場合には、回転の自由度を真空内に設置することは、精度および駆動の点で困難を伴う。このため、真空装置全体を回転させる方法、あるいは、大気中の精密回転を差動排気回転シールを介して真空中に伝達する方法などを単独あるいは組み合わせて用いられている。

3. 解析方法

測定で求められた積分回折強度の補正は、基本的には単結晶の場合と同じであるが、逆空間でロッドとEwald球が交差している点、面積補正などに注意が必要である。¹⁾⁻³⁾ 構造モデルがある程度予測される場合には、試行錯誤法により最小自乗法を用いて原子座標、温度因子、占有率、ラフ

ネスなどを最適化できる。しかし、表面や界面では、予測が困難な原子配列をとる場合も多く、直接法により構造を求める試みがいくつかなされている。例えば、光学におけるホログラフィの原理を利用する方法や、コヒーレントX線散乱の分野で近年発達した反復位相回復法を利用する方法などで、原子や原子層が電子密度分布として解析されている。二次元周期構造では、表面深さ方向に周期性がないことに伴い、散乱に寄与する総原子数が未知であるという本質的な問題点をかかえており、SXDにおける直接法は、まだ発展途上にあり今後の進展が期待される。³⁾

4. おわりに

ここでは、表面X線回折法を構造解析の観点から述べたが、表面に特有な二次元構造や鎖状擬一次元構造の相転移現象について多くの研究がなされている。また、測定の対象として、固液界面でも初期の頃から多くの研究が継続的になされている。

CTR散乱の測定では、ロッドに沿って多くの測定データが必要になる。通常、ロッド上の1点の回折強度を得るためには、試料をロックして積分強度を求める必要があり、測定には長時間を要する。近年は、二次元検出器の進歩に伴い、試料は静止した状態で測定し回折斑点強度を積分する方法も多用されるようになり測定時間の短縮が可能になってきている。RHEEDやTEDに類似した反射型や透過型の配置で二次元検出器により複数の反射を同時測定する方法もある。³⁾ 構造の時間変化を追う場合には、さらなる迅速測定が要求されるが、最近、波長角度同時分散型の測定法が開発され、ロッドに沿った回折強度を同時に測定できるようになり、繰り返しの効かない現象でミリ秒領域の時間分解能が得られている。

他方、実験室のX線源を利用する薄膜回折装置でも光学系、回折計、検出器の改良や進歩によりnm領域の薄膜でも測定が可能になってきている。

誌面の都合で、ここでは表面X線回折法についてのみ触れたが、X線や中性子の反射率法、X線定在波法でも表面界面、薄膜の構造に関する有用な知見が得られるが、指摘するに留めておく。

文 献

- 1) R. Feidenhansl: *Surf. Sci. Rept.* **10**, 105 (1989).
- 2) I. K. Robinson and D. J. Tweet: *Rept. Prog. Phys.* **55**, 599 (1992).
- 3) 田尻寛男, 高橋敏男: 放射光 **22** (3), 131 (2009), および引用文献.

Toshio Takahashi, 東京大学物性研究所(教授)

時間分解結晶構造解析法の発展

植草秀裕

時分解(時分割)結晶構造解析は、結晶の動的な変化に注目し、時間を追って結晶構造解析を繰り返すことにより、各時刻での結晶構造を得て、それを時間軸にそって並べることにより、結晶構造変化を調べる解析であり、動的構造解析の1つと言える。各点の結晶構造を1コマとし、それを並べて動画(ムービー)を作ることに相当する。分子の構造や分子の配列を三次元的に正確に捉えることができる結晶構造解析法を用いて、分子の反応・動きを見ることは構造化学にとって非常に重要であり、結晶状態で分子構造・結晶構造変化を起こす系では時間分解結晶構造解析が行われてきた。この解析手法は構造変化の性質や時間スケールに応じて、さまざまな測定手法が使われる。例えば、構造変化が可逆か不可逆か、時間スケールはミリ秒以下か数時間レベルか、などに依存する。

例えば、不可逆反応の場合には、反応が終了する前に複数の時点での反射データセット測定が必要である。反応の進行が遅い場合、温度などの外部条件制御で進行速度を制御できる場合は、実験室系の測定により十分に時間分解結晶構造解析が可能である。しかし、反応速度が早い場合には、特に迅速にデータセットを測定できる測定装置が必要になってくる。多くの化学反応はこの不可逆なケースに相当する。

不可逆反応で、時間スケールがやや長い系を紹介する。Co-C共有結合をもち、ビタミンB₁₂のモデル化合物として知られるコバロキシム錯体は、結晶への可視光照射により、結晶状態を保ったまま分子が異性化、ラセミ化することが知られている。したがって、結晶へ光照射を行いながら、完全な反射データセットを繰り返し測定すれば、化学反応の進行を構造変化として明らかにすることができる。この反応が発見されたのは1970年代であり、結晶相光反応の進行がかなり遅かったため4軸型回折計を駆使して時間分解結晶構造解析が行われ、構造変化の様子が明らかになった。しかし、より早い結晶相反応を時間分解測定するためには、迅速X線回折測定装置を開発する必要がある。このような装置は4軸型回折計で用いられていたシンチレーションカウンター(点検出器)ではなく、二次元のX線検出器を備え、多くの反射を同時に測定する必要がある。日本では1980年代に二次元X線検出器であるイメージングプレート(IP)が開発され、大面積、高感度、高直線応答を活かし迅速測定に用いられた。放射光施設ではIPを利用した巨大分子用ワイセンベルグカメラが活躍した。このような迅速測定装置が実験室系で低分子の測定に用いられるよう

になるのは1990年代になってからである。神谷信夫(理研、当時)らは、1995年に可変層線スクリーンを備えたワイセンベルグカメラ型IPカメラを開発し、実験室系でのデータセット測定を1時間以内で行うことができるようになった¹⁾(図1)。このような装置を使った時間分解測定では、15時間以内で反応が進行するコバロキシム錯体の光反応について、1時間以内のデータ測定を繰り返すことにより反応中間体の構造を含めて分子構造変化を明らかにすることができた²⁾(図2)。この装置の開発に協力していた大橋裕二(東京工業大学、当時)らは、1996年以降、改良型のIPワイセンベルグカメラを継続して開発し、理学電機より市販モデルであるR-AXIS RAPIDが1998年に発表された(詳細は「単結晶回折装置」項を参照)。

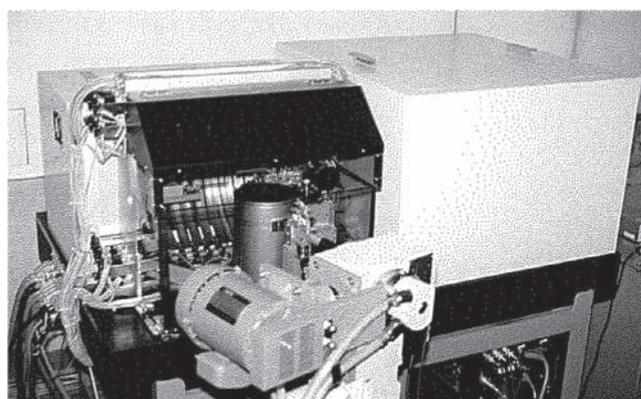


図1 IPワイセンベルグカメラ IPD-WAS (1990年)

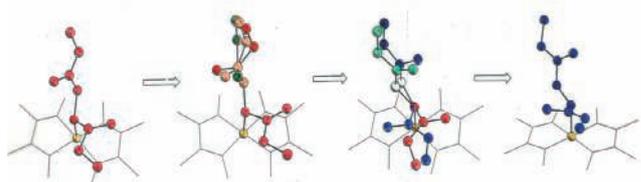


図2 ジメトキシカルボニルエチル コバロキシム錯体の結晶相光反応の時間分解結晶構造解析

また、90年代半ばは海外で二次元X線検出器としてCCDを用いた装置が販売された。これらの二次元検出器を備えた迅速X線回折測定装置は現在では実験室系測定装置の標準となり、短時間で反射データセットを測定できることから、時間分解測定だけでなく、不安定分子の測定や、ハイスループット測定に欠かせないものとなった。時間分解結晶構造解析は装置の開発という面も重要であるが、反応系(分子や結晶構造の選択、設計)の選択や、測定条件の選

択も重要である。例えば、反応系の温度を下げることにより、反応を止め結晶構造をいわば凍結することができれば(クライオ・トラップ法)、装置の時間分解能にあまりかわからず、時間分解測定が可能となる。いくつかの結晶相反応ではこの考え方をういて不安定中間体を効率よく結晶中に捉え、その構造解析に成功している(光励起状態と反応中間体の構造を参照)が、反応前、不安定中間体、反応後の構造が観測されており、一種の時間分解解析と言える。

さらに時間分解能の高い二次元型のX線検出器は現在でも盛んに開発が進められており、時間分解測定への応用が期待される。現在はIP, CCDのような蓄積型検出器でなく、実時間でX線フォトンが検出される二次元X線検出器が注目されている。蓄積型で必要であった、露光、読み取り、消去といったプロセスがないため、例えば結晶を連続して回転させながら数秒以内で反射データセットを収集することができる。このことから、不可逆反応であっても、秒、ミリ秒単位の時間分解能で時間分解解析が可能になると考えられる。なお、放射光を使った測定に限られるが、白色X線を使う白色ラウエ法により、さらに迅速に(効率よく)反射データセットの測定が可能であり、主にタンパク質結晶の時間分解測定が行われている(別項参照)。

さて、分子の励起状態のように、マイクロ秒以下で変化が終了する系では、迅速測定により反射データセットを測定するアプローチは不可能であり、検出器以外で時間分解能をもたせる必要がある。しかし分子の励起は可逆系であり、多数回の繰り返しが可能であることを利用し、分光学の分野で使われるポンプ・プローブ法が時間分解測定に応用されている。³⁾ 短パルス性をもつX線源である放射光をプローブ光に、短パルスレーザーをポンプ光に用いることで、時間分解のあるX線回折測定へと無理なく展開された。

単結晶へのパルスレーザー照射により、結晶内に瞬時に励起状態分子が高い占有率で生成するが、その占有率は数百マイクロ秒程度で減少し、基底状態分子のみの結晶へと戻る1つのサイクルの繰り返しを考える。実際には結晶の劣化もあるが、このサイクルは十分な回数繰り返しが可能である。放射光はピコ秒幅のパルスX線であり、各サイクルの任意の時点だけに繰り返しX線入射が可能である。これにより得られるX線回折は、あるサイクルの特定時点の結晶構造情報を持ち、その時点の結晶構造解析が可能となる。パルスX線を入射する時点を変えることにより任意の時点の構造が得られるため、これらの構造を並べることで分子構造・結晶構造変化のムービーを作ることができる。

これがポンプ・プローブ法による時間分解結晶構造解析の原理となる。図3では、パルスレーザーなどのポンプ光により結晶の状態が繰り返し変化する様子を示している。放射光のパルスパターンAを使うと、ポンプ直後の状態のみがX線回折強度から解析でき、パターンBではポンプ光による状態変化が半分以上戻ってきた状態が解析される。ここでX線回折測定は通常の蓄積型二次元検出器(IP, CCD)を使った方法が用いられるが、露光時間はサイクルの時間より十分長い数秒であり、回折線のパルス性を考慮する必要はない。実際には放射光のパルス幅、間隔の制御、励起光(パルスレーザー)との同期の問題、結晶の劣化の問題があり、系の選択はもとより測定パラメータを非常に慎重に設定する必要がある。実施例は少ない。ポンプ・プローブ法による結晶構造変化のムービーの作製は今後期待される。一方、パルスレーザー照射の瞬間に結晶構造中の励起分子の占有率が最大になるという考えに基づき、KEK PF-AR NW14Aを使った励起構造解析が報告されている(別項参照)。⁴⁾

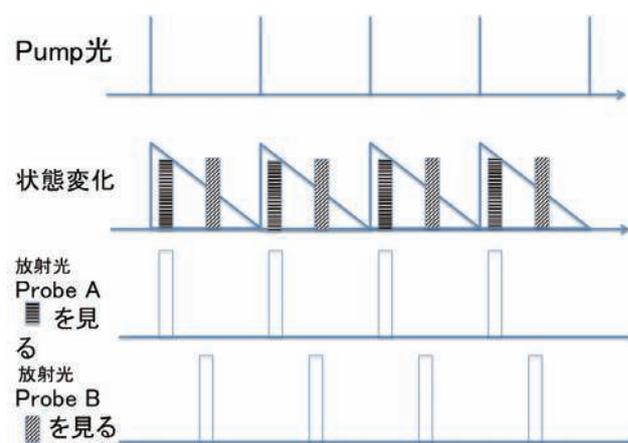


図3 Pump-Probe法時間分解測定のご概念図。放射光のパルスパターンAとBとで異なった状態からの回折を測定することができる。

文 献

- 1) N. Kamiya and H. Iwasaki: *J. Appl. Cryst.* **28**, 745 (1995).
- 2) Y. Ohashi, Y. Sakai, A. Sekine, Y. Arai, Y. Ohgo, N. Kamiya and H. Iwasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2517 (1995).
- 3) P. Coppens, I. I. Vorontsov, T. Graber, M. Gembicky and A. Y. Kovalevsky: *Acta Cryst. A* **61**, 162 (2005).
- 4) 星野学: 日本結晶学会誌 **55**, 2 (2013).

核酸の結晶化技術および解析法の発展

竹中章郎

核酸結晶のX線解析法は低分子やタンパク質の場合と基本原理は同じであるが、実験および解析法が後者の2つで異なるように、タンパク質と核酸でも違いがある。タンパク質結晶学はヘモグロビンの解析以来多くの研究者によって工夫された解析技術が順調に発展してきたが、核酸はタンパク質と同じようにはいかなかった。核酸分子を単体として精製できるのはtRNAに限定され、しかも結晶化が容易ではないので実際に解析されたtRNAの構造は60年経った今でも数例に留まっている。多くのDNAやRNAは長鎖の高分子なので配列が均一な試料を得ることができないために、一軸方向に配向させた繊維状の物質として取り扱われた。これでは、らせん構造の変化を調べることができても内部の原子配置を明らかにすることができなかった。

複雑な核酸の単結晶による構造研究が加速したのは1980年以降である。ヌクレオチドを1残基単位で結合させる有機合成化学的手法が自動化された今日では、長くなるにつれて収率は低下するが80残基以下ならば結晶化サンプルとして任意の配列のDNAやRNAを合成できるようになった。一方、DNA/RNA合成酵素を用いた*in vitro*合成も可能になり、長くなるとこの方法が使われる。結晶化ではタンパク質の技術やノウハウをそのままは使えない。コンピュータソフトも核酸分子に対応していないことが多い。核酸結晶に特化した注意と工夫が必要になるので、本稿では、核酸の性質について解説を交えながら、技術発展の歴史を振り返ることにする。

長鎖の核酸には種々の機能構造が含まれているので、サンプル調製では特定の活性や特徴をもつ配列を選出する必要がある。DNAの場合は複製、転写、組み換え、トランスポゾンなどの過程を制御する種々の配列や、物理化学的に奇妙な挙動を示す配列などに着目する。RNAでは、まず細胞内転写物の中から活性鎖の配列をリクルートし、さらに種々の配列加工実験や残基の変異実験によって機能構造単位と活性部位を特定して配列をスリム化する。このようにして得たサンプル配列に、結晶化や位相決定を容易にするための改変を導入する。

タンパク質分子では正負両方の電荷が分子表面に散在しているため、互いの電荷を打ち消し合うように会合することによって結晶化が実現する。一方、核酸分子は、表面がリン酸基による負電荷で覆われているので、水に溶けやすく自己会合しにくい。このような核酸を結晶化させるためには、負電荷を中和する陽イオンの種類(価数、イオン半径、配位数)と濃度を厳密に調節する必要があることを、筆者とその門下生ら(東工大)は一連の研究で明らかにした。

角田大(現いわき明星大)らは、 Mg^{2+} がDNAの分子内および分子間の隙間にはまり込んで分子構造とパッキング構造を安定化させること、そして Mg^{2+} は水和イオンを形成することによって核酸表面から水分子を奪い、核酸分子の溶解度を劇的に変化させることを見出した。茶竹俊行(現京大)が参加した新村信雄グループ(旧原研)では、十量体DNA分子の結晶化において塩濃度変化による結晶析出相図を作成した。図1は塩析(負電荷の中和による)→塩溶(核酸分子を覆った陽イオン同士の反発による)→塩析(核酸の脱水和による)するというDNAの特徴を示している。彼らはこの相図に基づいて塩濃度を制御することにより中性子解析用巨大結晶を得ることに成功した。¹⁾ 近藤次郎(現上智大)らはこれらの結果をもとに核酸分子結晶化用スクリーニングキットを作製し、種々の核酸分子の結晶を得た。また、茶竹らは核酸の二重らせん構造が温度上昇とともに一本鎖に開裂して溶解度が変化する性質を利用して、温度制御による結晶化法を考案した。なお、核酸分子は陽イオンの種類と濃度によって立体構造が大きく変化する場合があるので、単結晶を得てもその条件下で取り得る構造体についてほかの溶液実験であらかじめ確かめておく必要がある。

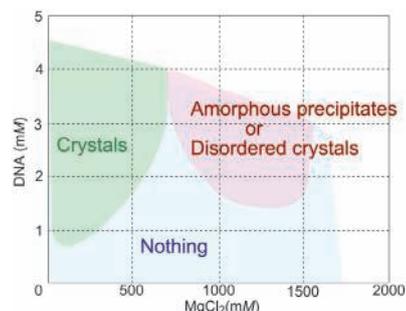


図1 DNAの結晶析出相図の概念図(文献1)より模写)

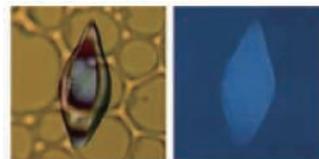


図2 光学顕微鏡(左)と蛍光顕微鏡(右: BV光を照射)で観察したHIV-1の成熟過程におけるゲノム二量体化開始(RNA-RNAキッキング)部位の結晶

塩濃度が高くなると、得られた結晶が核酸を含むのか、それとも塩の結晶なのか問題となる。この判別に竹中グループでは蛍光顕微鏡を応用した。核酸は励起光(330-380 nmのUV光または400-440 nmのBV光)を照射すると自家蛍光(UV照射時には青色、BV照射時には緑色)を発するので、図2に示すように判別が容易になった。²⁾*さらに、

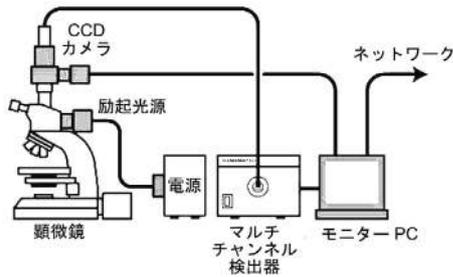


図3 核酸結晶観察用蛍光顕微分光システムの概略図

蛍光顕微鏡に分光器を接続し(図3), 核酸が標的分子と結合することによる蛍光スペクトルの変化を検出して目的の複合体結晶が得られたかどうかを確認できるようになった。²⁾

核酸結晶の特性はX線回折実験にも影響を与える。核酸分子の立体構造は塩基対合によって生じるステム(二重らせん)部分が基盤となっているので、そのらせん軸方向に極端に強度が大きな回折斑点が現れる。留意点としては、CCDカメラの検出領域を超えてしまう反射の強度を精度よく測定するために、X線照射量を変えて強、中、弱の3~4種類のデータセットを収集する必要がある。構造解析がうまくいかないときは、これらの反射を正確に測定できていない場合が多い。

タンパク質の位相決定ではセレノメチオン誘導体結晶を用いたMAD/SAD法が主流であるが、核酸には適用できない。[#]角南智子(現JAEA)らは、特定残基のシトシン塩基にヨウ素原子を結合させたDNA結晶を調製し、重原子法による位相決定に成功した。その後は、臭素原子をシトシン(RNAの場合はウラシル)に導入した結晶を用いたMAD法が主流となった(Br原子の離脱に注意)。共結晶化またはソーキングで重原子を導入する場合は、タンパク質と核酸とでは用いる原子種が異なる。彼らはコバルトヘキサミンがグアニン塩基にメジャーグループ側から特異的に結合することを見出し、 Co^{2+} の異常分散効果(K吸収端は 1.60815 \AA)を利用したMAD法によるDNA結晶の位相決定に世界で初めて成功した。

分子置換法による位相決定は、タンパク質結晶に対しては威力を発揮するが、一方に伸びた単調な二重らせん構造をとる核酸に対しては意外にも非力である。その異方性の高さから、らせん軸の方向は比較的容易に推定できる。しかし、電子数の多いリン原子が一定のピッチでらせんを巻き、化学構造がよく似た4種類の塩基が単調に並んでスタッキングしているため、らせん軸周りの回転については分解能が低くなり、それが理由で一義的な解を得るのが困難な場合が多い。しかも、塩濃度や塩基配列の違いによってらせんの巻き方が微妙に変化することも、分子置換を難しくする。このような問題を解決するために、近藤らは核酸分子の構造的単調性を逆手にとった下記の構造解析法を開発した。³⁾

核酸分子は末端塩基対同士のスタッキング相互作用によっ

* この方法はタンパク質結晶でも使えるので、回折計のゴニオメータ上で測定中の結晶の外形を測定して吸収補正する装置にも応用された。

ヌクレオチドの2位のヒドロキシ基をセレノメチル基に置換した核酸合成試薬が最近開発された。

て一方に並列することが多いことに着目して、(1) 塩基対はらせん軸に沿って等間隔($2.8\text{--}3.4 \text{ \AA}$)でスタッキングするので、パターンマップに現れる塩基対間の擬似的並進に由来するピークを使ってらせん軸方向を決定できる。(2) 二重らせん構造では、その中央に、らせん軸に垂直な方向に擬2回回転対称が生じるため、自己回転関数に現れるピークから擬2回回転軸の方向を決定できる(図4)。一方、一定のピッチをもつらせん分子同士は、図5に示すような操作によって重ね合わせることができるので、(3) パターンマップの非ハーカーク断面に現れるピークを使って分子の重心位置を推定できる。このような方法で、近藤らは抗生物質を認識するために変形したRNA分子スイッチの構造決定に成功した。

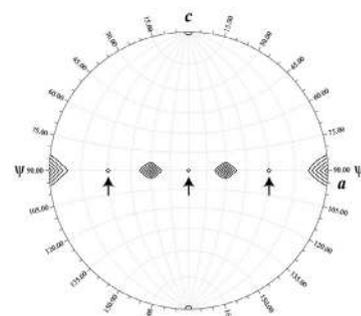


図4 RNA結晶(空間群H3)の $\kappa = 180^\circ$ における自己回転関数ステレオ図。結晶学的2回軸($\Psi = \pm 30^\circ$ と $\pm 90^\circ$ の大きなピーク)から 30° 回転した方向に、二重らせんの中央に存在する擬2回軸に由来するピーク(矢印)が見える(近藤次郎氏提供)。

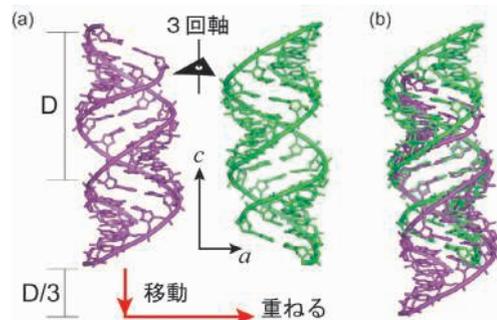


図5 対称関係にあるRNA同士(空間群H3)の(a)紫色分子を $D/3$ (D はらせん1回転の長さ)ずらして緑色分子に合わせると、(b)のように塩基対が重なる(近藤次郎氏提供)。

以上のように、核酸の構造研究に必要なノウハウや解析技術が進歩し始めたので、ゲノム解析やRNA解析によって発見される無数のノンコーディングDNA/RNAの構造と機能に関する研究がますます発展するものと期待される。

文献

- 1) S. Arai, T. Chatake, *et al.*: *Acta Crystallogr.* **D58**, 151 (2002).
- 2) 近藤次郎, 竹中章郎:「タンパク質の結晶化-回折構造生物学のために-」京都大学学術出版会, 132+付録CD (2005).
- 3) J. Kondo, *et al.*: *Acta Crystallogr.* **D64**, 1078 (2008).

第1章

技術的發展

2. 放射光 X 線結晶学

放射光と結晶構造解析(1980年代)

佐々木 聡

X線領域でわが国初の放射光実験施設フォトン・ファクトリー (PF) が運転を開始したのは、1982年3月19日のことである。このとき、蓄積リングの電子は2.5 GeV, 20 mA で回った。これは日本のX線結晶学者の大きな夢が実現した瞬間であり、諸外国の結晶学の急速な進歩に追いついた瞬間でもあった。PFの計画から建設に至るまでの経緯は、最初の出版本の中に記載されている。¹⁾ 本編では、PF初期の結晶学に関連する共同利用実験の様子を振り返りたい。

当時筆者は米国から日本に戻り放射光の世界に足を踏み入れたばかりであり、実験のためにPFを訪れる研究者と一緒に右往左往する毎日であった。過去の結晶学と放射光とのかかわりを知るため、「フォトンファクトリー誕生のころ」(高良和武, 日本物理学会誌 51, 879, 1996)を引用する。「1972年秋、国際結晶学会議が京都で開かれた。X線結晶学関係の研究者の大部分はそのために忙しく、放射光施設建設計画の作業は暫くの間中断されたが、72年暮れから翌年春にかけて大きく前進した。フォトンファクトリーの構想が生まれたのは、この時期である」。この文章には脚注があり、「結晶学会は学際的性格が濃く、異分野間の交流も伝統的に活発であったが、とくに72年の国際会議開催を通して研究者に強いネットワークが作られ、それはフォトンファクトリー計画の推進に役立ったと思う。会議の出席者は(略)、整合性のとれたプログラム編成を3週間で仕上げねばならなかった。最終段階の調整は座長全員を含み、多いときは50人の研究者が大会議室に集まり、2日間にわたり行われた。筆者はプログラム委員長を務めていたが、おかげで結晶学の広範な分野の最前線と、代表的な研究者たちを親しく知ることができた」。また、鉱物分野の人がいち早くこの計画に賛成してくれたのがありがたかった、と何回か感謝の言葉を聞いた。

1981年度内の完成を目指して最初に整備されたビームラインは、X線用2本(BL10, BL15)、VUV用2本(BL11, BL12)であった。そのうち、10-3 (BL-10A) と15-3 (BL-15A) については、各々、構造解析ワーキンググループと筋肉回折計ワーキンググループによって建設が進められた。PF建設で特徴的なのはワーキンググループ(WG)の存在であり、1982年時点で23のWG (X線領域: 14, VUV-SX領域: 9) が存在した。測定器系の当時のスタッフは教官6名であり、予算執行が2年間に集中したため、外部研究者WGによる協力がなければ建設は進まなかったと言われている。

PFリングの電子蓄積が成功して、²⁾ 1982年6月1日からリングの立ち上げとマシンスタディが行われた。6月16日か

ら18日にかけて、最初の放射光実験(ユーザータイム)が、2.2 GeV, 50 mA 運転で行われた。このときにはX線領域の実験のみで、BL-10A (鉱物4軸)、BL-10B (EXAFS)、BL-15A2 (微量分析)、BL-15B1 (液体・融体・気体)、BL-15C (X線トポグラフィ)が実験している。蓄積電流値は最初の50 mAから7月17日には2.5 GeVで150 mAに達した。6月16日から7月17日の期間に建設グループで行われたX線実験は、BL-10A (鉱物4軸、放射線生物)、BL-10B (EXAFS, 高压DAC)、BL-10C (収束光学系テスト)、BL-15A2 (微量分析, DEXAFS)、BL-15A1 (筋肉小角散乱)、BL-15B1 (液体融体気体, 低温磁性, 精密X線光学)、BL-15B2 (X線トポグラフィ)、BL-15C (X線トポグラフィ, 精密X線光学, DEXAFS)であった。

1981年度中には実験ホールが満月化され、リング全周でビームの取り出しが可能になった。それに伴い、1983年6月から結晶学に関係深いBL4で実験が開始された。また、垂直型ウィグラーのビームラインBL-14が整備された。

X線結晶学はすでに方法論が確立した学問となっていたが、放射光の出現で新しい時代を迎えることになった。自由に波長を選んでも、特性X線に比して何桁も強いX線が得られ、平行性や偏光性などの特徴を活かした結晶構造解析も可能になった。PFの出現で、海外と同じスタートラインで研究を同時に開始できるなど、結晶学者の夢が広がっていった。当然のこととして徹夜を厭わないなど、建設と立ち上げにすごい熱気が感じられた。この中で1983年度からは、一般公募による共同利用実験が開始された。7月の時点で、結晶学関連の実験が可能になったビームラインを以下に挙げる。括弧内に当時のPF担当者を示す(敬称略)。BL-4A エネルギー分散型EXAFS測定装置(松下・大柳)、BL-4B 液体・融体・気体X線回折装置+非平衡高温X線回折装置(佐々木・松下)、BL-4C 高温・高压X線回折装置(MAX80)(中島)、BL-10A 垂直型4軸回折装置(佐々木)、BL-10B 2結晶EXAFS測定装置(野村)、BL-10C 低温測定用ゴニオメータ(中島)+蛍光EXAFS測定装置(松下・大柳)+酵素回折計(植木)、BL-14A 水平型4軸回折装置(佐藤)、BL-14B 精密X線光学装置+超高真空内X線回折装置(石川)、BL-14C1 多目的X線実験ハッチ(河田)、BL-14C2 X線トポグラフ用装置(鈴木・安藤)、BL-15A1 分子生理学実験用小角散乱装置(雨宮)、BL-15A2 多目的白色X線実験ポート(スピーカー・安藤)、BL-15B1 精密3軸ゴニオメータ(スピーカー・安藤)、BL-15B2 X線トポグラフ用装置(鈴木・安藤)、BL-15C 精密X線光学装置(石川)。

少し話が前後するが、結晶構造解析に関連するWGについて触れる。当時担当のBL-10Aについて、たまたまWG内の資料「昭和58年度(1983年度)無機鉱物ワーキンググループ実験報告」が残っていた。この時期に立ち上げと並行して、どのような実験が行われていたか紹介する。大変貴重な資料と思われるので、少し長くなるが、実験期間、実験題目および実験参加者を詳述する。

- (1) 1983.1 六面体ダイヤモンドのX線トポグラフ, 中沢弘基・田賀井篤平・貫井昭彦・平井寿子・佐藤雅能
- (2) 1983.2 白色X線“ローパス”フィルターとしてのX線導管(XGT)の利用, 中沢・田賀井・佐藤
- (3) 1983.4 単色化X線による結晶構造精密解析, 原田仁平・坂田誠・柏倉伸男・大嶋建一・河合洋一郎
- (4) 1983.6 BL-10A分光結晶用均質モザイク結晶の開発, 田賀井・床次正安
- (5) 1983.7 lillianite ($3\text{PbS}\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$)のPb/Bi席占有率の決定, 大隅一政・安部良夫
- (6) 1983.7 四軸回折計による微小結晶からの回折データ測定, 末野重穂・大隅・木股三善・塚本尚義・掛札康治・大政正明
- (7) 1983.7 異極鉱の形態の極性と構造の対応, 竹内慶夫・大隅・芳賀信彦・西文人・床次
- (8) 1983.7 Cation ordering in the structure of $\text{Cu}_{29}\text{As}_{24}\text{Se}_{13}$, 竹内・大隅・芳賀・西・床次
- (9) 1983.7 ダイアスポア($\alpha\text{-AlOOH}$)の脱水によるアルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)生成の機構の研究, 大政・龍田次郎・山田修輔・中沢・月村勝宏・佐々木聡・末野
- (10) 1983.7 ロイドミラーによるX線干渉実験, 中沢・平井・大隅
- (11) 1983.10 長石の超構造・微細組織, 田賀井・中沢
- (12) 1983.10 単色化されたX線による結晶構造精密解析(Laves相の積層不整による散漫散乱), 大庭卓也
- (13) 1983.11 Ge-Se系ガラスの動径分布解析, 貫井・中沢・田賀井
- (14) 1983.11 ペントランタイトの熱処理実験, 月村・田賀井・中西健司
- (15) 1983.11 $(\text{Fe,Mn,Al})_3\text{O}_4$ の陽イオン分布の決定, 中西・田賀井・西・月村
- (16) 1983.12 高温ダイヤモンドアンビルによる ZrO_2 について的高温高压X線回折実験, 末野・大隅・木股・掛札・塚本・佐々木
- (17) 1984.1 電気石の形態の極性と構造との対応, 大隅・竹内・尾形潔・伊藤嘉昭・床次
- (18) 1984.1 CaF_2 型構造をもつ $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)の散漫散乱の研究, 小藤吉郎・江村修一・伊藤嘉昭
- (19) 1984.3 薄片結晶内の極性ドメインパターン, 金沢康夫・中沢・平井
- (20) 1984.3 安定化ジルコニア $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_{2-x}$ 単結晶の強度測

定, 堀内弘之・月村・中西・佐々木

日本結晶学会誌に、最初の「放射光利用研究」特集号が組まれたのは1985年である。³⁾ この特集号に上記(5)の研究成果が解説されている(大隅, 隣接原子番号をもつ原子の識別と席占有率($\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{Bi}))$)の決定, 73 - 80). BL-10Aは構造解析WGで建設が進められたと聞かすが、1983年当時には実質BL-10A(垂直型四軸回折計)グループとBL-14A(水平型四軸回折計)グループに分かれていた。BL-10Aで想い出すのは、以下の2点である。(1) 建設以来、強度が弱い弱いと言われていたが、放射光ビームがBe窓の端で切られていることが判明し、1983年夏のシャットダウン中にチャンネル部分の調整作業が光源系により行われた。それでもまだビームが隠れていて、最後にはCODで電子軌道を曲げてもらった(当時としては異例な対応)。これ以降、入射強度が増大したが、それに加えてビームが安定した効果が大きく、通常のX線回折実験に耐え得るようになった。(2) モノクロメータや架台の調整が複雑で、常時使用していないユーザーに調整できる代物ではなかった。これには、月村さんとスタディを行って最適なパラメータを見つけ出し、自動化ソフトウェアを開発することで乗り切った。

次にBL-4Bの状況について述べる。1983年度にはBL-4Bが完成し、液体・融体・気体・粉末X線回折装置がBL-15B1から移ってきた。この装置にはいろいろなWGの提案が濃縮しており、個々の実験には(精度や機能において)何か物足りなさを感じていた。その分、実験は大変であった。WGの主なメンバーは、(液体・融体回折WG)丸茂文幸、森川日出貴、三宅通博、山口敏男、山中高光、(気体回折WG)飯島孝夫、三橋利行、(白色X線回折WG)深町共栄、吉沢正美であった。縦振型 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶モノクロメータでケラマックス炉内の融体試料表面に単色X線を照射し、 GeO_2 融体や $\text{CaCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水和物熔融体の構造解析が行われた(森川, 山口)。また、白色X線*in-situ*実験で、黒鉛層間化合物の構造相転移に伴う面内構造変化が観測された(寿栄松宏仁)。この期間のBL-4B実験課題を列挙する。

- (1) 1983.6.14 ~ 7.9 [3 wks] 液体・融体回折, 非晶質および粉末結晶物質のX線散乱実験(丸茂文幸)
- (2) 1983.7.12 ~ 7.22 [2] エネルギー分散型回折装置, SR-X線によるK-GICのステージング転移の研究(藤井保彦)
- (3) 1983.10.18 ~ 10.28 [2] 蛋白カメラ, 写真法使用生体高分子結晶構造に関する研究(坂部知平)
- (4) 1983.11.8 ~ 12.9 [4] 液体・融体回折(丸茂)
- (5) 1983.12.13 ~ 1984.2.17 [6] 蛋白カメラ(坂部)
- (6) 1984.2.28 ~ 3.16 [3] 液体・融体回折(丸茂)

このビームタイム配分からは、WGによる実験が中心であった時でも、蛋白カメラへ重点配分されていたことがわかる。安藤・松下さんをはじめとして内部に先見の明をもった人がいたことの表れである。BL-14Aやカメラ法タンパ

ク質結晶学の動向は別途執筆されるので、ここでは触れない。この頃の1週間のスケジュールは、火曜日の午後5時から実験がスタートし、途中にリングのマシスタディを挟み、金曜日の午後5時に終了するというものであった。そのため、毎週金曜の夜は、液体・融体回折装置やケラマックス炉を立ち上げていた森川グループと、構内のレストラン「然」で祝賀会や残念会を行ったことを懐かしく想い出す。1980年代後半になり、粉末回折グループ(宇野良清)により新しいX線粉末回折計が導入された。

超高压X線実験WGでは、MAX80という愛称のキュービックアンビル型高温高压発生装置を導入した。WGメンバーは、秋本俊一(代表)、下村理(幹事)、八木健彦、山岡信夫、若槻雅男、福長脩、辻和彦、川村春樹、青木勝敏、竹村謙一、浜谷望であった。ダイヤモンドアンビル装置の普及が進んでいる中で敢えて大型装置をねらい、大きな試料部容積や超高压下での高温発生に特徴をもたせていた。最初の実験をBL-10Bで行い、その後BL-4Cに移り、長期間の実験(1983.7.12～10.28, 12.13～1984.3.16)を行っている。平均3分程度でエネルギー分散法による回折強度測定を行っていたが、休憩時間がなく逆に厳しい実験に思えた。高温高压下での格子定数の精密決定、ダイヤモンドの相転移のその場観察、Ge, P, BaS, CaGeO₃, Fe₂SiO₄などの圧力温度相平衡図の決定などの実験がなされた。

新しい結晶分光型4軸回折計を建設するために、1984年に結晶物理グループ(CPG)が少し遅れて発足した。発足当時のメンバーは、岩崎博(代表)、原田仁平、藤井保彦、松下正、大柳宏之、坂田誠、橋本真也、浜谷望、佐々木聡であり、後に大嶋建一、大石泰生、岸本俊二が加わった。物性グループや散漫散乱WG(原田仁平)にとって、最初の自前の装置となった。藤井さんを中心に仕様書を作成し、当時の西ドイツHuber社の5020-4型回折計を購入し、シグマ光機に調整架台を特注した。ECRIPSEやPDP計算機を用いたソフト開発などを経て、2年後にはBL-4Cで共同利用実験が開始された。当時はまだ海外から装置を輸入するのが難しい時代であり、国産品では目的を達せられない理由などを書き入れて税関手続きをしたことを覚えている。立ち上げ直後(1987-1989)に出された成果に、truncation rodの高分解能測定、イオン照射結晶の評価、X線散漫散乱測定、超格子膜の異常散乱研究、多層膜の構造研究がある。

ほかにも、X線トポグラフィWG(千川純一)、低温WG(鹿見島誠一)や高分解能X線光学実験・X線量子光学実験WG(菊田惺志、高良和武)などのWGがあるが、ほかで触られるのでここでは割愛する。

初めての共同利用研究であり、WGで製作した装置をどんな形態で一般利用に供するかが問題となったが、マシンタイムの優先権以外はWGの自主性にまかせられた。共著者の問題も同様にWGにまかせられた。ただ、時間の経過

とともに、WGによるマシンタイムの長時間占有や一般共同利用研究とのバランスが問題となり、やがてWGは解消された。その後、共同利用による研究成果が多数出て、数年後には放射光測定法の国際会議SRI-88がつくばで開催され、大勢の苦労が実を結んだと考えている。

1982年に完成したPFは、その後の5年間で、蓄積リングで発生する不安定性をマシスタディで克服し、輝度を4桁も上げた。1986年にはリングの低エミッタンス化に成功した。そのような中で、1987年にはすでにリングの限界が論じられ、AR(6-8 GeV)とトリスタンMR(30 GeV)の放射光利用計画とともに、次世代光源の提案がSuper PF計画として出された(図1)⁴⁾。長年の夢をPFで実現させ、実験技術の進歩に日夜取り組みながらも、その目はすでに先を見ていた。その流れからは、結晶学者をはじめとする放射光研究者の当時の意気込みが伝わってくる。

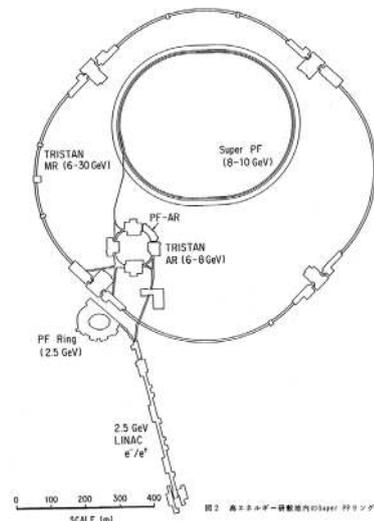


図1 Super PF計画(1987年当時)⁴⁾ この計画は1997年に兵庫県に建設のSPring-8として花開いた。その状況の中でPFは1997年に再度の低エミッタンス化を実現する。

ここまで勝手気ままに書いてきたが、今になって非常に気が重い。何しろ30年前のことであり、1980年代後半にBITNETが出現する以前のインターネット検索不能の時代のことである。記憶違いや欠落が多々あることをあらかじめお詫びしたい。

文 献

- 1) 高良和武：日本の結晶学－その歴史的展望－, p.289, 日本結晶学会(1988)。
- 2) 放射光実験施設測定器研究系：日本結晶学会誌 24, 427 (1982)。
- 3) 特集 放射光利用研究：日本結晶学会誌 27, 55 (1985)。
- 4) 小早川久：フォトン・ファクトリー・ニュース 5 (5), 17 (1987)。

放射光と結晶構造解析 (1990年代)

大隅一政

1982年に供用を開始した高エネルギー物理学研究所放射光実験施設は、1990年になる頃には放射光X線回折によって結晶学分野での利用が可能となった。実験ステーションはTristanのAccumulation Ringの利用も含めて以下の10ステーションとなっていた。

BL-3A	(X-ray diffraction and scattering)
BL-3C1	(X-ray diffraction)
BL-4B	(Liquid/melt structure analysis, Powder diffraction, Micro-crystal structure analysis)
BL-4C	(X-ray diffuse scattering)
BL-10A	(X-ray diffraction/scattering, Crystal structure analysis)
BL-13A	(Accurate lattice parameter measurement)
BL-13B2	(High pressure & high temperature X-ray diffraction)
BL-15A	(Small-angle X-ray scattering of muscle and alloys)
BL-15C	(High resolution X-ray diffraction)
AR-NE5-A	(High pressure & high temperature X-ray diffraction)

さらに2000年を迎えようとする頃には以下のステーションが加えられて17にのぼった。

BL-1B	(X-ray powder diffraction under extreme condition)
BL-4B2	(Powder diffraction)
BL-14A	(Crystal structure analysis)
BL-14C2	(High-pressure and high-temperature X-ray diffraction)
BL-15B1	(White X-ray topography and X-ray magnetic Bragg scattering)
BL-16A1	(General purpose (X-ray))
BL-16A2	(X-ray diffraction and scattering)

一方1990年代に入ってから放射光源としてのPFリングの主な達成点は以下のとおりである。

1991年 3月	3 GeV 運転開始
1996年 12月	773 mA の大電流蓄積に成功
1997年 9月	高輝度化 (36 nrad) 完成
1997年	PF-ARの放射光専用リング化 (トリスタン計画終了により)

1. イメージングプレートの利用

この時期に特徴的なことは回折強度収集に多くの場合に写真法が採用され効率良いデータ収集が図られたことであろう。X線フィルムに代わるイメージングプレート (富士フィルム) は、X線のエネルギーを吸収した後にレーザー光を照射することによって蛍光を発する物質 (BaFBr:Eu²⁺) をプラスチック板などに塗布した二次元のX線検出器であり、この利用が進みタンパク質、微小結晶・微小領域およびダイヤモンドアンビル (DAC) による高圧下でのデータ収集に用いられた。

1990年代において放射光X線を用いることにより従来では不可能であった結晶学の基本的な課題が解決され、また新たな手法によって得られたそれぞれ代表的な解析例を以下に述べよう。

1.1 微小結晶・微小領域からの回折強度測定¹⁾

1980年代の初め頃にはX線を発生することのできる第2世代の放射光施設が建設されるようになり、これを用いてどの程度の微小結晶からの回折強度データの収集が可能かといった試みが行われた。ここでは高エネ研放射光実験施設BL-4Bにおいて行われた極微小結晶 (0.8 μm 径のモリブデン (Mo) および双晶した0.8 μm 径のMo) からの回折強度から温度因子の精密化にそれぞれ成功し、後者の試料では双晶の一方の体積が0.02 μm³である微小部分からの回折強度を定量的に扱えることが示された。以下にNASA/JSCがスペースシャトルを利用して捕獲した8 μm 径の惑星間塵のラウエ写真 (図1) を示す。

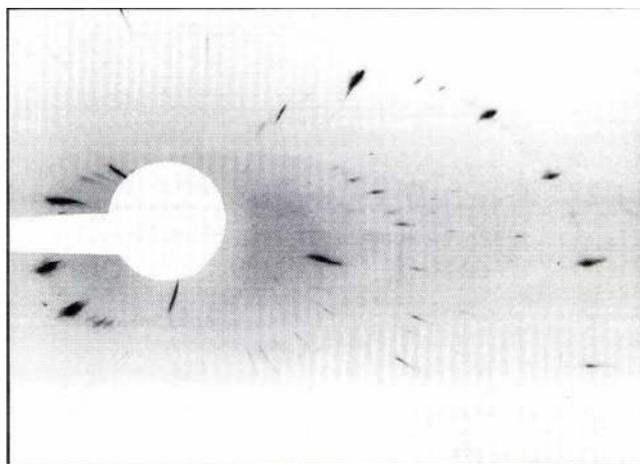


図1 惑星間塵 (3C-pyrrohtite) のラウエ像

微小領域からの回折強度収集は同じくPFのBL-4Bで行われたが、これは第1部「地球圏外極微小結晶とX線回折」に述べられているので参照載きたい（大隅一政）。

1.2 価数の違いを識別する解析²⁾

同種原子の価数が異なるとXANESのスペクトルにchemical shiftと呼ばれる違いが現れることは知られており、異常分散にも違いが現れる。鉄酸化物の鉄のK吸収端のXANESスペクトルにはferrous (Fe²⁺) とferric (Fe³⁺) の間に5 eVのchemical shiftが観測された。磁鉄鉱 (magnetite, Fe₃O₄) のスペクトルはFeOのそれより2 eV高い。Cromer and Libermanの計算値によりf'を推定した結果、ferrousとferricの観測から得られるf'の最大の差はFe²⁺の吸収端近傍の長波長側で2.5であると見積もられた。異なるf'を与える波長を選べば混合原子価をもつ同種原子を見分けることができる。

PFのBL-10Aの4軸回折計によって、磁鉄鉱の回折強度データを収集し、f'を考慮した構造計算によればイオン化状態にある構造モデルを与えることが可能であり、価電子の分布を引き出すことができる。同様にf'を考慮した差フーリエ図には同種原子の混合電子価状態における異なる価電子コントラストを与えることが可能であり、したがってイオンの分布を図式化することができる。

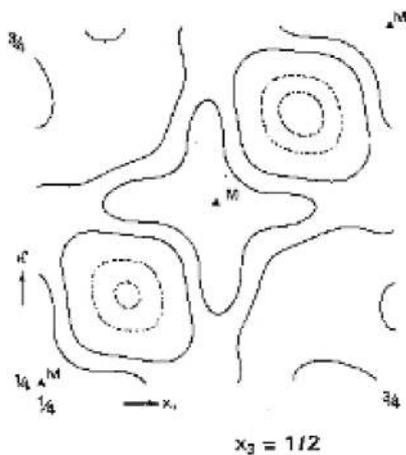


図2 磁鉄鉱の価電子コントラストを表す図。Fe²⁺とFe³⁺はそれぞれ山（実線）と谷（点線）の位置に集中している。

1.3 精密構造解析³⁾

結晶構造の高い精度での解析を妨げる要因として回折強度の収集に際しての消衰効果、多重散乱、吸収補正、散漫散乱、あるいは計数装置の数え落としなどを挙げることができる。この中でも消衰効果および吸収補正は微小結晶を用い、短波長のX線を用いることによりかなりの程度改善を図ることができる。微小な試料および短波長のX線を用いれば回折強度は減少することから、放射光X線の利用が必須である。これを実現したのがPFのBL-14Aである。このビームラインにはウイグラーと呼ばれる挿入光源からの偏光面が垂直であるX線が得られることから2θ軸が

水平面内を走査する従来型の4軸回折計が利用できる。また、検出器の数え落としについてはNaI検出器に代わってavalanche photo diodeによる検出器を搭載して10⁸ cpsまで数え落としなく計数可能となった。ここでの解析の一例を示せば、サイズが12.5 × 12.5 × 6.0 μm³のCaYAl₄の強度データをYのK吸収端から516 eV下の波長0.7503 Åを用いて蛍光によるノイズと吸収を低減して構造の精密化を行ったことを挙げることができる。

1.4 共鳴X線散乱法による電荷秩序・軌道秩序

放射光の特徴として、高輝度であることはもちろん、任意の波長を選択して回折実験を行うことができる波長可変性があり、特定の元素の内核電子を励起する実験が可能である。このことは、通常回折実験とは異なる構造情報を得る共鳴X線散乱法として、その発展におおいに寄与してきた。具体的には吸収端近傍の波長をもつ入射X線を使用し、原子散乱因子の異常分散項に着目する。特に、同じ元素種であっても、その価数により吸収端が変化することを用いると、価数の異なる同種イオンの整列した状態（電荷整列相）の秩序配列を解析することができる。この異常分散法を用いることは、元素選択的であることや検出感度が高いことから、電荷秩序観測に対し非常に有用である。

さらに、放射光は高輝度や波長可変性に加えて、ほぼ完全な直線偏光が利用できるという特徴を併せもっている。これを利用し、軌道秩序の測定を行うことが可能である。遷移金属イオンや希土類元素イオンの場合、そのd電子やf電子軌道の形状により、電子密度分布が異方的になることが多く見られる。この異方性により原子散乱因子の異常分散項には偏光依存性が現れ、この表現には異常テンソル感受率（ATS）と呼ばれるテンソルが用いられる。測定には、検出器前に偏光解析結晶を導入することにより、共鳴散乱強度をその回折ベクトルに平行な偏光成分と垂直な

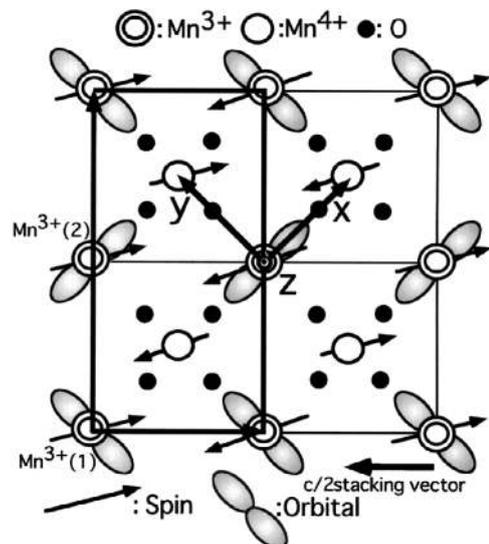


図3 La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ペロブスカイトに見られる、電荷秩序・スピン秩序・軌道秩序の模式図

偏光成分に分離して観測することが必要である。この共鳴散乱強度の偏光成分に対し、アジマス角（散乱ベクトル周りの回転角）依存性を測定することにより、異常分散項の偏光依存性を測定し、軌道秩序に対する貴重な情報を得ることができる。ただし、観測される異常分散項の異方性は、d電子やf電子の軌道占有だけによるものではなく、それに伴う格子歪みも含まれているので、注意が必要である。La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄中のMn³⁺とMn⁴⁺の秩序配列の研究(Murakami, *et al.*, 1998)⁴などが、共鳴X線散乱法による電荷秩序・軌道秩序の秀逸な研究例として挙げられる。

1.5 多連装粉末回折計の開発⁵

粉末回折データを用いた結晶構造解析では、結晶の対称性が下がるにつれて隣同士の反射の重なりが解析上の大きな障害となっていた。この反射の重なりの問題に対し、全パターン分解法などの解析アルゴリズムの開発が進められると同時に、実験的には高角度分解能データの取得が求められていた。その手法としては、長尺の平行スリットに代わって、白色雑音を除去すると同時に、高角度分解能が得られる結晶アナライザーの回折側での使用が主流を占めるようになっていた。SiやGeの結晶アナライザーの使用に当たっては、平行性の高い放射光ビームの利点が十分に活かされることになった。しかし、高計数率を得るため、同時に効率の高いデータ収集が求められていた。ヨーロッパのESRFでは、9個の結晶アナライザーと検出器を束ねた計数装置が開発された。しかし、PFではその開発に先駆けて、6組の結晶アナライザーと検出器を25°間隔で放射状に配置した多連装計数装置が開発された。



図4 PFのBL-4B2に設置された多連装粉末回折計。各アームとも、試料側からソーラーズリット、アナライザー結晶、真空パス、シンティレーション検出器が設置されている。

この計数装置によって、25°の20範囲をスキャンすることにより、同時に0～150°の20範囲を測定することが可

能となった。発散光束を用いた集中法光学系においては、非対称反射の場合、プロファイルが大きく崩れるが、平行光束光学系においては対称反射でも非対称反射でも同じプロファイルを与える。この計数装置は、平行光束のこの特性を利用したものである。粉末回折装置はBL-4B2に設置され、入射光束強度を稼ぐための集光ミラーが同時に設置された。試運転の後、共同利用実験に供され、現在に至っている。この装置によって収集した粉末回折データを用いた未知結晶構造決定の解析例を図5に示す(Toraya & Yamazaki, 2002)。

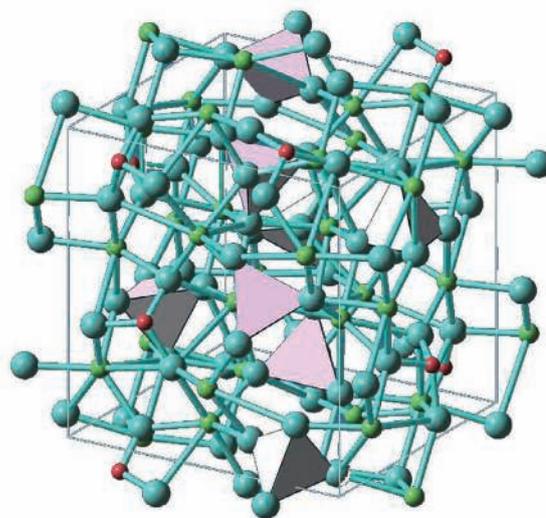


図5 Simulated Annealingで解かれたx-Ca₂SiO₄の結晶構造。緑の球がCa原子、赤い球がSi、水色の球が酸素をそれぞれ表す。四面体は単位胞中の8個のSiO₄分子を示す。

1990年代には1997年3月に初ビームを観測した多数の挿入光源を設置することを目的とする第3世代の放射光源であるSPring-8が10月になって供用を開始した。この時の蓄積電流値は20 mAであったが、その後1998年10月には70 mA、1999年6月には100 mAが蓄積されて目標値に達した。結晶学分野で一般のユーザーが利用可能な実験ステーション数は1997年の供用開始時に3ステーション、2000年には4ステーションであったが、この頃には無機物質の構造解析あるいは高圧下での構造解析の成果が得られていた。

文献

- 1) K. Ohsumi, *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **24**, 340 (1991).
- 2) S. Sasaki: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1573 (1995).
- 3) 石沢伸夫: 日本結晶学会誌 **42**, 155 (2000).
- 4) Y. Murakami, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
- 5) H. Toraya, *et al.*: *J. Synchro. Rad.* **3**, 75 (1996).

放射光と結晶構造解析（2000年前夜）

野田幸男

本文章の題を2000年前夜の放射光としたが、もちろんそれはSPring-8を意識している。ここでは、それを踏まえ、その始まりを少し古くまで遡って述べることにする。SPring-8の使いでが本当に良くなって多くのデータが安定して出だしたのはトップアップ運転以降であろう。ここで述べるのは、それまでの出来事である。

日本におけるX線領域での放射光実験施設およびそれを用いた結晶学研究は1982年の高エネルギー研究所（KEK）フォトン・ファクトリー（PF）の運転開始が出发点である。筆者は、ポストドクの時代あるいは日本に戻ってきた直後、ブルックヘブン国立研究所の放射光施設（NSLS）の起工式やKEKの中性子施設（KENS）の開所式、あるいはPFの工事現場に立ち会ったが、助手としての赴任先が大阪大学であったので、これら大型施設の利用者としては移動時間も含めて大変な苦労が当時あった。例えば、PFに実験に行くのにも、大阪から東京まで新幹線が出た後、上野から土浦まで行き、2時間ほどの待ち時間の後バスでKEKまで行く。本当の最初の頃はKEKには宿舎も食堂もなく、足もないのでどっと疲れが出る出張であった。

阪大には多数のPFユーザーがいた。立ち上げ当時から関与した方々もたくさんいたし、PFでの実験が軌道に乗ると、学生も含めて不便にもかかわらずPFに日参した。当然の成り行きとして、関西にも放射光をとという声上がる。「箱根の関より西にも放射光を」というのが当時の合い言葉であった。そこで1983年に組織されたのが「関西6 GeV-SR計画世話人会（会長：角戸正夫）」である。6 GeVという値の根拠として、ベンディングマグネットでヨウ素のK吸収端の実験ができることが条件という講演を何度も聞いた。つまり、医療関係の血管造影が建設目的として1つの目玉だった。この組織には、阪大、京大、神戸大、岡山大、名大をはじめ、関西の大学の主立った教授と助教授がすべて名前を連ねていた。佐々木泰三が定年後阪大基礎工に赴任してきたのもこの計画の推進のためである。この関西6 GeV計画の陳情先は文部省であった。助手クラスに伝わってくる噂では、いくら陳情しても、「大変すばらしい計画ですね。でも、予算が付くには100年掛かりますね」といわれたのがっかりしたというものである。もちろん、これは噂なので、どの記録を見てもそのようなことは書いていない。

巨大プロジェクトは多くの場合天から突然降ってくる。決して合理的な積み上げの後で実現するものではない。1985年頃、放射光にも降ってきた。これも噂であるが、

「科学技術庁が原子力船むつでの中性子漏れで頓挫したプロジェクトで余った1000億円の使い手を探しており、放射光はどうか」というのである。それも、「6 GeVではESRFに、7 GeVではAPSに負けるので、世界一の8 GeVなら予算を付ける」というものである。あくまで噂なので、これもどこの記録にも残っていない。大事なのは、このような事態にすぐに対応できたことである。1988年には関西6 GeV-SR計画世話人会は解散となり、新たに「次世代大型X線光源研究会（代表世話人：菊田愷志）」としてユーザー側の体制が起動した（設立は1988年5月6日）。これは、日本全国組織で、サイトインディペンデントであることが強調された。筆者は、まだ関西6 GeV-SR計画の時代に、土地選定のツアーに末席として参加した。西播磨のテクノパーク予定地をマイクロバスで見に行ったが、相生からの道はもちろんなく、佐用側から細い道をたどって牧場に到着し、ゴルフ場以外は林の続く山を見ながら説明を受けた。¹⁾ 西播磨は3つあった候補地のうちの1つにすぎなかったが、1989年になって兵庫県播磨科学公園都市に8 GeVの放射光施設SPring-8（SuerPhoton-ring-8 GeV）を日本原子力研究所と理化学研究所が共同で建設することが科学技術庁により正式に発表された。理研と原研には「大型放射光施設計画検討委員会」が設置され、ユーザー側の「次世代大型X線光源研究会」との協力体制で、利用に関する具体化の検討が進められていく。この時点では、利用提案を行うサブグループ（SG）が24組織化されていて、すでに活動を開始していた。1988年12月には、利用WGサブグループの結成のお願いという文章が「次世代大型X線光源研究会」から回されている。原研と理研による共同チームはその少し前の1988年に発足し、原研のチームは東海村にある原研東海研の小さなプレハブで仕事を開始している（ちなみに、このプレハブは後のJ-PARCの初期にも共同チームで使われた）。世は、昭和から平成に変わる激動の時代であった。SPring-8は昭和のバブルの時代に計画され、平成の不況下入り口で実現したのである。ちょうど日本放射光学会が1988年4月に発足し、1989年には次世代大型高輝度放射光施設計画として、SPring-8計画とKEK-MR計画が将来計画特別委員会で議論されて報告書がまとめられている。²⁾ 本記事では、SPring-8の計画が現実化し、その建設が始まり、装置が設置され、立ち上がりだした2000年前夜（1990年代）から2000年代はじめに話を絞って記録に残しておく。

最初に激しく議論されたのが運営体制である。大学関係

者は全国共同利用研のKEK-PFやKEK-KENSあるいは中性子全国共同利用のイメージをもって議論したが、科学技術庁側はそのような発想をまったく取らなかった。そもそも、利用料金を取るのか、外国も含めて広く一般の利用者に開放するのか、そのようなことも最初にかみ合った議論ができていなかった。最終的には「共用法」という法律でSPring-8の利用形態を規定し、JASRIという運用組織が1990年に作られることになる。このJASRIも最初の議論では数百人規模の研究所のようなものを大学関係者は考えていたが、想定していたものとは違った組織となる。計画の初期の頃よく話題に上ったのが、文部省と科学技術庁の関係である。PFのスタッフはSPring-8関係の会議に出るときは、出張扱いはダメで有給休暇を取らされたと伝え聞いている。文部科学省となった今では想像もできないことであるが、

1991年にリング棟の起工式が行われ、SPring-8計画が建設段階に入り、ビームが出て供用が始まる1997年までの間はユーザーにとっては競争の時代であった。共用法では10本程度のビームラインを国の予算で作ることになっていたが、1997年10月の開所式の時点で供用が開始されたのは理研と原研のビームラインも含めて、BL01B1(XAFS)、BL02B1(結晶構造学)、BL04B1(高温構造物性)、BL08W(高エネルギー非弾性散乱・磁気コンプトン)、BL09XU(核共鳴散乱)、BL10XU(高压構造物性)、BL39XU(生体分析)、BL41XU(生体高分子結晶構造解析)、BL45XU(構造生物学)、BL47XU(R&D)の10本であった。ビームラインの名称とユーザーが一致していないところもあり、例えば生体分析と書かれているBL39XUではX線磁気吸収分野のユーザーが利用していた。

筆者が関係していた「構造相転移SG」は、最初は「臨界散乱SG」という名称で出発した。「構造相転移SG」のサーキュレーションNO1(1989年7月11日付)には「次世代大型放射光の計画が現在いくつか進行しております。(例えば科学技術庁の8 GeVリング)…」と書かれている。責任者は寺内暉(関学)、連絡担当者は野田幸男(阪大基礎工)であった。また、提出した活動記録NO1(1989年7月から10月までの記録)を見ると、この当時、旅費と出版物の予算は潤沢に出て、ユーザーの組織化とビームライン装置の具体案の報告書を何度も求められていた。人数を集めることがまず重要であった。「構造相転移SG」も装置立ち上げ人数38名、利用のみ63名として名簿が付いている。報告書NO1に記されている鹿児島大学の物理学会で行ったSG作業部会の出席者でも22名のリストが付いている。記録を見ると、SGという名前の由来は、「物性・構造グループ(坂田誠代表)」があり、その下に実働部隊としてサブグループが組織化された経緯がある。このようなSGはそれぞれで人数を集め、会合を繰り返し、装置の具体案を練り、報告書を多数提出して、最初の10本に名前を入れてもらおうと競い合った。関学の千刈セミナーハウスで開催

した2回目のSG作業部会にも多数の出席者と発表者がおり、筆者(すでに千葉大に移っていた)は写真法の重要性と二次元検出器の開発を発表している。報告会、調査報告書などと銘打った冊子が筆者に関係するところだけでも多数手元にあり、ほかの分野も同様なのでユーザー利用とユーザーによる建設グループ体制のための費用が大量に投入されたことがわかる。SPring-8の建設が軌道に乗り出すと次世代大型X線光源研究会は解散され、SPring-8懇談会へと衣替えする(設立総会は1993年5月27日で、設立準備会の3月17日に初代会長として菊田惺志が選出されている)。なお、次世代大型X線光源研究会)に関しては文献3)に詳しくその歩みが記録されている。

構造解析ビームライン(BL02B1)についてももう少し詳しく述べることにする。構造相転移SGは責任者を寺内暉から野田幸男(千葉大)に引き継いでいたが、前倒し予算で10本のビームライン建設が決まった1995年に、JASRIの大野英男に呼ばれて、「もし、構造相転移、散漫散乱(代表:大嶋建一)、化学反応(代表:田中清明)、粉末回折(虎谷秀穂)をまとめて1つのビームラインを作るのなら最初のビームラインに入る可能性が大きい。ただし、それぞれのSGは将来独自のBLをもつように出て行くが構造相転移SGはこのBLで最後まで面倒を見てほしい」と言われ、それぞれのSG代表者と協議してこの提案を受けることにした。もちろん、構造解析のためのビームラインは優先して建設すべきとの答申が出ていたこともある。問題はそれをどのSGに割り振るかである。この提案を受けて、とてつもない連立方程式を解く日々が続く。粉末と微小単結晶と極端条件、これらを1つの装置で満たすのはあまりにも無理がある。その無理を承知で設計したのがBL02B1の回折装置である。場所は正面入り口のお立ち台のすぐ下、予算は共用法で原研が所管するものであった。予算管理はすべて原研の小西啓之にまかせて筆者は業者とのすりあわせに奔走した。まず、実験ハッチは最初の装置なのに標準規格ではなく、上に一段伸ばし後ろにも一段伸ばして一回り大きく作ってもらった。ハッチ内にクレーンを入れ、後ろに化学反応SGが近い将来真空カメラを入れるためである。これに関してはずいぶん文句を言われたが小西君にしるいでもらった。化学反応SGには、当面は着脱式の大型湾曲イメージングプレートで仕事してもらうことにした。粉末SGには長尺の20カウンターにソーラスリットを着けて超高分解能の粉末回折測定ができるようにした。この長尺カウンターにはアナライザー結晶を着けて偏極解析ができるようにもした。短い20アームも用意して、高速の4軸回折計として使用できるようにもした。目玉は、試料環境装置である。4 Kクライオスタットとダイヤモンドアンビルセルで低温高压単結晶実験もできれば、1000 Kの高温単結晶実験もできる。4 Kも、ベリリウム試料缶にHeガスを入れているので正しく4 Kになる。



図1 (上) 1996年2月のSPring-8実験ホール。(下) 1996年10月のBL02B1。(左は小西啓之, 右は筆者)

これは、中性子をやっていた者には当たり前であるが、ほかの放射光装置ではなかなかそのような低温が表示どおりには出ない。また、高温もしかりである。温度コントローラーは1000 Kで安定していると表示していてもBragg反射を測定すると走り回る。つまり、温度がふらついていて、格子定数がふらつくのが高分解能だと見えてしまう。これには、手作りの温度コントローラー TEMCONを導入して解決した。Bragg反射はぴたりと止まり、自動での温度変化も可能となった。図1はBL02B1建設開始前のホールの様子とモノクロ実験ハッチの建設開始時の写真である。本当に何も無い時期である。SPring-8の最初の光はこの実験ハッチで観測されている。また、あの有名なカレー毒事件の記者会見も、実はこのハッチで行われた。

SPring-8の放射光は1997年3月26日にBL02B1で初めて観測され、7月7日にユーザーに実験ハッチのビームシャッターを開けることが許可され、10月に供用が開始される。装置の立ち上げであるコミッションングは1 mA運転の一週間だけであった。ばたばたと装置をチェックして問題点を洗い出し、いくつかの標準的なデータを取った。時々20 mA運転になったりもした。その当時、連絡はチャットで、ビーム入射されるとビームシャッターを開けて報告しなくてはいけなく、どこが一番に報告するかの競争をしていた。夕食後のチャットは、どこそこの何々がうまかったという情報交換である。もちろん食堂もなく、弁当売りが来だしたのはいぶん後なので、車で佐用、三日月町、新宮あたりまで出かけていった。宿舎は、立派すぎるぐらいなのが国際交流施設という名目ですでに建設されていた。テレビも各部屋に有り、皆で第3世代の宿舎と言っていた。一週間程度のコミッションングの終了となり、10月の開所式を迎える。谷垣科学技術庁長官の挨拶もあり、華やかな式典であった。10月からは共用法に則り、課題審査を通った課

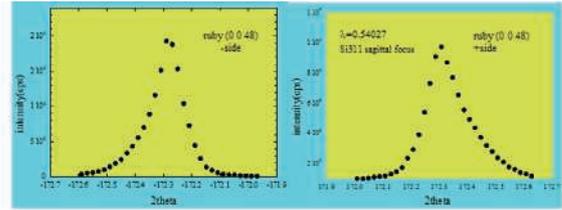


図2 ルビー (0 0 48) 反射. 左が -20 , 右が $+20$.

題の実施となる。といっても、このような状況では、ユーザーが簡単に使える状態でもなく、装置立ち上げグループの個別課題が優先されて立ち上げを続行した。この頃はぜひふんとJASRIとやり合った。実験装置の近くと外の実験準備室にソファを置くように要求したが頑として認められなかった。準備室にはこっそりとコーヒーメーカーなどを持ち込んでテーブルと椅子などを置いたが、あつという間にBL02B1の実験準備室がいろいろなグループのたまり場となり、情報交換が進んだ。1年ほどすると廊下に何十台というソファが積まれて、各BLの準備室に置くように指示があった。皆平等が大事との説明であった。

SPring-8の光を用いた構造研究の特徴は、高エネルギーX線と高分解能であろう。通常の使用は30 keVであり、実験室のMo(17 keV)やAg(22 keV)と比べても随分と大きなQまで測定できる。さらに、50 keVも簡単に使用できて、高温超伝導体のIP写真を見ると電子線回折かと見間違ふほどであった。高分解能の一例として図2に示すのはルビーの(0 0 48)反射の背面反射で、 $2\theta = \pm 172.3^\circ$ で測定されており、格子定数はfmの精度で決まっている。ダイレクトビームを乗り越えてカウンターが回るのも、このような測定を意識して設計されている。このような背面反射測定は、クライオスタット内のダイヤモンドアンビルセルを使った低温高压単結晶実験で威力を発揮するはずであった。さまざまな新しいしかけが用意されていたが、装置立ち上げグループは共用法開始後すぐに装置運営から遠ざけられ、一般ユーザーが申請する課題は当たり前の実験のみで、ある意味宝の持ち腐れとなる。室温の粉末X線しかしたことのないユーザーにとっては当然のことであろう。JASRIはこのことに後になって気がつき、新しく作られたBLでは、パワーユーザー制度とか長期課題など、実質的に装置立ち上げグループが関与する、ある意味では一般的なしかけに変わっていく。例えば、粉末構造解析のBL02B2ではSGが中心となって装置を運営し多くの成果を上げていった。その後、課金問題などいろいろなことが2000年以降発生してくるが、XFELのSACLAなども含めてここでは割愛する。

文 献

- 1) 野田幸男：放射光 6, 356 (1993).
- 2) 日本放射光学会：放射光 3, 205 (1990).
- 3) 次世代大型X線光源研究会の歩み 1993年3月.

放射光と結晶構造解析 (2000年代後半)

坂田 誠

日本での放射光施設を建設するに当たっては、結晶学をはじめとする結晶を取り扱う研究者の尽力が大きかったが、X線回折実験に適した硬X線を発生する主な放射光源の建設は2000年代を待たずに終了した。2000年代後半に開設した放射光施設としては、2006年2月「九州シンクロトロン光研究センター」および2013年3月に「あいちシンクロトロン光研究センター」がそれぞれ開所式を迎えた。これらの放射光施設は、蓄積される電子のエネルギーが、それぞれ1.4 GeV、1.2 GeVとあまりエネルギーが高くなく基本的には、X線結晶構造解析に適した放射光源とは考えられない。結局、既存の放射光施設の中で、2000年代後半に結晶構造解析に大きな貢献をしたのは、PF（高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設）と大型放射光施設SPring-8である。ここでも、この2施設の動向を中心に述べることにする。

PFは、放射光専用光源として1982年に完成し、SPring-8は、1997年10月に供用を開始したので、2000年代後半までには、結晶学にかかわるビームラインの整備は、基本的に終了していたといつて良い。しかしながら、この時期にわが国における放射光源の性質に関して大きな変革があった。それは、SPring-8およびPFにおけるトップアップ運転の開始である。SPring-8は、2004年の5月からのユーザータイムから始まったが本格的な運用は2000年代後半になってからである。PFではそれに遅れること5年の2009年10月よりトップアップ運転がユーザータイムで開始されたので正に2000年代後半の出来事である。トップアップ運転は、同じ放射光でありながら光源の性質を変えるもので、結晶学に関しても大きな変革をもたらした。それまでの放射光源では、SRリングの電流が時間とともに減衰するので、定量的な実験を行うには入射ビーム強度のモニタリングが必要であった。SRリングの電流値は、入射強度をほぼ反映した値になっているが、試料に当たっているX線強度とは厳密には対応していない。減衰する入射強度のモニタリングを高い精度で行うことは、必ずしも容易なことではなかった。試料に当たる入射X線強度を正確にモニタリングができないと、写真法のように同時に強度を観測する方法以外に高精度な強度測定ができないことになり、精密科学としての結晶学は、大きな影響を受けることになる。トップアップ運転時の強度の揺らぎは、0.01%程度に抑えられきわめて精度が高いため、リング電流が減衰するという放射光の制約を、根本的に解決した。これは、放射光を利用する立場から見ると、放射光源の大きな欠点を克服した技術革新と

して、トップアップ運転は、特筆すべきものである。

2000年代後半になると、放射光による結晶解析としてどのような測定装置が向いているのかが、実績として判断できる状況になってきたように思う。実験室系では、単結晶構造解析として4軸回折計が大成功を収めたが、放射光源を利用する場合には、4軸回折計、特にシングル・カウンターの回折計は、単結晶構造解析手法としては、あまり成功したとは言えない。もちろん、偏光解析を必要とする軌道整列の観測あるいは低温・高圧下などの特殊な条件下での観測には威力を発揮している。

放射光源での単結晶構造解析としては、きわめてシンプルな回転結晶法が、ほぼ唯一の解になったのではないかと思う。この方法は、二次元カウンターの発達とともに、タンパク質結晶の場合も含めて、ほぼ標準的な放射光における単結晶構造解析法になったと言って良いであろう。放射光におけるこの手法の発展には、CCDをはじめとする二次元検出器の高性能化が寄与していることは、衆目の一致することである。

一方、放射光源の出現により新たな展開を見せたX線粉末回折法は、2000年代前半に大型デバイシェラーカメラが設置された後も、2000年代後半に更なる発展が見られた。第1は、精密構造解析法としての放射光粉末回折法が確立したことである。その例として、第3世代放射光源によるMEM/Rietveld解析をシリコンに対して行った研究¹⁾を紹介する。シリコンの結晶構造因子は、長年にわたり種々の実験法により観測されてきた歴史があり、結晶学にとっては古典的な課題であるだけでなく結晶学が精密科学としてどこまで到達したかを見るうえで重要な課題である。図1は、放射光粉末法により求められたシリコン価電子の電子密度

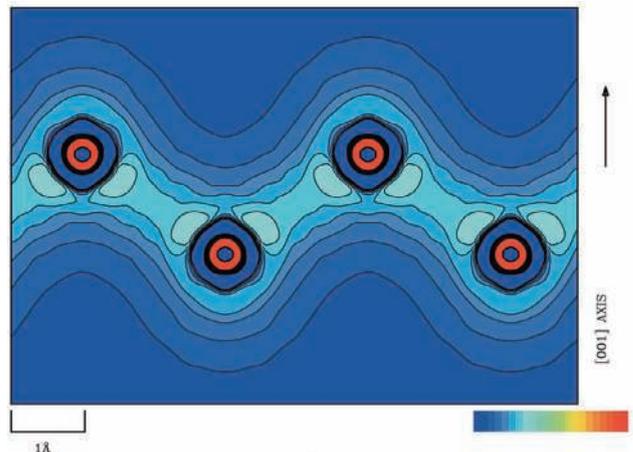


図1 シリコン価電子の電子密度分布

分布である。これまでの同種の研究では、きわめて精度の高いペンデル縞の値も測定されているが、逆空間の観測量である結晶構造因子の数値として比較されてきた。図1のように電子密度として、観測結果を示したことは、注目すべきことのように思う。なお、同文献にはダイヤモンドの結果も示されている。

2000年代後半の放射光による結晶構造解析の特色の1つとして、既存の装置における、温度・圧力などさまざまな試料環境の整備・高度化が挙げられると思う。試料環境の充実により、初めて可能となった実験により、大きな研究成果を挙げることができるようになったことは、放射光による結晶構造解析が光源だけの向上によってのみ発展するのではなく、種々の測定技術開発に挑戦することによってもたらされることを示しており、そのような不断努力が重要であるとの思いに至る。そのような例として、3例の研究成果について述べてみたい。

第1の例として、地球深部に存在するポストペロプスカイトに関する研究について述べる。地球のマントルの主要な造岩鉱物は、化学的にはケイ酸塩であることはよく知られている。これらの造岩鉱物は、地球の深さが増すにつれ相転移を起こし、 Mg_2SiO_4 などの化学式で表されるかんらん石、 $MgAl_2O_4$ で代表的に表されるスピネル相、 $MgSiO_3$ の組成に富むペロプスカイトとなり、下部マントルの最深部まで到達すると考えられていた。放射光が出現しても、下部マントルに相当する温度・圧力条件を実現することができなかったため、下部マントルあるいはそれより深いところの地球の状況を結晶学的に明らかにする方法がなかった。東工大を中心としたグループは、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)により高圧を発生させ、さらに、外部よりレーザーをDAC内の試料に集光する方式により、マントル最下部にあたる深さ2700 kmに相当する温度・圧力条件、すなわち2200℃、125万気圧、という過酷な条件を実現した。それにより、マントル最深部、約2700 km辺りのマントルには、ポストペロプスカイト相と命名されたペロプスカイトよりも稠密な $MgSiO_3$ の組成の鉱物が存在することが、2000年代前半の2004年に報告された。この結果は、あまりにも地球科学にとっては重要であったため、圧力スケールの検証あるいは $MgSiO_3$ 純相ではなく不純物を含んだマントル成分に対してポストペロプスカイト相の相図を求めるなどの広範な研究が2000年代後半に行われた。それにより、ポストペロプスカイト相が、地球の深さ2700～2900 mのD”層の構成成分と考えると、50年以上も前から知られていた地震波速度の不連続線とも一致し、合理的であるとの結論に達した。これらの研究で中心的役割を果たした東工大の廣瀬敬教授は、日本学士院賞を受賞した。更なる高温・高圧を目指す研究は、その後も発展し、ついに地球中心部に相当する高温高圧を、上述の手法を発展させることにより2010年に実現した。現在では地球の固体状の

内核の結晶構造の研究も進めることができるようになった。高温・高圧下での結晶構造を解析することにより地球内部の構造を実証的に研究するこれらの研究は、高温・高圧を実現できる空間がきわめて微小な領域のため、必然的に試料も極微量になるので、強力なX線源である放射光源により初めて可能となった研究分野であるが、2000年代後半になり大きく結実した。

第2の例として、多孔性金属錯体(MOF: Metal Organic Frameworkとも呼ばれる)によるガス吸着現象を結晶学的に解明する研究を述べる。MOFは結晶性の良い物質であるため、きわめて規則性の高いナノ細孔をもつ。それゆえ、触媒としてだけでなく、ガス貯蔵あるいはガスの分離などにも応用が期待されている新しい材料である。しかし、ガス吸着状態での結晶構造は知られていなかったため、間接的な方法で構造が推定されていた。そのため、実際に吸着ガス分子が結晶相に取り込まれているのか、結晶欠陥などに取り込まれているだけなのか、最終的な結論を下すことが2002年までできなかった。その理由は、ガス吸着・離脱を粉末状態で行わなければならないが、粉末回折データから吸着分子の結晶中での状態を明らかにできるような高精度の粉末回折装置で、なおかつその場でガス吸着・離脱ができるような実験装置が存在しなかったためである。この要求を満たすために、Spring-8のBL02B2の大型デバイスカメラにガス吸着装置を取り付け、ガス吸着下での構造を調べることができるようにした。それにより、MOFに酸素ガスが吸着した状態での結晶構造が解析され、MOFのナノ細孔に酸素が規則的に吸着されていることが明らかになった。2000年代前半に始まったこの種の研究は、2000年代後半に発展を遂げ、まず、2005年に爆発性ガスアセチレンが多孔性金属錯体に吸着した状態での結晶構造が明らかになった。²⁾ その結果、結晶内でアセチレンは細孔表面の酸素原子により、強く捉えられていることが明らかになった。この結果は、この多孔性金属錯体の以下の重要な特異性を構造的観点から解明している点で注目される。第

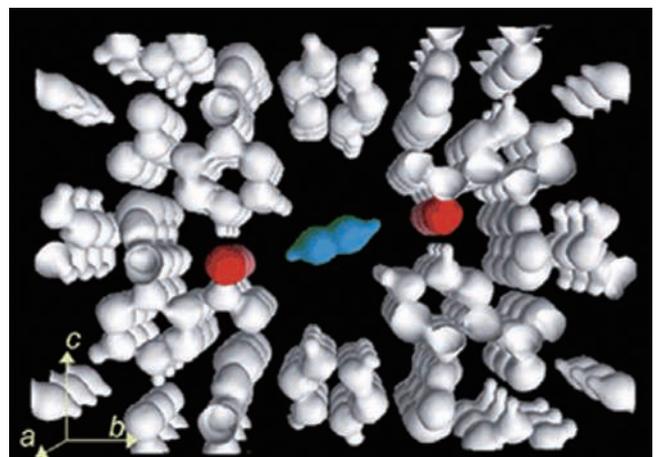


図2 多孔性金属錯体により爆発性ガスアセチレンが結晶内に吸蔵された時の結晶構造

1は、吸着現象に関しては、アセチレンと二酸化炭素は似たような挙動を示すことが知られているが、この物質は二酸化炭素に比べ26倍ものアセチレンを選択的に吸着すること、第2は、最大に吸着されたアセチレンの密度は、アセチレン単体での爆発点である2気圧の200倍に相当する400気圧(約40 MPa)以上にも濃縮するという特異性である。この特異性は、結晶構造から明らかになった酸素とアセチレンの相互作用の結果として、非常によく理解できる。この分野の研究は、京都大学の北川進教授の率いる研究チームにより、日本において発展し、ナノ細孔へのガス吸着過程の結晶学的観測にも成功している。

第3の例として、ナノスケールのMOF薄膜の結晶構造解析を紹介する。機能性材料がセンサーなどとして実用化される場合、薄膜にすることが必須になる。それゆえ、MOFで薄膜ができるかどうかは、大変重要な課題となる。また、放射光はその指向性の高さから表面・界面・薄膜の研究にはきわめて適した光源であることは、すでによく知られ多くの適用例がある。MOFの重要性と放射光のこのような特性を活かし、2010年にシリコン基板上にLangmuir-Blodgett法により作製されたCo錯体とピリジンからなるMOFのナノフィルムの結晶性が確認された。³⁾ また、観測された回折データより、MOFナノフィルム中の結晶構造が、提唱されている。この研究はその後も展開を見せ、薄膜の作製法を改良することにより、フィルムの堆積方向の結晶性が格段に良くなり、三次元結晶薄膜の作製の成功に至った。その結果、可逆的なガス吸着・離脱機能がMOF薄膜の実現に到達した。これらの研究の構造解析は、SPRING-8 BL13XUで行われたが、放射光の特徴を活かしやすい薄膜の構造研究と、機能性物質のナノフィルム作製技術とが合体した研究であり、2000年代後半にこのような研究が現れたのは、自然の成り行きであったのであろう。

以上に見るように2000年代後半には、高温・高圧状態やガス吸着・離脱過程、あるいは表面・界面・薄膜等の特殊な状況下での結晶構造解析が、放射光源を利用することにより、発展していったことはこの時期の放射光による結晶構造解析の1つの大きな特徴であるように思う。正統的な結晶学の流れに乗った研究としては、放射光による微小結晶によるX線回折の進化もあった。放射光の出現した当時、単結晶による結晶構造解析を精密化する際、大きな問題となっていたのは、消衰効果の問題である。強力な放射光源の出現により、消衰効果を示さない程の微小結晶により構造解析をすることにより、消衰効果の問題を一気に解決することが期待されていた。しかしながら、微小結晶によるX線回折実験は完浴で行うが、トップアップ運転以前の放射光源では、完浴条件での入射強度のモニタリングはきわめて難しかったなど種々の実験的困難から、あまりこ

の種の研究は発展しなかった。2000年代後半に、SPRING-8のアンジュレータービームラインBL40XUにセントリングを精密にできる回折計を設置し、ゾーン・プレートで集光するなどの技術を集約し、 $600 \times 600 \times 300 \text{ nm}^3$ という $1 \mu\text{m}$ 以下の言わばチリのような大きさのBaTiO₃の結晶から、回折斑点を観測するのに成功した。⁴⁾ 構造解析も行われR-因子は、5.24%まで下がっている。残念ながら、未知構造物質の構造解析には至っていないようである。もしこのような方法が実用化すれば、X線粉末回折法が消滅するようなことが起こるかもしれないが、この方法にも、ナノスケールの微小試料の取り扱いなど独自の難しさはあるようである。これら以外にも、時分割測定による構造解析も2000年代後半に進展を見たが、この分野は今後本格的に発展していく分野のように思われる。

私が博士課程の学生だった40年前は、単結晶の結晶構造解析をしている化学系の研究室では、「修士課程を修了するには、未知構造を1つ解けばよい。博士過程なら、未知構造を3つ解かなければならない。」と学生が言っていたものである。それ程、低分子化合物でも、結晶構造解析が困難な時代であった。今は、単結晶があれば、1日もかからず誰でも構造が解ける時代になった。このような大きな時代の変化が起きているのであるから、結晶学は、必然的に変化せざるを得ない。タンパク質の構造解析では、放射光は必須アイテムになった。無機結晶、有機低分子結晶の分野で何をするのか、研究者個人が、自分の挑戦する分野を見つける時代になったように思う。例えば、粉末X線回折による未知構造物質の構造決定は、簡単な構造では何の困難もないが、薬などに使われる比較的大きな分子結晶では、現段階では多くの場合不可能で、ここにも挑戦すべき課題があるように思う。あるいは、ナノクリスタルの構造解析、粉末と非晶質の構造をシームレスに解く方法など、挑戦すべき課題はいろいろあるように思う。これらの挑戦すべき課題では、放射光は絶対に必要な手段である。さらに、日本でも供用開始が始まったXFELもこれからの結晶学にとって、重要な手段なのであろう。

文 献

- 1) E. Nishibori, E. Sunaoshi, A. Yoshida, S. Aoyagi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata: *Acta Cryst.* **A63**, 43 (2007).
- 2) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe and Y. Mita: *Nature* **436**, 238 (2005).
- 3) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa: *Nature Mater.* **9**, 565 (2010).
- 4) N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama, J. Kim, S. Kimura, K. Toriumi, Y. Tanaka, Y. Moritomo, Y. Kuroiwa, K. Kato, H. Tanaka and M. Takata: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 352 (2009).

放射光実験用高压発生装置の開発

下村 理

高压力実験にとって放射光は現在では不可欠なX線源になっているが、それに至る経緯を筆者が関係したところを中心に紹介する。そのため、全体の流れとして記述の重点の偏りや記載漏れがあるかと思われるが、ご容赦いただきたい。

1. 放射光利用以前

高压下の本格的なX線回折実験はJamieson（シカゴ大学）により対向型アンビルを用いて始められ（1959）、さらにDrickamer（イリノイ大学）が改良型を開発した（1964）。この装置を箕村茂（物性研）が日本に導入し、わが国の高压X線実験が始まった（1968）。その後、竹村謙一らが製作した国産初のDACを使って高压下での構造について定量的な議論ができるようになった（1977）。一方、高温高压実験については、マルチアンビル型装置（DIA型）による回折実験法が1970年頃から神戸製鋼で井上勝彦らによって開発され、同型機が1972年には物性研秋本研にも導入されて本格的に始まった。

2. 放射光利用に向けて

世界最初の放射光高压実験はSSRLで偶然同時に行われたDACによるXAFS実験（1978、下村理ら、Ingallsら）であろう。一方、1970年代から始まった放射光実験施設（PF）計画検討のためのPF懇談会には秋本がメンバーとして参加していた。

この動きに呼応して、PFでの具体的な建設計画を検討するため、秋本俊一を委員長とする高压X線実験グループが結成された（1979）。実行班として下村理をまとめ役とするワーキンググループが、高压実験用装置として、マルチアンビル、DAC（室温）、低温DACと衝撃圧縮を検討し、実験計画概要をまとめた。さらに検討を続けた結果、衝撃圧縮については時期尚早であること、また、低温DACについては低温実験グループと合同で行うこととし、高压実験グループとしてマルチアンビルを主体とした計画提案書をPFに提出し、建設が認められた。これに伴い、無機材研（下村理、福長脩、山岡信夫、中沢弘基、赤石實、神田久生、大沢俊一、長島隆）、物性研（八木健彦）をコアとして、筑波大（若槻雅夫、高野）、金材研（川村春樹）、化技研（青木勝敏）、慶応（辻和彦）などが一体となり、オールジャパンの態勢で設計・建設が進められた。

3. マルチアンビル型装置

MAX80と名付けられたマルチアンビル装置¹⁾のデザインにあたっては高压装置、放射光との組み合わせ、共同利用の3つの要素を考えた。まず高压装置としては、限られたマシンタイムの中で装置の維持・管理に時間を取られずに実験に専念できること、また、多くの利用者がそれほど特殊な技術を習得しないでも利用できることのために、装置としての安定性があることである。また、将来性も考えておく必要がある。検討

の結果、扱いやすく、また、X線装置との組み合わせの実績からDIA型を選択し、金型としては将来焼結ダイヤモンド製のアンビルを使う可能性を考えて、DIA10型を選定した。

2つ目の要素は放射光との組み合わせである。従来はプレスに対して、X線源とゴニオメーターを位置調整していたが、放射光の場合はX線に対して光軸調整ができる精密な縦型粉末回折計を作り、その試料部分にプレスに挟まれている試料を位置調整する形式にした。高压装置が従来より大型なので、プレスを線巻きツインフレーム構造にして軽量・小型化を図った。それでも重量は約3.5トンあり、プレス底面から試料部まで約1mあるので、これを床上1.2mのビームに精度よく位置調整するためにエアパッド方式を採用した。



図1 PF, BL4C前に並べられた初期のMAX80の全システム

さらにこの装置は共同利用のための装置であること、また、限られたマシンタイムの中でデータが大量に得られることを考えて、データ収集、データ処理、機械操作はできる限りわかりやすくする必要がある。このために長島により専用の統合システムが作られたが、その特徴は、システムをデータ収録系、機械制御系およびデータ処理系の3つに分け、それぞれを独立したパソコンで分散処理し、かつ、相互に関連させたことである。このシステムは当時ではほかに類をみないほどユーザーフレンドリーでかつフェイルセーフの考えに基づいたものである。カーブフィッティングのソフトは東大物性研で使用していたものを浜谷望が放射光用に大幅に書き換えたもので、各ユーザーがデータを研究室に持ち帰っても使えるようになっている。

MAX80の最初の利用（1982年）から現在まで絶え間ない装置の改良が亀掛川卓美を中心に行われてきている。一例として、高温発生や雰囲気制御が容易に行え、また、6-2方式や6-8方式などの2段式アンビルの使用もできるように先端サイズが20mmまでの金型が用意された。また、ビームラインは

BL4C, BL10C, BL14C, ARなどを転々としていたが、1990年から現在のAR-NE5に定着した。これに伴い、角度分散実験を行うためにモノクロメーター (30–80 keV) が取り付けられた。

MAX80システムは海外からも注目され、同型装置がNSLS (名称SAM85) と DESY (名称MAX80Jr.) に設置された。

この間、焼結ダイヤモンドによる高圧発生を目指したMAX90 (High Pressure Research (1992) に下村理らによる報告、現在九大に移転) や、地球科学研究に重点化したMAX-III (高圧力学学会誌 (2000) に船守展正らによる報告、現在AR-NE7) が建設された。

SPring-8の利用開始に伴い、内海渉、舟越賢一らによって、大型のDIA20型金型を加圧する1500トンプレス (SPEED-1500) が1997年にBL04B1建設された。²⁾

SPEED-1500は6-8方式の2段式加圧により、当初30 GPa, 2500 K領域の実験が行われていた。さらに焼結ダイヤモンドの使用のためSPEED-Mk-IIが桂智男らによって2002年に設置され (「放射光」(2003) に報告), 80 GPを超える圧力発生が行われるようになっていく。また物性測定用のDIA6を装備したSMAP180, SMAP-IIも内海渉, 山方正明らによりBL14B1, BL-22に設置されている。

4. DAC装置

IPの利用が始まった1990年頃、IPとDACの組み合わせのテストを行ったところ、マッチングがきわめてよいことがわかり、IP+DAC専用のステージを無機材研で制作し、BL6Cに持ち込んで使用した。³⁾ このステージにはコリメーターステージ、DACステージ、フラットIP用のホルダーが組み込まれ、IPの平面性を担保し、また、IPとX線光軸が精密に調整できるようになっている。IPホルダーの光軸に対する垂直調整を回折パターンから行う方法やヒストグラム法によるデバイリングの積分法が開発された。さらに藤久裕司によりデータ処理ソフトが整備され、ユーザーの利便性が大きく図られた。

これにより、DAC+IPの有効性が確立したので、1997年頃、亀掛川卓美らによりKBミラーによる集光系をもつBL18CがDAC専用ステーションとして整備された。このステーションには、低温DACやガス駆動型DACも取り付けが可能で、圧力のその場測定もできるようになっている。また、迅速測定用にX線CCDカメラも搭載されている。

レーザー加熱による高温DAC実験装置の開発が八木健彦らによって1996年にPF-BL13Cで行われた。⁴⁾ 当初は広い面積を照射するためにCO₂レーザーを使って、ZnSeのレンズによりX線出射側からのみ照射したが、照射サイズを小さくすることと、試料の両面加熱のためにYAGレーザーに変更した。YAGレーザーは通常の光学レンズが使えるので光学系の調整が簡単であること、CCDカメラに感度があるので、加熱中の様子がその場観察できることにより、実験の効率が格段に向上した。これにより、レーザー加熱による超高压超高温実験が安定して行えるようになった。現在はPF-AR NE-1で利用されている。

綿貫徹らは、PFでの経験をベースにして、2000年にさらに新しいシステムをX線屈折レンズの集光系をもつSPring-8 BL10XUに設置した。⁵⁾ マルチモードのYAGレーザーのため照射エリアが100 μm程度に拡大でき、また、DACの両面から加熱することにより、高温実験で問題になる試料配向の影響を軽減することができる。Qスイッチにより全パワー領域での制御が1 msの反応時間で可能である。試料へのレーザー照射には当初ガラス製平面ミラーが用いられたが、その後グラッシーカーボン製ミラーに変更された。加熱中の試料の状態は同じ光学系を使ってCCDカメラで観察できる。光学ファイバーを使って、試料上の10ヶ所の温度を10 μm間隔で同時に測定できるようになっている。BL10Xでは、低温DACなどの実験も行われるので、互換性をもたせるように、レーザー加熱装置は再現性よく出し入れできる架台の上に装着されている。

さらに、2003年頃から大石泰生、佐多永吉、廣瀬敬らによって、シングルモード駆動のYLFレーザーによる照射エリアの絞り込み(10 μm)や数μm分解能の温度測定などの大幅な改良がなされ、さらに2008年にはファイバーレーザーの使用により5 μmの集光が可能になり、377 GPa, 5700 Kでの測定が達成されていることがHigh Pressure Research **28**, (2008) に報告されている。

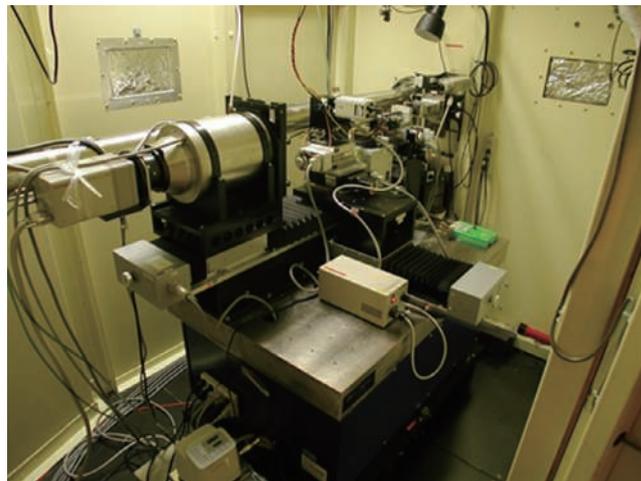


図2 PF BL18Cハッチ内に設置されたDAC+IP (CCD) システム

文 献

- 1) O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, O. Fukunaga, H. Kawamura, K. Aoki and S. Akimoto: *High Pres. in Sci. & Tech.* (ed. Homan, et al.) III, 17 (1984).
- 2) W. Utsumi, K. Funakoshi, Y. Katayama, M. Yamakata, T. Okada and O. Shimomura: *J. Phys.: Condens. Matt.* **14**, 10497 (2002).
- 3) O. Shimomura, K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Fujii, Y. Ohishia, T. Kikegawa, Y. Amemiya and T. Matsushita: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 967 (1992).
- 4) T. Yagi, T. Kondo, T. Watanuki, O. Shimomura and T. Kikegawa: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1293 (2001).
- 5) T. Watanuki, O. Shimomura, T. Yagi, T. Kondo and M. Isshiki: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1289 (2001).

巨大分子用 X 線回折装置の開発

坂部知平

1. タンパク質結晶解析初期

1934年 J. D. Bernal と D. C. Hodgkin らがペプシンの結晶を用いて X 線回折写真の撮影に成功した。これがタンパク質結晶学の始まりである。当時タンパク質は「コロイド」と見なされていたので、回折像が撮れたことにより「タンパク質は分子量が非常に大きいにもかかわらず、高い規則性をもっている」ことが証明され、大センセーションが巻き起こった。当時、X 線発生装置は封入管すら未開発でオイル拡散ポンプを用いた X 線源と極簡単な振動カメラが用いられた。タンパク質結晶解析に初めて成功したのは J. C. Kendrew で、1958年に分解能 6 Å によるミオグロビンの立体構造を発表した。巨大分子用としては、1942年に Buerger が Precession カメラを開発した。このカメラに X 線用写真フィルムを数枚重ねて X 線を露光し、目視法で強度データを得ていた。目視法とは X 線量とフィルムの黒化度を関係付けるスケールを作り、X 線回折点の強度を目視で上記スケールと比較して数値化する方法である。フィルムを重ね取りするのは、弱い反射は 1 枚目のフィルムで読み取り、強度の大きい反射は数枚目の写真で読み取り、フィルム係数を用いてデータセットを求める方法である。1950年代に Peter Walker が microdensitometer を用いて、細胞の濃度測定を行っているのを Kendrew が見て、その方法を用いて Precession 写真からの濃度測定に応用した。microdensitometer は Joyce Loebel of Newcastle で商品化された。1960年代に 4 軸自動回折計が開発販売され飛躍的にデータ精度が上がり、しかも労力も桁外れに軽減した。しかし当時写真フィルム以外の二次元検出器は未発達であり、4 軸自動回折計は Bragg 反射を 1 点ずつ収集するため、タンパク質のように X 線損傷を受けやすい結晶には最適とは言いがたかった。

2. 放射光に適したタンパク質結晶用解析装置の開発

筆者が Oxford 大学 (D. C. Hodgkin) から帰国した 1975 年当時、海外では 8 個のフィルムカセットを自動交換する俗称 Arndt・Vonacott の振動カメラが用いられていた。しかしこのカメラは試料結晶-フィルム間距離が短いため結晶の振動幅は小さく、したがって不完全反射の割合が大きかった。当時、スケーリング用ソフトが未熟であったため、不完反射が誤差の原因になっていた。しかもヘリウムパスがないなど改良すべき点が多かった。そこでこれらの欠点のない装置として、1924年に低分子結晶用に Weissenberg が開発したカメラに注目し、筆者はカメラ半径を 143.5 mm (従来の 5 倍) にし、反射のすべてを記録

するため多層線スクリーンを考案した。このカメラはカセットが円筒形のため、ヘリウム置換は容易で、結晶の振動に同期してカセットが並進するため結晶の振動角が大きく取れ、不完全反射数に対する完全反射の数が数十倍改善される。まだ建設中で、ビームライン数も少なかったフォトンファクトリーにこのカメラを持ち込み多目的ステーション BL4A で G-Actin・DNaseI 複合体結晶 ($a = 42.0 \text{ \AA}$, $b = 224.8 \text{ \AA}$, $c = 77.3 \text{ \AA}$, 空間群 ; $P2_12_12_1$) の回折写真を撮影した。従来の Precession カメラでは振動角は 1° 以内であるが、開発したカメラでは波長は 1.34 \AA で振動角は実に 36° を記録した。さらに、通常の実験室では決して見られないほど反射点はシャープでかつ高分解能まで撮影できた。放射光の素晴らしさと、今回試作したワイセンベルグカメラが放射光にきわめて適していることが証明された。

3. IP を用いた大型ワイセンベルグカメラ実用第 1 号機

1985年筆者はつくばの PF に赴任し、大型ワイセンベルグカメラ用ビームライン BL6A2 を建設し試作機を最初の実用機 (図 1) として BL6A2 に設置した。雨宮慶幸 (現在東大教授) 氏から富士フィルム (株) が開発したイメージングプレート (IP) を紹介された。IP の感度は X 線フィルムの 100 倍、ダイナミックレンジは 6 桁、画素サイズは $0.1 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 、イメージは蛍光灯で消去でき繰り返し使用、有感面積は標準が $400 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ だが、特注すれば $450 \times$ 数メートルも可能など理想的な性能を有することがわかり早速取り入れた。

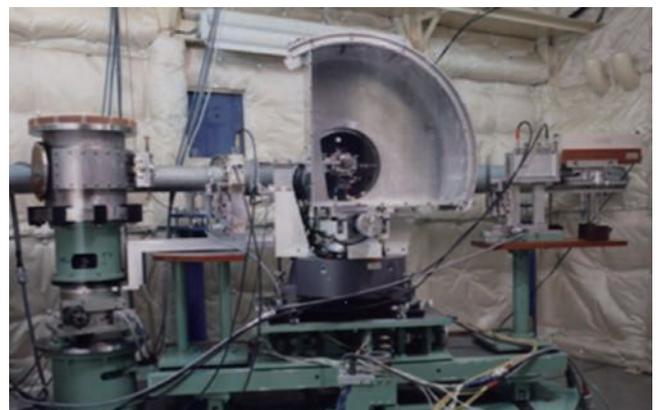


図 1 BL6A2 に設置された IP 用カセット付き大型ワイセンベルグカメラ実用第 1 号機。半径を 287 mm にするため変形させたカセットが載せてある。カセット交換可能。

4. 共同利用に提供

最初の共同利用者は山根隆 (現在名大名誉教授) とイスラエルワイズマン研究所の Ada Yonath であった。Ada は

世界に先駆け低温吹きつけ装置を持ち込み、リボゾームの構造機能解析の初期的なデータ収集を行い、2009年のノーベル化学賞を取られた。翌年KEKのHonorary Supreme Professorship授与式にAda Yonathがこられた時の記事のURLを示す。

<http://www.kek.jp/intra-e/feature/2010/PFandProfYonath.html>

IPを検出器とした巨大分子用ワイセンベルグカメラは世界一と称せられ、世界中から多くの利用者がこられた。

その中には光合成膜タンパク質複合体結晶のX線解析で1988年にノーベル化学賞を受賞された、Hartmut Michel教授も幾度もこられた。1993年には多波長異常分散(MAD)用としてBL18Bが建設され、2号機(*Rev. Sci. Instrum* **66**, 1824 (1995).)が設置された。1995年の上半期には国内91, 国外11ヶ国から51課題が採択された。さらに利用者が増加したので1966年にBL6Bが建設され、IPカセット半径575.7 mmで400×800 mm²のIPを2枚真空吸着できる第3号機¹⁾を設置した。Keith D. Watenpaughは測定後の礼手紙で「...I believe it is the best facility existing today anywhere in the world. You should be very proud of it...」と書かれている。このように国の内外を問わず急速に利用者が増加したのは、PFスタッフによる光源としての放射光の日進月歩の改良、IPを検出器とした巨大分子用X線解析装置の絶え間ない改良の賜であるが、この他京都大学の東常行氏によるデータ精度を上げるため、データ処理プログラムWEIS²⁾の作製と改良が絶え間なく行われた結果である。

5. IP利用自動巨大分子用データ収集システム (Galaxy)

FPに適した本格的な全自動データ収集装置を開発し愛称をGalaxy³⁾とし、BL6Cに設置した(図2)。



図2 Galaxy, スケール代わりに立たされた166 cmの筆者

図の左より回転傾斜集光型分光器⁴⁾、露光部、読み取り部、消去部があり、直径800 mm幅450 mm円筒の内側全面に巨大なIPが貼られたIPカセット2台が、露光部→読み取り部→消去部→露光部のように自動的に移動しながらデータ収集を行う。IPカセットの中央部にX線を通すための穴が10°ごとに36個あけてあり、カセット当たり2~36データを記録できる。露光部にはゴニオメータ、Heチェンバー、低温吹きつけ装置、露光角度設定用スクリーン(こ

れによりカセット当たり記録するデータ数が決まる)、コリメータ、望遠鏡などが内蔵されている。読み取り部には5個の読み取りヘッドがあり、各々の読み取りヘッドが幅方向90 mmを受けもち、秒速3回転、画素サイズ0.1 mm×0.1 mmの場合正味の読み取り時間は5分である。消去部は160 Wのナトリウムランプ8個と30 Wの蛍光灯8個を内蔵し5分以内に消去を完了する。図2ではIPカセットはカメラ部と読み取り部にセットされている。Galaxyを用いた例としてヒトinsulin結晶の解析を示す。2重鉛insulin結晶をAda Yonathに戴いたオイルにつけて溶媒を結晶表面から完全に除き100 Kで、0.92 Åデータを集めた。R-merge Iは5.6%, 独立な反射データ数120,366が1日で集められた。この解析結果はPDB (3W7Y) に登録されている。

筆者らが解析⁵⁾した分解能1.2 Åの2重鉛insulinの重鉛の周りの差フーリエを1979年に西オーストラリア大学のMaslen教授がご覧になり、重鉛イオンがHisイミダゾールの窒素3個と水の酸素3個が重鉛イオンに配位しているため重鉛イオンのd電子がその影響を受けて球状から変形した結果が現れている可能性があるとして予測された。その場合配位子は立方体の面心位置にあり、d電子は立方体の3回転軸方向⁵⁾を向く。差フーリエ図は正にそのとおりであったが、重鉛イオンと差フーリエのピーク間距離は1.3 Å以上であった。図3はGalaxyで測定した0.92 Å分解能の差フーリエ図である。ピークは見事にローカルな3回転軸上にある。しかし重鉛イオンの中心とピークの距離はほぼ分解能の差分だけ短くなり約1 Åである。d電子が見えたと言いつける自信はないが、見事な図が得られたことだけは確かである。

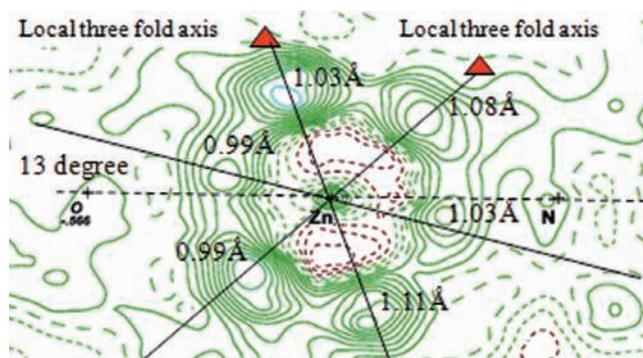


図3 Galaxyデータ, 2 Zn insulin結晶中に重鉛イオンを中心にローカルな3回転軸を含む面で切り出された差フーリエ図

文献

- 1) K. Sakabe, *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **4** 136 (1997).
- 2) T. Higashi: *J. Appl. Cryst.* **22**, 9 (1989).
- 3) N. Sakabe, *et al.*: *Nucl. Instrum. Methods A* **467**, 1367 (2001).
- 4) N. Watanabe, *et al.*: *J. Synchrotron Radiation* **6**, 64 (1999).
- 5) N. Sakabe, *et al.*: *International Summer School on Crystallographic Computing held at Kyoto, Japan*, Clarendon Press OXFORD, **18** (1984).

第1章

技術的發展

3. 電子線結晶学

直接観察法の技術的進展

田中信夫

電子線結晶学における直接観察法の進展とえば、高分解能電子顕微鏡による原子構造の直接観察法－逆空間の回折強度から計算機を用いて原子構造を再生する方法ではない－の進歩のことである。ここではその研究の現状を記す。

高分解能電子顕微鏡法は1949年のScherzerによる単原子観察の理論的論文,¹⁾ 1956年のMenterらによるフタロシアニンの格子像観察(分解能1 nmレベル),²⁾ およびそれに引き続き菰田孜らによる金の格子像観察(0.2 nmレベル), 1970年代初頭よりCreweらの走査透過電子顕微鏡(STEM)³⁾ と橋本初次郎らによる透過電子顕微鏡(TEM)による孤立単原子観察の試み, 1971年の植田夏らによるフタロシアニンや飯島澄男らによる酸化ニオブなどの複雑化合物結晶を使ったTEM構造像の観察, 1990年のPennycookらによる暗視野STEMによる結晶構造像の観察,⁴⁾ 2005年以後の暗視野STEM法による0.1 nm以下の結晶構造観察, 2011年の大島義文らや阿部英司らによるリチウムと水素原子コラムの明視野STEM観察, 高柳邦夫らによるシリコン結晶中の軽添加元素の観察, 末永和知らによる炭素ナノチューブ内の単原子観察と進んできた。図1は、観察方法の基本となるTEMとSTEMの光線図を示す。

高分解能観察のための装置は、100 kVの加速電圧のTEMから始まり、Creweらの30 kV STEM, 200 kVのTEM, 500 kVおよび1000 kVのTEM, 100 kVのSTEM, 球面収差補正装置付きの300 kVのTEM/STEM, そして30–60 kVの低加速電圧の球面収差/色収差補正つきTEM/STEM, 0.1 eV以下のエネルギー分解能をもつ収差補正STEM, そして鏡体にガスが入られる300 kVおよび1000 kVの環境TEMが使われている。

このような高分解能像観察を実現させた装置面での進歩としては、高電圧発生装置, 電子加速装置, 電子レンズや電子偏向装置の電氣的安定性の向上(10^{-6} から 10^{-7} レベル)のほかに、波長を短くする超高電圧化(堀内繁雄), 次いで電子レンズの球面収差補正装置の実用化(Rose, Haider), 走査透過電子顕微鏡法(STEM)の確立, 電子エネルギー損失スペクトル(EELS)の精度良い取得とそのイメージング化, フィルムからデジタルCCDカメラへの転換などが挙げられる。とくにCCDカメラの普及は研究者を現像の煩雑さから救っただけでなく、像強度の定量化やその後の画像処理の豊富な自由度を提供した。さらに上記の収差補正のためのレンズ定数の実時間計測をも可能になった(Zemlinら)。

観察モードの大きな流れは、1960–1980年代は透過波と回折波の干渉を使ったTEM格子像法とそれを多波干渉の条件で最適化したTEM構造像法, CreweらによるSTEM Z-コントラスト法, 対称性の良い方向から結晶に入射された電子が起こす原子コラムチャネリング現象を使ったPennycookらが行った環状暗視野(ADF)STEM法, 軽元素のSTEM観察を可能にした奥西栄治, 幾原雄一らによる環状明視野(ABF)STEM法, そして電子エネルギー損失分光スペクトルを使ったエネルギーフィルターTEM法とSTEM-EELS法(木本浩司)などがある。1960–1970年代に使われた透過波やブラッグ回折波のみを使った明視野像法や暗視野像法, ウィークビーム法などは現在も使用されているが、原子または原子コラムを分解する能力をもたないのでここでは述べない。⁵⁾

観察方法の最近の進歩としては、フィルム記録による静的な1枚の顕微鏡像に代わってCCDカメラによるスルーフォーカス像を記録することが常用化したことである。干渉効果を利用した位相コントラスト像については、記録した多数の像を用いてコントラスト伝達関数の凹みを補正することにより、薄い試料の場合は顕微鏡像からその投影構造を導く方法が確立している。さらにTVカメラを用いた反応性ガス中での試料の動的変化を原子レベルで観察する環境電子顕微鏡法, そして、試料を傾斜をさせながら多数枚の像を自動的に撮影し、コンピュータトモグラフィ(CT)技術を援用してナノメートルオーダーの三次元構造を再生する技術も確立している。図2はこの技法を用いてポーラス白金触媒粒子を2 nm分解能で三次元観察したものである(山崎順, 田中信夫ら)。これと並行して高分解能TEM像やSTEM像のシミュレーション法も発達し、

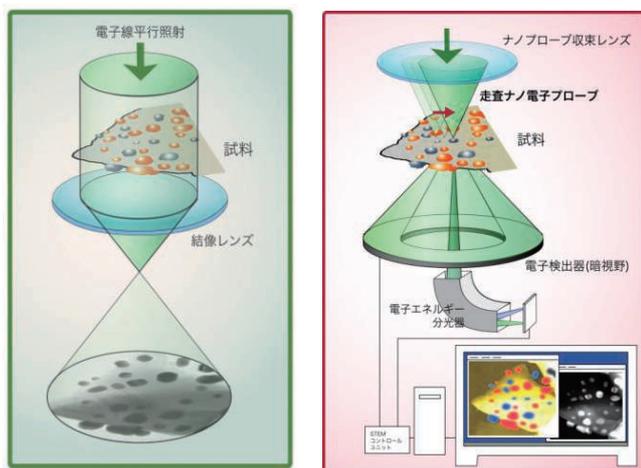


図1 TEMとSTEMの光線図

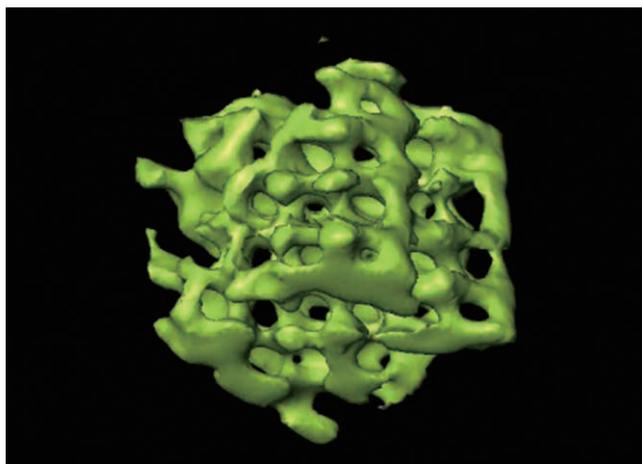


図2 多孔質白金触媒の三次元電子顕微鏡像(直径30 nm)

Cowleyらが1957年に創始したマルチスライス法によって種々の結晶構造と結像条件のシミュレーション像が事前に得られるようになった。プログラムは商用化され(石塚和夫), Try and Error法で二次元投影構造を解析する方法に使われている。

今後の研究の方向としては、微粒子や転位などの格子欠陥や孤立有機分子の三次元立体観察, そしてガス雰囲気での原子レベルの動的電子顕微鏡観察などが挙げられる。図3は2010年に名古屋大学で完成した0.1気圧以上のガス環境でも試料観察できる超高压電子顕微鏡の外観図である(田中信夫, 荒井重勇)。結像装置としては高次の球面収差補正や色収差補正装置が付属した商用機の早期の実用化が望まれる。また生体高分子を低ドーズで高分解能観察する技術(藤吉好則)の成熟化も切望されている。

さらなる革新的な方向としては、結像に用いる電子でまだ使われていない自由度, すなわちスピン量子数(桑原真人, 田中信夫)と角運動量(らせん波)量子数(斎藤晃, 内田正哉), ナノ秒以下のパルス波(桑原真人, 田中信夫), そして試料損傷を極小化するための量子理論に基礎をおいた新しい画像処理方法(岡本洋)などの研究が注目される。

顧みると高分解能電子顕微鏡法は、原子レベルの分解能の像が直接得られることから、ある時期そこに安住してしまったきらいがなくもない。上記のようにCCDカメラにより取得された顕微鏡像と回折強度の定量的記録, 試料入射角やレンズのデイフォーカス量の精密設定, 精密試料傾斜機構の高性能化, レンズ収差の実時間測定とその補正,



図3 反応科学超高压電子顕微鏡(名古屋大学)

電子エネルギー分析器の進歩などがあいまって、すでに定量化をなしとげているX線回折法に比肩できる状況が十分整っていると見える。今後は電子顕微鏡は、単なる像観察装置でなく、原子レベルの空間分解能をもった「ナノ物性測定装置」としてさらに発展をすることが期待される。すでに20 meV以下のエネルギー分解能をもつSTEM-EELS装置が実用化され、結晶の微小領域の格子振動にかかわる情報も得られはじめている。

文 献

- 1) O. Scherzer: *J. Appl. Phys.* **20**, 20 (1949).
- 2) J. W. Menter: *Proc. Roy. Soc. A* **236**, 119 (1956).
- 3) A. V. Crewe, *et al.*: *Science* **168**, 1338 (1970).
- 4) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 938 (1990).
- 5) P. B. Hirsch, *et al.*: *Electron Microscopy of Thin Crystals* (1977, Krieger, Florida).

Nobuo Tanaka, Ecotopia Science Institute, Nagoya University, Director & Professor

高分解能電子顕微鏡法と“その場観察”

高柳邦夫

電子顕微鏡“その場”観察は結晶学の発展に大きな貢献をしてきた。電子顕微鏡は物質を最高分解能で実空間観察可能なため、物質の局所構造変化を原子レベルで明らかにできる。初期には、相転移、結晶成長、破断などの研究に貢献してきた。試料室を超高真空にした超高真空電子顕微鏡“その場”観察は表面研究に貢献した。近年では、外場や環境条件を変える技術が進展したために、触媒やリチウムイオン電池など材料機能の研究に貢献している。収差補正技術の開発により、空間分解能が決定的に向上した。わが国では世界最高分解能sub-50 pmをもつ装置¹⁾が開発された。さらに、時間分解能もパルス光源により向上しつつあるので(Zewail: *Science*, 2010)、空間・時間分解した“その場”観察が進んだ。本稿では、超高真空電子顕微鏡によって構造と電気計測を同時に行う“その場”観察、収差補正顕微鏡を使った触媒材料の“その場”観察、sub-50 pm分解能をもつ収差補正高分解能電子顕微鏡によるリチウムイオン電池電極の“その場”観察について紹介する。

1. 量子化電気伝導の研究

ナノワイヤのコンダクタンス(電気伝導)は量子化される。コンダクタンス計測と構造の同期観測のために、超高真空電子顕微鏡にSTM(操作型トンネル顕微鏡)を組み込んだ方法が開発された²⁾(図1)。STMの探針は金属接点に形成されたナノワイヤを引伸ばすとともに、ナノワイヤのコンダクタンス計測のための電極として用いられた。金の原子鎖では、量子化コンダクタンスの最小値、 $2e/h^2 = 1/(12.9 \text{ k}\Omega)$ が観測され、ナノワイヤを構成する原子鎖の数に比例してコンダクタンスが増加する「コンダクタンスの量子化現象」が解明された。

金ナノワイヤは、図2のモデル(上)、シミュレーション(中)、透過型電子顕微鏡写真(下)に示すように、原子鎖がらせんを描いていることが明らかにされている。結

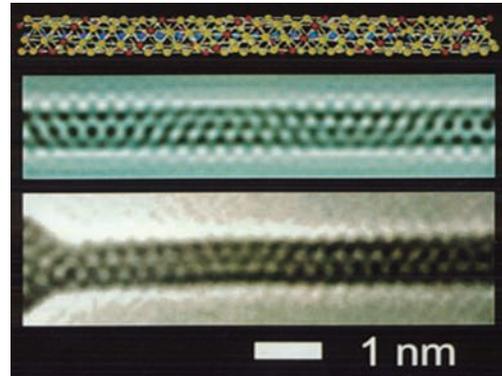


図2 らせん構造ナノワイヤ

晶学的に興味深い事実は、らせんナノワイヤが炭素ナノチューブのような多層チューブ構造をもつことである。興味深いことに、内側と外側チューブの直径の差が金原子の直径にほぼ等しくなっていることである。炭素ナノチューブのように各チューブを平面に展開してみると、稠密構造の金原子面が現れる。金ナノワイヤのらせん構造は、内外のチューブが稠密になるようにそれぞれのチューブのカイラリティーが調整されて作られている(Kondo: *Science*, 2000)。

電子顕微鏡“その場”観察により、金属コンタクト、ナノワイヤ、分子コンタクトの研究が推進された。

2. リチウムイオン観察

リチウムイオンの個別観察は、sub-50 pm高分解能電子顕微鏡¹⁾とABF(Annular Bright Field: 環状明視野法)によって示され³⁾、収差補正電子顕微鏡“その場”観察が広く進展している。ABF法は、50 pm程度の直径に絞った電子ビームを試料表面に入射させて、散乱電子強度をABF検出器で計測して、プローブ位置と強度の関係を画像化している。リチウムイオンが個別観察された像を図3に示す(Lee: *Ultramicroscopy*, 2013)。試料は LiV_2O_4 である。遷移金属VをMnに変えるとリチウムイオン電池の電極材料 LiMn_2O_4 となる。モデル図に示されるように、菱形で囲まれた領域が単位周期で、原子カラム内のLi, O, V原子は紙面垂直方向に並んでいる。菱形のコーナーにはVイオンが配置し、水平対角線方向に、V, O, Li, Li, O, Vの順にイオン列が配置している。図3(左)の5つの菱形領域でLiイオン列の像強度(黒点)を比べると、段階的に変化している。強度差はLiイオン1個に相当する。薄い試料でのABFの像強度は、マルチスライス理論(Cowley: *Ultramicroscopy*, 1963)に基づいて検討され、原子散乱振

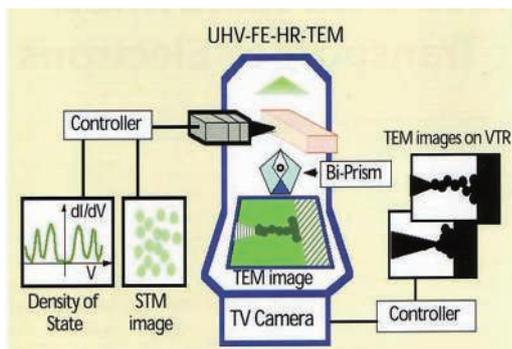


図1 STMを組み込んだ顕微鏡

幅にほぼ比例することが示されている。

ABF像強度から、各原子列にいるLiイオン数の変化が観察され、リチウムイオンが安定な酸素4面体の中心から移動した時の振る舞いがABFで“その場”観察されている(図3右)。原子カラムの強度が時間とともに変化し、Li原子カラムが消えていき、終状態での原子カラム(黒点)はsquare配列になっている。この変化は、元のスピネル構造(図3中央上のモデル)から欠陥NaCl構造(図中央下のモデル)への構造変化に相当する。このことから、初期のスピネル構造で観られていたLi原子カラムからLiイオンが抜けて、スピネルでは空席だったサイトにLiやVイオンが入ることが明らかとされた。

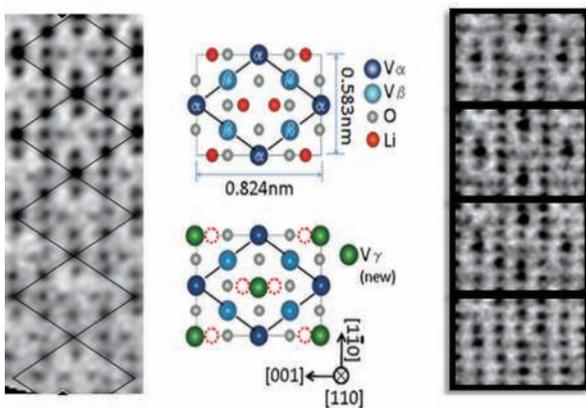


図3 (左) LiV_2O_4 結晶のABF像。原子カラム内のLi原子数は7個(上部の菱形域)から3個(下部)まで、1個ずつ減少している。(中央)構造モデル(上)スピネル型(下)欠陥NaCl型(右)Li移動とスピネル構造から欠陥NaCl型への変化のABF“その場”観察像。

リチウムイオン電池では、さまざまな形態のものが提案されている(Tarascon: *Nature*, 2001)。X線による“その場”観察は、液体電解質が使われている市販型リチウムイオン電池の電極構造変化や界面研究に大きな貢献をしてきた。一方、電子顕微鏡では液体電解質をイオン液体に変えた電池や固体電池の観察が主力になっている。“その場”観察では、電池の充放電過程におけるリチウムイオン伝導や電極界面変化などが明らかにされている。充放電過程によってLiが電極に偏析してしまうことを元素分析により明らかにされている(Kikkawa: *Solid-State Let.*, 2008)。固体リチウムイオン電池“その場”観察では、リチウムイオン伝導に伴うコバルト酸リチウム(LiCoO_2)電極と固体電解質界面の位相変化(電位変化)が電子線ホログラフィー法で捉えられている(Yamamoto: *Angew Chem.*, 2010)。

ナノワイヤを電極とした新しいモデル電池では、電子顕微鏡“その場”観察が成果をあげている。 LiCoO_2 正極と SnO_2 ナノワイヤ負極とをイオン液体で接合したモデル電池では、LiイオンがSn内に入るために、ナノワイヤが数倍の長さまで伸長してしまうことが示された(Huang:

Science, 2010)。

マンガン酸リチウムを正極にした電池では、 LiMn_2O_4 が酸素8面体のフレームをもつスピネル構造であるために極端な電極膨張が起こらない。しかし、Liイオンが過剰な濃度になると構造相転移が起きるなど電池性能に影響が起るとされている。 LiMn_2O_4 ナノワイヤ電池を電子顕微鏡内で可動させ、電池動作をcyclic-voltammetryで確認すると同時に電極構造変化が“その場”観察されている。イオン液体に接触するナノワイヤ部分では、Liイオンの濃度が過剰になり正方相に相転移してしまうことが明らかとされた。その際、立方相-正方相相転移の途中でorthorhombic相が形成されることによって、相転移に伴う約10%の格子定数差が緩和されて、構造損傷や破断なくほぼreversibleな充放電サイクルを継続できることが示された(Lee: *J. Phys. Chem. C*, 2013)。

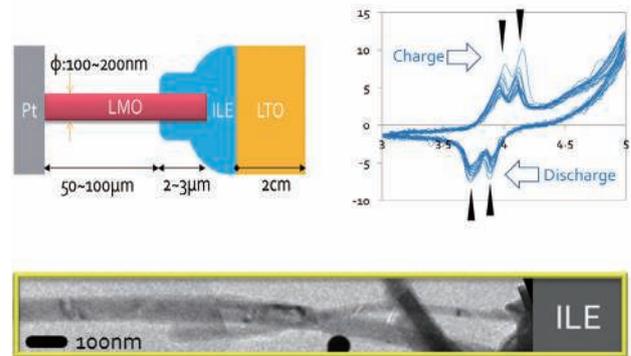


図4 LiMn_2O_4 ナノワイヤ電極リチウムイオン電池の充放電過程その場観察。(左上)電池の構成(右上)cyclic-voltammogram: 電流(縦軸)vs 電圧(横軸), (下)イオン液体(ILE)近くのナノワイヤの透過電子顕微鏡写真。

3. 環境顕微鏡と触媒研究

触媒過程を電子顕微鏡で“その場”観察することはふるくからの課題である。試料室に反応ガスを導入して基板に担持された触媒粒子の応答が高分解能で観察されるようになってきた。⁴⁾ 触媒粒子に吸着した反応ガスが高分解能観察されている。触媒反応の顕微鏡観察は端緒の段階で、電子線によって引き起こされる反応ガスの状態励起が影響してしまうという問題に限らず、生成ガスや温度依存性などの課題が順次解決されていくだろう。

おわりに、本稿では触れられなかった“その場”観察の研究成果がわが国には多くあることを付記する。

文献

- 1) H. Sawada, *et al.*: *J. Electron Microsc.* **58**, 357 (2009).
- 2) H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi: *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- 3) Y. Oshima, *et al.*: *J. Electron Microsc.* **59**, 457 (2010).
- 4) H. Yoshida, *et al.*: *Science* **335**, 317 (2012).

ローレンツ TEM法と電子線小角散乱法

森 茂生

物質が示すさまざまな機能特性を理解するうえで、原子レベルで結晶構造を解き明かすことは重要なことである。現在、高輝度・高干渉性のプローブを用いた精密な回折実験や収差補正技術を搭載した電子顕微鏡技術により、原子レベルで特定の元素を同定することにより、物質のもつ機能性を解き明かす研究が、現在盛んに行われている。しかしながら、磁性や誘電性をはじめとする物質がもつさまざまな機能性は、個々の原子の特性に依存することに加えて、アボガドロ数個の原子が集まることにより、互いに相互作用を及ぼすことにより発現する。つまり、物質が示すさまざまな機能性の理解には、原子レベルからナノレベル、マイクロレベルという階層的なレベルでの相互作用を理解することが重要となる。特に、磁性や誘電性といった機能性は、マクロな階層に位置づけられるドメイン構造、つまり $10 \sim 10^3 \text{ nm}$ サイズの微細組織に強く依存している。¹⁾ 例えば、磁性材料においては、その内部には、一般に互いに磁化の向きが異なる小区画からなる内部構造(磁気ドメイン)が形成されており、磁気ドメインの構造や振舞いは磁石の特性や機能を定める大きな要因となる。

強磁性体の磁氣的微細構造(磁気ドメイン構造)を観察する方法としては、磁気光学的手法であるカー顕微鏡、ファラデー顕微鏡やスピン偏極SEM、スピン偏極STM、磁気力顕微鏡、ローレンツTEM、電子線ホログラフィー法などがある。なかでもローレンツTEM法は、1990年代に外村彰らの研究グループにより高温超伝導体の超伝導ボルトックスの観察に用いられた。²⁾ ローレンツTEM法は、高い空間分解能で磁気ドメイン構造を観察できると同時に、温度変化や磁場印加に伴う磁気ドメイン構造の動的変化を比較的容易に観察できる。また、ローレンツ電子顕微鏡法は、磁気ドメイン構造に加えて、結晶学的構造も同時に観察できるため、磁気ドメイン構造と欠陥構造(積層欠陥や転位など)や双晶構造との関係を調べることができる。また、ローレンツ電子顕微鏡法に加えて、電子線小角散乱法などの電子顕微鏡技術を併用することにより、マクロからナノレベルに至る幅広い空間領域において、磁氣的微細構造の特徴を明らかにすることができる。現在、このようなさまざまな階層的な空間的不均一性が機能性材料の特性を決める大きな要因として認識されつつあり、電子顕微鏡を用いた微細構造解析が今後の材料開発を行っていくうえで重要となってくる。ここでは、透過型電子顕微鏡を用いた磁氣的微細構造観察手段として、ローレンツ電子顕微鏡法と電子線小角散乱法^{3), 4)}を用いた研究例を紹介する。

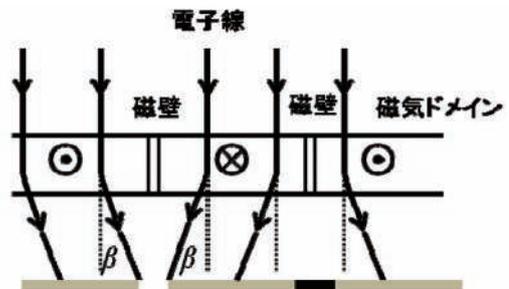
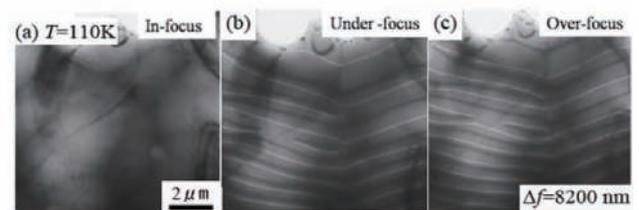


図1 フレネル法の原理

図2 マンガン酸化物での磁気ドメイン構造
撮影条件：(a) $\Delta f = 0$, (b) $\Delta f = -8200 \text{ nm}$, (c) $\Delta f = 8200 \text{ nm}$

ローレンツ電子顕微鏡を用いて磁区構造を観察する方法として、フレネル法とフーコ法がある。まず、フレネル法について説明する。図1に示すように、磁化の向きが互いに反平行の磁区が交互に並んだ磁気ドメイン構造(180°磁気ドメイン構造)をもった強磁性体を考える。このような試料に電子が入射すると、それぞれの磁気ドメイン内部の磁化によるローレンツ力により透過電子は偏向を受け、電子密度の疎密が生じる。ここで注意することは、電子が受けるローレンツ力による偏向角(β)は、 $10^{-5} \text{ rad} \sim 10^{-6} \text{ rad}$ 程度であり、結晶格子によるブラッグ回折角の 10^{-2} rad に比べて2桁以上小さいということである。そのため通常フレネル法による磁気ドメインの観察の際には、過焦点量(Δf)は、 μm 程度の大きさが必要となる。過焦点(over-focus)の条件下では、図1で示す位置での像面を観察することになり、電子密度の疎密が観察される。一方、不足焦点(under-focus)の場合は、電子密度の疎密は反転する。ここで電子が疎のところを発散像、密のところを収束像と呼ぶ。発散像と収束像はともに磁壁の位置に対応しており、これらの発散像と収束像は正焦点位置では観察されない。図2に、マンガン酸化物 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ の強磁性金属状態で見られるストライプ状の180°磁気ドメイン構造から得られたフレネル像を示す。ここで、図2(a)~(c)はそれぞれ、(c)正焦点位置(in-focus; $\Delta f = 0$)、(d)不足焦点位置(underfocus; $\Delta f = -8200 \text{ nm}$)、および(e)過焦点位置

(overfocus: $\Delta f = 8200$ nm) で得られたフレネル像である。正焦点位置 ($\Delta f = 0$) で得られた像 (図2 (a)) 中には、特徴的なコントラストは観察されないが、不足焦点位置および過焦点位置で得られた図2 (b) および (c) では、明暗の直線状のコントラストが交互に配列している様子が観察される。ここで、図2 (b) と (c) の明暗のコントラストが出現している位置を比較すると、明暗のコントラストが完全に反転していることがわかる。このことから、この明暗のコントラストは 180° 磁気ドメイン構造から得られた収束像および発散像であり、 180° 磁気ドメイン構造の磁壁位置に出現していることがわかる。

次にフーコ法について説明する。図1 (a) と同様な 180° 磁気ドメイン構造をもった強磁性体を考える。 180° 磁気ドメイン構造をもつ試料に電子線が入射した場合、入射電子は試料内の磁化によるローレンツ力によって偏向を受ける。 180° 磁気ドメインの場合、偏向を受けた電子は対物レンズの後焦点面上で焦点を結ぶが、隣合う磁気ドメインにおける磁化成分は反平行な関係をもつため、異なる磁化成分をもつ磁区を通過した電子は、それぞれ異なった位置に焦点を結ぶ。このため、図2 (a) に示すように、透過スポット (000 スポット) は2つに分裂して観察される。そこで対物絞りを用いて透過スポットの1つを選択し、像を形成することにより磁区による明暗のコントラストを得ることができる。フーコ法では、正焦点位置で同じ方向に磁化モーメントをもつ磁区を明るいコントラストとして観察することができる。図2 (b), (c) にマンガン酸化物 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ の強磁性金属状態で見られるストライプ状の 180° 磁気ドメイン構造から得られたフーコ像を示す。ここで挿入図に透過スポットの分裂を示す。 180° 磁気ドメイン構造の場合、透過スポットは2つに分裂する。図2 (b) および (c) はそれぞれ、分裂した透過スポットの一方のみに対物絞りを用いて選択して得られたフーコ像であり、同じ磁化モーメントをもつ磁区が明るいコントラストとして観察される。

電子線を用いた小角散乱法は、1960年代に磁性体の磁場解析への応用が報告されている一方で、その後触媒などの多孔質材料の構造解析に用いられているが、磁性材料への電子線小角散乱法の展開はほとんど見られない。例えば、図2に示すように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$) で見られる強磁性金属状態ではストライプ磁気ドメインが周期的に並ぶ磁気ドメイン構造を形成する。このストライプ磁気ドメイン構造から得られたフーコ像 (図4 (a)) と電子線小角散乱パターン (図4 (b)) を示す。まず、観察試料中の磁気モーメントの存在により、入射電子がローレンツ偏向を受け、透過波による000スポットが2つに分裂したスポットが、図4 (b) 中の矢印で示す位置に観察される。このことからストライプ磁区構造は 180° 磁気ドメイン構造であることがわかる。また、図4 (a) の挿入図に示すように、2つの分裂したスポットの間には強度の弱い散漫散乱が観察され

る。この散漫散乱の形状から、ストライプ磁気ドメインの磁壁がブロッホ型の磁壁であることを示している。さらに、図4 (b) 中には、2つの分裂したスポットの間に、ストライプ磁気ドメインの周期性に対応するブラック回折スポットが観察される。ストライプ磁区の周期性に起因する磁気回折スポットの高調波成分の存在から、磁区内の磁気モーメントの大きさや向きが一定であり矩形的に配列していることがわかる。磁気回折スポットの間隔から求められるストライプ磁区構造の周期は、約 $(690)^{-1}$ nm であり、図4 (a) から求められる周期とほぼ一致している。

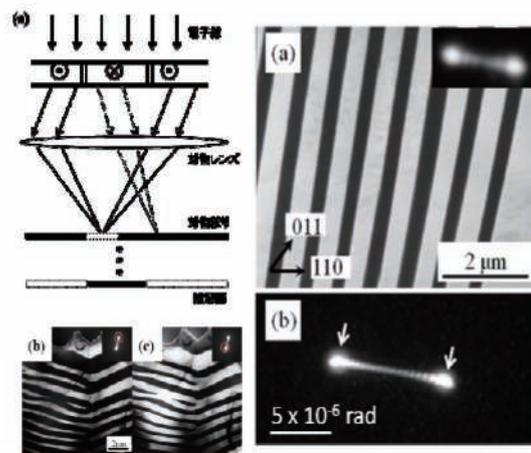


図3 (a) フーコ法の原理と (b), (c) フーコ法により得られた磁区構造

図4 (a) $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ における磁氣的微細構造 (b) 電子線小角散乱パターン

ここでは、磁氣的微細構造を観察する方法として、ローレンツ TEM 法と電子線小角散乱法を紹介した。小角領域での散乱実験としては、中性子線や X 線を用いた研究が現在まで精力的に行われてきている。特に中性子線を用いた小角散乱法では、中性子線が原子に局在化する磁気モーメントと相互作用することから、らせん磁性体や反強磁性体などの長周期の磁気構造を解析する手段として威力を発揮している。ローレンツ電子顕微鏡法や電子線小角散乱法を用いて、実用材料である永久磁石材料に加え、強相関系磁性材料やらせん磁性体、反強磁性体などの磁気特性に強く影響を与える磁氣的微細構造について、ナノスケールからマクロスケールにわたって明らかにすることが、磁性材料の特性を向上させるうえで重要であると考えられる。

文 献

- 1) 森茂生, 小山泰正: 日本結晶学会誌 54, 184 (2012).
- 2) K. Harada, *et al.*: *Nature* 360, 51 (1992).
- 3) K. Takayanagi, *et al.*: *J. Electron Microscopy* 61, 401 (2012).
- 4) 戸川欣彦, 小山司, 森茂生: 日本結晶学会誌 55, 121 (2013).

収束電子回折

田中通義

収束電子回折 (Convergent Beam Electron Diffraction) は、開き角 約 10^{-2} rad の円錐状の電子線を、厚さが一様で湾曲がない試料薄片に、収束させて照射し回折図形を得る方法である。このとき、試料上での電子線の広がり約 $1 \text{ nm}\phi$ で、試料の厚さは約 100 nm 以下にする。得られる回折図形は入射電子線の開き角に応じて、斑点でなくディスク上に広がる。ディスク内に現れる強度分布は動力学的回折に基づくロッキングカーブであり、試料結晶の対称性を反映する。

CBEDを用いると、結晶にとって基本的な性質である結晶の点群や空間群が決定できる。回折強度が動力学的回折に基づいているために、結晶の極性が判別でき(フリーデル則の破れ)、その結果32個の点群が曖昧さなく決定できる。また、動力学的回折のために回転軸と螺旋軸の区別および鏡映面と映進面の区別ができ、ほとんどの空間群を判別することができる。さらに、転位や積層欠陥などの格子欠陥の性質を明快に決定できる。最近では、動力学的回折に基づいた結晶構造の精密化が進んでいる。実用的な側面としては、薄膜結晶の厚さの精密測定や局所的な格子定数の測定(歪み測定)が挙げられる。

近年のCBEDの研究の始まりは1965年のGoodmanとLehmpfuhlによる低次結晶構造因子決定の研究である。これは電子線の散乱がポテンシャル散乱であるために外殻電子の状態に敏感であることを利用したもので、今も、この延長線上の研究は重要である。1975年にGoodmanは、CBED図形に現れる対称性と結晶の対称性の関係の解明に先鞭をつけた。翌年の1976年に、Buxtonらは薄膜試料を平行平板と見なし、その点群を介して、CBED図形から結晶点群を決定する方法を開発した。この方法によってCBED法は結晶点群の決定法としての地位を確立した。

Buxtonらの方法は入射電子線と平行な軸に関する結晶の対称性の検出を主にして、入射電子線に垂直な軸に関する対称性の検出を補助的に使う方法であった。田中通義らは、入射電子線に垂直な軸に関する対称性の検出を主にした方法を報告した。この方法によって、結晶の対称性が回折波同士にどのように表れるかが明らかになり、点群決定の方法の幅が広がった。空間群の対称要素である螺旋軸および映進面によって消滅する反射は、動力学効果によって消滅しなくなる。しかし、ある特定の入射条件のときには、動力学効果があっても消滅が起こる(動力学的消滅)。このことは、1960年に三宅静雄先生らによって指摘され、1964年にGoodmanとLehmpfuhlはCBED図形の中に動力学的

消滅を黒い線として初めて観測した。1965年にGjonnesとMoodieは動力学的消滅の一般則を与えた。

Buxtonらは、電子線が平行平板の対称要素を見ていると仮定して、平行平板の点群と結晶点群の関係を明らかにした。田中通義は早くから電子線が見ているのは平行平板の対称性ではなく、試料結晶自身の対称性であることを指摘していた。平行平板の空間群を介して結晶の空間群を決めることはできないことを踏まえて、田中通義らは、230の空間群について、入射電子線に対する対称要素の可能なすべての配置について消滅則のテーブルを作り、動力学的消滅だけを使った空間群の決定法を与えた。さらに、田中通義らは高次ラウエ帯反射に現れる動力学的消滅を利用した映進面の決定法を開発した。これらの結果は、上記の点群の決定法とともに、応用例も含めて、International Table B 2.5.3に記述した。上記の方法では230個の空間群のうち23組の空間群は判別できない。津田健治、斉藤晃、寺内正己、田中通義は、回折ディスクを大きくして隣のディスクと重ね合わせて、重なり部分に現れる干渉縞から結晶構造因子の位相関係を知る方法を用いて、23組のうち12組を判別できる方法を提案した。残りの $P3_1$ と $P3_2$ のようなカイラリティの異なる空間群の判別については、MnSiを具体例として、極性の向きの絶対決定法を示した。

寺内正己、高橋真理子、田中通義は四次元結晶すなわち一次元不整合構造の点群・空間群の決定法を与え、具体的な応用例を示した。さらに、田中通義、寺内正己、津田健治、斉藤晃は五次元結晶とみなされるデカゴナル準結晶、六次元結晶とみなされるアイコサヘドラル準結晶の点群・空間群を決定した。特に、デカゴナル相については可能な点群を明らかにし、広範な物質についてそれらの点群・空間群を明らかにした。現在まで、10個の可能な点群のうち、中心対称をもたない $\overline{10}m2$ および中心対称をもつ $10/mmm$ の2種の点群に属する準結晶しか発見されていない。また、AlCuFe系では組成の変化に伴って、極性をもつ原子クラスターからなる点群 $\overline{10}m2$ に属す相から、それらがランダムに混合して無極性な $10/mmm$ の相に相転移することを発見した。また $\text{Al}_{70}\text{Cu}_8\text{Co}_{22}$ では同じ相転移が温度を変えることによって起こることを明らかにした。これらの結果もInternational Table B 2.5.3に述べた。

CBED法の定量測定は、結晶構造と電子密度分布の精密化である。物性物理、材料科学の分野では*ab initio*な構造解析はあまり意味がない。扱われる物質では、そのおおまかな構造はすでに明らかにされているから、既知の基本構

造からの変化,あるいは二次構造を局所的に決めることが問題である。CBED法による構造精密化では,ナノメートルスケールの領域を電顕像で選択でき,双晶や分域構造をもつ試料からでも単分域からの構造解析ができる。したがって,場所によって組成や構造が変化する系の局所構造の解析が可能である。また,強い動力学効果のために,回折強度に位相情報が含まれており,回折強度をフィッティングするだけで,原子位置,温度因子,低次結晶構造因子の精密化ができる。

1984年にVincentらは,当時は,定量測定に耐えられるCCDやIPが未発達であったこととコンピュータの計算速度が十分でなかったので,高次ラウエ帯の反射強度を視認で3段階に分け,それらの強度を準運動学的な反射強度計算と合わせることから,AuGeAsの構造を決定した。

田中通義と津田健治は,完全に動力学理論に基づいた構造と電子密度分布の精密化への挑戦を開始した。原子位置は,原子位置に敏感な高次ラウエ帯反射の強度分布と動力学計算による値との残差二乗和を最小にするように非線形最小二乗法を用いて決定する。まず,回折図形から一次元データ(ラインプロファイル)を切り出し,構造相転移後のSrTiO₃の酸素八面体の回転角を決定し,過去のデータとの良い一致を得た(1995)。この結果から,動力的構造解析が実行可能であることを確信した。解析の精度を上げるためには回折強度のS/Nを上げることが不可欠との結論に達し,非弾性散乱によるバックグラウンドを除去できるオメガフィルターを開発し,収差の少ない対物レンズと組み合わせて,高次ラウエ帯反射を含めてエネルギーフィルターすることができる電子顕微鏡を世界で初めて作製した(1999)。また,高輝度の電界放出型電子銃およびダイナミックレンジと線形性に優れた検出器であるイメージングプレートを導入した。現在はスロースキャンCCDも併用している。津田健治は,Betheの動力学理論に基づく計算プログラムMBFITを開発した。このプログラムは計算の高速化のために,一般化ベータ近似や非線形最小二乗法に摂動計算を取り入れるなどの工夫が凝らされている。

開発した電顕を用いて得られた高いS/Nのデータから,フィッティングの精度を上げるためにラインプロファイルでなく,二次元の強度分布データの利用に進み,CdSのS

の位置と異方性温度因子を決定した(1999)。津田健治らは2002年,LaCrO₃の単斜相の101から022までの低次構造因子を精密化し,電子密度分布を求めた。¹⁾電子線に対する結晶構造因子からX線に対する構造因子に変換する際,温度因子の値に高い精度が求められる。この解析では,異方性温度因子についてほかのデータを用いるのではなく,同じ回折データから精密に決定した値を用いた。得られた三次元変形電子密度分布からは,クロム原子から酸素原子への電荷移動が明瞭にみられ,クロム原子はほぼ球形でイオンのであることがわかった。動力学計算の一層の高速化のために並列計算機を導入し,六方晶BaTiO₃の中間相(空間群C22₁)の構造を精密化した(2004)。この相にはカイラルな分域があるが,単分域から回折図形を得て信頼性の高い解析を行った。決定した原子位置は9個(21パラメータ),等方的温度因子9個であった。この時点で,結晶構造の精密化はハード的にもソフト的にも実用的なレベルに到達した(M. Tanaka, *et al.*: Convergent Beam Electron Diffraction IV, JEOL (2002))。

2008年,小形曜一郎,津田健治,田中通義は,²⁾たぐさんの報告のあるSiのボンディングチャージを,電子回折法で望みうる最高精度で測定した。得られた結果は最近の西堀英治の結果およびよく知られた坂貴,加藤範夫の結果と良い一致を示した。2010年,津田健治らは,スピネル酸化物FeCrO₄のFeに由来する軌道秩序の研究を行った。電子密度分布にポテンシャル分布を重ねて表示し,3d電子の3z²-r²軌道がフェロ的な秩序状態を形成していることを明らかにした。

本稿では,CBED法による格子欠陥の同定法については述べるができなかった。格子欠陥を調べるには,実空間と逆空間の両方の情報が含まれる田中通義,斉藤隆一が開発した大角度収束電子回折法が威力を発揮する。この方法を用いた格子欠陥の同定法は文献3)を参照されたい。

文 献

- 1) K. Tsuda, *et al.*: *Acta Cryst.* **A58**, 514 (2002).
- 2) Y. Ogata, *et al.*: *Acta Cryst.* **A68**, 587 (2008).
- 3) M. Tanaka, *et al.*: *J. Electron Microscopy* **40**, 211 (1991).

Michiyoshi Tanaka, 東北大学多元物質科学研究所(名誉教授)

電子線分光学

寺内正己

電子線に対してはレンズが作製できるため、透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)を用いて局所領域を特定し、格子欠陥の有無(電子顕微鏡法)、結晶性(電子回折法)や組成(蛍光X線分析)を明らかにした領域に対して精密構造解析をするということが可能となっている。この電子顕微鏡法を基盤とした構造解析技術は、大きな単結晶が作製困難な場合でも適用できるため、物質開発の初期には特に有効である。また、デバイスなどの微細構造体の特定の領域を調べる場合は不可欠である。このように、特定領域の構造評価ができると、必然的に、その結晶構造に由来した物性を調べる手法が要求されるようになる。好都合にも、試料観察時の電子線照射(数十keV以上)に伴い、構造情報を有する弾性散乱電子以外にも、物性情報を有する非弾性散乱電子や蛍光(可視光、X線)が放出されており、これらを分光分析することで構造と関連づけた物性の評価が可能となる。

1. 電子エネルギー損失分光 (Electron energy-loss spectroscopy: EELS)

EELSを用いると、光では励起できないプラズモンの観測が可能であるとともに、可視光領域からX線領域までの広いエネルギー領域にわたり誘電的性質を調べることが可能である。1950年代に日立の渡辺宏は、EELSで観測される特徴的なピークエネルギーの運動量移送依存性の丹念な測定から、このピークがBohmとPinesによって予測されたプラズモンの励起であると特定した。1960年代には、Berline工科大のBoerschグループがモノクロメータの導入により10 meV程度のエネルギー分解能を達成した。また、酸化物高温超伝導体発見の初期に、Karlsruhe大のFinkグループの運動量移送分解EELS装置が、超伝導材料の伝導機構解明に大きく貢献し注目された。しかしながら、顕微鏡装置ではないためバルク試料の測定に限られていた。

電子顕微鏡を用いたEELSのエネルギー分解能は、長いあいだ電子源のエネルギー広がり1 eV程度に留まっていた。1980年代に入り、IBMのBatsonがWienフィルタをモノクロメータとして搭載した走査型透過電子顕微鏡を開発した。この装置では、1 nm-70 meVの電子プローブの生成が可能であり、主に半導体材料のバンドギャップ近傍の局所的なエネルギー状態研究に用いられた。ほぼ同じ時期、東北大学の田中通義・寺内正己は、電子顕微鏡による結晶構造研究だけでなく電子状態も調べる必要があるとの考えから、文部省の「民間等との共同研究」として、日本電子(株)と共同で、Wienフィルタを用いた高分解能EELS電子顕

微鏡の開発を行った。高いエネルギー分解能を実現するため、モノクロメータとアナライザの両方を電子銃と同じ高電位に設置する方式(Boerschらと同方式)を採用した。また、Wienフィルタ内およびその出入口における電磁場シミュレーションにより、多極子レンズによる補正なしで非点なし結像を実現するWienフィルタ光学系を実現した。Wienフィルタの数度の改良により、電子顕微鏡としては世界最高エネルギー分解能12 meVを達成し、ほかの追従を許さなかった。このEELS電子顕微鏡を用い、フラレン(C₆₀, C₇₀, C₈₄, カーボンナノチューブ, BNナノチューブ)の誘電特性および伝導体状態密度の測定、Al系準結晶材料におけるフェルミ面近傍での偽ギャップの存在を確認するとともに準結晶相に特有なケミカルシフトの存在を見出した。また、高温超伝導体、ホウ素化合物においては、キャリアドープに伴う価電子励起スペクトルや伝導体状態密度の変化を、単結晶領域からの測定で明らかにした。特に、大きな単結晶合成が難しい α 菱面体晶ボロンの単結晶領域からの内殻励起スペクトル(伝導体状態密度分布)が理論計算とよく一致することが確認され、モノクロメータを用いれば電子顕微鏡を用いた微少な良質単結晶領域からの物性測定が可能であることを示した¹⁾この成功は、1990年代に、海外でのモノクロメータ電子顕微鏡開発プロジェクトを誘発した。この海外の開発に対応するため、田中・寺内と日本電子(株)は、開発したモノクロメータをさらに進化させた2段Wienフィルタによるモノクロメータ開発を行い、1 nm-0.1 eVの電子プローブを実現する商用モノクロメータ技術を完成させた。東北大学の佐藤庸平は、この装置を用いて熱線遮蔽用金属ナノ粒子の1つ1つから近赤外領域の誘電応答解析が可能なこと、カーボンナノチューブ1本1本から、チューブのカイラリティ構造に固有なvan Hove特異点間の電子遷移を明らかにした。ごく最近、このモノクロメータ技術を搭載した商用電子顕微鏡が完成し、材料開発の現場への導入が開始された。

2. 軟X線発光分光 (Soft-X-ray emission spectroscopy: SXES)

上記のEELSを用いると、価電子帯から伝導帯への電子励起(誘電関数 ϵ , 結合状態密度 J_{DOS})や伝導体の状態密度分布の情報を得ることができる。しかし、物質の安定性を支配している価電子(結合電子)のエネルギー状態を直接調べることはできない。東北大学の寺内は、電子顕微鏡で特定した領域から、電子回折による結晶構造解析、EELSによる分光分析に加え、価電子状態分析技術を導入すること

を目指し、当時盛んになりつつあった軌道放射光施設でのSXES技術に着目した。そして、大学の機械工場を用いて電子顕微鏡用SXES分光器の試作を開始した。開発においては、電子顕微鏡の高い空間分解能を損なわないようにするため、エネルギー分散能が小さくとも小型の分光器開発を目指し、日本独自の収差補正型回折格子を用いた平面結像型分光系を採用した。また、当時は放射光SXESで一般的であったマルチチャンネルプレート検出器ではなく、より画素の小さなCCD検出器を採用した。この解像度の高い検出器、小さな電子プローブ径(小さなX線発生源)と収差補正回折格子の組み合わせにより、コンパクトでありながら分解能の高い電子顕微鏡用SXES装置が実現された。AlのL発光スペクトルにおいて、0.1-0.2 eVを実現している。従来の電子顕微鏡用X線分光装置よりも1桁以上の分解能向上となった。原研の小池雅人博士との連携により、独自の収差補正回折格子を表面精度に優れたホログラフィック法により作製(島津製作所)し、TEM、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)に搭載された。これまでのEPMAに比べると、軽元素に対してはエネルギー分解能、検出効率とも勝り、かつ、測定エネルギー領域が50-4000 eVのため、二次電池材料のリチウム、マンガン等遷移金属の分析や、鉄鋼材料の微量元素検出などに適応可能である。それら社会のニーズ対応するため、EPMA用のアタッチメントとして2012年に日本電子(株)より販売が開始された。

TEMを用いたSXES装置では、結晶性を同定した領域から価電子のエネルギー分布(化学結合状態)を知ることができる。図1は、単結晶SiとTiSi₂の価電子帯のSi-L発光スペクトルであり、それぞれの物質の価電子帯におけるSi-2p成分の状態密度分布に対応する。TiSi₂では、価電子帯上部においてTi-3d軌道との混成による状態密度分布の変化が

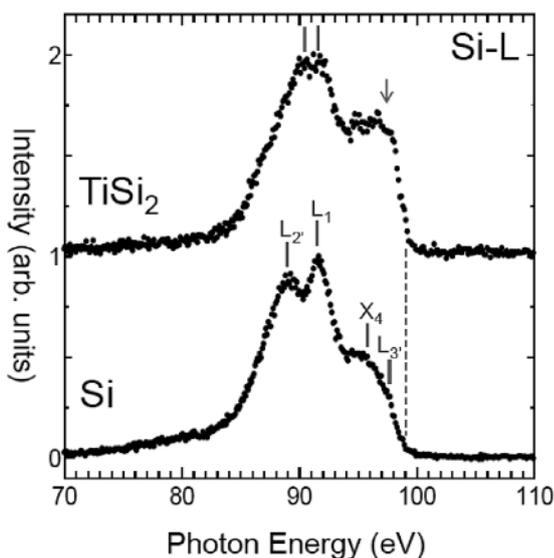


図1

生じている。さらには、微少な単結晶領域の結晶方位を系統的に変化させたSXES測定により、価電子の空間分布を反映する発光強度の異方性計測が可能であり、放射光に対しても優位性がある。また、TEM-EELSと組み合わせることで、TEMで特定した領域から、価電子帯、伝導帯の全状態密度の測定が可能となる^{2),3)}この手法により、準結晶のフェルミ準位近傍の状態密度の落ち込みの全プロファイル測定に初めて成功した。2013年の時点では、世界で唯一のTEM-SXES装置となっている。

3. カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence : CL)

電子線を照射したときに生じる可視光領域近傍での発光をCLと呼び、電線照射で励起された電子がより低いエネルギー準位に遷移する際に光を放出する過程である。可視光領域近傍での発光ということから、価電子帯と伝導帯の準位間エネルギーに関する情報を与える。1960年代後半にはSEMと組み合わせたCL装置が作られ始め、1970年代後半には走査型TEM (STEM)に搭載が始まった。東工大の山本直紀は、1980年代にアリゾナ州立大学においてTEM/STEM-CL装置の開発にかかわり、電子線照射で生じたキャリア(電子、ホール)の拡散と格子欠陥における再結合発光の研究を行った。その後、同型機を国内でも立ち上げ、CLだけに留まらず、電子が物質中の光速(屈折率をnとしてc/n)より速く動くとき発生するチェレンコフ放射や、電子が物質の表面や界面を通過するとき発生する遷移放射など、電子ビームからの直接的な発光現象の分光測定へと対象を広げた⁴⁾

量子効果が顕著になるナノ構造体の個々に対してCL測定を適用し、InPナノワイヤ1本1本の発光がワイヤ方向に強く偏光していることを見出した。また、金属表面のプラズマ振動(表面プラズモン)による放射の研究を行い、プラズマ振動の多重極モード放射を観測した。銀の微粒子の二次元配列構造の発光スペクトルのピーク強度の電子ビーム位置依存性を詳しく調べ、表面プラズモンの定在波モードの空間分布およびプラズモニック結晶における表面プラズモンのバンド構造を実験的に明らかにした。これらのTEM/STEM-CL技術に留まらず、走査型トンネル顕微鏡と分光計測を組み合わせ、物質の表面構造によって生じる局所的な光学的性質の発光計測による研究へと展開している。

文 献

- 1) M. Terauchi, M. Tanaka, K. Tsuno and M. Ishida: *J. Microscopy* **194**, 219 (1999).
- 2) M. Terauchi and M. Kawana: *Ultramicroscopy* **106**, 1069 (2006).
- 3) 寺内正己: 顕微鏡 **46**, 105 (2011).
- 4) N. Yamamoto, K. Araya and F. J. Garcia de Abajo: *Phys. Rev. B* **64**, 205419 (2001).

第1章

技術的發展

4. 中性子結晶学

原子炉中性子の利用

藤井保彦

1932年にチャドウィックによって発見された中性子が結晶によって回折される現象は直ちに実証されたが、実際に有用な中性子回折手段として定着するには安定した中性子源としての研究用原子炉(研究炉)の出現を待たなければならなかった(1944年)。しかし、わが国での原子力研究は第2次世界大戦の影響により欧米に比べて15年程度遅れてスタートしたため、中性子結晶学に役立つ中性子源としての研究炉はようやく1960年に実現した。それ以降のわが国における中性子源(原子炉および加速器)の発展は図1に示すとおりであり、これらをもとにした中性子結晶学の発展を紹介する。

わが国初の中性子散乱実験可能な線源としての研究炉JRR-2が完成した1960年、およびその30年後に世界に肩を並べる本格的な高性能研究炉として再登場した改造JRR-3の稼働開始の1990年が、わが国における原子炉中性子利用のマイルストーンである。このため、1990年以前とそれ以降に分けて紹介するのが適当であろう。

1. 1960年～1990年

驚くべきことに、1960年代前半に3基の主要な研究炉が日本では建設され、いずれも共同利用施設として長期間運用された(一部まだ運用中)。わが国の中性子散乱研究創成については、1950年代の日本学術会議での議論から始まって1980年頃までの経緯を星埜禎男(当時東大物性研)が「日本の結晶学」¹⁾に詳述しているので、この続編ではその要約的な紹介に留めることにする。

JRR-2 (Japan Research Reactor No.2) は、日本原子力研

究所(略称「原研」、現在の原子力機構JAEA、茨城県東海村)が米国から輸入して建設した研究用原子炉で、熱出力10 MW、稼働期間1960～1996年であった。JRR-2は中性子回折(弾性散乱)のみならず、中性子散乱(非弾性散乱を含む表現であり、本文ではこちらに統一)も可能な高中性子束炉としてわが国の中性子研究をリードした。中性子散乱実験装置としては、原子炉所有者の原研、外部機関である東大物性研、東北大理、それに初期には茨城通研(NTTの前身)が設置し、最盛期には合計9台が稼働していた。

続いてJRR-3が国産技術で初の原子炉として建設された。別名国産1号炉とも呼ばれ、同じく原研所有で10 MW、稼働期間は1962～1985年であった。炉心が大きいこと同じ熱出力のJRR-2と比べて中性子束は低く、主に弾性散乱実験に使われた。JRR-3には、原研をはじめ、東大物性研、東北大金研、東北大-大阪大-原研3機関共有の装置もあり、最盛期には6台が稼働していた。これらJRR-2、JRR-3ともに科学技術庁に属す原研が建設・運転を行い自前の装置を設置して研究を行う一方、文部省所管の大学も装置を設置しており、特に全国共同利用機関の東大物性研は、大学の一般ユーザーに開放した。この利用の仕組みは大学開放研方式と呼ばれる巧妙なもので、文科省となった現在も続いている。すなわち、大学側は東大が代表機関となって、文部省から予算措置された研究炉の利用料金を原研に対して一括して支払っているのであるが、ほとんどの大学ユーザーはそれに気付かず当たり前のよう使うまで馴染んでいる。その代り大学(文部省)側の研究に対

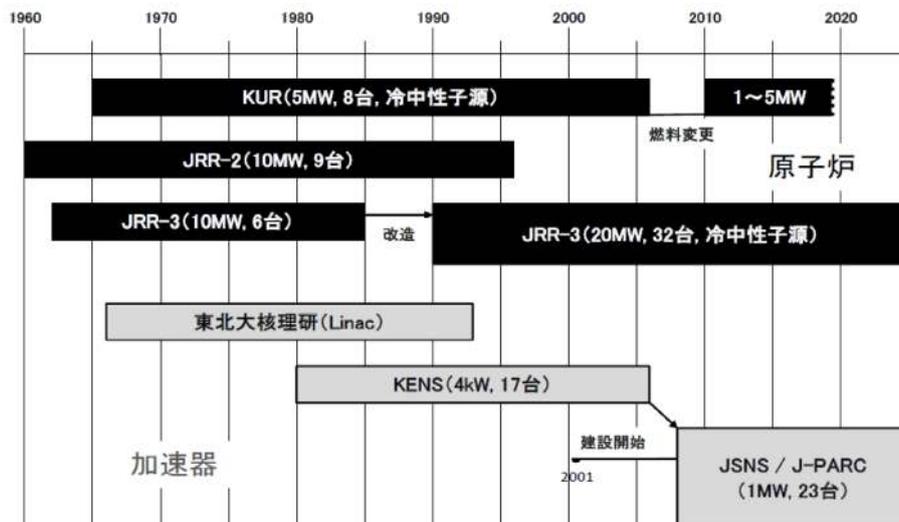


図1 日本における中性子散乱実験用の中性子線源の変遷。研究用原子炉と加速器中性子源。線源出力は、原子炉では熱出力、加速器では陽子ビームパワーを表し、中性子散乱装置台数は最盛期の値。

して、原研(科学技術庁)は干渉しないことを保障していると言えるものである。これらJRR-2, JRR-3を利用した特筆すべき研究成果と言えば、池田宏信・平川金四郎(物性研)による低次元磁性体の相転移臨界現象の研究(特に二次元イジングスピン系のオンサガー厳密解の実験的証明), 秋光純・伊藤雄而(物性研)による偏極中性子を用いたスピン系の軌道秩序状態の観測(近年盛んなマルチフェロイック物質の軌道秩序研究に先立つこと20~30年前の先駆的研究), 遠藤康夫・石川義和(東北大理)による磁性体におけるスピンドYNAMIKSの研究, 飯泉仁ら(原研)による誘電体のフォノンの研究であろう。

KUR (Kyoto University Reactor) は、京都大学原子炉実験所(大阪府熊取町)が1965年に建設した大学所有としては今なお突出した5 MWの研究炉であり、わが国初の冷中性子源を備えてユニークな活動を行った(一部現在も稼働中)。汎用的な中性子回折装置のほか、独自のアイデアに基づく装置を備え、最盛期には8台が稼働していた。渋谷巖・岩田豊らの誘電体の相転移の研究, 阿知波紀郎らの磁気構造解析, 宇津呂雄彦・海老沢徹らの極冷中性子発生とそれを利用した基礎物理研究やスーパーミラーなどの先駆的な中性子光学デバイス開発に特徴があった。この原子炉は高濃縮ウラン燃料を使用していたが、2006年から4年間かけて低濃縮ウラン燃料に切り換え、以来1~5 MW運転を続けている。川端祐司ら(KUR)は先進的な光学デバイスやイメージングの開発研究などを精力的に行っており、比較的弱い強度の中性子源を挑戦的な開発研究にうまく活かしている。また、福永俊晴副所長の采配の下、人材育成のための施設としても有効利用されているほか、J-PARC, JRR-3, SPring-8などとの相補的利用施設としての役割分担を志向している。

1980年代に入ると日米科学技術協力事業「中性子散乱」が文部省・科学技術庁と米国エネルギー省の間で始

まり、わが国の研究炉の数十倍の中性子束を誇るブルックヘブン、オークリッジ両国立研究所のそれぞれHFBR (60 MW), HFIR (85 MW) 両研究炉を利用する機会に恵まれ、わが国の中性子散乱研究は質的・量的に大きく飛躍した。この国際事業を立ち上げ、研究成果の創出のみならず人材育成にも大きく貢献したのは、星埜禎男(物性研)、國富信彦・山田安定(阪大)、そして米国側の白根元(ブルックヘブン)であった。

2. 1990年以降 (JRR-3)

初期に導入される研究炉は一般的に中性子散乱に代表されるビーム実験のほか、アイソトープ製造や材料照射も行える多目的なものが多い。しかし、各々の分野の研究が高度化すると専用の研究炉建設の要望が高まるのが世の常である。前述の米国の高束中性子炉HFBR, HFIRは1960年代終わりから稼働し、引き続いて欧州では1970年代に世界最高性能のHFR研究炉(58 MW)がILL(仏)に建設された。このような欧米の勢いに圧倒されたわが国の研究者から新型炉建設の声が高まった。KUR-II号炉の建設計画ももち上がったが、地元の理解が得られず断念した苦い経験もある。一方、この声に応じて原研がJRR-3を改造することを決断し、1985から5年かけて建設(改造)した。

改造JRR-3は、出力は2倍の20 MW、本格的な冷中性子源を備え、その冷中性子利用のためにガイドホールを新設し、設置可能な装置台数も炉室と合わせて約30台と飛躍的に拡大し、1990年に稼働を開始した。関係者は、これにより世界のトップに肩を並べたと高揚した気分を味わった。図2は最近の中性子散乱装置の設置状況を示しているが、原子力機構JAEA(旧原研)が18台、大学側が13台(物性研9, 東北大理1, 東北大金研2, 京大原子炉1台)、連携重点プロジェクトが1台を保有している。この中には、大学からの概算要求で整備した装置のほか、科研費などの大型外部資金を獲得して建設されたものもあり、

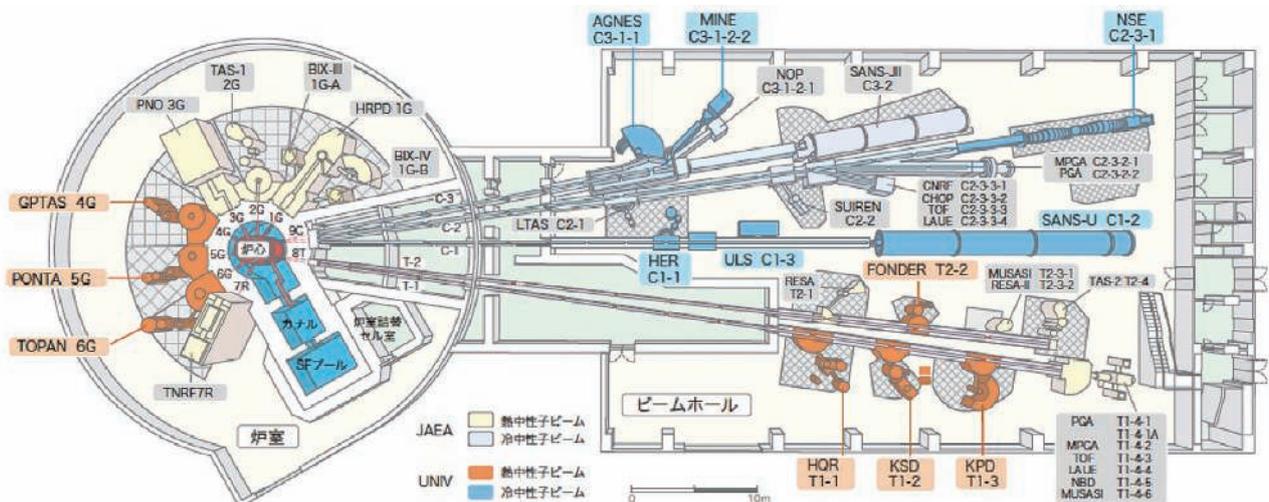


図2 改造JRR-3研究炉に原子力機構と大学側が設置している中性子散乱装置(2012年現在, 資料提供: 東大物性研 柴山氏)

野田幸男(千葉大理→東北大多元研)の4軸型回折計はその走りであった(後に物性研に移管).

改造JRR-3の最大の特徴は、冷中性子の利用が可能になったため高分子の形状や金属集合組織の情報を得るための小角散乱装置、さらにスローダイナミクスを観測できるスピンエコーを含む非弾性散乱装置が整備されたことであった。これによりそれまで外国の施設に頼っていたソフトマター研究が盛んになり、中でも高分子分野では山岡仁史・橋本竹治(京大工)、梶慶輔・金谷利治(京大化研)、野田一郎・松下祐秀(名大工、松下は後に物性研)、柴山充弘(京都工繊大→物性研)らがおおいにコミュニティを盛り上げ、現在では申請課題の1/4を占めるに至っている。改造後に新たに設置された装置については、各機関並々ならぬ工夫を凝らして建設したが、産業利用も視点にいたれた森井幸生・皆川宜明(原研)の残留応力回折計、新村信雄(原研)が独自に開発した世界初の中性子イメージングプレートを利用した生体高分子構造解析用カメラ、好村滋洋・武田隆義(広大)によるスピンエコー分光器の開発とそれによるマイクロエマルジョンなどのスローダイナミクスの研究が行われた。一方、汎用の三軸型分光器は、日本のお家芸でもある磁性体・強相関電子系研究に最適なツールとして、炉室内に3台、ガイドホールに4台が設置された。ちょうど1986年に銅酸化物高温超電導体が発見された時JRR-3は改造中であったため、わが国で作製された良質の試料を用いた実験は前述の日米協力プログラムを通して実施された。もちろんJRR-3が再稼働しても高温超電導ブームはますます高まっており、遠藤康夫・山田和芳(東北大理)らは詳細な磁気構造とスピンドイナミクスの研究を行い、現在なお発展中である。わが国で開発されたマルチフェロイック物質における磁性・誘電性の研究も野田幸男・木村宏之(東

北大多元研)、吉沢英樹(物性研)らによって盛んに行われ、わが国で発見された無機物質初のスピンパイエルス物質CuGeO₃の格子・スピン系の研究は西正和・加倉井和久(物性研)が行った。また物性研から異動した加倉井・松田雅昌(原研)らは、低次元磁性体や量子スピン系の研究のため、偏極中性子の偏極を三次元的に制御・解析できるクライオパッドと呼ばれる分光器を開発した。

このような画期的なハード面の整備に並行して利用制度のソフト面では、全国共同利用の拠点としての物性研に附属中性子散乱研究施設が新設され(1993年)、翌年には山田科学振興財団の土地寄付により東海村内に職員のオフィスとユーザーの共同利用宿舎が完成した。これは「施設職員・ユーザー一体となって実験現場で研究する環境整備(ホームタウン)」という星埜禎男(物性研)の30年来の夢が実現したもので、山田安定(阪大→物性研;山田科学振興財団理事)の尽力によるところがはなはだ大である。初代施設長に藤井保彦(筑波大→物性研)が併任で就任し、以後、吉沢英樹、柴山充弘と続いている。一方原研においては、2000年のJ-PARCプロジェクトのスタートが契機となり、2004年に中性子利用研究センターが新設され、藤井保彦(物性研→原研)がセンター長を務めた。現J-PARCセンターの一部や先端基礎研究センターなどの他部署からのスタッフが集まり、JRR-3の定常中性子と来るべきJ-PARC/MLFのパルス中性子の相補的利用を目指したものであった。その後J-PARCは独立したセンターとなったが、2007年の原研とサイクル機構の統合を機会に、中性子利用研究センターは発展的に解消し、新生した原子力機構(JAEA)の量子ビーム応用研究部門の一部となり東海地区での中性子利用研究の一翼を担っている。その責任担当の副部門長として藤井保彦→加倉井和久(ともに後に部門

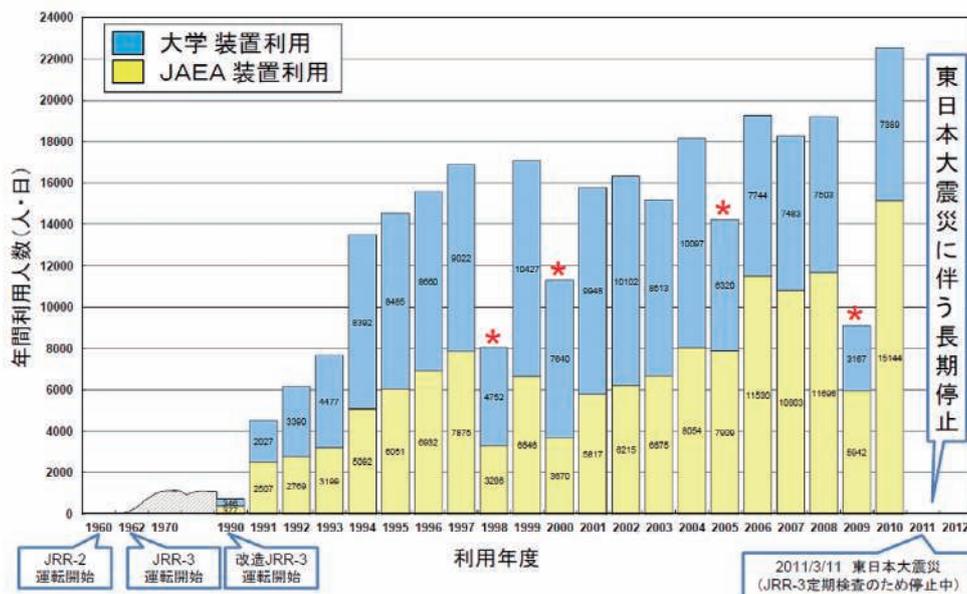


図3 改造JRR-3の利用実績(人・日)を原子力機構JAEAと大学別を示す。1990年に運転を開始してから利用者は急増し、その後はほぼ安定した定常状態に達していたが、東関東大震災(2011.3.11)以来全面的に利用が停止し、ユーザーが大打撃を蒙っている様子が見て取れる。(資料提供: JAEA 研究炉加速器管理部 松江氏)

長)と続いている。

この改造JRR-3の利用がいかにユーザーから待ち望まれていたかを如実に表したデータを図3に示す。これは上述のJAEA(旧原研時代から)と大学別の装置利用者数の実績を人・日の単位で表したものである。1990年以前のデータは区別せずに書かれているが、両方で1,000人日程度であったものが、開始から5~6年で16,000人日まで急増している。そして2010年には20,000人/日を超える最大利用者数を記録したが、2011年3月11日に発生した東日本大震災によりJRR-3は運転を停止した。その後JAEAは全力を挙げて被害箇所の修復を終えているが、2年半経過した今も停止したままであり、2013年12月に原子力規制庁が実施予定の新しい研究炉の安全基準による審査を待っているところである。図3に示す実施した課題の利用者に対して、実際には約1.5倍の申請があることから、JRR-3に対するユーザーの利用希望がいかに高いか、逆に国際的な競争の真ただ中にいるユーザーがJRR-3の運転停止によりいかにダメージを受けているかを理解することができる。1日も早い運転再開を強く望むものである。

3. 中性子ユーザーコミュニティ

この後に紹介される加速器を用いたパルス中性子施設は(図1)、わが国の誇る世界初の技術の集積であるが、1970年代の初めから中性子ユーザーの関心を集めた。そして1980年代になると原子炉と加速器を用いるユーザーの声を結集して施設側に伝えるための仕組みの必要性が指摘され始めた。物理学会の年次大会や春季あるいは秋季大会(現在の呼称)のたびに中性子インフォーマルミーティングが開かれ、教授クラスの大物に交じって助手クラスの者も意見を述べて議論し、その後の懇親会への参加は楽しみの1つでもあった。一時、「中性子利用は原子炉か、加速器か?」という二者択一的議論が起こった時、石川義和(東北大理)による“Every neutron is a good neutron!”という名言は広く世界に知られている。

1985年から始まったJRR-3の改造を機に、このインフォーマルミーティングに集う中堅若手の野田幸男(千葉大理←阪大基礎工)、梶谷剛(東北大工)、元屋清一郎(埼玉大理→東京理科大理工)らが自発的に全国的な枠組みでの活動を開始した。すなわち、中性子の専門家から初心者に至る人たちが飢えていた情報を提供する媒体として、まず情報誌「波紋 Neutron Network News」をボランティアで発行し始めた(1991年1月)。黄色を背景に、吉田町子(山田安定紹介)の毛筆による題字の下に、黒の切り絵を配した表紙のインパクトは強烈であった(図4)。この切り絵は、当時筑波大学大学院在学中の中井祐輔(浅野肇・神山崇研究室)によるもので、毎号異なったデザインはそれだけで読者の楽しみを誘った。そしてその2年後の1992年12月には、コミュニティの学術発表・討論の場としての「第1回中性子シンポジウム」が開催された。そして、半

年の準備を経て1993年4月に全国のユーザーと施設側が結集した組織として「中性子研究連絡会」が設立され、初代会長に山田安定(早大理工←物性研)が選ばれた。この中性子研究連絡会は約8年続き、ほぼ学会と同じような活動を展開したが、まだ同好会の域を出ておらず、新しい会員の参入(特に産業界から)を躊躇させる面もあった。

そのような折に、現在のJ-PARC建設計画の本格的な議論が始まり、プロジェクトが公式にスタートすると同期して、広い分野の中性子ユーザーの声を組織的に結集すべく、正式な学会「日本中性子科学会」が設立された(2001年4月)。初代会長には藤井保彦(物性研)が選ばれ、機関誌もデザインを一新したが「波紋」の名称を引き継ぎ年4回の季刊として発行を続けており、2014年で24巻目となる。また、成果報告・情報交流の場である年会も年々盛況を呈しており、最近では施設側の協力を得て中性子産業利用促進のための産業利用ブースを設けて産業界からの相談窓口としているほか、広く中性子利用を国民にアピールすべく市民公開講演会も開いている。歴代の会長は、藤井保彦→遠藤康夫(東北大理)→山田和芳(東北大金研)→金谷利治(京大化研)と続いており、2013年末で610名の会員を擁しているが、潜在的にはその2~3倍の会員がいてもよいと思われる。原子炉にしる、加速器にしる、施設建設のみならず運営にも多額の費用(国民の税金)を要するので、学会ならびに施設側の積極的なアウトリーチ活動は欠かせない。なお、中性子ユーザーコミュニティの変遷については、本「日本の結晶学(続編)」第三部に「日本中性子科学会」として詳述する予定である。

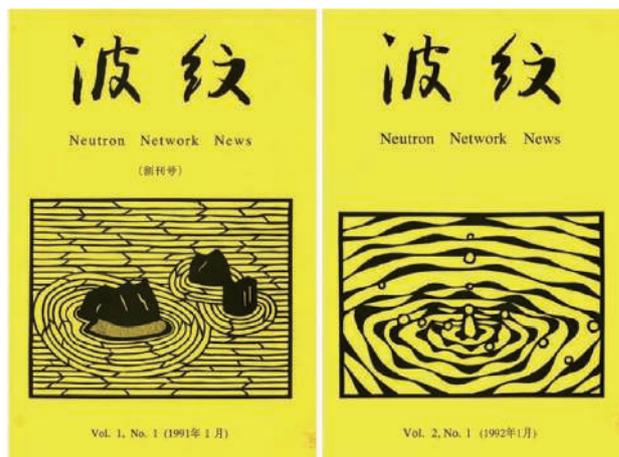


図4 中性子コミュニティの情報誌「波紋」。中井祐輔作の切り絵によるインパクトのある表紙。右が現在の日本中性子科学会のロゴとして採用されている。また吉田町子の毛筆の題字も継承されている。

文献

- 1) 日本結晶学会：日本の結晶学—その歴史的展望—(日本結晶学会編集発行，1988年1月)。

パルス中性子 (核理研・KENS) の利用

神山 崇

東北大学理学部・原子核理学研究施設 (核理研, 現在の電子光理学研究センター) におけるパルス中性子散乱の歴史は, 世界に広がる加速器駆動パルス中性子散乱の創生期でもある。60年代に始まったパルス中性子散乱は, 研究炉を用いた中性子源の強度が頭打ちする中で, 今では多くの分野で原子炉を用いた中性子散乱を凌駕するまでに成長している。しかし, そこに至るには先人の長い努力の積み重ねがあった。

物質を調べる手段としてパルス中性子を用いたのはBurasらが最初であり, 原子核物理の研究分野で用いられてきた飛行時間法 (TOF 法) を組み合わせることにより, AlやSi, Pbの粉末試料から中性子回折パターンが得られることを最初に示した。パルス中性子源としては, 当初, 定常炉の中性子線をフェルミ型チョッパによりパルス化した中性子を用いた (Nukleonika, 1963) が, その後, ロシア (旧ソ連) Dubnaのパルス炉IBRのパルス中性子 (Nukleonika, 1964)¹⁾を用いている。IBRは高速中性子パルスを繰り返し発生させる方式で, 平均出力1 kWの小型中性子源である。Burasらの研究に触発され複数の研究が登場した。例えば, Bruggerらはチョッパを用いたパルス中性子により, 高圧下中性子回折にはTOF法が有効であることをBiの高圧相の研究で示した (26 kbar, *Phys. Lett.* 1967)。また, 電子リニアックを使ったパルス中性子源では後述する核理研と同時期に, Mooreら²⁾がニューヨークのRensselaer LINACを用いてNiOの粉末回折を行ったが, その研究が続くことはなかった。

パルス中性子法は従来の方法と比較され, 複数のパルス中性子源計画が登場した。例えば, 0.5 MWのパルス炉計画 (欧州原子力共同体EURATOMのSORA計画, イタリア) や0.5 MW Linac Booster計画 (電子リニアック+核分裂増倍装置, 日本) 等があるが, IBR-2以外はどれも実現には至らなかった。これは確立しつつあった定常炉を用いた中性子散乱に比べて, 魅力に乏しく, 技術的な課題が多く, 原子炉データに匹敵する線源にはならない, と考えられたためである。当時は, ILLの世界最大の原子炉HFR (58 MW, 1972年) が建設される直前であった。定常炉を用いた中性子散乱がILLやBNL (米国ブルックヘブン国立研究所) 等を中心に発展していく中でパルス中性子が続けることが容易ではなかったと推測するが, それにもかかわらず, パルス中性子のさまざまな技術開発を先導し陽子加速器を用いたパルス中性子源 (核破砕型中性子源) に繋げ, 膨大な量のデータの蓄積を通じてパルス中性子の将来に道を拓いたのは核理研の大きな功績である。以下, 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の中性子科学研究施設 (KENS) がス

タートするまでの核理研での開発研究について触れる。

日本では1960年代はじめより石川義和らを中心にパルス中性子源の重要性が認識され, 積極的にいろいろな行動が取られてきた (日本物理学会誌, 1973)。木村一治は電子リニアックを用いた (γ, n) 反応によるパルス中性子の発生と散乱研究を計画し, 1967年に核理研で300 MeVの電子リニアックが稼働すると, 渡辺昇, 富吉昇一らと, Pbをターゲット, 水をモデレータとして熱中性子を発生させ1967年末に最初の実験を行った。Cu単結晶のブラッグ反射の測定を皮切りに, Fe, Al, Cuの多結晶回折実験, 磁気回折実験を行った。³⁾ 続けて, 自称デバイシェラーカメラ (粉末回折装置) を製作して, 金属多結晶やFe₃O₄, α -Fe₂O₃, MnP等の粉末試料の粉末回折パターンを得て, 強度や測定時間, 分解能等について詳細な検討を行った。^{4), 5)} この装置は90°と30°にデバイコーンに沿って各8組のBF₃検出器を備えており, その形状から後にJ. Carpenterから木村スプートニックと呼ばれた。

この装置には現代でも通じる設計思想がすでに反映されており, ターゲットはW, モデレータではホウ酸によるポイズンを実施して強度や分解能を改善し, γ 線バーストを押さえたり, 検出器前には10 mm間隔にカドミメッキした鉄板を入れるなどのバックグラウンド対策等がされている。一方, 炉物理と称して減速材の熱化過程を調べる実験を精力的に行い, その結果をほかの回折法と比較して議論している。^{4,5)} この研究は後にTOF法のプロファイル関数として世界的に知られた池田-カーペンターの式 (池田進) に繋がった。

1970年代に入ると, 手法開発に加えて物質科学研究の比重が増す。東北大内部のみならず外部にも共同利用に供され, 利用者の要求に応えるために第2実験室に9本の専用ビーム孔 (うち1本は垂直方向) が設けられ, 単結晶回折装置, デバイシェラーカメラ, 全散乱装置, 準弾性散乱装

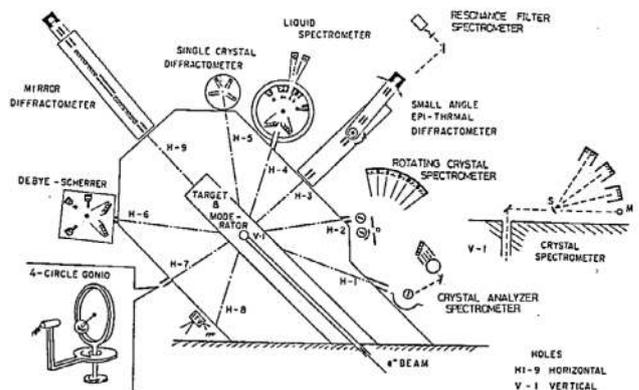


図1 1977年頃の核理研第2実験室の配置

置, チョッパー型分光器, フィルター型分光器, 結晶アナライザー分光器等が設置された. これらのうち, 回折装置を用いた初期の研究にはシリコン単結晶の禁制反射の観測(新村信雄ほか), Cu-Mn系の短範囲規則散漫散乱の観測(山口貞衛, 平林真ほか), Mn_3Si の磁気構造(富吉昇一), TiNiのマルテンサイト変態の構造研究(松本実, 本間敏夫ほか), FeSb, MnGaGeの結晶・磁気構造(富吉昇一, 渡辺浩ほか)等がある. 1975年には新村信雄らによりパルス中性子とTOF法の特徴を利用して過渡的な構造変化を追う意欲的な研究が行われた. すなわち, パルス中性子の発生と同期して電場を変化させ, $NaNO_2$ の NO_2 基の分極反転に伴うブラッグ反射強度の時間変化を数ミリ秒の時間分解能で捉えようとしたのである(*J. Phys. Soc. Jpn.* 1973). この手法はパルス中性子を用いた最初の実時間測定の例として国内外のレビューや本で紹介された. その後, 液晶の電界印加効果, 液体金属の過冷却状態からの凝固過程の観測等に 응용されている.

TOF法は広い Q 領域で多数のブラッグ反射を一挙に測定できるので粉末回折に適しているが, 加速器駆動パルス中性子源と組み合わせることで強い短波長中性子が得られるので, (Q, E) 空間の E 積分経路の問題を除けば全散乱測定に適している. (Q, E) 空間の E 積分経路の静的近似の観点から, 散乱飛行長 \ll 全飛行長の設計が考え出され, 24本の He^3 検出器をもつ全散乱装置が作られ, 液体等の静的局所構造解析に威力を発揮した. Ga, Rb金属の液体構造, Br_2 , D_2O , CCl_3 等の分子の形状や大きさ, 硝酸塩等の溶融塩のイオン間距離, PdSi, NiGe等, さまざまな非晶質合金の構造研究が行われた(鈴木謙爾, 三沢正勝, 福永俊晴, 福嶋喜章, 甲斐鎌三, 山田和芳).

核理研の弱いビームでは非弾性散乱は困難であった. しかし, 1969年にはすでに逆フィルター法による非弾性散乱の測定が開始され, NH_4Cl の分子回転のスペクトルが得られたことで, 手法によっては非弾性散乱が可能であることが示された. 逆フィルター法を用いた研究としては TaH_x , VH_x 等の水素の局在モードの研究が知られている(浅野肇, 平林真ほか). 逆フィルター法はエネルギー分解能が悪く, それを改善するためにクリスタル・アナライザー法が渡辺昇らによって開発され, KENSの分光器CATに繋がった. 一方, 1969年にはフェルミ型チョッパー(3000 rpm)を製作し, チョッパー型分光器による非弾性散乱実験が行われたが, 成果は得られなかった. チョッパー型分光器はKENSを経てJ-PARCで花開くことになる.

前述の大型パルス炉計画や電子リニアックを用いたFission Booster計画(加速器駆動未臨界高速パルス炉)等が頓挫する中で, 陽子シンクロトロンからのビームを利用して核破砕(スポレーション)中性子源を作る計画がアルゴンヌ国立研のJ. Carpenterらにより模索され, 1974年ZING-P(200 MeV), 1977年ZING-P'(500 MeV), 1982 IPNS(800

MeV)が実現した. 日本では1972年頃, 渡辺昇や石川義和らがZING-P計画に触発されて, 高エネルギー物理学分野で計画されていたKEK陽子シンクロトロンのブースターシンクロトロンを利用した核破砕中性子源を検討しKEKに提案した. 交渉の末, 核破砕中性子源はKEKのプロジェクトとして予算が認められ, KEK, 東北大理学部, 金研等のメンバーが建設や機器開発を分担し, 3年の建設期間を経て1980年6月18日に世界最初の本格的利用施設KENSが初ビームを発生させた.

KENSには熱中性子ビームライン9本, 冷中性子ビームライン4本が設置され, 最初の5台として, 小角散乱装置SAN(石川義和, 古坂道弘ら), 全散乱装置HIT(渡辺昇, 福永俊晴, 三沢正勝), 偏極冷中性子散乱装置TOP(遠藤泰夫), 集束ミラー逆転配置型分光器LAM(井上和彦), マルチ結晶アナライザー分光器MAX(石川義和, 田島圭介, 富吉昇一, 外館良衛)が建設され, 続いて偏極熱外中性子分光器PEN(石川義和, 神木正史, 政池明, 増田康博), 単結晶回折装置FOX(川田功, 後に大嶋建一, 高橋美和子), 粉末回折装置HRP, MRP(渡辺昇, 浅野肇, 神山崇)等が建設・運用された.

SANは世界最初のパルス中性子小角散乱装置であったが, 後に, 広い Q 領域が利用できるというパルスの特徴を活用した中性子小角/広角回折装置SWAN($Q \approx 0.006 - 20 \text{ \AA}^{-1}$)が建設された(古坂道弘, 大友季哉). これはKENSが最初に打ち出した考え方で, 原子構造~ナノ構造までの幅広いスケール構造をもつ材料研究に威力を発揮するため, 現在ではパルス中性子の小角散乱装置や粉末回折装置の多くで採用されている. SANでは合金の相分離過程, スピングラス転移, パーキンソン病に関連のあるUCH-L1タンパク質の構造変化(内藤幸雄ほか), ヘモグロビンタンパク質の階層構造, 種々のカーボン材電極へのLiの侵入等の研究が行われた. 一方, HITおよび後継機であるHIT-II(福永俊晴, 三沢正勝, 伊藤恵司)は, 液体や非晶体, ナノ結晶分野の静的構造研究で数多くの成果を上げ, KENSで最も成功した装置の1つである. SWANとHITで培われたノウハウがJ-PARCの全散乱装置NOVAの設計(大友季哉, 三沢正勝)に引き継がれている.

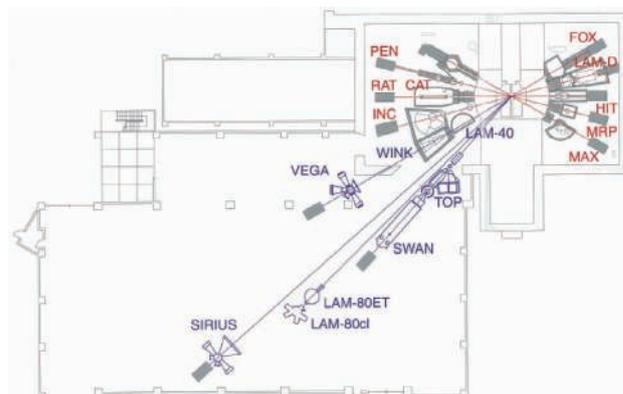


図2 1998年頃のKENS実験室の配置

日本の粉末中性子回折は、木村スプートニック(最高分解能 $\Delta d/d = 1.4\%$)以降進展がなく、高分解能化に移った世界の趨勢と比べて大きく遅れていた。そこで、アルゴン国立研の2台の粉末回折装置SEPD, GPPD並の分解能(最高分解能 $\Delta d/d = 0.3\%$)をもつHRPを設計し1984年に設置した(渡辺昇, 浅野肇)。HRPは小さな検出器12本をもつだけの簡単な装置であったが、1987年3月に起きた高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_7$ の構造決定レースでは、西川哲治KEK所長(当時)の決断で加速器を臨時運転し構造解明を成功させた。その後の高温超伝導フィーバーで多くの酸化物超伝導体の室温構造決定に貢献したため、パルス中性子粉末回折の名を上げることに繋がった。一方、強度的には世界トップとの差は50倍に達していたため、分解能を落とさずに検出器立体角を増大させる方策として世界初の位置敏感型検出器を用いた高分解能粉末回折装置Vegaを開発し、超伝導フィーバーが一段落した1993年にHRPと入れ替えた(神山崇)。さらに飛行距離を40 mに延ばし分解能をさらに向上させたのが文部省COEプロジェクトとして採択されたSirius(神山崇)である。この装置は3 m²の巨大な検出器と世界ではじめて30 mにも及ぶスーパーミラーガイド管を採用し50倍の差をはねのけて世界第2位の分解能を実現し、アルゴン国立研のJorgensenからstate of art powder diffractometerと呼ばれた。SiriusはJ-PARCに設置された材料構造解析装置iMARERIA(石垣徹, 星川晃範, 神山崇), 超高分解能回折装置SuperHRPD(神山崇, 鳥居周輝)のプロトタイプとなった。VegaやSiriusでは、酸化物超伝導体や強相関物質に加えマルチフェロイック物質, Liイオン電池材料, 水素貯蔵材料等と対象を広げ, その場引張り応力下での残留応力測定やパリ・エジンバラセルを用いた10 GPaでの高圧回折実験等も実施した。J-PARCではそれぞれ蓄電池研究用の特殊環境回折装置SPICA(米村雅雄, 森一広, 神山崇), 工学回折装置TAKUMI(ステファヌス・ハルヨ, 相澤一也)や高圧下回折装置PLANET(服部高典, 鍵裕之)に発展している。

KENSでは新しい非弾性散乱装置が開発され物質科学に貢献した。LAM型分光器は井上和彦(北大)が開発した集束ミラーを用いた逆転配置型分光器が基になっており、エネルギー領域に応じてLAM-D(数十meV), LAM-40(数meV), LAM-80(数 μ eV)等が次々と建設、運用された(鬼柳善明, 金谷利治, 柴田薫, 川北至信, 佐藤卓)。LAM-Dではアモルファス氷等の振動状態スペクトルの測定や結晶場励起の測定, LAM-40ではアモルファスの低エネルギー励起や吸着表面における分子運動等, LAM-80では γ -ピコリンのトンネル励起の測定等が知られている。LAM-DとLAM-40がカバーする分野はJ-PARCのチョッパー分光器(HRC, 四季, AMATERAS)に引き継がれたが, LAM-80はJ-PARCのDNAに発展している。一方, 原子核の共鳴吸収を利用する検出器を用いて数eV~数十eVの高エネルギー分光を行うRAT

により中性子コンプトン散乱法の開発が行われた(池田進)。

チョッパー型分光器は、広い運動量・エネルギー空間において非弾性散乱測定を一挙に行えるという特長をもつ。KENSは日英協力事業の下で、当時世界最大の核破砕中性子源ISIS(英国)にチョッパー型分光器MARI(新井正敏)を建設し、大学共同利用として利用者に提供し、大きな成果を上げた。また、INC(新井正敏, 神木正史, 伊藤晋一)を開発し、結晶場励起, 磁気励起等で成果を上げた。これら培われた技術と利用研究を背景にJ-PARCでの成果創出に期待が集まっている。

熱外中性子散乱は、原子炉に比べて熱外中性子の強度が強い加速器駆動パルス中性子源で有利だが、遮蔽や分解能の確保などでさまざまな困難がある。GdやSm等の吸収が大きい物質の構造や共鳴散乱等が可能であり、核理研で $Gd_{0.85}Th_{0.15}$ 等(石川義和, 渡辺昇ほか), KENSのEXCED(新井正敏, 桑原慶太郎, 横尾哲也)で GdB_6 等の測定が行われた。共鳴散乱を利用した新しい可能性の開発はJ-PARCにもち越されている。その他, 反射率計ARISA(鳥飼直也, 古坂道弘), 偏極中性子反射率計PORE(武田全康), 微量核種の定量等を行うDOG(池田進, 加美山隆)が開発・利用された。25 Tでのパルス磁場下での回折(野尻浩之, 新井正敏, 本河光博ら)や磁気的フラクタルの励起の研究(池田宏信, 伊藤晋一)等も実施された。

前述のように、施設外からのボトムアップ提案がKENS成立の契機であり当初のKENSのスタッフが4名と少なかった(現在15名)ため、石川義和らは、所属大学や研究機関の壁を打ち破ってKENSグループを構成し、装置建設や機器開発を協力・分担するとともに、KENSグループを中心とした半内部主導型の共同利用体制の構築を目指した。これを具体化したのがA1, A2, B1, B2型共同利用である。これにより、多くの装置の開発や建設、維持、高度化、および利用者支援に大学等の研究者が参加するKENSシステムが生み出され、2006年には約200件/年の大学共同利用研究課題を実施した。KENSは2008年5月のJ-PARCの初ビームを前に、2008年3月、28年に及ぶ運転を停止した。

文 献

- 1) B. Buras, J. Leciejewicz, W. Nitc, I. Sosnowska, J. Sosnowski and F. Shapiro: *Nukleonika* **9**, 523 (1964).
- 2) M. J. Moore, J. S. Kasper and J. H. Menzel: *Nature* **219**, 848 (1968).
- 3) 木村一治, 菅原真澄, 小山田正幸, 窪田建雄, 富吉昇一, 渡辺昇, 武田征一: 核理研研究報告 **1** (1), 55 (1968).
- 4) 木村一治, 菅原真澄, 小山田正幸, 山田幸男, 渡辺昇, 武田征一, 早坂秀雄, 渡辺浩, 富吉昇一, 鈴木隆司, 石川義和, 遠藤泰夫: 核理研研究報告 **1** (2), 81 (1968); 木村一治, 菅原真澄, 小山田正幸, 窪田建雄, 渡辺昇, 武田征一, 早坂秀雄, 富吉昇一, 山田幸男, 鈴木隆司: 核理研研究報告 **1** (2), 105 (1968).
- 5) M. Kimura, M. Sugawara, M. Oyamada, Y. Yamada, S. Tomiyoshi, T. Suzuki, N. Watanabe and S. Takeda: *Nuclear Instrum. Methods* **71**, 102 (1969).

パルス中性子の利用 (J-PARC への道のり)

新井正敏

1. パルス中性子散乱の聡明期

パルス中性子散乱が始められたのは1960年代末である。我が国は世界に先駆けてその技術開発を行った。旧東北大学理学部・核理学研究施設(略称：核理研、現電子光学研究センター)は原子核物理学のフロンティアであったのみならず、今では世界の潮流となったパルス中性子散乱技術を生み出した施設であることで知られている。当時、故木村一治^{もとむら}先生は電子線形加速器からの電子線を重金属標的に照射させ、その際、制動輻射により発生するガンマ線を利用した原子核反応により中性子を発生する技術を開発した。助手の渡辺昇先生や東大物性研より東北大学教授に移られた故石川義和先生が新技術の発展に貢献された。また、現在、主流となった陽子加速器を利用したパルス中性子源(核破砕型中性子源)は米国アルゴンヌ国立研究所(ANL)のJack Carpenter氏やDavid Price氏らが時を同じくして発展させたものである。東北大学チームとアルゴンヌチームはお互いに協力し、ANLのZGSシンクロトロンを活用し、核破砕型中性子源の性能を確認した。その後、この技術を利用し、KEKのKENS施設(1980年)、アルゴンヌ国立研究所のIPNS施設(1982年)が本格的利用施設として実現された。また当時、グルノーブルの研究用原子炉建設(ILL)に独仏協力から出遅れていた英国は、上記のパルス中性子の世界的な動向に強い興味を示し(レディング大学ミッチェル教授)、1985年にはISIS施設を実現した。

パルス中性子は瞬間的に強大な中性子束を発生できる手法であり、発生時刻を起点に中性子の飛行時間を計測することで、そのエネルギー(波長)を分析する。時間平均フラックスが同程度の原子炉に比べ、瞬間強度は数百倍ほどにもなることから、実験装置の作りようによって実験精度が数百倍優れたものとなり得る。

加速器パワーが十分でなかったKENS(3 kW)やIPNS

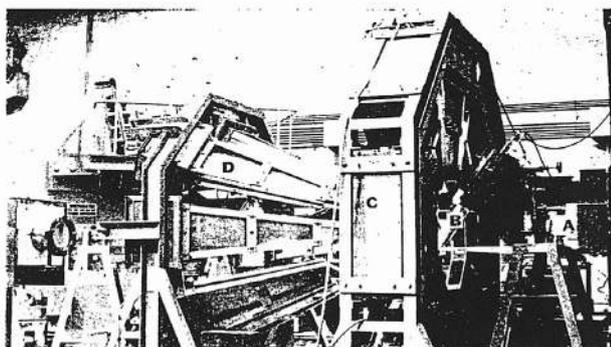


図1 木村スプロトニクと言われた世界で初めての本格的パルス中性子粉末回折計¹⁾

(15 kW)の成果においても、その性能は十分に評価され、ISIS(160 kW)の登場により“Every Neutron is good Neutron”(故石川教授の言葉)を確信させることとなった。パルス中性子の性能を示す大事なエピソードは、1986年に発見された酸化物高温超伝導物質の構造解析においてであった。KENS、IPNS、ISIS、ILLが即座にその複雑な構造を解明した(原子炉利用による解明はILLからだけのものではなかった)。パルス中性子散乱は、広範な波数空間を一挙に計測することが得意であり、粉末回折はその好例であった。図1は「木村スプロトニク」と呼ばれる粉末回折計であり、世界で初めて核理研に建設された装置である。現在の最新鋭の粉末装置もほとんど同様の形をしている。¹⁾

2. 世界第1級の中性子散乱施設をめざして

さて、ISIS施設は加速器パワー160 kWであるが、研究分野のすべてでないにしても世界最強のILL(56 MW)の実験性能をしのぐ成果を多数創出した。このような実績が世界の関係者をして、今後の中性子源は加速器駆動型中性子源であろうことを予見させた。以上のような世界的な気運の下、KENSの建設直後、第3世代の中性子源として、1 MWクラスの計画が練られた。故石川義和先生、故佐々木寛先生、渡辺昇先生はFFAGを利用したGEMINI計画構想を抱いた。同時期に東大核研の大型ハドロン計画と前述構想は合体し、その後、核研のKEK併合の際にJHP計画はJHF計画と改名され(1995)、さらに、旧原研の中性子科学研究センター構想と合体し、2000年には統合計画と銘打って、KEKと旧原研の共同の計画となった。そして、2001年に旧文部省、旧科学技術庁の合併(2000年)のシンボリックプロジェクトとして、計画が開始されることとなった。現在ではJ-PARCと改名し、そのうちの一施設である物質・生命科学実験施設(MLF)がパルス中性子施設(JSNS)とパルスミュオン施設(MUSE)を有している。第3世代施設の目標パワーは1 MWである。この値はKENSの約1000倍、核理研に比べると10万倍近い中性子強度をもたらす、無論、世界第1級の施設となる。しかし、単に加速器のパワーによるだけではなく、中性子源、実験装置の随所に工夫がなされている。

中性子は電荷のない粒子であり、その制御には電磁気的な手段を使うことはできない、ましてや、放射光施設で活用している挿入光源のようなクレバーな機器は存在しない。あくまで、原子核の中性子断面積を念頭に入れて諸設計を行うしかない。しかしながら、MLFの中性子源(JSNS)に特徴的で、施設の性能を高めたいいくつかの点について述べ

ておくことは有意義なことである。以下の特徴が単なる1 MWに比べ何倍にも施設の性能を高める要因となっている。

1990年代後半まで、核破碎中性子発生について十分精度ある計算コードや実験結果が不足しており、同型の中性子源には陽子エネルギーは1 GeV以下が適当であり、それ以上陽子の加速エネルギーを上げても効率が下がるばかりと考えられていた。しかし、KEK-12GeV-PSを利用した実験により、その考えが払しょくされ、²⁾ 技術的には50 GeVリングのブースターとして利用できる3 GeVがJSNSの入射器として採用された経緯がある。また、技術的容易さから加速周波数は商用電源のそれに設定することが通常なされるが、KENSにおける経験から、25 Hzの重要性を加速器グループに了解してもらい(山崎, 古坂, 筆者), パルス当たりの中性子強度が倍で、かつ、中性子の波長バンドが倍になったことはほかの施設にない大きな利点である。もちろん、この実現には加速器技術はいくつかのハードルを越える必要があった。一方、1 MWにおいては、放射線損傷により固体ターゲットは利用できず、水銀ターゲットの利用が日米欧の関係者で検討された(G. Bauer, J. Haines, 池田, 二川, 高田, 春日井, 中島, 鬼柳, 筆者)。1997年から2000年頃にかけてブルックヘブン国立研究所のAGS加速器を利用した照射試験を実施した。その結果、原研グループが中心に安全を重視したターゲット・システムを実現できたことは特筆に値する。また、JHF計画当時より、KEKを中心として大学の中性子関係者とともに、将来建設すべき中性子実験装置をサイエンスの観点から検討を進めていた。³⁾ その結果、大半の装置が冷中性子と高強度の結合型減速材を望むことが判明していた。この事実は、それまでの常識と異なるものであった。このようなことから、JSNSではすべての減速材を冷中性子源にすることを決定した。

おりしも、パラ水素の低エネルギー領域での低断面積を利用することで、高強度場では利用できない固体メタンよりも水素密度が低い液体水素の利用に道を開くとともに、水減速材と組み合わせた水素減速材の発明(結合型減速材(渡辺, 鬼柳))により、減速材性能を格段に向上することが可能となった。これらの点は、いまや、同分野では常識となっている技術であるが、当時(2000年頃)、十分な知見もなくこのレベルまで性能を押し上げることができたことは称賛に値する(建設が2年先行した米国SNSではパラ水素の特質を利用することができなかった)。

斬新な実験装置群のみならず、多重入射エネルギー法の実用化等⁴⁾ 強度のみならず、世界が注目をする手法の開発もなされた。JSNSは今や掛け値なしの世界第1級の中性子散乱施設となった。

図2はJSNSのパルスピーク強度を示したものである。

ILLのそれに比べると100倍ほどになることがわかる。⁵⁾ この数字がそのまま、装置性能になるわけではないが、現在の実績を勘案すると10～数十倍程度のゲインがあることが期待できる。

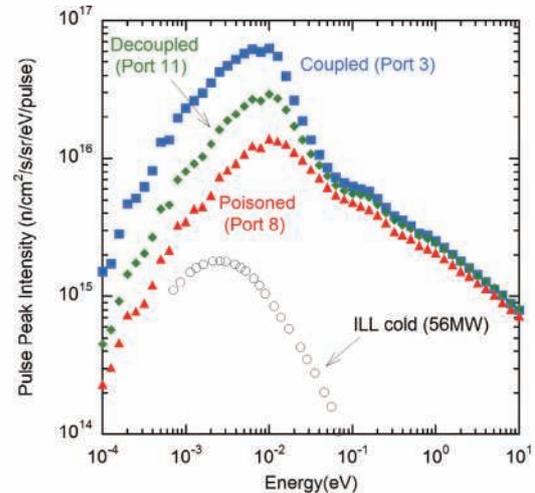


図2 J-PARC MLFの中性子パルスピーク強度。結合型減速材では、ILLの冷中性源100倍もの強度になる。

3. 更なる将来の発展を目指して

現在、1 MWクラスの核破碎中性子源は、米国SNSとJSNS以外には、欧州のESS (5 MW, ロングパルス, 2019年稼働予定)と中国のCSNS (最終目標0.5 MW, 0.1 MW部分は2018年稼働予定)がある。JSNSの建設には8年を要し、多大な建設費が投じられた。さらに、施設の運転のために毎年非常に多くの予算が必要である。ことに、電力が必要となる。

このように考えると、将来より強大な中性子源の建設の可能性は、世界的な成果の創出、産業界からの強い要請があったとしても、決して大きいとは言えない。核破碎型中性子源に限って言えば、加速器をさらに強大にするよりは、中性子の輸送技術、検出器技術の向上にさらに努力すべきであろう。あるいは、まったく異なった原理で安価に中性子を発生できる技術を開拓することを視野に入れるべきであろう。

文献

- 1) パルス中性子散乱研究成果報告書, 原子核理学施設 (1993).
- 2) M. Arai, Y. Kiyonagi, N. Watanabe, *et al.*: *J. Neutron Research* **8**, 71 (1999).
- 3) *KEK Report* 2001-22, February 2002, M
編集: 大友季哉, 中島健次, 新井正敏 (全218ページ)
- 4) M. Nakamura, R. Kajimoto, Y. Inamura, *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 093002-1 (2009).
- 5) <http://j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/instrumentation/index.html>

第2章

構造物性・材料科学

1. 構造物性

構造物性と相転移

野田幸男

「構造物性」という言葉自体はそれ程古いものではなく、1980年代に「構造生物」という言葉に触発されて自然に使われ始めたものであろう。筆者も大阪大学基礎工学部山田安定研究室の助手の時に、近くの三井利夫研究室の影響もあり、1980年初め頃には科研費の専門分野に書いていたし、山田研では普通に使われていた。この言葉は瞬く間に広がり、あちこちで「構造物性」という名前の講座が作られた。しかしながら、「日本の結晶学」が刊行された1980年代はまだ「構造物性」という言葉が広く認知されていなかったせいかなこのような観点から記述されていなかった。そこで、今回の記事では少し古くに遡って記録にとどめておく。ただ、構造物性という、「物質の性質が結晶構造(磁気構造も電子軌道の構造も含めて)から理解できる」という考えは古くからある。その典型的なものが、第二次世界大戦中に見つかったBaTiO₃の強誘電性と終戦後ブームになったペロブスカイト型物質の強誘電性の研究であろう。東工大の白根元、沢口悦郎、武田秋津によるPbZrO₃の電気分極を伴わない誘電率ピークの発見(*Phys. Rev.* 1950)と、その起源の解明の実験的証拠となった上田隆三、白根元によるX線粉末回折実験による超格子反射の発見(*J. Phys. Soc. Jpn.* 1951)がある。これにより、反強誘電体という新しい概念が生まれた。PbZrO₃の研究は、同グループの高木豊、白根元、沢口悦郎による1952年のPb(ZrTi)O₃(PZT)という圧電素子の発見につながり、その有用性においては今日でも重要な物質である。さらに、モルフォトロピック相境界(MPB)という概念、あるいはリラクサー誘電体へとさまざまに発展していく。それにもかかわらず、PbZrO₃の低温秩序相の構造は複雑で、今になっても構造に関するいろいろな論文が出ている。ちなみに、リラクサーがブームになり出したのは、1985年に強誘電体国際会議が神戸で開かれてCrossが今で言うリラクサー(当時はdirty ferroelectricsと悪口を言われていた)の特別講演を行った頃からである。その頃日本人でこの分野に手を出していた者は少なく、例えば関西学院大学の寺内暉など少数であった。リラクサー現象は明確な相転移を示さない散漫な相転移であるが、応用上重要である。MPBやリラクサーは、基礎的な観点からも、理論では石橋善弘が、放射光では大和田謙二が、中性子では廣田和馬が、非弾性散乱では留野泉が重要な研究を行っている。

「構造相転移」は構造物性を考えるときのキーとなる。一口で言うと、物理量が相転移する臨界点(温度や圧力や電場)に向かって揺らぎが大きくなり、ついには長距離秩

序を発生させる現象である。強誘電体が相転移温度で誘電率が発散的に大きくなるのも電気分極の揺らぎであり、低温で強誘電性を示すのも電気分極の巨視的な秩序化である。反強誘電性は秩序相において電気分極の方向が正負と逆に並ぶ現象であり、理解のうえでは強誘電性も反強誘電性も同じである。強誘電体と並んでさまざまな構造相転移が研究されてきた。例えば、誘電異常を起こさずに結晶が巨視的に歪む強弾性相転移、結晶の単位胞が2倍3倍となり超格子構造を取る相転移、あるいは、もとの結晶の周期性と一致しない不整合相転移などがある。これらさまざまな相転移を統一的に理解する早道は巨視的な物理量を逆格子空間での異常と考えることである。別の言い方をすると、物理量の波としての性質、フーリエ成分としてとらえることである。X線回折や中性子回折では、原子変位、磁気モーメント、電子分極あるいは軌道などの長距離秩序パターンをBragg反射として測定することができる。もし、秩序化の波長が無限大で一様なときは、 $\lambda = \infty$ なので、逆格子では $q = 1/\lambda = 0$ となり母格子の並進対称性と同じとなって、母格子のBragg反射の位置 Q_{HKL} と同じ位置にその秩序パラメータに対応するBragg反射が現れる。強磁性相転移も強弾性相転移も事情は同じであり、前者では磁気モーメントの一様な秩序化、後者では一様歪みの秩序化に対する秩序パラメータが新たなBragg反射強度として現れる。それに対して、反強誘電体、反強磁性体では、母格子の2倍の周期性をもつ秩序化が発生し、その逆格子での周期性は $q_0 = 1/2a^*$ のようになって $Q_{\text{HKL}} + q_0$ の位置に新たなBragg反射が現れる。このような反射は、「超格子反射」と呼ばれる。このような秩序化の周期は3倍でも4倍でも良い。さらに長周期になると、 q_0 は非常に小さくなるので、新しく発生するBragg反射は「衛星反射」と呼ばれることが多い。また、周期性が母格子と整合しないときは不整合構造と呼ばれて新しいBragg反射の q_0 の位置は特別な値とされない。それどころか、通常は温度変化してどんどんその位置が変化する。このような概念は1990年までには確立した。不整合構造をもち低温で強誘電体となる有名な物質としてNaNO₂があり、X線回折による超格子反射の測定やその理論的解釈に、星埜禎男、渋谷巖、山田安定など多くの日本人が1960年代に活躍した。

物理量の秩序化とその揺らぎの微視的起源として、格子の不安定性という考えがW. Cochran (*Phys. Rev. Lett.* 1959)や黒沢達美(*J. Phys. Soc. Jpn.* 1961)により提案され、1960年代後半から1990年代にかけて次々と中性子非弾性

散乱や光散乱の手法で明らかにされてきた。この考えは、格子振動(フォノン)のあるモードの \mathbf{q}_0 でのエネルギー $\omega(\mathbf{q}_0)$ が温度低下とともに小さくなり、相転移温度で $\omega(\mathbf{q}_0) = 0$ となるというものである。誘電率 ϵ は光学的な横波(TO)と縦波(LO)の振動数で $\epsilon \propto \omega_{LO}^2(\mathbf{q}_0 = 0) / \omega_{TO}^2(\mathbf{q}_0 = 0)$ と表される。フォノンのエネルギーが小さくなることをソフト化という。その理由は、そのフォノンが音響フォノン(TA)の時には、 $\mathbf{q} = 0$ からの傾きが小さくなることに対応し(弾性定数に比例)、実際に柔らかくなる。また、 $\omega(\mathbf{q}_0) = 0$ になることをフォノンの凍結という。さらに、このような現象をフォノンの不安定化とも呼ぶ。BaTiO₃に代表されるペロブスカイト型物質でBrookhaven研究所HFBR原子炉中性子を用いて白根元を中心に精力的に格子振動が調べられ、光学的横波(TO)のエネルギーのソフト化が観測された。この分野では日本人も多く活躍した。例えば、山田安定、原田仁平、藤井保彦などの名前を挙げることができる。強誘電体の時は光散乱でも測定可能で、日本人としては八木駿郎、井上久遠、重成武などがその測定に活躍している。そもそもペロブスカイト構造でフォノンの不安定化が起こる原因は、R. A. Cowley (*Phys. Rev.* 1964)が実測されたフォノンの分散関係から格子力学計算で示しており、原子変位で生じる電気分極間の相互作用でフォノンのエネルギーは虚数(つまり $\omega^2 < 0$)となってこの構造が保てなく、フォノンの非調和項でかろうじて安定化していることがわかっている。このように原子変位を起源として起こる強誘電相転移を変位型と呼び、NaNO₂のように分子がもつ電気分極の秩序化による転移を秩序-無秩序型と呼ぶ。

フォノンだけが起源となる相転移はむしろまれで、多くの場合はほかの物理量とフォノンとの相互作用を通して相転移する。上であげたNaNO₂も分子電極とフォノンが結合してNa原子も変位する。典型的な例はヤーンテラー相転移である。d電子の軌道の関係で、歪みエネルギーで得をするとき、電子軌道のエネルギー分裂が生じて歪みを伴う相転移をする(協力的ヤーンテラー現象)。理論的背景も手伝って、1970年代から1980年代には多くの物質でX線回折や中性子回折で調べられた。結晶学的な観点からは、山田安定、森昌弘、野田幸男の名前を挙げることができる。例えば、K₂PbCu(NO₂)₆という物質では、Cu(NO₂)₆分子は自由に局所的にヤーンテラー変位でき、 $\mathbf{q}_0 = (\zeta\zeta 0)$ のように不整合構造をまずとり、その後 $\mathbf{q}_0 = (1/2, 1/2, 1/2)$ という超構造となる。¹⁾ 1970年代当時の装置は、大学のガラス工場で窒素ガス吹きつけ冷却装置を作り二軸回折装置で測定するのがやっとだった。そのために、軌道の秩序化による局所歪みとTAフォノンとの結合というモデルによる原子変位と測定された少数の超格子反射の強度を比較するのがせいぜいであった。結晶学から見ると非常に乏しい実験事実を理論と取り混ぜて膨らませて議論し、見えもしない軌道の整列までにも触れていた。このような事態

は1990年以降の実験室X線装置(冷凍機とイメージングプレートや四軸回折装置の組み合わせ)や放射光あるいは中性子の装置の発展により、実際に軌道まで見るのが可能になってきた。例えば、村上洋一は放射光PFで異常散乱を使用して軌道の秩序化を測定し、有馬孝尚はSPring-8で詳細な分子歪みを仮定なしの構造解析から求めて軌道の秩序化を議論している。また、秋光純は偏極中性子磁気散乱から軌道の秩序化を議論している。もう1つの典型的な例は水素結合系である。強誘電体KH₂PO₄で典型的に見られるように、軽水素HをDに置換すると相転移温度が100 K程度簡単に変わってしまう。水素のトンネル運動と格子歪みとの結合と考えられたが、長い間結晶学的な証拠は見つかっていなかった。格子振動と水素の運動の結合は例えばKD₃(SeO₃)₂のTAフォノンの異常で確認されたのみである。²⁾ このような状況も、2000年頃からのX線装置と中性子装置の発展により大きな進展があった。例えば有機物の反強誘電体で水素原子の電子雲の歪みと電子分極の秩序化および原子間結合電子の組み替えなども構造解析で直接見えるようになり、トンネルエネルギーと構造パラメータから仮定なしに複雑な相図も計算できるようになった。³⁾ 図1は中性子で見た核密度分布とX線で見えた電子雲である。最近の大きな話題は磁気秩序誘起の強誘電性であり、複雑な磁気構造も単結晶中性子磁気構造解析により精密にわかってきており、⁴⁾ サイクロイド磁気構造が電気分極を誘起していることが明確となった。このように、構造物性と構造相転移研究の手法は大きく進歩しており、今では多くのことが微視的レベルで直接的に観測可能となってきている。

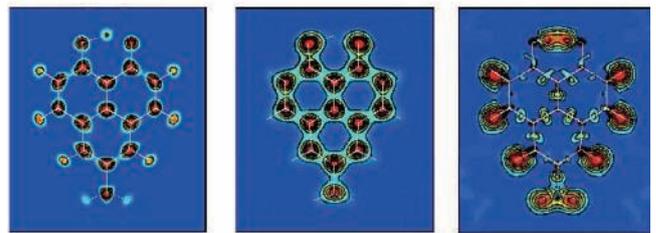


図1 MeHPLNの中性子回折により得られた核密度分布(左)、X線により得られた電子分布(中)、差MEM法により得られた水素原子の電子雲と結合電子(右)³⁾

文献

- 1) Y. Noda, M. Mori and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 954 (1978).
- 2) Y. Noda, R. Youngblood, G. Shirane and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 1576 (1980).
- 3) R. Kiyonagi, A. Kojima, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Noda, T. Mochida and T. Sugawara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 613 (2005).
- 4) Y. Noda, H. Kimura, Y. Kamada, T. Osawa, Y. Fukuda, Y. Ishikawa, S. Kobayashi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, N. Ikeda and K. Kohn: *Physica B* **385-386**, 119 (2006).

強誘電体のLB編集を振り返って

塩崎洋一

Landort-Bornstein “Ferro- and Antiferroelectric Substances” が1969年にIII/3として出版されて以来、現在まで図1のように改版されながら出版されています。

出版年	巻	分冊数
1969	III/3	1
1975	III/9	1
1981-1982	III/16	2
1990	III/28	2
2001-2006	III/36	5
	III/46	Under preparation

図1 LBのFerro- and Antiferroelectric Substances

ここでは、最初のLBに扱われた内容を振り返ると当時この分野が物性にどんな貢献をしていたのかが推測できるでしょう。このようなことを思いながら今後の問題点を書き表すことができれば幸いに思います。強誘電体という概念はH. D. Megaw, Jona & Shiraneの教科書¹⁾の時代に広く確立され、同時代R. Pepinskyの率いるグループが精力的な活動をしていました。R. Pepinskyと言えは日本の結晶学の諸大先生には懐かしい方だと思います。星塾禎男先生のPepinsky研究室紹介²⁾もその1つでしょう。沢田正三先生の強誘電体研究の紹介文³⁾も大切なものだと思います。

Pepinsky時代から半呼吸置いた形で彼の推薦で三井利夫、中村英二の北大グループがこのLandort-Bornstein (略称LB)の編集を開始しました。著者は単にお手伝いで参

加したので、本来三井先生が書かれるとよいのですが、敢えて引き受けてしまいました。ここでは最初のLB出版当時の物質群から当時の研究テーマを思い出してみたいと思います。

図2はRochelle塩(1921)の強誘電性の発見からKDP(1935)、BaTiO₃(1945前後)とともに主な物質群の発見を示しています(III/3-p.36)。合成物のBaTiO₃が第2次世界大戦後、情報交換が行われるようになった時、多数の国で研究されていたことが判明したのは興味深いことです。⁴⁾ 図3にIII/3に扱われたいくつかの物質群(強誘電性の発見の論文(年)、簡単なコメント)を引用文献とともに示すので、今後の予測に役立てて欲しいと思います。ここではなるべく結晶学と関連の深いものを挙げました。

- 1) H. D. Megaw: *Ferroelectricity in Crystals*, London, Methuen (1957).
F. Jona and G. Shirane: *Ferroelectric Crystals*, Oxford, Pergamon (1962).
- 2) 星野禎男: Pepinsky研究室の紹介, 日本結晶学会誌 1, 40 (1959).
- 3) 沢田正三: 特集日本物理学会50周年記念“新強誘電体の発見をめぐる”, 日本物理学会誌 51 (1996).
- 4) 村田昭: 驚異のチタバリ, 丸善(1990).
戦後の日本における強誘電体の研究の初期が述べられており, BaTiO₃, PTiO₃, PZrO₃, 混晶系について扱われている。草分け時代の外国の大研究者の特別寄稿も収録されており, 丁寧に読む価値のある一冊である。これからもPerovskite型酸化物の代表としてのBaTiO₃の地位は変わらないと思われる。
- 5) BiFeO₃: Multiferroic, 1963年に反強磁性が指摘された。
S. A. Fedulov, Yu. N. Venevtsev, G. S. Zhdanov, E. G. Smazhevskaya and I. S. Rez: *Thesis of Reports of the Third All-Union Conference on Ferroelectricity in Russia*, p.51 Izd-vo AN SSSR (1960).
Yu. N. Venevtsev, G. S. Zhdanov, S. P. Solov'ev, E. V. Bezus, S. A. Ivanova, S. A. Fedulov and A. G. Kapyshev: *Kristallografiya* 5, 620 (1960); *Soviet Phys.-Cryst.* 5, 694 (1961).
G. A. Smolenskii, V. M. Yudin, E. S. Sher and E. Stolypin: *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 43, 877 (1962); *Soviet Phys. JETP* 16, 622 (1963).
- 6) YMnO₃: 一群の強誘電体物質。1964年磁性転移が論じられ、現在はこの物質群の中に多数のME効果を示す物質が発見されている。
E. F. Bertaut, F. Forrat and P. H. Fang: *Compt. Rend.* 256, 1958 (1963).
E. F. Bertaut, G. Roul, A. Delapalme, G. Bassi, M. Mercier,

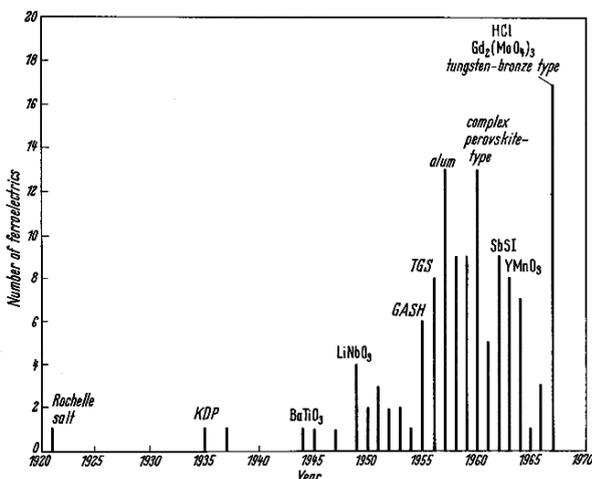


図2 主な物質群の発見

- A. Murasik, Vu Van Qui, A. Aleonard, R. Pauthenet, M. Chevreton and R. Jansen: *J. Appl. Phys.* **35**, 952 (1964).
- 7) Tungsten Bronze: 強誘電性を示す酸化物集団
G. Goodmann: *J. Am. Ceram. Soc.* **36**, 368 (1953).
G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **97**, 237 (1954).
- 8) Pyrochlore type: 強誘電性を示す酸化物集団
W. R. Cook Jr. and H. Jaffe: *Phys. Rev.* **88**, 1426 (1952).
- 9) Layer structure Pb, Sr, Bi, Baを含むものとして広く研究が開始された。
E. C. Subbarao: *J. Chem. Phys.* **34**, 695 (1961).
G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. I. Agranovskaya: *Fiz. Tverd. Tela* **3**, 895 (1961); *Soviet Phys.-Solid State* **3**, 651 (1961).
L. G. Van Uitert and L. Egerton: *J. Appl. Phys.* **32**, 959 (1961).
P. H. Fang, C. Robbins and F. Forrat: *Compt. Rend.* **252**, 683 (1961).
- 10) Boracite family: 多数の物質からなるが、強誘電性を示すものは僅かであった。1966年の論文で強誘電性と強磁性の共存が述べられている。
Y. LeCorre: *J. Phys. Radium* **18**, 629 (1957).
E. Ascher, H. Schmidt and D. Tar: *Solid State Commun.* **2**, 45 (1964).
H. Ascher, H. Rieder, H. Schmid and H. Strössel: *J. Appl. Phys.* **37**, 1404 (1966).
- 11) SbSI family: 大きな歪を伴って相転移を起こす針状結晶。相転移が変異型か秩序無秩序型かX線で議論された。
E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi and W. Ruppel: *Phys. Rev.* **127**, 2036 (1962).
- 12) NaNO_2 family: 秩序無秩序型相転移を示す強誘電体であるが反強誘電性を示す狭い中間相をもつ物として発見された。後に磁性体で知られている強誘電体初の長周期構造であることがわかった。
S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii and I. Yoshida: *Phys. Rev. Letters* **1**, 320 (1958).
- 13) KDP family: 強誘電性相転移とH原子の運動との関連を中性子回折で詳細に研究された。理論的な展開は松原先生、徳永先生の研究を参照されたい。
G. Bush and P. Scherrer: *Naturwiss.* **23**, 797 (1935).
- 14) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ family: 当初3種類であったが、続々と発見され不整合相の研究に寄与。
B. T. Matthias and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **103**, 262 (1956).
- 15) Alum family
F. Jona, K. Vedam, T. Mitsui and R. Pepinsky: Unpublished work cited in "A. Jona, G. Shirane: *Ferroelectric crystals*, Oxford, Pergamon Press (1962)"
多数のメンバーが相転移する。その中でMASDのみ強誘電性の報告。
- 16) GASH family
A. N. Holden, B. T. Matthias, W. J. Merz and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **98**, 546 (1955).
有機分子 Guanidine を要素とするもので、相転移が知られていない。
- 17) Thiourea: 秩序無秩序型で中間相が変調構造となり、その波長が温度変化する。変調構造の中で Discommensuration 発生研究も行われた。Super Space Group 建設時の議論にはこの物質の長周期構造も引用された。
A. L. Solomon: *Phys. Rev.* **104**, 1191 (1956).
- 18) DSP: プロピオン酸分子のパッキングと分極反転の関係
B. T. Matthias and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **107**, 1727 (1957).
- 19) TGS: 秩序無秩序型の代表的な物質として広く研究されている。伊東先生の結晶構造変化、藤井先生のX線臨界散乱と双極子配向相関の研究は有名である。
B. T. Matthias, C. E. Miller and J. P. Remeika: *Phys. Rev.* **104**, 849 (1956).
- 20) Rochelle salt: Megaw, Jona & Shiraneの教科書によると自発分極の結晶学的変化を見ることは困難なほど小さい。その後イオンフレームの中で構成分子の相対的変位が明確にされたが、パストール以来の光学異性体との関係は明らかではないようだ。
J. Valasek: *Phys. Rev.* **17**, 475 (1921).
- 21) Liquid crystals: 当時の代表的な論文。
R. Williams and G. Heilmeyer: *J. Chem. Phys.* **44**, 638 (1966).
- 22) Y. Tsujimi and M. Iwata: Private communication.

図3 III/3で扱われた物質群と簡単なコメント

振り返ると強磁性と対比される現象の後追いがよくみられますが、強誘電性を示す物質の諸性質の熱力学的関係 (Devonshireの現象論, Landau理論) は磁性効果を直接取り込まなくても完結していたことでした。Curie Weiss則, 自発分極, 比熱, 歪みのデータは最初に収録され, 格子振動と関連して赤外データが収録されました。例外はLiquid crystalsで現在のME効果が意識されていたものと思われませんが, 強誘電体全般の扱いと同様に熱力学的関係に磁性効果を直接取り込んだ扱いはなかったようです。最近には新しい物質群が多数発見され, その中には多数のME効果をもつものが登場しています。ここでは電場による電気分極発生の大きさよりも磁場による電気分極発生の大きさが1/1000倍にもなるものが出現しています(図3の21項)。われわれはその分野に明るい方々を著者グループに迎え, III/46を準備中なので期待してください。

文献

- 1) H. D. Megaw: *Ferroelectricity in Crystals*, London, Methuen (1957); F. Jona and G. Shirane: *Ferroelectric Crystals*, Oxford, Pergamon (1962).
- 2) 星野禎男: 日本結晶学会誌 **1**, 40 (1959).
- 3) 沢田正三: 日本物理学会誌 **51** (1996).
- 4) 村田昭: 驚異のチタバリ, 丸善(1990).

ペロブスカイト型酸化物の結合状態と強誘電特性

黒岩芳弘

強誘電体は、電子材料として電子部品に幅広く使用されてきた。高い比誘電率をもつ初めての安定な酸化物として、アメリカ、日本、ソ連によりほぼ同時に発見されたチタン酸バリウム BaTiO_3 はその代表格である。日本での発見は、1944年に小川建男と和久茂によってなされた。今なお積層セラミックコンデンサの主材料として使用されている。また、1950年頃から高木豊らのグループが先導して誘電特性を研究していたチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ は、後にPZTと命名され、優れた圧電特性も示すことがJaffeらにより発見された。有害な鉛を含むにもかかわらず代替物質がないという理由で、現在もアクチュエータやセンサなどに使用されている。これらはペロブスカイト型構造をもつ酸化物であり、強誘電体の基礎および応用研究の大半は今日でもペロブスカイト型酸化物を中心に行われている。

化学式が ABO_3 と書けるペロブスカイト型酸化物強誘電体のプロトタイプ構造は立方晶であり、A原子が単位格子の角を、B原子が体心位置を、酸素原子Oが面心位置を占める。温度を下げたり電場を印加したりすると極性をもつ低対称相に構造相転移し、強誘電性が発現する。

ペロブスカイト型酸化物の探索には1つの指針があり、古くから寛容因子 $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$ が用いられてきた。ここで、 r_A , r_B , r_O はそれぞれA, B, O原子のイオン半径である。図1に、 r_A と r_B に対してさまざまな ABO_3 酸化物をプロットした。一般に、 $t = 0.96$ と $t = 1.10$ の実線で挟まれた領域にある酸化物がペロブスカイト型構造をもつ場合が多いといわれている。 $t < 0.96$ の酸化物にはイルメナイト型構造やこれに類似する構造をもつものが多い。一方、寛容因子の考え方は、ペロブスカイト型酸化物がどのよう

な構造相転移をするのかということまで示唆する。 $t > 1$ の酸化物では、B原子の周りの空間にゆとりがあり、このような酸化物のプロトタイプ構造は、分極方向に原子が変位するferrodistortiveな強誘電的不安定性をもっている。したがって、強誘電体はこのような寛容因子をもつ酸化物の中から見つかる場合が多い。一方、 $t < 1$ ではB原子周りの空間は窮屈である。B原子は変位することができず、 BO_6 酸素八面体の回転を伴うantiferrodistortiveな構造相転移が起こりやすい。したがって、反強誘電体になる場合がある。寛容因子の考え方は、イオンモデルを想定した単純なアイデアに基づくため例外もあるが、実際のペロブスカイト型酸化物の相転移をうまく予想できる場合が多いことに驚く。 $t \approx 1$ の寛容因子をもつチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 では双方のゆらぎが観測される。また、PZTのような固溶体では、 $t \approx 1$ となる組成において濃度相境界をもち、そこで優れた強誘電性を示すことは興味深い。

誘電体は従来、第一義として格子系の物理学の研究対象であった。したがって、ペロブスカイト型酸化物の相転移の多くは、Cochranらが提唱したソフトフォノンという概念に基づく格子系の不安定化という描像で長らく議論されてきた。フォノンが主役である相転移に対しては、格子力学を用いた研究がよく行われる。原子間の力の定数(ばね定数)を仮定し、フォノンの分散関係を格子力学により議論する。一方、その力の定数が原子間の化学結合の状態と密接に関係していることは明らかである。したがって、原子間の結合状態を直接議論できる研究手法が確立されれば、誘電体の相転移を化学結合論の立場から電子構造の変化に着目して議論する研究分野が確立されると期待されてきた。

1990年代に入って、第一原理電子構造計算により、ペロブスカイト型酸化物強誘電体の電子構造論は飛躍的な進歩を遂げた。それらの中で、エポックを画する研究成果は、Cohenにより公表された。¹⁾ ここでは、結晶の共有結合性と強誘電性との間の密接な関係が指摘された。一方、放射光実験施設SPring-8では、黒岩芳弘らのグループを中心に、回折実験でペロブスカイト型酸化物強誘電体の電子密度分布を可視化するプロジェクトが開始されていた。^{2), 3)} 今では、田中宏志らが考案した手法により、回折実験で得られるデータだけから純粋に、強誘電体結晶内の静電ポテンシャル分布や電場分布を可視化できるようになっている。⁴⁾

図2に、黒岩芳弘らにより実験的に明らかにされた強誘電性を示す BaTiO_3 とチタン酸鉛 PbTiO_3 の正方晶の電子密度分布を示す。B原子がTiのペロブスカイト型酸化物にお

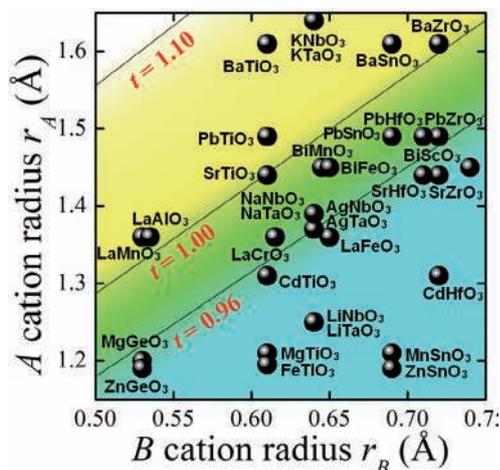


図1 拡張されたGoldschmidt diagram. A原子とB原子の配位数はそれぞれ12および6。酸素Oを6配位とした。

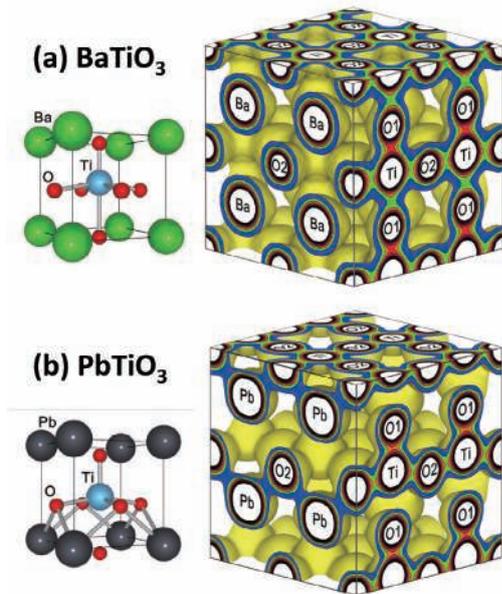


図2 強誘電性を示す (a)BaTiO₃と (b)PbTiO₃の正方晶の構造モデルと三次元電子密度分布(室温). 分極方向は、それぞれ図の上向き. 構造モデルでは、共有結合性の高いボンドをスティックで示した. 電子密度の等高線の範囲は、0.34 – 2.84 e/Å³. 間隔は0.25 e/Å³.

ける正方晶歪みは、 d^0 -nessの電子配置をもつferro-activeなTi⁴⁺イオンによる二次の(擬)ヤン・テラー効果により生じると表現されることがある. BaTiO₃ではTiの分極方向の変位量は小さく、隣接する6つの酸素との共有結合を維持している. Baと酸素の間には結合電子が見られず、結合はイオンのである. このことは、第一原理電子構造計算で得られるBaのBorn有効電荷の値が、+2価からそれほど大きくずれないことと矛盾しない. 一方、PbTiO₃ではTiの変位量は非常に大きく、分極方向のTi-O結合の片方が切れ、Tiは酸素5配位になる. このような大きな正方晶歪みは、Pb 6s-O 2pの軌道混成に加え、Pb 6p-O 2pの軌道混成がより効果的な寄与をして誘起される. Pb²⁺イオンの孤立電子対の空間分布は、この共有結合の形成によりPb-O結合の反対側に固定され、Pbイオン自体が分極する. PbTiO₃では、大きな正方晶歪みによるイオン分極の増大に加え、Pbイオンの電子分極の寄与が足し合わされ、結果として、大きな自発分極 P_s をもつ. 共有結合のネットワークに着目すると、PbTiO₃は二次元層状物質のように見える. このような電子構造に関連付けた議論を結晶構造解析の結果を基に行えるようになったことは、ペロブスカイト型酸化物強誘電体の構造物性研究において画期的であった. また、これらの成果は、Pbのような重い原子とOのような軽い原子を含む化合物に対しても、X線回折実験で精密な全電子密度分布を可視化できるということを示した点において、結晶学の分野でも大きな成果であった.

ペロブスカイト型酸化物における強誘電ソフトモードのうち、Slater型およびLast型と呼ばれる原子変位パター

ンをもつ物質を図3に示す. 正方晶でSlater型の代表はBaTiO₃であり、Last型の代表はPbTiO₃である. いずれの型でも正方晶歪み c/a の増大に対して P_s が直線的に大きくなる. Slater型の直線の傾きがLast型のそれより大きいのは、Slater型では正負のイオンが互いに逆方向に変位するのに対して、Last型では酸素八面体を形成するBサイトの陽イオンとO²⁻イオンが同じ方向に変位するためである. したがって、単純に考えると、分極にとってSlater型のほうが有利な変位パターンと言える. しかし、実際は、Last型に属する酸化物のほうがより大きく歪み、より大きな P_s を示す. これは、これらの物質がAサイトにPbやBiなどの孤立電子対イオンを含むためである. よって、Last型の変位パターンは、これらの孤立電子対イオンの存在により生じるとも考えられる. A-O間の共有結合の形成により酸素八面体とA原子が互いに引き付け合い、それによりB原子が酸素八面体内で分極方向に沿ってさらに大きく変位することにより格子は大きく歪む. PbVO₃やBiCoO₃は高压合成により得られる準安定相である. BiFeO₃とPbTiO₃の固溶体BF-0.31PTは安定相として最大級の構造歪みをもつ.

誌面の制約から話題を正方晶強誘電体に限った. 一方、例えば、超伝導を示す低次元物質の一部は、酸素八面体の層構造を含み、それらはペロブスカイト型酸化物層と呼ばれることもある. 強誘電体に限らず、ペロブスカイトというキーワードをもつ物質群はエキゾチックであり、構造物性の格好の研究対象になっている.

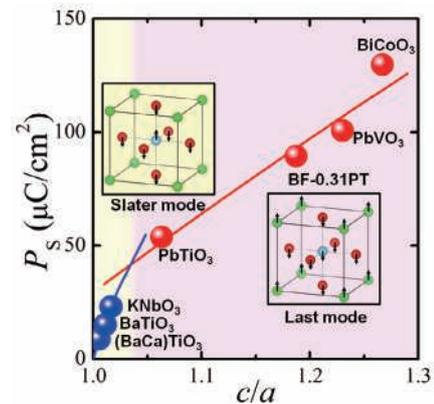


図3 正方晶歪み c/a と自発分極 P_s (イオン分極)の大きさとの関係. BaTiO₃に代表される物質群(青)はSlater型のソフトモードをもつ. PbTiO₃など(赤)はLast型. P_s の値は、結晶構造を基に点電荷モデルにより計算された.

文献

- 1) R. E. Cohen: *Nature* **358**, 136 (1992).
- 2) 黒岩芳弘, 澤田昭勝, 青柳忍: *固体物理* **38**, 488 (2003).
- 3) 黒岩芳弘: *日本結晶学会誌* **47**, 147 (2005).
- 4) H. Tanaka, Y. Kuroiwa and M. Takata: *Phys. Rev. B* **74**, 172105 (2006).

水素結合系誘電体の相転移

増山博行

水素結合はタンパク質や生体高分子において立体構造と生体反応を支配する重要な役割をもつことが知られている。また、水のクラスターや氷の結晶構造を決める要因となっている。こうした水素結合一般の話題は別の章に譲り、ここでは水素結合が物性量に大きく関係する誘電体結晶、とりわけ強誘電体KDP(KH_2PO_4)および同族結晶における水素結合を中心に、ほかの2, 3の水素結合系誘電体の相転移についても近年の研究の進展を記す。

KDPは1920年に確認されたロッシェル塩に次いで、1935年に史上2番目に強誘電性が発見された結晶である。すでに1930年にはブラッグの研究室でKDPのX線構造解析が行われており、水素結合のHが常誘電相(正方晶)で $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ と $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ の2つの状態でdisorderであるのが、キュリー温度 $T_c=123\text{ K}$ 以下でorderすることで強誘電相(斜方晶)となると説明された。当時のX線構造解析ではHの位置は決定できず、 $\text{O}\cdots\text{O}$ の距離と水の水素結合の構造からそのように類推された。その後、1950年代前半、初期の中性子構造解析の対象結晶としてKDPが調べられ、実際にHのdisorderを表すダブルピークが強誘電相で片方に寄ったシングルピークに変わることが確認された。この変化と同時にPとKの変位が図1のように生じて、自発電気分極をもつことがわかった。

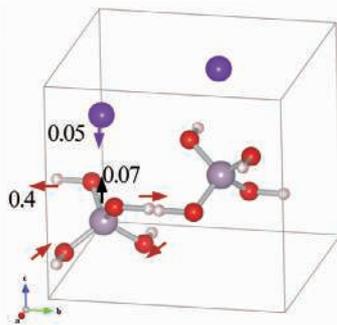


図1 KDPの水素結合とCochranモード。disorder状態の水素が ab 面内で矢印の向きにorderすると、PとKは c 軸方向に変位して自発分極を生ずる。矢印の数値はÅ単位の変位量を示し、KはPと逆向きの変位で自発分極の値を抑制する。

KDPに続いて同族結晶の AH_2BO_4 (Aはアルカリ金属またはアンモニウムイオン、BはPまたはAs)において強誘電あるいは反強誘電相転移が確認され、KDPは強誘電相転移の典型物質とされた。さらにHを重水素Dで置換すると相転移温度が100 K近く上昇するという顕著な同位体効果に強い関心もたれた。水素原子核の量子状態がHとDで異なるためとする説(1949年)を発展させ、1960年、Blinicがダブルミニマ

ムポテンシャル中のプロトントンネルモデルを定式化した。わが国では松原武生、徳永正晴、小林謙二、松下栄子、東辻千枝子らが理論的説明に貢献している。

70年代にはプロトントンネルモデルで予想される水素のトンネル振動数のソフト化を検証したとする60年代末の実験の解釈は批判され、プロトンがトンネルしているという考えに疑問が呈されるようになった。水素結合 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ がほぼ直線の場合、HをDで置換すると酸素間距離 R が伸びる傾向にある(Ubbelohde効果(1939))。KDP族はこの効果が顕著である $R=2.47\sim 2.54\text{ Å}$ の結合距離をもち、さらに相転移温度 T_c は R に線形に依存する傾向にあることを市川瑞彦は注目した。そして、1980年前後にHとDの違いから来る R の差が本質的であり、むしろ PO_4 四面体基の秩序・無秩序転移として捉えるというKDP族結晶の幾何学的同位体効果説が市川や富永靖徳らから提案された。トンネルモデルを巡る議論の経緯の詳細は結晶学会誌の特集記事¹⁾に譲り、ここでは、 PO_4 四面体基が常誘電相ですすでに対称性が下がっていることは伊東一幸らのX線構造解析では検出されなかったこと、および1992年の中性子非干渉性散乱実験で否定されたプロトントンネルはReiterらにより2002年に検出されたことを記しておく。

さて、後の説明のため水素結合のパラメータを図2に示しておく。(a)はKDPの強誘電相のように水素は一方の酸素と共有結合といえる近い位置を占め、他方の酸素とは離れている; $R > 2r$ で、 $r=0.95\sim 1.1\text{ Å}$ 。(b)はKDPの常誘電相のように、水素は $\delta=0.3\sim 0.4\text{ Å}$ だけ離れた2つのサイトを等確率で占めるdisorder状態であり、 $R \approx 2r + \delta$ である。(c)は(b)と同じく鏡映対称的であるが、 $R=2r \leq 2.45\text{ Å}$ と接近し、水素をdisorderとして記述することはできない。

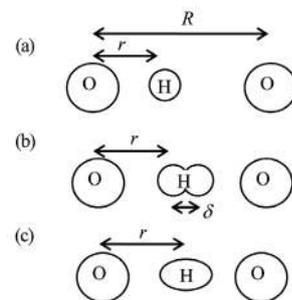


図2 酸素間距離 R 、酸素水素間距離 r 、水素のスプリット間隔 δ 。(a)は水素が片方の酸素に近い状態、(b)はダブルピークの分布をしている状態、(c)は水素が中間位置を占める場合を示す。

90年代に入って、水素結合が三次元的なネットワークを作るKDP族結晶だけでなく、重水素化により転移温度が顕著

異なる種々の結晶においても、構造的な研究が進められた。野田幸男らは二次元的な水素結合系である四角酸 ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) や水素結合がダイマーを作るだけの $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ の構造を、精度を向上させた低温 X 線回折計を用いて議論している。後者の結晶では水素結合はネットワークを作っていないが、D 塩で存在する相転移が H 塩では存在しない。野田らは電子密度のフーリエ差合成により、H 塩では水素結合の酸素間距離 R が温度低下とともに減少し、図 2 (b) の状態から (c) になることを明らかにした。

90 年代末、静水圧下の KDP の相転移が遠藤将一、出口潔らにより調べ直され、高圧下で量子常誘電的状态となることがわかった。また KDP 系結晶の相転移温度と酸素間距離 R とは単純なユニバーサルな直線関係にないことが、この仮説を提案した市川自らの KH_2AsO_4 の構造解析の結果から明らかになった。

2000 年代に入り JAEA 東海 JRR3M で中性子単結晶回折計が稼動すると、これを用いて 10 K ~ 室温の構造解析が進んだ。野田らは分子内のみ水素結合がある 5-R-9-ヒドロキシフェナレイン (RHPLN) の構造的な研究を行った²⁾。室温構造で水素は図 2 (b) の状態であり、炭素骨格は堅牢で水素結合の酸素間距離は重水素化でもほとんど変わらない。 $R = \text{CH}_3$ の場合は重水素置換で構造相転移温度は 2.5% 上昇するだけだが、 $R = \text{Br}$ の場合、H 塩では相転移はなく、H を約 30% 以上 D で置換すると相転移が起こるという顕著な同位体効果が現れる。 $R = \text{Br}$ の H 塩では極低温まで H はダブルピークの分布をしている ($R = 2.41 \text{ \AA}$, $\delta = 0.41 \text{ \AA}$) が、比熱の測定では残留エントロピーは認められない。よって古典論的な disorder ではなく、量子論的基底状態がダブルピークの分布で表されていることになる。つまりポテンシャル障壁がある (存在確率はダブルピーク) が、プロトンはトンネルして 2 つのポテンシャル極小に同時に存在していると結論された。

われわれは KDP および重水素置換した DKDP の単結晶中性子構造解析を行った³⁾。結晶構造は基本的には従前の報告と一致するが、室温から 10 K まで温度変化を詳細に追うことで、KDP と DKDP の差異が見えてきた。文献 3) の図 6, 7 に示されている R と r の温度依存性をみると、相転移に伴って KDP, DKDP ともに低温側で R は増加、 r は減少し、その相対的变化は KDP のほうが顕著である。KDP の転移点直下を除き、低温相では R や r の有意な温度変化はないと言える。

質量が大きい D の零点エネルギーは H より低く、非対称ポテンシャル中では D のほうが最寄りの酸素側に寄るので、 r は DKDP のほうが KDP より小さいことが理解できる。 T_c 以下で R が増加するという事は、水素と遠ざかった酸素との間の結合力が弱まったためと考えられる。水素が図 2 (b) のようにトンネルしている場合は酸素間の結合力を高める。通常の気体分子運動論では、気体分子と壁とは斥力相互作用なので正の圧力を与える。もし引力相互作用ならば負の圧力となる。これが水素をキャッチボールすることで動く強い水素結合と理解してよい。D より軽い H は質量比以上にトンネル振動数が高い

ので、より強い引力が働き、 R を短めにするのが自然である。構造解析の結果は幾何学的同位体効果があることを示すが³⁾ この効果はトンネル運動なしでは説明できない。もちろん、 R は AH_2BO_4 の A や B イオンによっても異なるので、 R のみをパラメータに議論することはできない。一般に R が大きい水素結合では図 2 (b) のようなトンネル状態ではなく、図 2 (a) の状態での水素結合力が働いている。左側の酸素と共有結合状態の H では電子密度の重心が水素核の位置から酸素側に 0.05 \AA 程度変位しており、H は正のイオン性格もつので、右側の酸素との間にイオン結合力が働くからである。この場合は H を D に置換する効果は小さい。例えば氷では R が大きくトンネル効果が働かない図 2 (a) の状態と考えられ、重水素水の融点は軽水素水に比べて 3.8 K 高いだけである。

原子では軽い電子が電子雲として広がっているが、原子核も程度の差はあれ、それが感ずる局所ポテンシャル中に核雲として広がっている。極低温で完全に秩序化した構造の中性子線回折で得られる原子変位パラメータ (熱振動因子) は原子核の零点振動の広がり具合を表す。X 線回折でも球対称な原子形状因子が電子雲の分布をよく表している限り、中性子線の結果と同じ大きさの原子変位パラメータを与える。すなわち、均一な物質相に対して核雲の広がりより狭いスプリットした原子座標を考えることは意味がない。こうした観点で KDP の構造解析で得られた原子変位パラメータを見ると水素原子を除き相転移点 T_c で連続的に温度変化しており、KDP において PO_4 四面体基が para 相で disorder しているとはみなされない³⁾

ところで、軽い水素のトンネル振動数が PO_4 四面体の内部振動モードの振動数と近い場合は、互いにカップルして過減衰になるだろう。これがプロトンのトンネル振動モードが実験的に見つからない理由と考えられる。以上まとめて、KDP の相転移においては、量子論的に disorder (トンネル) している水素が秩序化することにより電子分布が変わり、 H_2PO_4 分子が形成され (化学的な結合の変化)、単位胞の重心に対して P と K が相対的に変位 (Cochran モード) して、自発分極が形成されるといえる。この描像は 2005 年の Koval らの第一原理計算の結果と定性的に合致する (量子力学計算ではまだプロトンは古典粒子の扱いであるが)。絶縁体といえども電子状態の変化を伴って構造相転移が起きており、この意味で単純なプロトントンネルモデルは簡略過ぎていたと言える。重水素置換による同位体効果は幾何学的効果と連動しており、何故に幾何学的効果が起こるかと考えれば、H と D の質量差による核の量子状態の違いが本質的であると言わざるを得ない。

文 献

- 1) 「特集-水素結合における構造物性と機能」, 野田幸男編: 日本結晶学会誌 **40**, 1 (1998) および 松原武生, 東辻千枝子: 日本結晶学会誌 **42**, 139 (2000).
- 2) 鬼柳亮嗣ほか: 日本中性子科学会誌「波紋」**17**, 168 (2007).
- 3) T. Miyoshi, *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 044709 (2011).

フラストレーションと相転移—悪魔の花—

大和田謙二

結晶内にはさまざまな相互作用が存在し、通常それらは異なる距離・方向で安定化する。場合によっては、これらは互いに競合し、安定化条件を同時に満たすことができない状況も出現するであろう。あちらを立てればこちらが立たず。このような状況は一般に「フラストレーション」と呼ばれる。フラストレーション効果は、1950年代の庄司一郎らによる磁性体の理論的研究に端を発しており、半世紀を経て物理学における重要な概念の1つに成長した。

フラストレーション効果を最も簡潔にモデル化したものの1つに Axial Next Nearest Neighbor Ising (ANNNI) モデルがある。図1中に示すように、 \uparrow ($\sigma_i = +1$)、 \downarrow ($\sigma_i = -1$) の自由度のみをもつ Ising スピンを三次元正方格子点上に配置する。スピン系のハミルトニアンは $H = \sum J_{ij} \sigma_i \sigma_j$ である。Ising スピン間の近接相互作用は強磁性的 ($J_1 > 0$) とするが、ある一主軸方向のみに近接相互作用とフラストレートする反強磁性的次近接相互作用 ($J_2 < 0$) を導入する。ANNNI モデルは、競合する相互作用の数を増やす、1軸性を2軸性、3軸性にする、スピンの自由度を Potts, XY, Heisenberg にする、など、拡張性の高いモデルである。

ANNNI モデルは P. Bak らによって詳細に調べられた。¹⁾ 縦軸に温度 (T)、横軸に相互作用比 ($-J_2/J_1$) を取ると、実に壮観な相図が現れた。図1中の数字は主軸方向のスピンの変調波数を表しており、対応するスピン配列も一部記してある。高温側は常磁性相 (PM)、基底状態は、強磁性 (FM) 相と $\uparrow\uparrow\downarrow$ 反強磁性相 ($\uparrow\uparrow\downarrow$ ではない!) の唯2つである。一方、有限温度において様相は一変する。 $-J_2/J_1 = 0.5$ の multiphase point から、さまざまな変調波数をもつ無数の相があたかも花開くかのように現れるのである。この相図は

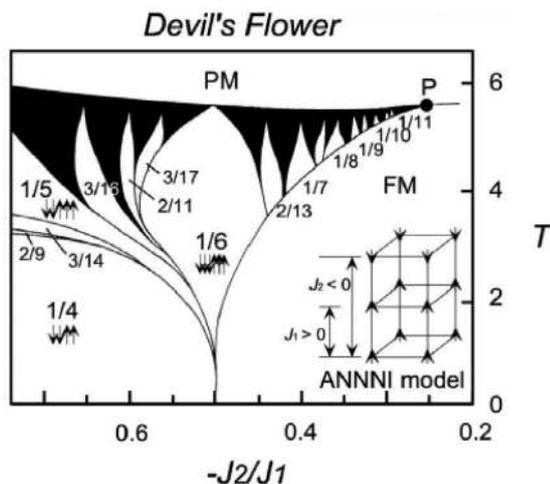


図1 ANNNIモデルから得られる悪魔の花相図

「悪魔の花 (devil's flower)」と呼ばれた。¹⁾

相図中白い領域は、波数が格子の整数倍で与えられる整合相 (commensurate phase) である。相図を眺めてみると、 $1/4$ と $1/6$ で挟まれる領域に $1/5$ が現れ、 $1/5$ と $1/6$ の間に $2/11$ が現れ、 $2/11$ と $1/6$ の間に $3/17$ が現れ…といった分岐過程 (branching process) が見られる。新たな波数は挟み込む元の2つの波数の分子と分母を独立に足し合わせることで系統的に得られる。「格子何周期当たり (分母) 波いくつ (分子)」という勘定を行い、それらを順次足し合わせていくのである。波数を階段にみたと、そこをのぼってみよう。分岐過程が進むにつれて次々と新たな波数 (階段) が現れるため、一段一段丁寧に上がっていたのでは永遠に最上階までたどり着けない。これは「悪魔の階段」と呼ばれる。「悪魔」はこの無限性に由来する。

分岐過程の行きつく先に存在する黒い領域は、不整合相 (incommensurate phase) と呼ばれる。結晶の結晶たるゆえんは並進周期性にあるが、不整合相は三次元的長距離秩序がありながら主軸方向に並進周期性が欠けている構造である。この不整合性はエントロピー効果によっている。エントロピーの小さい低温側においては、系は局所的に整合相の位相に合わせようとする。その際、整合相領域が急激な位相変化で隔てられる一種のドメイン領域が形成される。これを discommensuration と呼び、境界が一定間隔で配列した状態をソリトン格子と呼ぶ。「ソリトン」もまた、物理学における重要な概念の1つである。

このように、フラストレーション効果は多彩な物理現象・物理概念を生み出す可能性をもっており、悪魔の花はフラストレーション効果を象徴する存在とも言える。

さて、これら悪魔的なふるまいを実験的に検証しようとするれば、温度×外場 (相互作用比 J_2/J_1 を制御する圧力など) ×波数の三次元空間においてきわめて高い精度の実験が求められる。この理由から、悪魔の花相図が理論的に提唱された当初においては、相図の厳密な実験的検証は難しいとされていた (山田安定: 物理学最前線6, 共立出版 (1984))。

1990年代に入ると下村晋, 黒岩芳弘, 浜谷望, 藤井保彦ら阪大基礎工のグループは高い圧力および温度制御が可能となるベリリウム・シリンダー型圧力セルを開発し (圧力制御 $\Delta p = 0.2$ MPa, 温度制御 $\Delta T = 0.05$ K), 高分解能 X線回折実験と組み合わせることにより悪魔の花相図を実験的に検証することに成功した。実験試料は悪魔の花の候補物質、 $(TMA)_2MCl_4$ ($TMA = N(CH_3)_4$, $M = Mn, Fe, Zn$) 単結晶であった。 $(TMA)_2MCl_4$ は TMA 四面体分子と

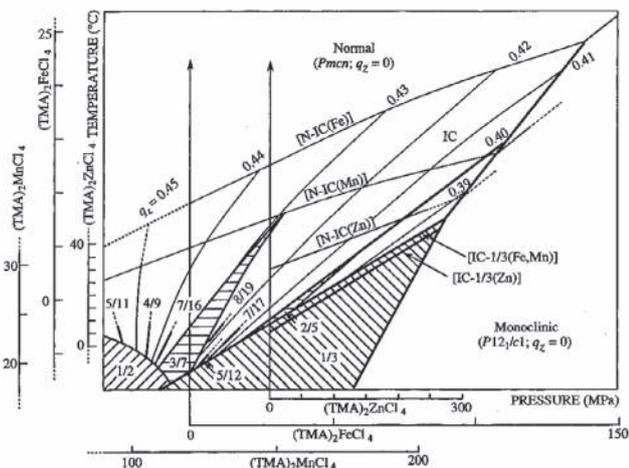


図2 (TMA)₂MCl₄の統一化相図.²⁾ S. Shimomura, *et al.*: *PRB* **53**, 8975(1996)の許可により転載。©1996 APS.

MCl₄四面体分子が ab 面内で配列し、それらが c 軸方向に積層した構造をしている。MCl₄四面体分子が右回り(+1)、左回り(-1)のIsingスピンのな自由度をもつことで、 c 軸方向に長周期秩序を出現させている。

図2は、(TMA)₂MCl₄において得られた温度-圧力相図である。²⁾ 3種類の物質から得られた温度-圧力相図は幾何学的類似性をもっており、図2はそれらの統一化相図となっている。整合相1/2, 1/3の間から分岐過程によって整合相2/5, 3/7, 4/9などが現れている。また、高温側では不整合相が現れる。波数はもはやdiscreteには決まらず、その変化の様子は等高線により示されている。図1と比べると相図の様子や基底状態の波数などが異なっているが、本質的な違いはなく、ANNNIモデルを第3近接(J_3)まで拡張することによって $T-J_2/J_1-J_3/J_1$ 空間で良く説明されることが知られている。²⁾ 悪魔の花の垂種といったところか。

一方、図1に示したような悪魔の花の“原種”は、筆者、中尾裕則、藤井保彦らを中心とした東大物性研のグループにより、NaV₂O₅の温度-圧力相図において発見された(図3)。³⁾ NaV₂O₅はVO₅ピラミッドが稜と辺を共有してV₂O₅- ab 面を構成し、それらがNaを挟んで c 軸方向に積層した構造をもつ。今度は、Naから放出された1つの電子が2つの等価なVサイト間を行き(+1)来(-1)できる自由度がIsingスピンとなり、 c 軸方向に電荷秩序由来の長周期秩序を出現させる。高圧相も含めて電荷秩序状態にあることは、共鳴X線散乱実験により確定している。

NaV₂O₅は、東大物性研の磯部正彦、上田寛らによって発見(1996年)されて以来、スピン-重項基底状態の形成、構造変化、誘電異常、電荷の秩序化、悪魔の花など、良い意味で期待を裏切る物理現象を数多く示し、多くの人々の興味を引き付けてきた横綱級の結晶であった。

以上、背景の異なる2つの結晶に咲いた悪魔の花を紹介した。(TMA)₂MCl₄が構造畑に咲く悪魔の花であったとすれば、さしずめNaV₂O₅は電荷畑に咲く悪魔の花という

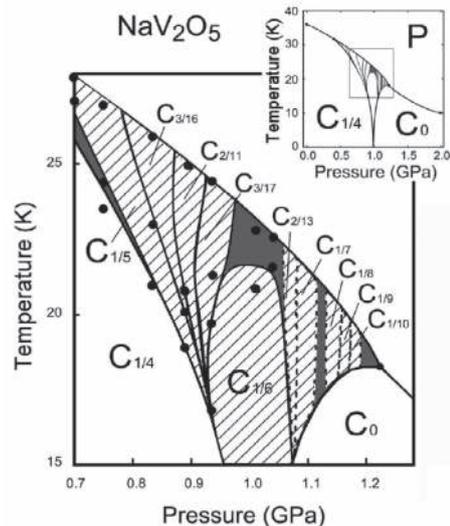


図3 NaV₂O₅における温度-圧力相図³⁾

ことなる。悪魔の花は咲く場所を選ばないのである。

実のところ、フラストレーション効果を組み込んだANNNIモデル(その拡張モデルも含む)で説明される可能性のある事象は、本報告の例以外にも、磁性体、誘電体、液晶、強相関電子系、半導体、合金など、非常に多岐にわたる系で報告されている。このことは、フラストレーションという概念が、結晶の示す多様なふるまいを理解する上で、系の詳細にはよらない1つの強固な枠組み(普遍性)を与えていることを示している。

一方、結晶におけるフラストレーション効果の存在は、特別の場合を除き対象を手にとって眺めるだけでは窺い知ることができないことも事実である。本稿が示したように、温度や外場(圧力など)、組成などを変化させ、相転移や構造、物性などその系特有のふるまいを詳細に調べ——そして、多くの場合それらのふるまいが理論的に理由づけされ、初めてわれわれは、結晶におけるフラストレーション効果の存在を知ることができるのである。悪魔の花はその存在を象徴的に、かつ、美しく見せてくれたのであった。

今後、実験精度や技術が向上し、実験者の視点が変われば、思わぬところに新現象・新概念を象徴するような“悪魔の花”が現れるかもしれない。「こんなところに!!」そこはもはや、結晶学の枠組みの外かもしれない。そのような楽しいセレンディピティがあることを期待したい。

文献

- 1) P. Bak and J. von Boehm: *Phys. Rev. B* **21**, 5297 (1980).
- 2) S. Shimomura, N. Hamaya and Y. Fujii: *Phys. Rev. B* **53**, 8975 (1996).
- 3) K. Ohwada, Y. Fujii, N. Takesue, M. Isobe, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, K. Ito, Y. Amemiya, H. Fujihisa, K. Aoki, T. Shobu, Y. Noda and N. Ikeda: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 086402 (2001).

ATS 散乱

國分 淳

ATSとはAnisotropy of Tensor of Susceptibilityの略で、X線における電気感受率テンソルの異方性を意味する。これはX線回折(散乱)の現象論的解釈に基づいて、ロシアのDmitrienkoが最初に提唱したもので、言い方を変えればX線散乱因子(テンソル量)の異方性である。つまり、X線の偏光方向に対し結晶の向きを変えたとき、結晶中の原子の散乱能が変化することを意味している。原子散乱因子は、一般的な近似である双極子近似において2階のテンソル量であり、 3×3 の行列で表すことができる。入射および散乱X線の電場ベクトル(偏光方向を示す)を、それぞれ、 $E = (E_x, E_y, E_z)$ 、 $E' = (E'_x, E'_y, E'_z)$ 、原子散乱因子テンソルを f とし、簡略化して書けば

$$\begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \\ E'_z \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1)$$

と表せる(f_{ij} は、行列 f の要素)。通常、X線散乱因子は電子の電荷密度を反映するトムソン散乱による寄与がほとんどである。トムソン散乱では、行列の対角要素はすべて等しく、非対角要素は0である。つまり、小規模の弱いX線源では、X線の散乱能は偏光方向にほとんど依存しない。これに対し、それよりも小さな異常散乱因子(異常分散項)では、一般に非対角要素は0でなく、その散乱能は本質的にX線の偏光方向に依存する。このため、大強度で偏向性の高い放射光などを用いると、偏光依存性が無視できなくなる場合がある。特に、異常散乱因子は原子の吸収端(電子の共鳴エネルギー)近傍で大きくなり、ATS散乱の観測が可能となる。このことから、ATS散乱は共鳴散乱の異方性に起因すると言え(Anisotropic Resonant X-ray Scattering)、非占有電子状態の異方性を反映する。ATS散乱は、その中でも純粋に電気的な共鳴散乱を意味し、原子散乱因子テンソルは対称行列で表される。他方、磁性物質においてスピン、軌道角運動量密度を反映するX線磁気散乱も偏光依存性を示すがATS散乱とは根本的に異なる。また、反対称行列で表される場合は磁気的な共鳴散乱であり、ATS散乱とは基本的に区別される。

ATS散乱に関連する研究は、1980年頃からアメリカのTempletonらによって始められた。結晶の吸収係数や屈折率の偏光依存性は、光学領域では二色性、複屈折としてよく知られた現象であるが、X線におけるこのような効果はきわめて小さく、ほとんど無視されてきた。しかし、1980年Templetonらは放射光の直線偏光を用い、X線の吸収スペクトルに明確な二色性を観測した。吸収係数や屈折率は、それぞれ散乱因子の虚数部、実数部と結びつくので、この結果はX線散乱因子の偏光依存性を意味した。実際、1982年

Templetonらは通常のX線散乱実験から、立方晶の結晶において原子の異常散乱因子に偏光依存性が現れることを確認した。対称性の高い立方晶で偏光依存性が観測されたということは、結晶全体で平均化されてしまう光学領域とは異なり、波長の短いX線散乱ならではの大きな可能性を示していた。

このような実験結果から、1983年ロシアのDmitrienkoは、X線散乱因子はテンソルとして扱わなければならないことを指摘し、これによって従来のBragg反射の禁制則が破られることを理論的に説明した。実際、1985年Templetonらは禁制反射において初めてATS散乱を観測した。この禁制則の破綻は、結晶の映進(鏡映)対称操作やらせん(回転)対称操作によって、(1)式の行列が一般に元の行列とは一致しなくなることから容易に理解される。その後、1991年にはドイツのKirfelらも禁制反射において、ATS散乱を観測している。ATS散乱の強度は、トムソン散乱に比べ約1万分の1以下と小さいが、このように禁制反射を利用することによってATS散乱だけを測定することが可能となる。また、ATS散乱には方位角依存性という重要な特徴がみられる。方位角とは、Bragg条件を保ったまま結晶を散乱ベクトルまわりに回転させたときの角度である。また、(1)式から明らかなように、散乱の前でX線の偏光状態が本質的に変化する特徴(偏光異常)を示す。

国内では、1991年頃から東理大の石田興太郎らのグループによって研究が始められた。当初の研究テーマはX線磁気散乱であったが、その実験の過程で磁気散乱と同様に禁制則を破り偏光異常を引き起こすATS散乱の存在を知り、ATS散乱の研究の必要性和重要性を認識するに至った。それまでATS散乱の偏光異常がほとんど直接調べられていなかったことから、偏光解析実験が最初のテーマとなった。しかし、禁制反射に現れる散乱は、ほかに多重反射(同時反射)の存在があり、これがATS散乱実験の問題点となった。この多重反射は、古くからよく知られた現象で、結晶内で複数のBragg反射が同時に回折条件を満足するとき起こる。つまり、2つ以上の反射面を介して現れる散乱であり、特に禁制反射の方位角回転で多数観測される。筆者が石田らのグループに加わったのは、こうした状況の1994年である。筆者は、まず多重反射の計算を行い、実験において多重反射の影響を避けられるようにした。そして、1996年同グループの長野丞益らは、パイライト(FeS_2)の結晶においてATS散乱の偏光解析実験などをまとめた。この結果、偏光異常現象も含め、ATS散乱の性質はすべて双極子近似の範囲内で説明可能であるとされた(後に一部が覆される)。

一方、これに対し、1992年アメリカのFinkelsteinらが反強

磁性ヘマタイト(Fe_2O_3)において、1994年 Templetonらがゲルマニウム(Ge)において、双極子近似では許されないはずの禁制反射を観測した。これらの共鳴散乱は、当時それぞれ四重極遷移(q-q)、双極子-四重極子遷移(d-q)によるATS散乱であると解釈された(後に一部が覆される)。ATS散乱は、低次の近似から順に、双極子-双極子(d-d)散乱、双極子-四重極子(d-q)散乱、四重極子-四重極子(q-q)散乱と呼ばれ、それぞれ散乱因子は2階、3階、4階のテンソル量となる。四重極子遷移は、X線の偏光、波数ベクトルの両方に依存し複雑ではあるが、その分より多くの情報が期待できる。1995年には、Kirfelらがマグネタイト(Fe_3O_4)において、d-d散乱に加えd-q散乱の存在を観測している(学術論文なし)。

しかし、それまでのATS散乱研究では、共鳴散乱の重要な特徴であるエネルギースペクトルに焦点があてられてこなかった。そこで、1998年石田らのグループにおいて、筆者らがパイライトのATS散乱のエネルギースペクトルを詳細に測定した。この結果、エネルギースペクトルの形状の一部に反射面依存性や方位角依存性が確認された。このことから、d-d散乱に比べ遥かに小さく測定が難しいと考えられていたq-q散乱が予想以上に明瞭に観測されることがわかった。ただし、多重反射の現れる方位角はエネルギーに大きく依存することから、その変化を知らないとエネルギースペクトルの測定を正確に行うことはできない。このため、多重反射の出現位置のエネルギー変化をあらかじめ計算し、実験結果と対比させながらこれを避けて実験を行った。このようにd-d散乱が許される条件におけるq-q散乱の観測は、ほかにルチル(TiO_2)などでも行われている。

これと平行して、1995年頃から石田らとDmitrienkoは共同研究を始め、Dmitrienkoの提案により、ATS散乱因子の位相決定の研究に着手した。それまで、ATS散乱の測定の邪魔でしかなかった多重反射を逆に活用し、その干渉効果を利用して位相決定する方法である。多重反射との干渉効果が一般に位相問題の解決に役立つことは以前から知られていたが、この考えをATS散乱に応用した。まず、1998年筆者はATS散乱と多重反射の干渉の計算機シミュレーションを行い、その干渉の理論と性質を明らかにした。さらに、その結果を分析し、実験による正確な位相決定方法を新たに考案した。ただし、この位相決定法は結晶構造が既知であることを前提にしている。これに基づいて、実際2004年にパイライトにおいてATS散乱因子の実数部、虚数部のエネルギースペクトルをそれぞれ別々に得ることに成功した。また、共同研究者によるバンド理論計算結果と比較し、単なる電子の状態密度分布とは異なり、この手法が詳細な電子状態計算の検証手段となることを示した。

1999年、双極子近似で説明できない現象がすべて多重極子遷移に起因するわけではなく、熱振動から誘起される新たなタイプのATS散乱が存在することがDmitrienkoらによって指摘された。同年、筆者らはこのことを実際にゲルマニウ

ムにおける温度依存性の実験で確かめ、Templetonらが以前の実験で測定した室温での強度の約3/4が、実は熱振動誘起(TMI)によって起こるd-d散乱の影響であることを明らかにした。さらに、2002年にはこのTMI-ATS散乱が高温において劇的に増大することがKirfelらの実験によって確認された。また、TMI-ATS散乱は、主に光学フォノンモードを反映することなどから、原子間の熱振動の相関を調べる新しい研究手段となることが示された。一方、これに対し2010年筆者らはアナターゼ(TiO_2)において、TMI-ATS散乱に影響されないほぼ純粋なd-q散乱を観測した。この散乱は、異なる対称性のp、d電子軌道の混成の情報だけを反映しており、局所電子状態の新たな研究可能性が示された。K吸収端の共鳴散乱の場合、電子状態の遷移に関する選択則により、双極子遷移ではp軌道、四重極子遷移ではd軌道の電子の情報が得られる。

2008年、筆者らは対称中心をもつヘマタイトの結晶においてATS散乱の詳細な測定を行い、磁気構造によらない局所カイラル対称性(対掌性)の観測に成功した。これは、q-q散乱に加え、わずかなd-q散乱の寄与を正確に観測できたことによる。つまり、反転対称の位置関係にある原子同士(鏡映対称の関係にある原子同士)の散乱能が互いに一致しないことを確かめた。また、この実験では非共鳴磁気散乱との干渉現象も観測され、磁気構造研究への新たな可能性も示された。

また、2008年理研の田中良和らは、水晶(SiO_2)のATS散乱を測定し、左右の円偏光を用いて結晶のカイラル構造(左右のらせん構造)が判別できることを明らかにした。この手法は基本的にはd-d散乱だけを用いた測定であるが、これによって絶対的なカイラル構造決定の新たな手段が示された。

ここまで、主にATS散乱の根本的な性質に関する研究を中心に紹介してきたが、ATS散乱が局所異方性を反映する特徴を活かし物性研究にも応用されている。特に注目すべき成果は、1998年に高エネ研の村上洋一らによって行われた電子軌道秩序の観測である(軌道秩序の項目を参照)。これをきっかけに、ATS散乱が多くの研究者に知られるようになり、局所電子構造の研究に活用されるようになった。

このように、ATS散乱は共鳴エネルギーの違いから特定の原子を区別でき、弾性散乱であることからBragg反射により結晶中の特定サイトの原子を選択できる。また、共鳴現象であることから、非占有電子のエネルギー準位、状態密度分布などを反映する。したがって、結晶内のきわめて局所的な電子状態の異方性の情報が得られる(ATs散乱の研究に関するレビューは文献1)、2)を参照)。今後は、多重極子遷移によるATS散乱のさらなる活用が期待される。

文 献

- 1) V. E. Dmitrienko, K. Ishida, A. Kirfel and E. N. Ovchinnikova: *Acta Cryst. Sect. A* **61**, 481 (2005).
- 2) J. Kokubun and V. E. Dmitrienko: *Eur. Phys. J. Special Topics* **208**, 39 (2012).

軌道秩序

村上洋一

われわれが身近に接することができる物質の性質(物性)は、ほとんどの場合その物質中の電子の状態によって決定されている。特に、電子間の相関の強い系(強相関電子系)においては、“物性を支配しているのは、強く相関した電子のもつ自由度の秩序状態やそれらの自由度間の結合状態であり、これらの状態を調べることが物性を理解するための鍵となる”という認識が広く受け入れられている。この電子がもつ自由度とは、電荷・スピンそして軌道の自由度である。電荷とスピンの自由度はよく知られているが、軌道自由度とは何であろうか。この軌道自由度を、ペロブスカイト型マンガン酸化物の Mn^{3+} イオンを例に挙げ説明する。 Mn^{3+} イオンは6つの酸素原子の作る8面体の中心に位置する。酸素原子による結晶場の効果により、最初5重縮退していた d 軌道は、 t_{2g} 軌道と呼ばれる3重に縮退した軌道 $d(xy)$ 、 $d(yz)$ 、 $d(zx)$ と、 e_g 軌道と呼ばれる2重に縮退した軌道 $d(x^2-y^2)$ 、 $d(3z^2-r^2)$ に分裂する。 t_{2g} 軌道は酸素原子を避ける方向に軌道が伸びており、そのエネルギーは、酸素原子方向に軌道が伸びている e_g 軌道より低いことが知られている。 Mn^{3+} イオンでは、このような電子準位に4個の $3d$ 電子を詰めることになる。強い電子間相互作用のため、エネルギーの低い軌道に1個ずつ、スピンの平行になるように詰まる状態が最も安定になる。その結果、2重に縮退した e_g 軌道に電子が1個入ることになる。この時、この電子がどちらの軌道に入るのかという自由度が生じ、これを軌道自由度と言う。このような軌道自由度がある時、ある機構によって各イオンの軌道状態に偏りができる場合がある。その軌道状態の偏りが空間的に秩序正しく揃えられた状態を軌道秩序状態、または、軌道整列状態と呼ぶ。

軌道秩序が起こる原因として2つの機構が考えられている。その1つはよく知られた協力的ヤーン・テラー効果で、軌道の自由度と格子の自由度の結合による機構である。ある格子歪みと結合した軌道秩序が起こることにより、電子的エネルギーを得ることにより生じる。もう1つの機構は、クーロン相互作用に起因する軌道自由度の交換相互作用である。この相互作用は、ペロブスカイト型酸化物では格子との結合の小さい t_{2g} 電子系や、格子変形をほとんど伴わない転移として知られている f 電子化合物の多極子秩序系において、特に重要になる。

軌道状態が物性に及ぼす重要性は古くから理論的に指摘されてきた。また、実験的にも強誘電性、磁気異方性、光異方性などが調べられてきたが、軌道秩序状態を直接的に観測することは大変困難なことであった。ただし、先駆的

な仕事として偏極中性子回折によって K_2CuF_4 の軌道秩序が秋光純らにより観測されている。¹⁾ここでは、この軌道秩序状態を直接的に観測する新しい手法として最近開発された、放射光を利用した共鳴X線散乱法について以下に述べる。

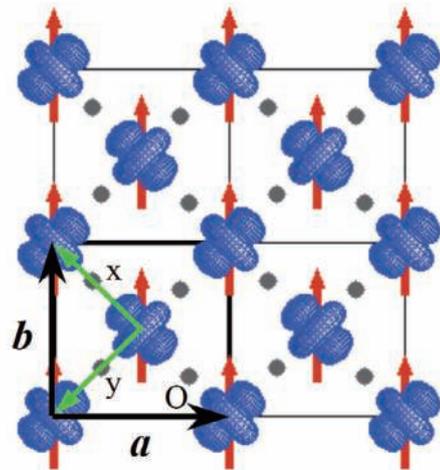


図1 ペロブスカイト型マンガン酸化物 $LaMnO_3$ の ab 面内での軌道とスピン秩序の概略図。大きな黒丸が3価のマンガンイオンを、小さな黒丸が酸素原子を表している。 c 軸方向の軌道秩序は同じパターンが繰り返されている。

共鳴X線散乱によって軌道秩序を観測するためのテクニックとして、ATS(Anisotropy of the Tensor of Susceptibility)散乱というものを使う。²⁾これを用い、ペロブスカイト型マンガン酸化物 $LaMnO_3$ の軌道秩序が村上洋一らによって観測された。³⁾ $LaMnO_3$ のMnはすべて3価からなり、その e_g 電子は軌道自由度をもつ。この e_g 電子は回りの酸素原子の p 軌道と強く混成している。また、室温では MnO_6 の八面体は大きなヤーンテラー歪みを受けている。この格子歪みから予想される軌道秩序状態は、図1に示すような ab 面内での $d(3x^2-r^2)$ と $d(3y^2-r^2)$ の反強磁性的軌道秩序である。磁気的には $T_N = 140$ K以下で、Aタイプの反強磁性、すなわち、 ab 面内では強磁性的に ab 面間は反強磁性的なスピン配列をしている。

軌道秩序が起こっていない状態では、 $(h\ 0\ 0)$ や $(0\ k\ 0)$ 反射(h, k : 奇数)は禁制反射となる。しかし軌道秩序がある場合には、ATS散乱が生じ、Mnの K 吸収端近傍でのみこれらの禁制反射位置に散乱強度が観測される。禁制反射の1つである $(3\ 0\ 0)$ 反射のMnの K 吸収端近傍での散乱

強度のエネルギー依存性が、図2(a)中の黒丸で示されている。白丸は発光強度のエネルギー依存性が示されている。Mn³⁺K吸収端近傍で非常に大きな強度増大が観測された。散乱強度ピークのエネルギーは、ちょうど発光強度が最大になるエネルギー $E = 6.555$ keVで、Mn³⁺K吸収端より約3 eV高いエネルギーである。この共鳴エネルギー値は、Mn1sから4pへの遷移エネルギーに対応している。これより、この共鳴散乱においては、Mn1sから4pへの双極子遷移によって起こっていることがわかる。

この共鳴散乱が本当に軌道秩序からの散乱であるかどうかを確かめるために、その散乱強度を計算してみよう。まずここでは、ミクロなメカニズムは考えず、軌道秩序によりマンガンの原子散乱因子に異方性ができたと仮定して、それをテンソルで書くことから始める。図1に示すように、xyz座標系を取り、図中の2種類の軌道状態に対して、それぞれ $d(3x^2-r^2)$ タイプと $d(3y^2-r^2)$ タイプを仮定する。それぞれのMn³⁺に対し、その電子分布の対称性から、軌道の伸びた方向の原子散乱因子を f_{\parallel} 、伸びていない方向のものを f_{\perp} とすると、2種類のMnイオンに対して以下のような原子散乱テンソルが書ける。

$$\hat{f}(n=+1) = \begin{pmatrix} f_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix}$$

$$\hat{f}(n=-1) = \begin{pmatrix} f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix}$$

この原子散乱テンソルを使い、本系の構造因子テンソルを計算し、軌道秩序からの反射強度を導くことができる。その計算結果から、この軌道秩序によるATS散乱は2つの大きな特徴をもっていることがわかる。1つは散乱X線の偏光状態の変化であり、もう1つは散乱強度の散乱ベクトル回りの回転角(Ψ)依存性である。

通常の散乱ではX線の偏光状態は変化しない。しかし、計算から予想される軌道秩序からの(h 0 0)散乱(h : 奇数)では、偏光状態は完全に90度回転している。この予想は、共鳴散乱されたX線の偏光解析を行うことによって、正しいことが証明された。一方、反射面に垂直である散乱ベクトルの回りに結晶を回転させても、通常の散乱では、その反射強度に変化はない。ところが、軌道秩序からの散乱では複雑な振動を示し、特に、(h 0 0)散乱(h : 奇数)では、 $\sin^2\Psi$ の2回対称の変化を示すことが予想される。その実験結果は図2(b)に示されるように、その予想(実線)と完全に一致した。これらのX線の偏光と試料方位に関する実験結果は、この系において図1に示したような軌道秩序が

実際に起こっていることを示す強い証拠である。

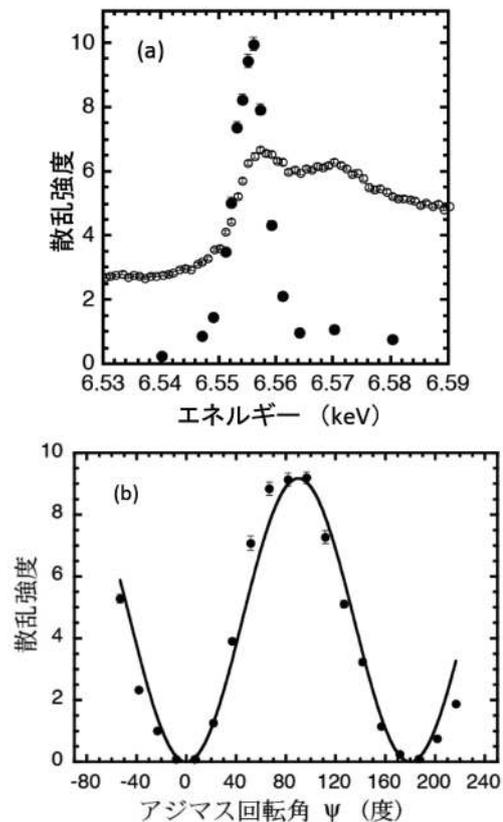


図2 (a) LaMnO₃における軌道秩序からの(3 0 0)反射のMnK吸収端近傍でのエネルギー依存性(T = 10.0 K)。黒丸は回折X線の中から偏光解析により、 π' 偏光成分だけ取り出している。Mn1sから4pへの遷移エネルギー $E = 6.555$ keVでピークをもっている。白丸は発光X線強度を表している。(b) LaMnO₃の軌道秩序からの共鳴X線散乱(3 0 0)反射強度の散乱ベクトル回りの回転角 Ψ 依存性。入射X線の電場ベクトルがc軸と一致したとき $\Psi = 0$ と定義した。共鳴散乱強度はブラッグ散乱(2 0 0)と(4 0 0)強度の平均値によって規格化されている。実線は計算結果を表している。

最近では、軌道秩序の周期長の長い系にたいしては、共鳴軟X線散乱を用いた観測が行われている。また、その励起状態である軌道波の観測も、共鳴非弾性(軟)X線散乱の利用により可能となってきた。

文 献

- 1) Y. Ito and J. Akimitsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 1333 (1976).
- 2) V. E. Dmitrienko: *Acta Cryst. A* **39**, 29 (1983); D. H. Templeton and L. K. Templeton: *Acta Cryst. A* **41**, 133 (1985).
- 3) Y. Murakami, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).

極低温ローレンツ電顕法による、「スキルミオン」の生成とその可視化

松井良夫

1930年代Ruskaらにより開発が始まった透過型電子顕微鏡(TEM)は、材料研究分野でまず金属学において転位などの結晶欠陥の観察で成果を挙げ、暗視野像をメインとする回折コントラスト法が進展した。1960年代後半に入ると無機固体化学分野で結晶構造像に基づく「高分解能電顕法」が著しく進展し、位相コントラスト法の全盛期を迎え、特に80年代半ばからの高温超伝導体の研究においては、その真価がいかんなく発揮された。さらに90年代後半に入ると、原子配列以外の情報(電子状態、結合状態、組成の不均一性など)のニーズが増大し、中でもスピン配列の観察は「強相関電子系」材料の研究に多大の貢献をした。

このような背景下、NIMSでは1997年、極低温冷却下で磁気構造(磁区など)を直接観察し得る、新しい高性能電顕「極低温ローレンツ電子顕微鏡」を日立ハイテク(株)と共同開発した。この装置を駆使して、NIMSではマンガン酸化物を始めとする、高性能磁性材料の磁区、磁壁などの直接観察を活発に展開して、多大な成果を挙げてきた。

そして2010年、NIMSの(現・理研)らは理研、東大、JSTの共同研究として、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ 中のスキルミオン(Skyrmion)と呼ばれる渦状のスピン状態(スピン・カイラリティ)を直接観察することに成功し、その成果はNature誌に掲載され¹⁾大きな話題となった。

対象物質の $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ は、非中心対称性のB20型立方晶構造をもつ物質で、約25 K以下で「らせん型」のスピン配列をとることが、2006年松井良夫らのローレンツ電子顕微鏡観察ですでにわかっていた。ところが、2009年に、この「らせん型」磁気構造状態に、わずかな磁場を印加すると、スキルミオン(Skyrmion)と呼ばれる渦巻状磁気構造が出現するという報告が、中性子小角散乱実験を基になされた。

スキルミオンとは素粒子分野の理論研究者であるTony Skyrmeが提唱した、トポロジカル(位相幾何学的)なスピン配列状態で、具体的には、図1に模式的に示すようにスピンは「渦状」に配列する。渦の中心ではスピンは外部磁場と反対方向を、一方外側ではスピンは外部磁場と同一方向に整列する。物質中にスキルミオンが生成すると、特異な電磁気効果が誘起されることが期待されるため、新たな磁気デバイスへの展開が大きく期待される。したがって、スキルミオンの直接観察技術を確立することが急務となった。

スキルミオンが出現する温度範囲はしかしながらきわめて狭く、中性子小角散乱実験では、わずか数ケルビンの狭

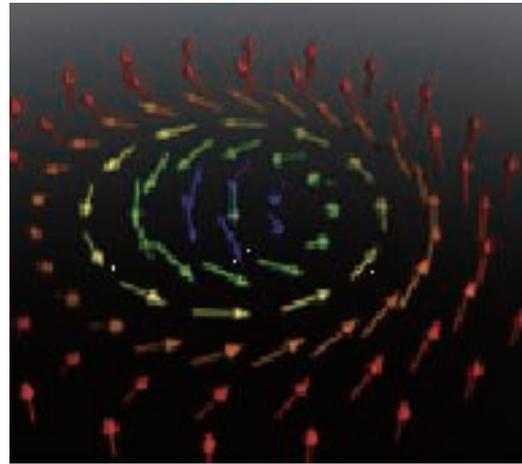


図1 スキルミオンにおける渦状スピン配列の模式図

い温度領域でしか観察されない。一方、モンテカルロ・シミュレーションによれば、二次元的な薄膜試料では、スキルミオン格子が比較的安定に存在し得ることが理論的に予測された。透過型電顕(TEM)のサンプルは必然的に薄膜であるため、透過電顕によるローレンツ観察は、スキルミオンを安定的に捉えるのにきわめて有効であると予測された。以下にスキルミオンの観察手順を簡単に記載する。

実験には、冷陰極電界放出型電子銃(Cold-FEG)を備えた、300 kV分析電子顕微鏡(Hitachi HF-3000S)が使用された。本装置の磁界型対物レンズの励磁を精密制御することによって、試料に数百ガウス程度の垂直磁場を印加することが可能である。観察試料は前もってイオン研磨法により、十分薄い薄膜状に研磨された。対物レンズをオフにしてゼロ磁場状態で試料を約25 Kの極低温に冷却すると、らせん型磁性体に転移し、縞状の次期コントラストが観察された。この状態で対物レンズ電流を徐々に増大させて、百ガウス程度の垂直磁場をかけると、局所的にスキルミオン格子が生成し、縞状から粒状のコントラストに徐々に移行した。印加磁場を500ガウスまで増加すると縞状パターンはほぼ完全に消失し、試料全域にスキルミオンの三角格子が形成された。さらに磁場を700ガウスまで増加させると、スキルミオン格子は崩れはじめ、スピンの外部磁場方向(試料と垂直方向)に沿って、揃った強磁性状態が局所的に現れ、スキルミオンと強磁性相の共存状態が観察された。最終的に磁場を800ガウス以上に上げると、ついにスキルミオンは完全に消失し、強磁性の単一ドメインが形成された。

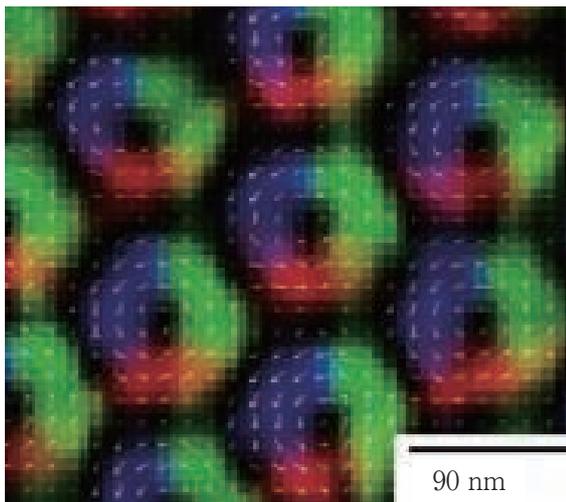


図2 強度輸送方程式 (TIE) により解析された、スキルミオンのスピン配列

この粒状コントラストから磁化分布を求めるために、強度輸送方程式法 (TIE) という解析手法を適用した。すな

わち正焦点から外した二枚 (アンダーフォーカスとオーバーフォーカス) のフレネル型ローレンツ電顕像の位相変化を抽出し、磁化の空間分布をマッピングした。その結果を図2に示すが、先に図1に示したスピンの模式配列とよく一致するものであった。こうしてわれわれはスキルミオンにおける渦状の磁化分布をローレンツ電顕像として可視化することに世界で初めて成功し、その後もさまざまな物質系でスキルミオンのローレンツ像観察を続け、この分野をリードしている。^{2),3)}

文 献

- 1) X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa and Y. Tokura: *Nature* **465**, 901 (2010).
- 2) X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui and Y. Tokura: *Nature Mater.* **10**, 106 (2010).
- 3) 金澤直也, 于秀珍, 小野瀬佳文, 松井良夫, 永長直人, 十倉好紀: 日本結晶学会誌 **53**, 274 (2011).

Yoshio Matsui, 物質・材料研究機構

熱測定

川路 均

構造物性を考える際には、種々の物質の結晶構造からその物性を理解あるいは予測するという視点に加えて、逆に物質の物性を正確に把握し、そこから構造に関する理解を深めるという視点も重要である。熱測定から得られる情報は、直接的に結晶構造を得るのにはあまり役立たないが、熱容量の深い理解に基づき、そこから構造に関する重要な情報が得られる場合も多々ある。かつて、仁田勇が大阪大学理学部化学教室で研究室を主幹した際、関集三グループによる熱測定、桐山良一グループによる誘電、磁気共鳴測定を結晶構造解析と同時に進めていたのはこの観点に基づいていた。関による熱測定研究、特に低温精密熱容量測定による構造物性研究は、その後もこのグループから発展し、大阪大学理学部(菅宏, 千原秀昭, 俣徂道夫, 松尾隆祐, 稲葉章, 中澤康浩, 宮崎裕司), 東京工業大学(阿竹徹, 小國正晴, 川路均), 筑波大学(齋藤一弥, 山村泰久), 東大(山室修)らへと広がっている。

相転移が起こるとき、一次相転移の場合には潜熱が必要であり、二次相転移の場合には熱容量変化を伴うので、熱測定を行えば、原子位置にかかわる相転移だけでなく、あらゆる種類の相転移が検出できる。これが熱測定の構造物性研究への最も初歩的な貢献であろう。しかし、より重要なことは熱容量がエントロピーの温度微分に温度を乗じた量であることであり、エントロピーすなわち物質における乱れと直接結びついているということである。熱容量の温度変化を極低温から精密測定し、温度で割った量を積分することでエントロピーを定量的に求めることができる(正確には測定温度範囲でのエントロピー変化が得られるだけで、絶対値を得ようとすると熱力学第三法則を仮定する必要がある。もしくは、統計力学によってエントロピーが精度よく計算できる気体状態まで熱容量を測定する必要がある。)ので、物質の各温度での乱れを知ることができるのである。

精密な熱容量測定には、従来から断熱型熱量計が用いられており、精度確度の点でこれを超える測定法はいまだ実現していない。また、この断熱型熱量計の市販装置の開発は行われているが、比較的大量の試料が必要なことや操作が煩雑な点もあり、熱測定による研究者人口の広がりでは十分とは言えなかった。この状況は、今世紀に入って10 mg程度の少量の試料で、簡便に比較的高い精度で測定できる緩和法を用いた市販装置の普及に伴い変化しつつあり、熱容量測定を相転移現象などの構造物性研究に利用する研究者が世界的に増加している。また、一方で、薄膜やナノマテリアルへの熱測定の試み、あるいは熱容量の周波

数依存性の測定といった新しい研究も進展しつつある。

精密熱容量測定に基づく構造物性研究は多岐にわたっているが、ここでは主に金属、無機物質における研究の発展に絞って記したい。この間の物性分野での重要な発見としては、酸化物高温超伝導体の発見が挙げられる。この際に、相転移の検出における熱容量測定の重要性が再確認された。BednorzとMüllerによるゼロ抵抗の発見、およびその後のマイスナー効果の観測により超伝導の発現は確実視されていたが、当初、熱容量測定による熱容量ジャンプが検出されていないためそのバルク性が憂慮されていた。これに対し、阿竹らは良質な試料についての精密熱容量測定の結果、最終的に熱容量ジャンプが検出されそのバルク性を確定した。¹⁾ 当初発見された銅酸化物超伝導体の臨界温度は30 K付近であり、格子熱容量の温度変化が激しい温度領域であったこともあり、その検出には高精確度の熱容量測定が必要であったのである。

相転移研究および関によって命名されたガラス性結晶の研究分野においても多くの発展があった。その一例として、酸化物超伝導体と同時期に発見されたC₆₀フラーレンの相転移およびガラス転移の熱測定研究が挙げられる。サッカーボール様の分子構造をもつC₆₀分子は分子性結晶を形成し、室温では分子はほぼ自由に回転する柔粘性結晶相となっているが、約260 Kで相転移を起こし、転移エントロピー50 JK⁻¹mol⁻¹程度の大きな規則化が起こる。²⁾ しかし、低温でも分子の配向には乱れが残っており、分子は2つの配向をジャンプ運動している。しかし、約80 K以下では、そのジャンプ運動の時定数が観測時間を超え、その乱れが凍結するガラス転移現象を観測された。この異常現象は中性子回折実験により発見され、それが松尾、菅による熱測定により確認されたのである。³⁾ 一方、C₆₀は高压下で重合するが、重合体では分子回転に起因する相転移は現れないことも稲葉らによる熱測定で示されている。また、C₆₀はその骨格構造内に種々の原子や分子を内包することが可能である。水素内包C₆₀は空のC₆₀と同様な構造相転移を示すが、内包された水素分子は液体ヘリウム温度以下でもほぼ自由に量子回転運動していることは、阿竹らのグループにより明らかにされている。さらに興味深いことに、単独分子では縮退の解けないJ=1の回転レベルが分裂していることもわかっている。

三次元結晶のみならず、表面・界面に形成される二次元結晶の相転移の研究への適応も進んでいる。稲葉らによってグラファイト表面に吸着した単分子膜や固体液体界面に生成した単分子膜の相転移、融解挙動も研究されている。⁴⁾ 興

味ある二次元結晶部分の寄与を精度よく得るために、非常に高精度の測定が実現している。また、メソポーラス材料や多孔性配位高分子中に吸蔵した物質などのナノ構造中での相転移やガラス転移挙動の研究も小國らによって進行している。相転移研究において、何でも捉えることが可能で、熱力学的解釈が容易な熱測定は新しい現象の探索には、非常に適しており、その利点を活かした研究も発展している。

冷却しても完全な相転移を起こさず、相転移の途中で凍結してしまうリラクサーについての理解も川路らによる熱測定研究により進展した。構造解析からナノメートルサイズの極性ナノ領域が温度の低下とともに急激に生長するが、ある温度で飽和し、最終的に全体の2割程度に留まることがわかっている。Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)についての精密熱容量測定の結果、顕著な熱容量ピークのかわりに数百度にわたる広い温度範囲でのブロードな過剰熱容量が存在することが明らかになった。過剰熱容量は屈折率の温度依存性などから極性微少領域が形成され始めるとした温度に対応しており、対応する過剰エントロピーは3.3 J K⁻¹ mol⁻¹と計算された。この値から規則-不規則型の機構で相転移すべきであった相転移が、約20%しか進行せず、極低温では凍結していることが示唆されている。原子配列に大きな乱れがある系では、いわゆるガラスにおける異常熱容量と呼ばれる特別な原子運動のモードによる寄与が極低温で観測されることが知られている。PMNでも極低温で、結晶の格子振動に基づく温度の3乗に比例する項に加えて温度に比例する項が存在することが見出されており、熱測定から構造に大きな乱れがあることがわかる。しかし、熱容量データから乱れの構造の詳細まで到達できる段階にはない。今後の発展のための重要な研究課題と言えるだろう。

実際の固体においてエントロピーや熱容量に最も大きく寄与するのは格子振動の熱励起であり、相転移あるいはガラス転移などの構造乱れによるエントロピー変化を得るには、全エントロピーから格子振動分を差し引く必要がある。このためにも、高精度での測定が必要なのだが、一方、高精度で熱容量を測定すると格子振動の詳細情報が得られることになる。一般に、結晶構造中にある種の不規則構造が存在すると、ガラスの極低温の異常熱容量に加えて、欠陥あるいは不純物周りに局所振動モードが現れる。低温熱容量測定によりこの振動モードを詳細に調べると、局所構造についての情報を得ることが可能となる。安定化ジルコニアはZrO₂にCaO, Y₂O₃, Yb₂O₃, Sc₂O₃などの低価数金属酸化物をドーピングすることで酸素格子空孔を導入し、純粋ジルコニアの高温相である立方晶を安定化させるとともに高い酸化物イオン伝導性を付与させた物質である。ドーピングとともに酸素空孔濃度は上昇し、イオン伝導度も上昇するが、Y₂O₃の場合、数~10数mol%で極大に達し、それ以上では減少する。これは安定化ジルコニアのイオン伝導特性に、酸素空孔濃度だけではなく欠陥構造が深く関係しているこ

とを示している。安定化ジルコニア中の格子欠陥はZrにランダムに置換したドーピング金属イオンと酸素空孔が主であり、その酸素空孔はクーロン相互作用により低原子価のドーピング金属イオンの最近接に位置し、高ドーピング領域でのイオン伝導度の減少に大きく寄与する会合体を形成すると考えられていた。阿竹らによるイットリア安定化ジルコニアの精密熱容量測定の結果、100 K付近での格子振動による熱容量が純粋なジルコニアと安定化ジルコニアで大きく異なっていることが明らかになった。これは、純粋なジルコニアのある特定の格子振動モードの振動数がイットリウムドーピングにより低下したとすると説明できる。さらに、ドーピング依存性は、低振動数化した振動モードの振動数が構造にのみ依存し、ドーピング量にはよらないこと、また低振動化した振動モードの数は奇妙なことにドーピング量すなわち酸素空孔の増加とともに減少していることが明らかになった。格子振動状態密度のシミュレーションと合わせてこの奇妙な減少を考察すると、酸素空孔は従来考えられていたような価数の小さなイットリウムイオン周りに存在するのではなく、イオン半径の小さなジルコニウムイオン周りに存在して、ジルコニウムイオンの配位数を下げていることが示唆された。純粋なジルコニアの室温安定相では、ジルコニウムは7配位であるが、安定化ジルコニア中では立方晶で8配位である。酸素空孔はクーロン相互作用で有利なイットリウムイオン周りではなく、ジルコニウムイオン周りに存在していたのである。熱測定から構造に関する情報を得ることは一般には容易ではないが、物質の物性を正確に把握することで、構造に関する理解を深めることが可能になった好例であると考えられる。

熱測定は、これまでも構造モデルの最終的な検証に非常に有効であった。一方、特定の乱れの励起を分離して捕らえることができない点や構造の詳細に直接的にたどり着けない点は本質的な弱点であり、その現実は何ら変わっていない。しかし、計算機実験などと結びつけた解析により、埋もれている構造情報の抽出に成功するような発展も起こっている。結晶構造解析で有効性が確認されてきている最大エントロピー法(MEM法)を用いて、熱容量の実測値から格子振動スペクトルを算出する試みも始まっており、構造物性研究へのさらなる寄与が期待できる。

文 献

- 1) K. Kitazawa, T. Atake, M. Sakai, S. Uchida, H. Takagi, K. Kishio, T. Hasegawa, K. Fueki, Y. Saito and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L751 (1987).
- 2) Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Lin, A. Dworin, H. Szwarc and J. Godard: *Chem. Phys. Lett.* **305**, 293 (1999).
- 3) T. Matsuo and H. Suga: *Solid State Commun.* **83**, 711 (1992).
- 4) A. Inaba: *Pure Appl. Chem.* **78** (5), 1025 (2006).
- 5) M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe and S. Namba: *J. Phys. Chem.* **115** 14023 (2011).

SHGで見たドメイン

上江洲由晃

光第二高調波発生 (SHG) とは、レーザー光を物質に入射させたとき、非線形な相互作用によってレーザー光の電場 $E(\omega)$ の自乗に比例する電気分極 $P(2\omega)$ が発生し、入射レーザーの振動数 ω の2倍、波長が半分のコヒーレントな光が発生する現象である。これは次式によって記述される。

$$\mathbf{P}^{(2\omega)} = \epsilon_0(d^{(i)} + d^{(c)}) : \mathbf{E}^{(\omega)} \mathbf{E}^{(\omega)}$$

この現象はレーザー光の波長変換技術として広く応用されているが、この現象を利用すれば、強誘電体、磁性体、その両方の特性が共存するマルチフェロイック物質に固有なドメイン構造を観察することができる。これは上式に現れる3階テンソル d が空間反転対称性の破れる時に現れる $d^{(i)}$ と、時間反転対称性の破れる時に発生する $d^{(c)}$ から成り立ち、前者は強誘電性、後者は磁気秩序の発現と関連した物理量であるからである。強誘電体の場合、SHGは自発分極の変化にきわめて敏感で、 $d^{(i)}$ は自発分極 P_s に比例する。このことを利用した共焦点走査型SHG顕微鏡を開発してきた。この顕微鏡の特徴は、(1) 偏光顕微鏡のような光学的手段では識別できない180°ドメイン構造を観察することができる、(2) 注意深く入射光およびSHG光の偏光方向を選択することにより、試料の内部を非破壊で観察することができる、(3) 試料の場所でのSHGの異方性を極座標で表示し、それを二次元的にマッピングすることでドメイン構造を定量的に解析できる、などである。このことを利用した共焦点SHG顕微鏡を筆者らは開発してきた。以下にそれぞれの特徴を可能にした原理と応用例について述べる。

90°ドメイン構造のように自発分極の方位が異なる時には、ドメイン構造は d テンソル成分の異方性を利用して簡単に識別できる。¹⁾ 一方、強誘電体の180°ドメインは、光学的な性質が同じであるために偏光顕微鏡のような通常の光学手段では識別できない。SHG顕微鏡では、正負のドメインが発生するSHG光の位相が π 異なることを利用する。一様な参照SHG光と重ね合わせると、正ドメインでは振幅は足し合わされ、負ドメインでは差し引かれるので強度コントラストを得ることができる。²⁾

試料の内部構造を観察する場合には特別な考慮が必要である。とくに共焦点型の顕微鏡を用いる時は、空間分解能をあげるために入射ビームを絞る。この時、横方向の分解能はレーザー光のビーム径で与えられ、一方縦方向(光軸方向)の分解能はレイリー長(焦点深度)で決まる。絞りが強いかわかりの目安は、試料の厚さとレイリー長の比で決まり、この比が1より小さい時は弱集光となり、平面波近

似が適用できる。一方、1より大きい場合には本質的に異なる現象が現れる。ここで入射波の波数 $k(\omega)$ とSHG波の波数 $k(2\omega)$ のミスフィットを表す Δk が大事なパラメータとなる。

$$\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega) = (2\pi/\lambda) \{n(2\omega) - n(\omega)\}$$

ここで n は屈折率を表す。弱集光の場合にはSHG強度は Δk の符号には依存しないが、強集光の場合にはその符号に依存して著しく非対称となる(図1)。 Δk が正の場合には試料内部で発生するSHG強度は非常に弱い、負の場合には内部からのSHGは表面からのSHGと同じくらい強い強度を示す。したがって試料の内部構造を観察する場合には、負の Δk をもつ d 定数を使わなければならない。³⁾

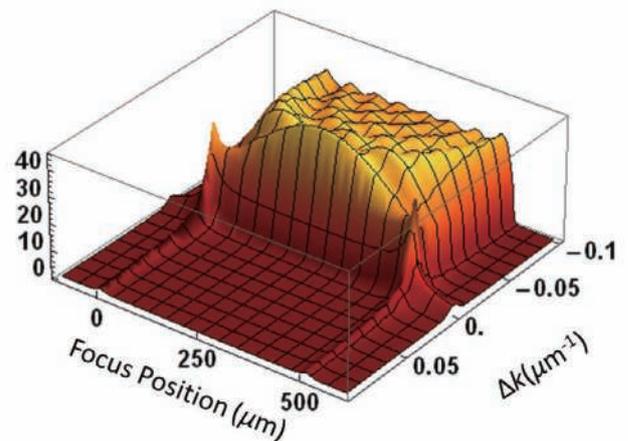


図1 強く集光した場合のSHG強度の Δk および焦点位置依存性。レンズはNAが0.7、入射光の波長は1.06 μm 、試料の屈折率は2.5、試料の厚さは500 μm として計算。

図2には赤外1.5 μm 帯のレーザー波長変換用に作製された擬位相整合素子の周期性反転分極構造の三次元SHG画像を示す。この素子は、化学量論組成をもつ LiNbO_3 結晶に周期20 μm の反転分極構造を書き込んだものである。(a)はいくつかの高さの異なる断面図を表し、(b)は断面図を組み合わせた三次元画像である。黒白はそれぞれ分極が正負の z 方向を向いたドメインを表す。周期性20 μm の周期性反転構造が素子を貫いて作製されていることがわかる。このように明確に内部構造を観察できたのは、負の Δk をもつ d_{31} 成分を用いて観察したためである。今までは擬位相整合素子のドメイン構造を評価するために、せっかくできた素子を酸で腐食させ、正負のドメインの腐食速度の差を利用して観察してきた。SHG顕微鏡を用いるこ

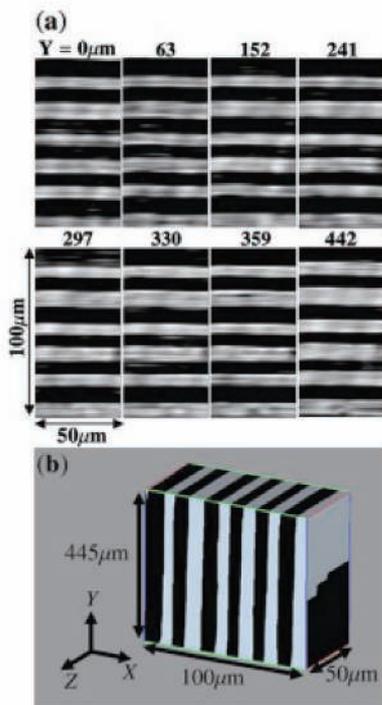


図2 LiNbO₃単結晶擬位相整合素子に書き込まれた周期性反転分極構造のSHG三次元画像³⁾

とによって素子作製の歩留まりを大幅に改善できる。
 より複雑なドメイン構造観察の例として、リラクサと強誘電体の固溶体単結晶の場合を示す。⁴⁾ この系は濃度相境界(MPB)と呼ばれる組成領域で大きな圧電性を示すが、この起因としてB. NohedaやG. Shiraneら、およびR. CohenらによりMPBで対称性が単斜晶に低下することにより自発分極が電場によって容易に回転すると説明されている。SHG顕微鏡を用いてドメイン構造を観察すれば、より直接的にこのモデルを評価できる。母相である立方晶から単斜晶相に相転移した時に現れるすべてのドメインの種類を、Curieの原理と隣接するドメインの歪み適合性から求めた結果、24種類の自発分極の方位および42種類のドメイン境界をもつことがわかった。さらにこの複雑なドメインを、自発分極が直交する3つの平面内にあることを利用して3つのグループに分類した。立方晶の{100}面から観察すると、SHG強度はこの分類に特有な異方性を示す。したがってSHG顕微鏡で観察した画像を解析することによって複雑なドメイン構造を決定できるのである。室温で観察したSHG画像を図3(a)に示す。大きく分けて一様な領域と縞状の領域が観測された。ここでは縞状の領域に着目し、そのSHG異方性の極座標マッピングを(b)に示す。縞模様の明暗に対応した特徴的なパターンが観測される。これから自発分極の方位を決定できるが、この場合自発分極は観察した平面内にはなく、約30°の角度で傾いていることであ

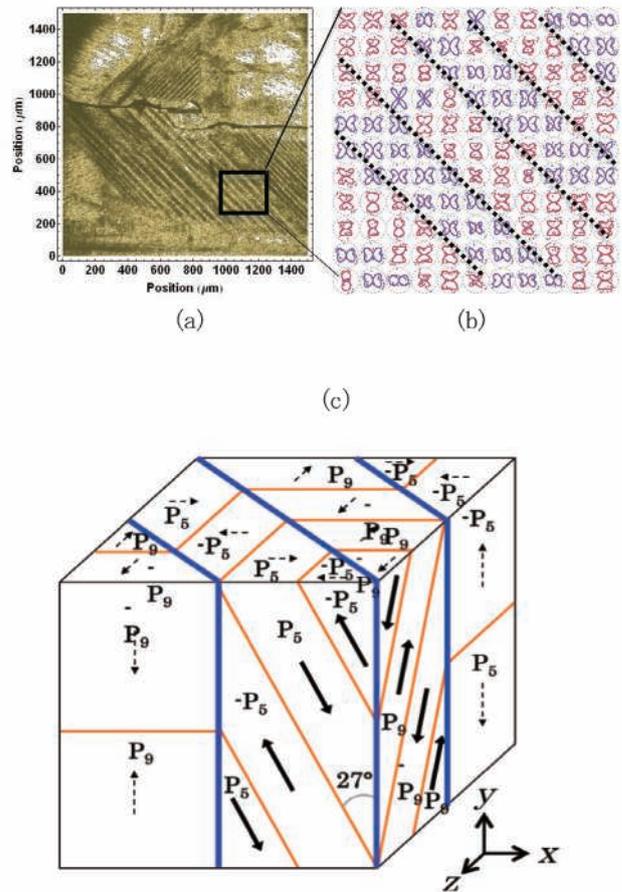


図3 濃度相境界組成をもつPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ · PbTiO₃固溶体のドメイン構造。(a)はSHG画像、(b)縞状領域のSHG異方性の極座標表示、(c)はこれから得られた三次元ドメイン構造を示す。⁴⁾

る。これはこの相が正方晶でも三方晶でもなく、単斜晶相であることを示している。このように決定したドメイン構造を(c)に示す。

マルチフェロイック物質のSHGドメイン解析に関してはFiebig, Pisarevのグループの精力的な研究がある。SHGは1960年代の初めに見出され、その年代でほとんどの基礎が確立した長い歴史をもっているが、最近、磁気、強誘電性、マルチフェロイックという凝縮系物理の最先端の研究と関連して再び脚光を浴びている。また筋肉やコラーゲンなどの生体組織を観察する手段としても注目を集めている。

文 献

- 1) Y. Uesu, S. Kurimura and Y. Yamamoto: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2165 (1995).
- 2) S. Kurimura and Y. Uesu: *J. Appl. Phys.* **81**, 369 (1997).
- 3) J. Kaneshiro, S. Kawado, H. Yokota, Y. Uesu and T. Fukui: *J. Appl. Phys.* **104**, 054112 (2008).
- 4) J. Kaneshiro and Y. Uesu: *Phys. Rev. B* **82**, 184116 (2010).

光の非弾性散乱：ブリルアン散乱とラマン散乱

小島誠治

物質に単色光を入射し、わずかに波長の異なる光が散乱されるのが光の非弾性散乱である。1923年にL. Brillouinが液体の密度揺らぎによる光の非弾性散乱、1928年にC. V. Ramanが液体の分子振動による光の非弾性散乱を報告し、それぞれブリルアン散乱、ラマン散乱と呼ばれている。ブリルアン散乱による入射光の振動数変化はギガヘルツ帯にあってファブリ・ペロー干渉計(FPI)で分光されるのに対し、ラマン散乱の振動数変化はテラヘルツ帯(1 THz = 33.3 cm⁻¹)で回折格子により分光される。また、1-1000 GHzのシフトをブリルアン散乱、10-4000 cm⁻¹をラマン散乱と広く呼ぶこともある。このためブリルアン散乱には音響フォノンだけではなく、吉原章によるマグノンや辻見裕史によるフラクトン散乱なども含まれる。ラマン散乱には光学フォノンだけではなく、潮田資勝によるポラリトン、腰塚直己によるマグノン、さらにエキシトン、プラズモンなども含まれる。光の非弾性散乱は、中性子やX線の非弾性散乱に比べて強度が強く、実験室レベルで高分解能の実験を行えるのが利点である。リラクサー強誘電体Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃の典型的な光散乱スペクトルを図1に示す。観測する励起状態のエネルギー帯は、ラマン散乱は熱中性子の非弾性散乱、ブリルアン散乱は冷中性子の非弾性散乱にほぼ相当する。

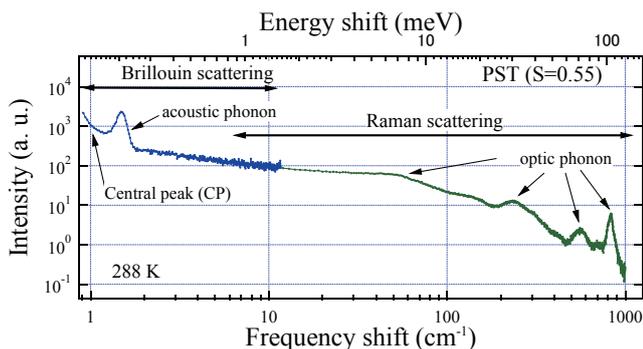


図1 リラクサー強誘電体の広帯域光散乱スペクトル

結晶学における光散乱の使われ方は、結晶や分子の基準振動を調べることによる結晶構造や不純物のサイト、水素結合などについての静的な構造情報を調べる場合と、構造相転移について動的性質を調べる場合がある。本稿では、後者を中心に非弾性光散乱による誘電体結晶の構造相転移の研究について述べる。

変位型の構造相転移では、高対称相において最低振動数の赤外活性な光学振動モードが相転移点に向かってソフト

化し、その振動変位が凍結して自発分極をもつ強誘電相へ相転移する。このソフトモードは1959年にW. Cochranらにより理論的に示され、R. Cowleyが中性子非弾性散乱によりSrTiO₃(STO)で観測した。その後、ガスレーザーが出回り始めた1960年代よりレーザーラマン分光法が可能となり、ソフトモードはラマン散乱によっても広く調べられ多くの強誘電体の構造相転移で見出されている。1970年代より中村輝太郎、三石明善がラマン散乱により多くの強誘電体を調べており^{1),2)}最もT_C=1342℃の高いSr₂Nb₂O₇や同位体置換のSTOにおいても過少減衰のソフトモードが見出されている。中村輝太郎はスペクトル上にピークの表れないBaTiO₃やKH₂PO₄(KDP)の過減衰のソフトモードについて、フォノン・ポラリトンの分散を利用して減衰を減少させることによりモードの振動数を決めた。KDPや関連する水素結合系強誘電体については達崎達、重成武、富永靖徳らにより多くの研究がある。また、強誘電体K₂SeO₄の不整合相転移のソフトモードである振幅モードや位相モードの温度依存性も石橋善弘、武田三男により明らかにされた。

一方、規則不規則型の相転移では相転移点に向かって緩和時間が発散する臨界緩和が起こる。分極揺らぎの緩和モードは、非弾性散乱スペクトル上にセントラルピーク(CP)として現れる(図1)。緩和時間の逆数に対応する線幅や緩和強度に比例する積分強度の観測には1-1000 GHzの広帯域ブリルアン散乱法が適しており、この手法が普及したこの10年間で多くの研究が行われた。塚田真也らはKFドーピングにより二次相転移となるBaTiO₃で臨界緩和を観測しており³⁾化学量論比組成のLiTaO₃でも同様に臨界緩和が観測されている。なお、構造相転移ではこのような分類は必ずしも成り立たない場合もあり、沢田昭勝はTSCCについてこの2つの型の共存やクロスオーバーなどを詳しく調べた。

強誘電相転移では、分極と歪の圧電結合や電歪結合により弾性異常が見られ1960年代までは超音波パルスエコー法や共振法により調べられてきた。圧電振動子の試料への接着や音波吸収の強くなる相転移温度近傍では測定が困難との問題があったが、1970年代より非接触測定であるとともに、臨界減衰まで音速と、吸収が定量化できるブリルアン散乱法によりこれらの問題は改善された。伊藤進一は1970年代に自作のタンデム型FPIを用いて、ゾーン境界M点で2重縮退モードが凍結する間接型強誘電体β-Gd₂(MoO₄)₂の電歪型弾性異常を明らかにした。その後、八木

駿郎, 小島誠治らにより多くの強誘電体相転移が調べられており, 最近では鹿内文仁がプロトン伝導体 $K_3H(SeO_4)_2$ の間接型強弾性相転移の弾性異常を明らかにしている.

最近の構造相転移のトピックスの1つは, 構造の局所的乱れに関連したリラクサー強誘電体の相転移とその前駆現象である. 1950年代にG. A. Smolenskyにより見出された複合ペロフスカイト構造酸化物の散漫相転移は, 巨大誘電率のブロードなピークや顕著な誘電分散により, リラクサー強誘電体として現在も活発に研究が行われている. 代表的な物質である $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)では酸素八面体の中に位置するBサイトの陽イオン Mg^{2+} , Nb^{5+} の不規則な配置がランダム場を形成し, 長距離秩序をもつ強誘電状態は外部電場の存在なしでは起こらない. PMNや $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN)と $PbTiO_3$ (PT)の固溶体であるPMN-PTやPZN-PTでは, PTの濃度を変えることにより室温において正方晶系の強誘電相から菱面体晶系の強誘電体へと変化する濃度相境界(MPB)が存在する. 濃度を広く振った系のラマン散乱は岩田真が調べている. このMPB近傍の組成では圧電定数がきわめて大きくなり, 基礎研究とともに大型単結晶の作製や圧電デバイスへの応用が盛んである.

リラクサー強誘電体ではキュリー温度 T_C より数百度上のBurns温度 T_B でマクロには立方晶系の常誘電相の中に動的なナノサイズの極性領域PNRが現れる. PNRの局所的対称性の破れによりラマン活性モードが観測される. PNRとは別にBサイトが1:1で規則的に並んだ静的な化学秩序領域CORがリラクサーの鍵とされていた時期もあった. この場合も局所的対称性の破れによるラマン活性モードが観測されるが, 最近ではリラクサーへの寄与は散漫性のみとされている. なお, PMNのCOR, PNRにおける対称性の破れとラマン選択則については谷口博基が偏光ラマンの角度依存性測定により詳しく調べている.

一方, PNRが T_B で発生しいかなる発展過程を経て強誘電相に至るかは重要な課題であり現在も研究が進められている. 最近では, T_B と T_C の間に動的なPNRが急激に成長を始め, 静的なPNRの出現が始まる中間的な特性温度 T^* があることがE. Dulkanによるアコスティック エミッション(AE)の発生から示唆されている. ブリルアン散乱ではPNR内の局所的分極の揺らぎがCPとして観測され, また局所分極の揺らぎと音響フォノンの相互作用により弾性異常が現れる.⁶⁾ いずれも T_B 付近から T_C にかけてみられるため, PNRの成長過程についての議論がされている. 動的PNRの分極揺らぎに対応するCPの線幅より緩和時間の温度依存性を調べると, 散漫的な臨界緩和が見られる. 広帯域ブリルアン散乱では, 動的なPNRの成長過程を見ることができ, またその空間的なサイズの温度依存性も決定できる. PNRにおける局所分極の揺らぎの時間スケールがCPの線幅から決まる緩和時間となり, PNR内

の局所分極は圧電効果で局所ひずみをもたらすが, このひずみは音速で伝播する. このためCPから求まる緩和時間とLAフォノンの位相速度の積が動的PNRのサイズを与える. そのサイズの温度依存性は T_B 付近から温度効果とともに緩やかに増加するが, 図2に示すように T^* より低温では急激に増加して, T_C 直下ではほぼ十ナノメートルに達する.

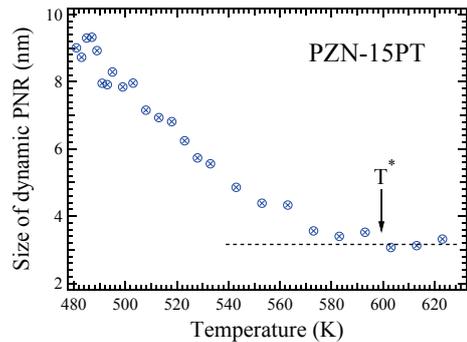


図2 リラクサー強誘電体PZN-15PTの動的PNRのサイズの成長過程

リラクサー強誘電体では, 常誘電相においても局所的対称性の破れがあるが, 通常の強誘電相転移では, 常誘電相では極性モードはラマン不活性となり観測できない. 作道恒太郎, 植寛素は一軸性応力で結晶の対称性を低下させてソフトモードをラマン散乱で観測し, また井上久遠は高次のハイパーラマン散乱によりソフトモードを観測しているが試料の損傷の問題がある. それに対して, 最近の技術的な進歩が目覚ましいテラヘルツ時間領域分光法は, 基本的に遠赤外分光であり赤外活性な低振動数励起を調べることが可能であり, 武田三男, 小島誠治は強誘電体のソフトモードの振動数やポラリトンの分散関係を決めている. 装置としては発展途上であるが, 信頼性の高い遠赤外領域の分光が可能になりつつあり, 常誘電相におけるラマン不活性な極性フォノンや極性緩和モードの研究が期待される.

以上, フォノンや緩和モードが重要な役割を担う結晶の構造相転移に関するブリルアン散乱, 低振動数ラマン散乱による研究を中心に紹介した. なお, 正田朋幸, 石館健男, 高木康成による強誘電体の高圧下光散乱, 是枝聡肇によるSTOの第2音波のブリルアン散乱なども興味深い誌面との関係から割愛した.

文献

- 1) 小島誠治, 中村輝太郎: 日本結晶学会誌 **24**, 403 (1982).
- 2) 小島誠治, 高重正明: 固体物理 **35**, 610 (2000).
- 3) 塚田真也, 小島誠治, 秋重幸邦: 日本結晶学会誌 **54**, 313 (2012).

X線非弾性散乱

水木純一郎

日本の結晶学は、世界とほぼ同時に寺田寅彦先生から始まり今日に至るまで世界をリードする研究者による結晶構造解析手法の開発、それらを利用した目覚ましい成果が多く輩出されている。結晶構造解析により原子の並びが明らかになればいろいろな近似を使って電子状態を計算することができる。しかし、これはある近似の範囲内での答えであり、実験で観察することが重要である。では、どのような実験が必要となるのであろうか。電子や原子を基底状態のままそっとしておいたのでは、それらに働く力、ポテンシャルを観ることはできない。それらを揺すぶってみればそれらに働いている力を感じることができる。揺すぶる実験の1つが、X線非弾性散乱 (IXS) である。すなわち、物質にエネルギー E_0 、波数 k_0 のX線を入射し、それが物質 (特にX線の場合は、物質内の電子) と相互作用をして電子にエネルギーと運動量を与え (あるいはそれらを貰い)、エネルギー E_1 、波数 k_1 で出射されたX線を検出するのがIXS実験である。すなわち、この方法によって物質における素励起をエネルギー、運動量空間で観測することができるため物質科学の研究手段として非常に重要な実験手法となる。例えばこれまで中性子の独壇場であったフォノン分散の観測がIXSによっても観測されるようになってきた。しかも $100 \mu\text{m}^3$ 程度の小さな試料で観測が可能である。さらにIXS法の中でもある特定元素に由来した電子励起状態を観測することができる手法として共鳴非弾性X線散乱 (RIXS) 法が開発され、放射光の特長を活かした新しい実験手法として注目されている。日本では、SPring-8で筆者らのグループを中心に開発が進められている。¹⁾ (非共鳴IXSをNIXSと記す。) しかしながらNIXS法、RIXS法の物質研究における有効性はわかっているが物質研究に重要となるエネルギー分解能 (ΔE) として数meV～数百meVを得るためには、 $\Delta E/E$ が $10^{-5} \sim 10^{-8}$ を必要とするためなかなか実際の研究に利用されることはなかった。ところが最近の第3世代の高輝度放射光源の出現と分光結晶加工技術の進歩により、ついにNIXS、RIXS法が可能となってきた。IXS法においてエネルギー分解能は、エネルギー分光器であるモノクロメーター、アナライザーの散乱角を180度 (back scattering geometry) に近づけることで向上を図ることができ、NIXS法では1 meV程度のエネルギー分解能実験が行われている。²⁾ IXS法は、中性子非弾性散乱法で開発された、いわゆる3軸分光法と原理はまったく同じである。しかし、非弾性散乱断面積が小さいX線の場合、検出強度を上げるためアナライザー結晶に工夫が施されてい

る。すなわち、図1に見るように直径RのRowland circle上に試料S、アナライザー結晶A、検出器Dを配置し、アナライザー結晶は細かなダイス状のブロックを直径2Rの球面に沿うように張り付けられておりアナライザー結晶で散乱されたX線がすべて検出器に集光されるようになっている。図1ではRIXS用に開発された二次元検出器を利用したシステムを示している。¹⁾

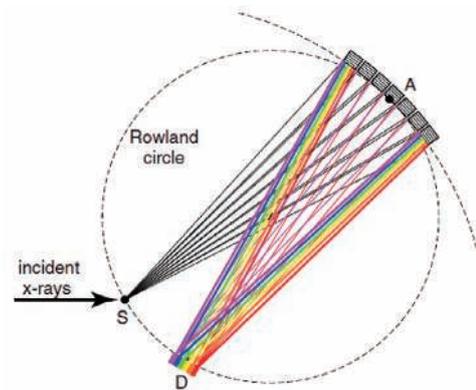


図1 IXS法の3軸分光器システム概念図¹⁾

次にNIXS法、RIXS法について、酸化物超伝導の研究を例に示しながら説明する。

[NIXS法] NIXSにおいてプローブの種類を問わず、散乱断面積 $S(q, \omega)$ は、

$$S(q, \omega) \propto [V(q)]^2 \cdot \text{Im} \chi(q, \omega) \quad (1)$$

と表され、 $V(q)$ はプローブの種類に依存する物質との相互作用、 $\chi(q, \omega)$ は一般化された感受率で、中性子線の場合には、原子核感受率やスピン感受率を、X線の場合は電荷感受率となる。特にX線をプローブとした場合は、この電荷感受率

$$\chi(q, \omega) \propto -\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \quad (2)$$

と表され、物質の動的誘電関数と直接関係している。動的誘電関数は物質において最も基本的な物理量と言うことができ、これが直接観測できるNIXS法はとっても魅力的な実験手法であると言える。原子核の動きは電子のそれよりも遅いため、NIXS法によってフォノンの分散関係が観測されることになる。図2にNIXS法によって観測された酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるCu-O縦波バンド伸縮格子振動の異常を示す。縦軸は $Q = (3, 0, 0)$ から $Q = (3.5, 0, 0)$ に向かって観測されたフォノンのソフト化の量、横軸はSr濃度 (ホール濃度) である。図で直点線は、キャ

リアーを導入することによる遮蔽効果を仮定したものである。明らかに超伝導が出現するホール濃度領域で異常にソフト化が観測されている。この形は、超伝導転移温度のホール濃度依存性と似ていることが気になることである。³⁾

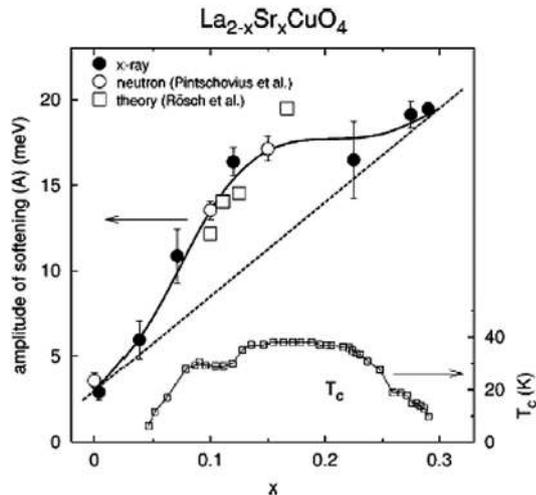


図2 NIXS法で観測されたCu-O縦波ボンド伸縮格子振動の“異常”³⁾

[RIXS法] X線は直接電荷と相互作用することができ、そのため内殻電子励起による共鳴現象を利用することができる。すなわち入射X線エネルギーを特定元素の吸収端に合わせたRIXS法が可能となり、特定元素に起因した電荷励起状態を観測することが可能となる。ここでは、銅酸化物超伝導体を想定した、K-吸収端を利用したRIXS法の原理を図3を利用して紹介する。入射X線エネルギーをCu K-edgeに合わせることで内殻の1s電子が双極子遷移で空の4p状態に励起される(a)。中間状態として下部ハバードバンド(LHB)を占有している電子が、1s core holeとのクーロン相互作用で空の上部ハバードバンド(UHB)に励起され(b)、最後に励起された4p状態にいる電子がX線を出射して1s状態に戻る。このときのX線のエネルギーは終状態を見ればわかるように、LHBからUHBに電子が励起されているので、出射されたX線のエネルギーはその量だけ小さくなっている。これを観測することによって電荷励起状態が解析できることになる。RIXS法の場合、入射X線のエネルギーは注目する元素の吸収端エネルギーに合わせる必要があり、さらにアナライザー結晶選択の自由度が少なく、back scattering geometryに近づけることが困難となる。このような理由のために世界で行われている主なRIXS実験のエネルギー分解能は100~400 meVである。しかし、最近では図1に示したように、二次元ピクセル検出器を利用することでダイス状アナライザー結晶の1つのブロックからの散乱X線エネルギーを検出位置の関数として観測することによって100 meV以下の分解能実験

が可能となってきている。初期の頃(2000年中頃まで)は、K-吸収端を利用したものがほとんどであったが2000年後半からはL-吸収端を利用したRIXS法が報告され始め、特にここ2~3年はそれが大変注目を集めるようになってきている。³⁾理由は、L-吸収端では2p電子を3d状態に共鳴励起することができ、中間状態で2p軌道にホールができるためスピン-軌道相互作用が働くようになりスピンフリップさせる励起が観測されるようになる。その結果、スピン波(マグノン)の分散関係がX線で観測されるようになってきている。放射光と言えども高輝度光源が出現する前までは、X線によってマグノンの分散関係が観測されることを想像することはできなかった。これらの研究は、スイスの放射光施設で多くの成果が創出されており、日本でもこれらの実験に適した放射光源、ビームラインが建設されることが望まれている。

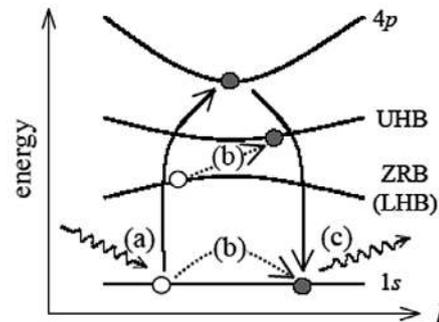


図3 K-吸収端RIXSによるプロセスの概念図¹⁾

最近では、放射光源の高度化により利用できるX線の高輝度化が進み、同時にアナライザー結晶や検出器の高度化により、エネルギー分解能がサブ100 meVのRIXS実験が可能となりつつある。さらなるエネルギー分解能の高上によって、超伝導に直接かかわる電子励起が議論できるようになりますますます魅力的な実験手法となる。また、X線光源を含めたIXSシステムの高輝度化が進めば、表面NIXS、RIXSも夢ではなく、触媒など機能性表面の反応にかかわる電子励起状態の観測も可能となり、物理分野だけでなく化学、生物分野など幅広い分野への応用が期待される。

文献

- 1) K. Ishii, T. Tohyama and J. Mizuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021015 (2013), Special Topics.
- 2) A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita and T. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 461 (2000).
- 3) T. Fukuda, J. Mizuki, K. Ikeuchi, K. Yamada, A. Q. R. Baron and S. Tsutsui: *Phys. Rev. B* **71**, 06050 (R), (2005).

中性子非弾性散乱によるガラスのダイナミクスの測定

新井正敏

ガラスの構造には規則性がない。ガラス状態はエネルギー的に局所安定状態であり、徐々に状態は変化する。このようなことは、教科書に載っているよく知られたことである。しかし、このことこそが、通常の結晶学の構造解析手法の利用はもちろん、固体物理学の基礎となる周期性がもたらすあらゆる概念を適用することが困難となる原因である。基本的熱物性において最も顕著に結晶性物質との違いが現れたのは、熱伝導率のプラトーであった。例えば、通常の三次元結晶性物質である α -クォーツでは、低温領域の熱伝導率は T^3 に比例し、10 K以上で、ウムクラップ過程により急激に減少する。一方、石英ガラスでは、低温側で T^2 、10 K付近でプラトーを形成し高温側でさらに上昇する。驚くことに、この性質は、ガラスの種類にかかわらず普遍的な熱物性である(R. C. Zeller and R. O. Pohl: *Bull. Am. Phys. Soc.* 1971)。また、比熱の1 K以下の低温領域に T に比例する付加的な部分が見出され、ダブルウェルポテンシャルなどで理解される二準位系内でのトンネル遷移によって説明された(P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma: *Phil. Mag.* 1972)。

一方、ガラスのダイナミクスについて原子レベルでの研究はラマン散乱によって、1950年代になされたが、物質によらず低エネルギー領域に非常にブロードな励起のあることが確認されたのは1980年台である(F. L. Galeener, A. J. Leadbetter and M. W. Stingsfellow: *Phys. Rev. B* 1983)。

ガラスのような不規則系の回折パターンは通常のBragg散乱強度の100分の1ほどでブロードなうねった構造をしている。当然、群論を駆使した解析はできず、通常、フー

リエ変換して実空間の対相関関数に焼き直し構造の議論を行う。その際、技術的に重要であることは、実空間での分解能を高めるために回折像が高い波数まで取得できることである(A. C. Wight, R. N. Sinclair, *et al.*: *J. Non. Cryst. Solids*, 1989)。1980年代の核破砕型中性子源(パルス中性子源)の出現はこの課題に飛躍的な進展をもたらした。これと同様に、ガラスから得られる動的構造因子はフォノンの分散もなく、単にブロードでとらえようもない性質もっている。当時、原子炉で最も利用されていた三軸分光器ではまったく歯が立たなかった。パルス中性子源に出現したチョッパー型分光器が広範なエネルギー運動量空間を一挙に計測することができ、ガラスのダイナミクスの研究に飛躍的な進展をもたらすこととなる(J. M. Carpenter and D. L. Price: *Phys. Rev. Lett.* 1985)。

ここに来て、ようやくガラスのダイナミクスを原子レベルで研究する下地が形成されることとなる。フォノン状態密度でしか語られてこなかった研究が、原子間の相関とそれに伴う運動(振動)で議論できる段階となった。

その後、英国ラザフォード・アップルトン研究所ISIS施設の稼働により、装置の性能向上とともに、この種の研究が飛躍的に発展することになる(パルス中性子源のチョッパー型分光器は1980年台初頭にアルゴン国立研究所IPNS施設が初めて設置した)。ある特徴的なエネルギーでのS(Q,E)のQ依存性から、動的な原子相関の詳細を見積もることが可能となり¹⁾、フォノンダイナミクスに関する詳細な理論的計算と比較できる状況となった。

このような、ダイナミクスの基礎的研究と並行して、前出の(ラマン散乱でのブロードな励起)低エネルギー領域

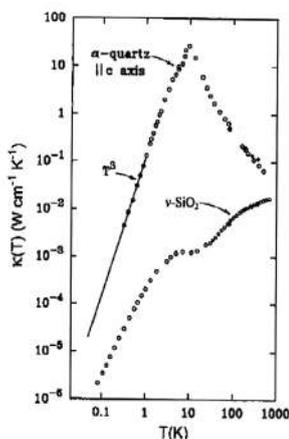


図1 石英ガラス、クォーツの熱伝導。ガラスの熱伝導の特徴は1 K付近にプラトーをもつことである(本文参照)。

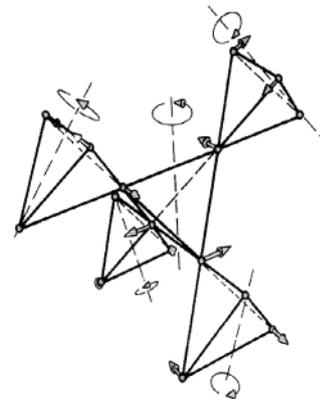


図2 SiO_2 ガラスにおいてBosonピークをもたらす原子群の動き。 SiO_4 四面体の一群が一体となって揺動する。

に生ずるBosonピークの解明が多くの研究者の興味を引き、多様な研究がなされた。Bosonピークは無機ガラス、高分子ガラス²⁾に限らず存在し、さらに出現エネルギー領域も類似であることから、複雑系の普遍的な動的現象として分野を超えて研究された。その中でもその根源を具体的に示そうとした試みは典型的なガラスであるSiO₂ガラスに対してなされた。³⁾ それによると、SiO₄四面体ユニットがいくつか一緒に二準位ポテンシャル内で揺動することで説明された(図2参照)。しかしながら、物質によらない普遍的な現象を説明するためにはさらなる一般化が必要であるとされた。

その後、Bosonピークの本質を知り、二準位ポテンシャル内でのトンネル状態との関連を探るため、高密度化されたSiO₂の研究が展開された。⁴⁾ SiO₂ガラスは、高压に加圧することで、永久高密度化することができる。その性質を利用し、密度の関数として物質内部の構造とダイナミクスを研究した結果、SiO₄四面体構造を維持している密度範囲(最大20%増加する)において、高密度化とともに、物質内部の空隙が減少し、ボゾンピーク強度が減少し、高エネルギー側にシフトすることが明確に観測された。この大きな変化は、比熱にも非常に明瞭に表れた。

一方、理論的観点から、北大の中山先生が大きな仕事をなされた。彼は、複雑系をフレームワークに属する原子と、それにぶら下がる、いわば余分の自由度をもつ2種類の原子で単純化したモデルを提案した。⁵⁾ その結果、フレームワークを構成する原子集団が生み出す、コヒーレントなフォノン分散は、余分原子の個別的なインコヒーレントな運動に分断され、そこにエネルギーギャップを形成することを示した。このインコヒーレントな運動こそがBosonピークである。また、音響フォノン分散上に現れたエネルギーギャップは熱の伝導を妨げることから、熱伝

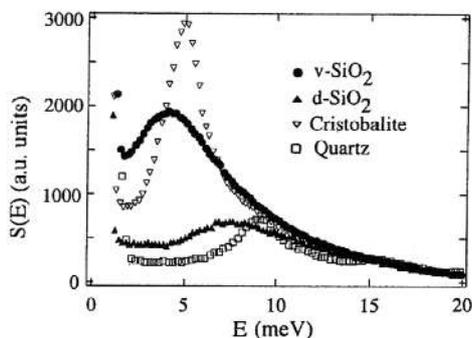


図3 低エネルギー領域(Bosonピーク)の比較。v-SiO₂: 通常の石英ガラス, d-SiO₂: 高密度石英ガラスと結晶系のCristobaliteおよびQuartz。

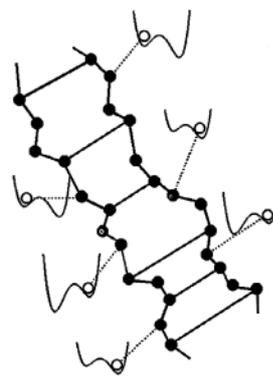


図4 Bosonピークの起源を説明する理論モデル。フレームワークに属する原子群と余分の自由度をもつぶら下りした原子群からなる。後者は、二準位ポテンシャル内にあると考えられる。

導のプラトーを形成するものと思われる。高密度化によって、物質内部の空隙が減少した際には、余分の原子の動きが妨げられることから、Bosonピーク強度の減少となって現れることになる。

筆者は、これら一連の研究により、ガラスのボゾンピークおよび特異な熱物性の概略は理解できたと考えている。また、この分野の研究に日本人が貢献した部分は大変大きなものがあったと思う。しかしながら、ガラスのダイナミクスのような基礎研究は当時においては、わが国ではあまり注目を受けない分野であったと言える。ところが、今日、エネルギー変換材料として脚光を浴びている熱電材料の開発や機構の理解にはなくてはならない基本的な概念となって役に立っている。このように考えると、その時点において、应用到直接結びつく研究だけ行っていればよいということでないことを改めて実感する。やはり、基礎があって応用の発展はある。

複雑系の機構の解明にはまだまだ多くの課題がある。イオン伝導の本質はまだ理解されていない。非弾性散乱を利用した研究はこの種の研究に対しても、今後大きく貢献するものと期待している。

文献

- 1) M. Arai, *et al.*: *Trans. American Crystall. Assoc.* **27**, 113 (1991).
- 2) K. Inoue and T. Kanaya, *et al.*: *J. Chem. Phys.* **95**, 5332 (1991).
- 3) U. Buchnau, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1318 (1988).
- 4) Y. Inamura, *et al.*: *Physica B* **263-264**, 299 (1999).
- 5) T. Nakayama: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1244 (1998); T. Nakayama: *Reports on Progress in Physics* **65**, 1195 (2002).

中性子で解明された磁気構造—電気四極子整列を含むもの

山口泰男

この項では中性子で解明された磁気構造について述べるのですが、近年盛んに研究されたものに、磁気相互作用間の競合によるフラストレート磁性体や酸化物超伝導体関連磁性体があります。ただ、これらについては別に項目がありますので、そちらを御覧ください。

ここでは著者が直接関与したことで、特に電気四極子整列を含むものについて述べることにいたします。

中性子で磁気構造を研究する場合に最初に必要なのは粉末中性子回折装置です。磁気構造も、複雑なものはいくつもの磁気モードが重なった状態が出てきます。単結晶で磁気反射を追い掛けていくと、ねらった領域の反射のみを観測することになり、ほかのモードに属する反射を見落とす可能性があります。ですから最初は粉末回折で三次元全体を見たデータが必要なのです。

ほどほどの分解能で高能率に重点をおいた粉末中性子回折装置HERMESは磁気構造解析には最適です。この装置は大山研司、山口泰男、大橋正義らによってJRR-3原子炉の熱中性子導管に設置されたものです。回折角1度おきに150本のカウンターを並べましたから、1度分をスキャンするだけで150度分のデータが取れます。直径10 mmの試料から1350 mm離れたところにある7 mm幅の窓(その中にカウンターがある)からなる20分の分解能をそのまま使い、ソーラーコリメーターを省略してシグナル増強をはかってあります。隣のカウンターとの間にはカドミウム板を入れてあって、各々のカウンターは試料だけを見るようになっています。これで高いS/N比を実現しています。また、角度送りにも工夫がしてあります。大きな角度変化は空気浮上で行いますが、ステップスキャンのような小さい角度送りはギア機構のみで行うため数秒ででき、しかも角度精度がよいのです。¹⁾

このような工夫によって高能率が達成され、近年の中性子ガイド管の性能向上もあって、3分あれば150度にわたる0.1度ステップの一応のパターンが取れます。また、2時間もかければ精密な解析に耐え得るデータが取れるのです。

このHERMESの高能率を活かしたのが小野寺秀也らによる RB_2C_2 系(Rは希土類)の磁気構造の研究です。²⁾ 結晶構造は図1に示すように、BCで作った網面とRの面とが交互に積み重なった単純な形で、空間群は $P4/mbm$ です。

磁気モーメントは希土類の4f軌道が担っていて、電子のスピンの軌道運動による軌道磁気モーメントが結合したものです。鉄族遷移元素の場合は、周りのイオンの影響で、軌道磁気モーメントはほとんど消滅していますが、

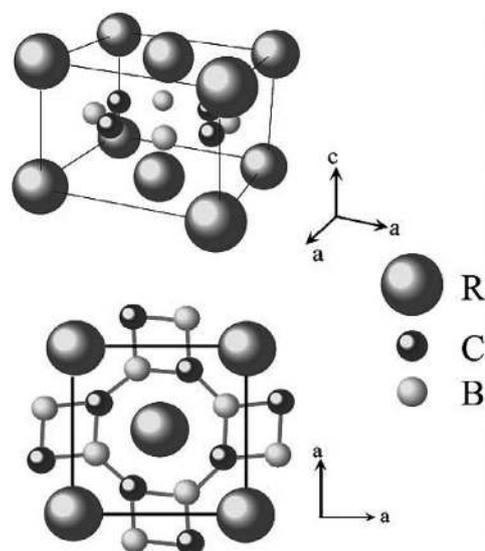


図1 RB_2C_2 (R: 希土類)の結晶構造

希土類の4f電子は内殻にあるため、軌道の乱れが少なく、軌道磁気モーメントが保たれているのです。そうして軌道を形成する電子分布は、通常の場合球対称からずれています。これを電気四極子として扱います。具体的なイメージとしては円盤型もしくは葉巻型の電子分布です。

軌道は周りのイオンが作る結晶電場によって動きに制約を受け、さらに低温では軌道間相互作用によって規則配列するようになります。電気的相互作用から出る軌道整列には強四極子整列と反強四極子整列とがあります。強四極子配列は軌道が一方向を向いて並ぶのに対し、反強四極子配列では隣り合う軌道が直角方向を向いて並ぶものです。

これとは別に磁気モーメント間には磁気相互作用が働きます。磁気相互作用には強磁性相互作用および反強磁性相互作用があります。これらは関与する磁気モーメントの向きを平行および反平行にするものです。いずれの場合も強四極子配列は矛盾なく共存できます。

それに対し、反強四極子配列は磁気相互作用と競合しますから、複雑で面白い磁気構造が出てきます。通常、四極子相互作用は弱くて、軌道整列温度は5 K以下のことが多いのですが、ここに取り上げる RB_2C_2 では特異的に四極子相互作用が大きいことが注目したポイントです。例えば DyB_2C_2 では反強四極子転移温度が $T_Q = 24.3$ Kと、従来のものより1桁大きい値を示します。それに対し反強磁性転移温度は $T_N = 15.3$ Kですから、2つの相互作用が拮抗しているのがわかります。

一般的に言って磁気構造は磁気伝搬ベクトルで表されます。

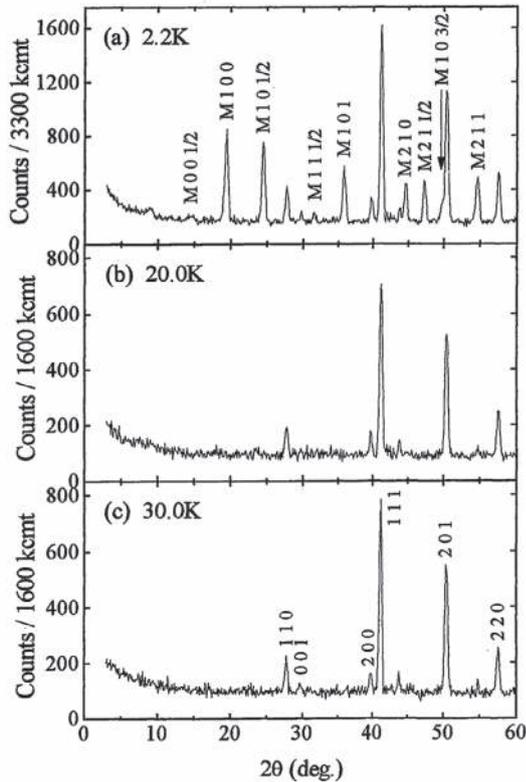


図2 DyB₂C₂の粉末中性子回折パターンの温度変化

例えばRB₂C₂の結晶で、コーナーのRがプラス方向でc面心のRがマイナス方向を向いた配列を考え、これをc軸方向に積み重ねた反強磁性構造の伝搬ベクトルは $k = (1\ 0\ 0)$ です。ここに取り上げるような競合系では、複数の伝搬ベクトルで記述される磁気構造が出現しますが、これらを見落とさなくとらえるためには、粉末中性子回折の精確なデータが必要です。特にRB₂C₂の場合は、中性子の吸収を考慮して、中性子実験用の試料のホウ素は同位元素¹¹Bを用いています。高価なアイソトープを使うため試料の量は多くなく、HERMESの高エネルギーが有効でした。

山内宏樹らによって得られたDyB₂C₂の中性子回折パターンは図2のようになっており、ここで磁気構造の伝搬ベクトルとして見えているのは(100), (001/2), (101/2)ですが、これに磁化測定から得られた微小な強磁性成分(000)が加わります。これら各成分の大きさを満たすような磁気構造の解は図3に示すようなものです。Dyの四極子は円盤型で、回転軸の方向が磁気モーメントの方向ですから、円盤の面がc軸方向に突っ立った形になっています。これを上下からBCでできた八員環で支えていますから、c面内の磁気モーメントの回転がスムーズにいきます。そのため四極子相互作用が見やすいという事情があるようです。

この後、T_QとT_Nの間の温度17.3 Kで共鳴X線散乱実験が行われ、反強四極子構造の基本はc軸方向に隣接する四極子の90度配列であることがわかりました。また、四極子が格子の電場と強く結合していて、円盤面がBの方向を向いたところに留まる傾向があるために、c面内最近接の四極子

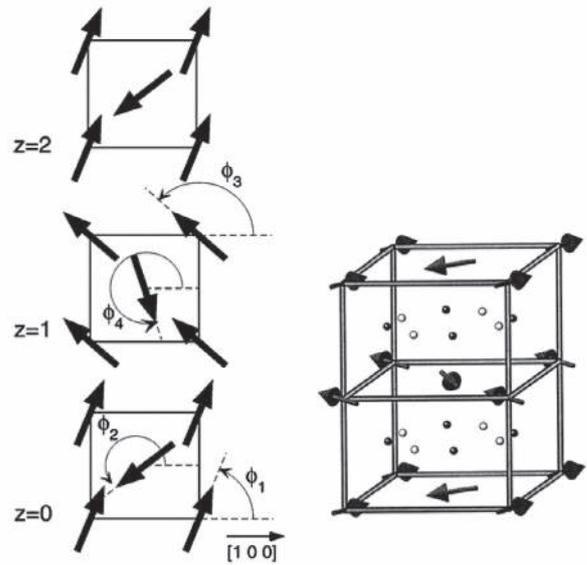


図3 DyB₂C₂の2.2 Kにおける磁気構造 $\mu = 7.6\mu_B$.

が互いに傾いています。この反強四極子配列に伝搬ベクトル(100)の反強磁性が加わったのが上記の磁気構造です。

その後、研究はほかの希土類を含むものに拡張されていきましたが、四極子相互作用の関与が顕著なのは、DyB₂C₂と同じように、磁気モーメントがc面内にあるHoB₂C₂およびTbB₂C₂でした。これらの希土類イオンの四極子も円盤型です。

HoB₂C₂では磁気相転移(T_N = 5.9 K)を起こし反強磁性になったのちに、さらに低温で反強四極子転移(T_Q = 4.5 K)を起こすことがわかりました。一般的に言えば磁気転移はすべての4f準位の縮退を解くために、磁気整列相では四極子転移は起こらないと考えられてきましたから、ここでは常識はずれのことごとが起こっているのです。比熱測定からは反強磁性と反強四極子転移に関与する4f準位が3本であることがわかっており、この準位の縮退の仕方から、このような転移が出てくるものと考えられています。反強四極子相での磁気構造はDyB₂C₂のものによく似ています。²⁾

金子耕自らによればTbB₂C₂ではT_N = 21.7 Kで上記のものとは異なる(101/2)の伝搬ベクトルをもつ反強磁性相に転移しますが、磁場の印可により反強四極子配列相に転移します。磁気構造が上記2つのものとは異なること、および磁場に対する応答やTbを球対称電子分布のGdで置換していったときの振る舞いから、これらの転移には磁気モーメント(磁気双極子)の高次項である磁気八極子の関与が指摘されています。³⁾

文 献

- 1) K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani and Y. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3319 (1998).
- 2) 小野寺秀也, 山口泰男: 日本応用磁気学会誌 **24**, 1302 (2000). H. Yamauchi, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2057 (1999).
- 3) K. Kaneko, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 3112 (2001). E. Matsuoka, et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 123707 (2006).

共鳴磁気散乱の発見と検証

並河一道

1. 背景

X線の散乱は入射X線の間と電子の相互作用によって生ずる現象であるが、これらの相互作用の大部分は入射X線の電場と電子の電荷の相互作用による電気的相互作用であり、この相互作用によるものが圧倒的に大きい。これに対し、通常のX線の散乱現象ではほとんど問題にされないけれども、小さいながら、入射X線の作る磁場と電子のスピン磁気モーメントによる相対論的な磁氣的相互作用がある。磁氣的相互作用には、ベクトルポテンシャルの場に存在する空間的な渦の作る磁場に電子のスピン磁気モーメントが相互作用して生ずるものと、スピン軌道相互作用に由来する、ベクトルポテンシャルの場に存在する時間的な渦の作る磁場に電子のスピン磁気モーメントが相互作用して生ずるものがある。

X線と電子の相対論的相互作用に基づくX線の磁気散乱はディラック方程式の発見以来よく知られており、原子核物理学の分野では、強磁性体によるコンプトン散乱断面積が磁化の向きによって異なる現象が γ 線の円偏光度の測定に用いられていた。PlatzmanとTzoarは、1970年にPRLに発表した論文において、X線磁気散乱を物性研究に利用する可能性を論じた。その中で、彼らは、円偏光したX線を用いたコンプトン散乱によって磁性電子のスピンを分解した運動量分布の測定ができること、および、磁性体によるX線の磁気ブラッグ反射を利用して中性子と同様に磁性体の磁気構造の研究が可能であることを論じた。その後、坂井信彦らによって磁気コンプトン散乱によるスピンを分解した運動量分布の測定が実証され、また、BergevinとBrunelによる反強磁性体酸化ニッケル単結晶の磁気超格子反射の観察によって磁気ブラッグ反射の検証が行われた。¹⁾ BergevinとBrunelは、反強磁性体酸化ニッケル単結晶で観察された磁気超格子反射がネール温度の高温側で観察されなくなることによって、この反射が磁気ブラッグ散乱によるものであることを主張したが、この実験は反射のスピン依存性を直接観察したものではなかった。

2. X線共鳴磁気散乱の発見

物質内電子は、原子の中心にある原子核に束縛されており、それぞれ固有の束縛エネルギーをもった固有状態にある。入射光のエネルギーが電子の束縛エネルギーと同程度の場合には、電子が光から束縛エネルギーを受け取って、非束縛状態へ励起される。非束縛状態へ励起された電子は入射光線と同じ光を放射して元の束縛状態へ戻る。物質系が励起状態にある時間のほうがパルスの持続時間よりも短い場合には、入射光と散乱光の位相の関係は確定的で、光

の吸収と放射は一連の単一の量子力学的過程となる。このような現象は共鳴散乱と呼ばれ、その散乱振幅は波長の程度となり、非共鳴の散乱振幅に比べて著しく大きくなる。

筆者らは、強磁性体ニッケルを試料に、 π 偏光X線を用い、交番磁場を散乱面に垂直に印加し、スピンの向きを反転させてブラッグ反射強度の非対称性を観察してX線磁気散乱の検証を行うことを計画した。フォトンファクトリーが稼働するとすぐ、放射光X線を用いて、ニッケルのK吸収端で非共鳴磁気散乱と共鳴散乱の交差項による非対称度の増大を観察する実験を行った。²⁾ 実験結果は、図1のように、吸収端近傍から外れたエネルギー領域では期待される非対称度が現れるが、吸収端近傍では同じ程度の大きさの逆符号の非対称度が現れるものであった。観察されたスペクトルから非共鳴磁気散乱と共鳴散乱の交差項による非対称度を引き去ると吸収端近傍にピークをもつ吸収型のスペクトルの現れることを見出した。

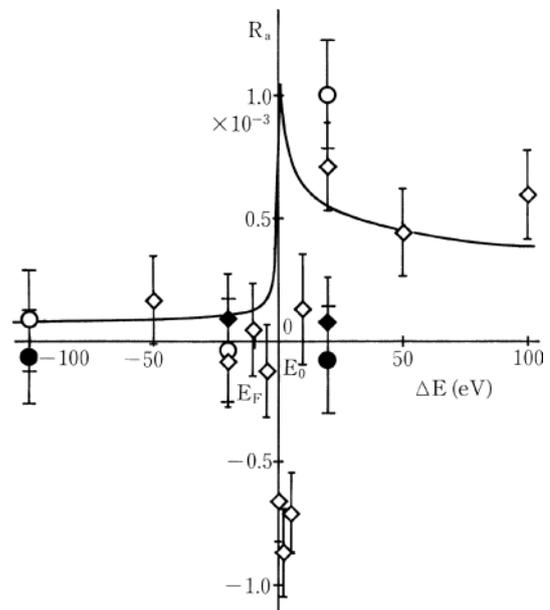


図1 印加磁場反転によって観察された、強磁性体ニッケル単結晶220反射強度の非対称度。白印は磁場強度5.8 KOe、黒印は磁場強度0 Oeで観察されたデータを表し、丸印と四角印はそれぞれ独立な測定によって得られたデータを意味する。実線は計算から期待される非共鳴磁気散乱と共鳴散乱の交差項による非対称度を表す。

3. 共鳴磁気散乱の検証

X線のエネルギーが内殻電子の束縛エネルギーに近い時には、X線の磁氣的相互作用による共鳴散乱が現れ、強磁性体

の場合、X線の散乱強度には共鳴磁気散乱振幅と大きな電氣的散乱振幅の交差項が、通常の電氣的散乱強度の 10^{-3} 程度の大きさで現れる。しかしながら、電氣的散乱振幅と磁氣的散乱振幅が異なる散乱ベクトルに現れる反強磁性体ではこの機構による共鳴磁気散乱はきわめて弱くなることがわかる。

一方、内殻状態にスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂が現れ、磁性イオンのように、遷移の中間状態の状態密度にスピンの向きによる差が存在する場合には、パウリの原理と角運動量の選択則によって、量子化軸の向き(磁気モーメントの向き)に依存する共鳴交換散乱と呼ばれる散乱振幅が現れる。Gibbsらはネール温度以下でスパイラルスピン構造をとる磁性体ホロミウムを試料に用いて、 L_{III} 吸収端においてスピン構造による非整次反射を観察した。³⁾ Hanonnらによれば、共鳴交換散乱振幅は、電磁場の角運動量とその成分を表す量子数をL, Mとして、偏光依存性を表す部分

$\mathbf{e}_f^* \cdot \mathbf{Y}_{LM}^{(1)}(\hat{\mathbf{k}}_f) \mathbf{Y}_{LM}^{(1)*}(\hat{\mathbf{k}}_o) \cdot \mathbf{e}_o$ と状態間遷移を表す部分 $F_{LM}^{(1)}(\omega)$ の積で表すことができる。⁴⁾ ここで、 $\mathbf{Y}_{LM}^{(1)}(\hat{\mathbf{k}}_f)$ は球ベクトル基底のベクトル球関数であり、 \mathbf{e}_o および \mathbf{e}_f は、それぞれ入射X線および散乱X線の偏光ベクトルである。また、状態間遷移を表す部分、 $F_{LM}^{(1)}(\omega)$ は、

$$F_{LM}^{(1)}(\omega) = \sum_{\alpha\eta} \left\{ \frac{p_\alpha p_\alpha(\eta) \Gamma_x(\alpha M \eta) / \Gamma(\eta)}{X(\alpha\eta) - i} \right\}$$

$$X(\alpha\eta) = \frac{2\{\varepsilon(\eta) - \varepsilon(\alpha) - \hbar\omega\}}{\Gamma(\eta)}$$

$$\Gamma_x(\alpha M \eta)$$

$$= 4\pi \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{e^2}{m} \left(\frac{L}{2L+1} \right) k^2 \left\langle \alpha \left| \sum_i r_i^L Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right| \eta \right\rangle^2$$

と書き表される。これらの表式において、 $\langle \alpha |$ は遷移の始状態を表し、 $|\eta\rangle$ は内殻にホールを残して電子が外殻に励起された励起状態を表す。また、 p_α は始状態の占有確率を表し、 $p_\alpha(\eta)$ は始状態が $\langle \alpha |$ で外殻状態が占有されていない確率を表している。また、 $\Gamma(\eta)$ は励起状態 $|\eta\rangle$ のエネルギー幅を表している。例えば、2p内殻状態と5d非占有状態間の双極子遷移による共鳴交換散乱振幅を考えて、 $\Gamma_x(\alpha \pm 1\eta)$ に現れる行列要素 $\langle \alpha | \sum_i r_i Y_{1\pm 1}(\hat{\mathbf{r}}_i) | \eta \rangle$ は、始状態 $\langle \alpha |$ と終状態 $|\eta\rangle$ がそれぞれ1組の量子数 (J, M_J, S, M_S) および (J', M_J', S, M_S') で表せる場合、角度依存性を表す部分と動径分布を表す部分に分離できる。角度依存性を表す部分の2乗 $|\langle J, M_J | Y_{1\pm 1}(\hat{\mathbf{r}}_i) | J, M_J \rangle|^2$ を可能な M_J と M_J' の組について求め、多数スピン状態(\uparrow)と少数スピン状態(\downarrow)について表すと、多数スピン状態(\uparrow)と少数スピン状態(\downarrow)が非占有の確率を、それぞれ $\rho(\uparrow)$ および $\rho(\downarrow)$ とすれば、偏光依存性を表す部分をデカルト表現で表し、 f_{ex}^r の実数部分は

$$f_{ex}^r = -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{e^2}{m} k^2 (\mathbf{e}_f^* \times \mathbf{e}_o) \cdot \hat{\mathbf{z}}_J \left\{ \rho(\uparrow) - \rho(\downarrow) \right\}$$

$$(Q_{\uparrow\uparrow} - Q_{\uparrow\downarrow}) \frac{\Gamma(\eta)/2}{(E_\alpha - E_\eta + \hbar\omega)^2 + \{\Gamma(\eta)/2\}^2}$$

となる。 $Q_{\uparrow\uparrow}$ および $Q_{\uparrow\downarrow}$ はそれぞれ多数スピン側の遷移確率 $|\langle J', M_J' | Y_{1\pm 1}(\hat{\mathbf{r}}_i) | J, M_J \rangle|^2$ および $|\langle J', M_J' | Y_{1\pm 1}(\hat{\mathbf{r}}_i) | J, M_J \rangle|^2$ の可能な M_L, M_L' の組についての和である。ここで、 $\hat{\mathbf{z}}_J$ は磁性原子の磁気モーメントによって決まる局所的量子化軸を表す単位ベクトルである。共鳴交換散乱は、角運動の選択則による励起電子のスピンによる遷移確率の相違と中間状態のスピンによる状態密度の差を反映する現象である。共鳴交換散乱振幅は磁氣的相互作用による散乱振幅ではないが、散乱原子の磁気モーメントの向きに依存することから、この現象もまた共鳴磁気散乱と呼ばれている。

原子の内殻状態にスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂が存在しないs-状態でも、共鳴散乱の中間状態にスピン・軌道相互作用スピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂が存在すれば共鳴交換散乱が現れるが、散乱振幅の大きさは小さく磁氣的相互作用による共鳴散乱振幅と同程度である。内殻状態にスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂が存在しないs-状態では、中間状態の状況によって異なるが、基本的には両者の寄与を考えなくてはならない。しかしながら、円偏光の場合、磁氣的相互作用による共鳴散乱振幅は、前方散乱には現れない特徴をもっている。Schutzらは、磁化した鉄の薄膜を用いて、K吸収端で吸収係数の測定を行い、右円偏光した入射X線と左円偏光した入射X線を用いた場合、吸収係数に差異の現れること(XMCD)を見出した。⁵⁾ また、この現象は光電子のスピン偏極と励起状態のスピンによる状態密度の差による現象であることを指摘した。屈折率の虚数部が前方散乱振幅の虚数部に対応するという一般的な関係がスピン依存部分についても成立することから、SchutzらがXMCDの解釈に用いた光電子のスピン偏極は、角運動の選択則によるスピンに依存した励起確率の相違に対応するものであることがわかる。その後、希土類強磁性体ガドリニウムのL吸収端で、筆者らによってX線の共鳴磁気散乱が測定され、SchutzらによってXMCDが測定された。共鳴磁気散乱の非対称度のプロファイルは、XMCDのプロファイルときわめてよく一致することが確認された。

文 献

- 1) F. De Bergevin and V. B. Brunel: *Acta Cryst. A* **37**, 314 (1981).
- 2) K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima and H. Kawata: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4099 (1985).
- 3) D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills and C. Vettier: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1241 (1988).
- 4) J. P. Hanonn, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1245 (1988).
- 5) G. Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Fram and G. Materlik: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).

非共鳴磁気散乱と電子軌道

伊藤正久

非共鳴磁気散乱は、X線波長が構成原子の吸収端から十分遠く共鳴効果が微弱となる弾性散乱、すなわち通常のX線回折の一種である。そこで、これをX線磁気回折(X-ray Magnetic Diffraction: XMD)と呼ぶこととする。XMDの対象は強磁性体と反強磁性体があり得るが、本稿は前者に限定する。強磁性体のXMD実験は、磁化反転に伴うX線回折強度の相対的变化(これを磁気効果と呼ぶ)を測るものである。磁気効果から得られる物理量は磁気形状因子である。さらにXMDは、磁気形状因子をスピンモーメント成分と軌道モーメント成分に分離測定できるという特長を有し、偏極中性子回折(Polarized Neutron Diffraction: PND)と相補的な実験であると言える。本稿では、Photon Factory等において筆者が経験したことなどを交えながら強磁性体のXMD実験について述べる。

XMD実験の歴史を概観してみる。X線と磁性体との磁気的な相互作用による散乱の可能性を最初に予言したのは米国Bell研のPlatzman & Tzoar (1970年)であろう。彼らは、①無偏光X線と反強磁性体の組み合わせによる磁気ブラッグ散乱実験と、②円偏光X線と強磁性体の組み合わせによる磁気コンプトン散乱実験の可能性を指摘した。①の予測は2年後に仏CNRSのBergevin & Brunelによって、X線管球とNiO結晶を用いて実現された。②の予測は、坂井信彦氏らにより極低温に冷却された線源から放射される円偏光 γ 線とFeを用いて実現された(1976年)。②についてはその後、英国のCooper氏らにより偏向磁石から斜め上方(あるいは下方)に出射される楕円偏光放射光X線を用いる方法(off-plane法)にも行われている(1986年)。

さて、Platzman & Tzoarの予言にはなかったが、強磁性体のXMDの最初の実験が、Bergevin & Brunelにより、1981年にX線管球を用い、純鉄およびZnフェライトの粉末試料にて、次いで1983年に仏LUREの放射光X線を用いZnフェライトの粉末試料にて行われた。彼らは偏光を考慮したX線磁気散乱理論を構築し、実験により回折強度の磁気効果を検証したのであった。この頃日本においては、1985年に並河一道氏らが強磁性体Niを用いて“共鳴磁気散乱”を発見し、世界の放射光の磁気散乱研究に大きな影響を及ぼした。同時期に米国のBlumeや英国のLoveseyによりX線磁気散乱理論が構築された。その後、磁気形状因子測定を目的としたXMD実験が、1989年に独DESYにてKaiserらにより多結晶鉄を試料として、また1992年に日本のKEK-ARにおいて桜井吉晴氏らにより単結晶Fe-3%Siを試料として行われた。これらの実験

では単色X線が用いられた。ほぼ同じ頃(1991年)、英国Daresburyにおいて、Collins, Laundryらにより白色楕円偏光X線と単結晶試料を組み合わせる白色XMD法が開発され、PND実験に匹敵する精度でのFe磁気形状因子測定に至った。¹⁾

筆者は当時、英国Warwick大学のCooper氏の下に滞在しており、その期間中にDaresburyグループ(彼らはかつてCooper氏の学生あるいはポスドクであった)が行ったNi単結晶の白色XMD実験に参加することができた。筆者に与えられた課題はNi単結晶のロッドから4 mm角の立方体試料を切り出すことであった。英国で2番目に古い(と言われていた)スパークカッターと悪戦苦闘しながらやっと目的を達成した。XMD実験はDaresburyの放射光施設SRSのビームライン7.6においてoff-plane法により行った。X線ビームを通すために磁極の中央に穴を開けてある小型電磁石(Oxford社製)を用いた。データ解析を行う過程で、彼らの用いる式がきわめて簡潔で実験の本質を明快に説明していることに感銘を受け、優れた英国の科学者の神髄に触れた気がした。

帰国後、筆者はPFのビームライン3Cにて強磁性体の白色XMD実験を開始した。蓄積リングの電子ビームパラメータのうち、縦方向の角度発散(σ_y)が小さいビームラインが本実験に適しており、河田洋氏の助言により3Cを選択した。電子ビーム軌道の安定性も重要な因子であり、これら2つの条件が高度なレベルで両立しているPFリングのBL3Cが白色XMD実験にきわめて適していることが判明した。以後、白色XMD実験は専らPF-BL3Cにて行われることとなった。

ここでXMDに関係する磁気散乱理論に少しふれる。磁性体からのX線散乱振幅は $F_c + iF_m$ と表される。¹⁾ F_c は電子電荷による散乱(トムソン散乱)、 F_m は磁気モーメントによる磁気散乱を表す。散乱断面積は、 $|F_c|^2 + 2\text{Im}\{F_c F_m\} + |F_m|^2$ と表され、それぞれ、電荷散乱項、電荷磁気干渉項、純磁気散乱項と呼ばれる(ここでは第1近似として F_m は実数とする)。磁性に寄与する電子数の全電子数に対する割合は 10^{-1} 程度以下であること、さらに F_m にはエネルギー係数 $\gamma = E/E_0$ (E は入射X線エネルギー、 E_0 は電子静止質量エネルギー)が掛っており、 $\gamma \approx 10^{-2}$ 程度となるので、 F_m は F_c に比べ 10^{-3} 程度以下の大きさとなる。強磁性体のXMDは、原子と磁気モーメントの配列周期が同じになるので、同一の逆格子点で F_c と F_m のピークが重なり電荷磁気干渉項 $\text{Im}\{F_c F_m\}$ を利用できるのが特長である。干渉項の電荷散乱強度 $|F_c|^2$

に対する大きさの比は 10^{-3} 程度である。干渉項を利用するには(すなわち $\text{Im}\{F_c F_m\}$ が実数となるには), F_c が虚部をもつ必要がある。これには, 原子散乱因子あるいは結晶構造因子の虚部を利用する方法, および, 偏光ベクトル項に虚部をもつ楕円偏光を利用する方法がある。Bergevin & Brunelの1981年の最初のXMD実験は前者の方法が, 1983年の放射光実験は後者の方法が用いられた。偏向磁石放射光であるPF-BL3Cでは, 対象物質によらずより普遍的に用いられる後者の方法を採用し, off-plane法による楕円偏光を利用した。

上記の散乱断面積の式で, $|F_c|^2$ を電荷散乱強度 I_c , 電荷磁気干渉項を改めて磁気散乱強度 I_m とする。以下の3つの実験条件, ①試料結晶における散乱面を蓄積リングの電子軌道面(通常は水平面)に平行にとり, ②散乱角を 90° (ブラッグ角を 45°)とし, ③試料結晶の磁化を散乱面に平行に揃える, のもとでは, 全回折強度は $I_{\pm} = I_c \pm I_m$ と表され, $I_c = |n(\mathbf{k})|^2 (1 - P_L)$, $I_m = \gamma P_C n(\mathbf{k}) [\mu_S(\mathbf{k}) \sin\alpha + \mu_L(\mathbf{k}) (\cos\alpha + \sin\alpha)]$, である。 \mathbf{k} は逆格子点, $n(\mathbf{k})$ は電子電荷による散乱因子(結晶構造因子), $\mu_S(\mathbf{k})$ は磁気形状因子のスピンの成分(スピン磁気形状因子), $\mu_L(\mathbf{k})$ は軌道成分(軌道磁気形状因子), P_L と P_C は入射X線の直線偏光度と円偏光度, γ は上述のエネルギー係数, α は入射X線方向と試料の磁化方向との間の角度, \pm は磁化の向きを表す。なお, ここでは簡単のため, $n(\mathbf{k})$, $\mu_S(\mathbf{k})$, $\mu_L(\mathbf{k})$ は実数とする。

上述の全回折強度式より磁化反転に伴う回折強度の相対変化(磁気効果)は, $R \equiv (I_+ - I_-) / (I_+ + I_-) = \gamma f_p \mu_\alpha(\mathbf{k}) / n(\mathbf{k})$ と表される。ここで, $f_p = P_C / (1 - P_L)$ は偏光因子, $\mu_\alpha(\mathbf{k})$ は角度 α に依存する磁気形状因子で $\mu_\alpha(\mathbf{k}) = \mu_S(\mathbf{k}) \sin\alpha + \mu_L(\mathbf{k}) (\cos\alpha + \sin\alpha)$ である。これより, 放射光の偏光特性と試料の結晶構造がわかっているならば, R を実測することにより, 磁気形状因子 $\mu_\alpha(\mathbf{k})$ が得られることがわかる。さらに, $\mu_\alpha(\mathbf{k})$ が角度 α に依存していることを利用すると, $\mu_S(\mathbf{k})$ と $\mu_L(\mathbf{k})$ を分離して実測できる。これは磁気形状因子のLS分離と言われXMDの特長の1つである。 $\alpha = 135^\circ$ の時は $\mu_{135}(\mathbf{k}) = \mu_S(\mathbf{k}) / \sqrt{2}$ であり, この実験配置(S配置と呼ぶ)から $\mu_S(\mathbf{k})$ のみが得られる。 $\alpha = 0^\circ$ の時は $\mu_0(\mathbf{k}) = \mu_L(\mathbf{k})$ となり, この実験配置(L配置)から $\mu_L(\mathbf{k})$ のみが得られる。 $\alpha = 90^\circ$ のときは, $\mu_{90}(\mathbf{k}) = \mu_T(\mathbf{k}) = \mu_S(\mathbf{k}) + \mu_L(\mathbf{k})$ となり, 全磁気形状因子 $\mu_T(\mathbf{k})$ が得られる(T配置)。 $\mu_T(\mathbf{k})$ はPND実験で得られる磁気形状因子と同等のものである。 $\alpha = 45^\circ$ のときは $\mu_{45}(\mathbf{k}) = \mu_S(\mathbf{k}) / 2 + \mu_L(\mathbf{k})$ が得られる(L+S/2配置)。図1に示すこれらの4つの実験配置の中から2つを組み合わせることによりLS分離ができる。このように得られた $\mu_S(\mathbf{k})$, $\mu_L(\mathbf{k})$, $\mu_T(\mathbf{k})$ を実空間へフーリエ変換することにより, それぞれの磁気モーメントの実空間密度分布が得られる。

最後に実験例を紹介する。これは筆者らの群馬大グループとKEKの中尾裕則氏, 村上洋一氏, 東大の田口康二郎

氏, 十倉好紀氏, 名大の西堀英治氏, 坂田誠氏らの共同研究として行われた。試料は軌道整列系強磁性体 YTiO_3 である。Tiの3d電子軌道(t_{2g})が規則的に整列すると言われている物質である。キュリー温度が30 Kであり, 温度15 Kにおいて, S配置でスピン磁気形状因子 $\mu_S(\mathbf{k})$ を, 80点程度の逆格子点にて測定し,²⁾ さらに, 最大エントロピー法を利用して, 実空間のスピン磁気モーメント密度分布を得た。^{2), 3)} その結果を図2に示す。Tiサイトに t_{2g} 軌道に特有な四つ葉クローバー型の形が規則的に整列しているのが見てとれる。XMD実験により実測されたスピン磁気形状因子をとおして, 3d軌道を直接観測したと言えるであろう。

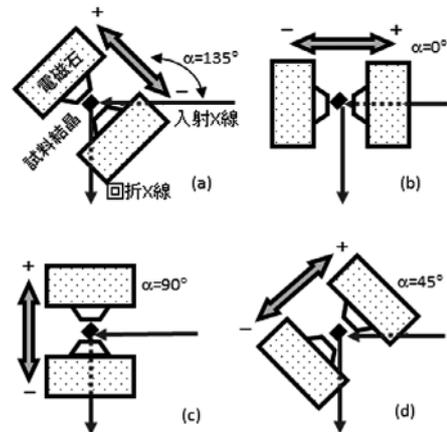


図1 XMDの実験配置. (a)S配置($\alpha = 135^\circ$), (b)L配置($\alpha = 0^\circ$), (c)T配置($\alpha = 90^\circ$), (d)L+S/2配置($\alpha = 45^\circ$).

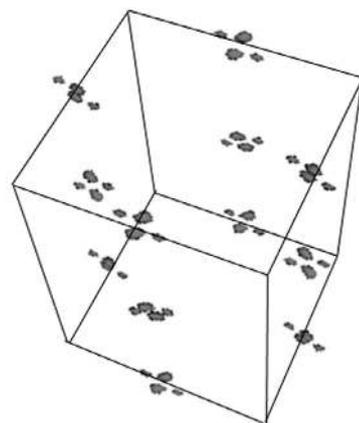


図2 YTiO_3 のスピン磁気モーメント密度分布

文献

- 1) see for example, S. W. Lovesey and S. P. Collins: *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials* (Clarendon, Oxford) 90 (1996).
- 2) M. Ito, N. Tsuji, H. Adachi, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi and Y. Tokura: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **238**, 237 (2005).
- 3) K. Suzuki, M. Ito, N. Tsuji, H. Adachi, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, Y. Tokura, E. Nishibori and M. Sakata: *Key Engineering Materials* **459**, 7 (2011).

放射光で測定した磁気構造

佐々木 聡

反強磁性酸化物MnOの磁気構造解析(Shull and Smart: *PR*, 1949)以来, 磁気構造は主に中性子回折法で解析されてきた。X線散乱の大部分は, X線の電場と電子の電荷との相互作用による電荷散乱であり, 磁気構造解析には不向きであると考えられてきた。しかし, X線磁場と電子スピンの磁気モーメントとの間にも相互作用があり, 電荷散乱強度の 10^{-6} 程度と微弱ながら磁気散乱する。得られる信号が弱いため, NiOの磁気超格子反射が観測される(Bergevin and Brunel: *PhysLett*, 1972)までに20年以上が掛かっている。しかし放射光の出現で, 状況は大きく変化した。偏光特性や電子遷移との関連を最大限に活用することで, 中性子では困難な磁気構造解析や磁性電子解析がX線で可能になり, 名実ともに, 中性子との相補的な役割が期待されている。ここでは, 放射光硬X線を用いた磁気構造解析のうち, 黎明期の日本での研究を中心に記述する。

特筆すべきは, 並河一道ら(*JPSJ*, 1985)による強磁性体Niの共鳴磁気散乱の観測である。日本の放射光施設Photon Factory (PF)の始動から時を経ずに得られた成果であり, Fe *K*吸収端でのX線磁気円二色性(XMCD)測定(Schutz, *et al.*: *PRL*, 1987)よりも早い。

放射光X線で磁気構造情報を得る実験手法としては, XMCDなどの分光法, 磁気EXAFS, 非共鳴磁気散乱, 非弾性散乱, X線共鳴磁気散乱, 磁気コンプトン散乱, X線核磁気共鳴などがある。X線領域で電子のspin偏極を比較的簡単に調べるには, 円偏光の向き, あるいは磁場の向きのいずれかを反転させ, その微弱な信号差を利用するのがよい。そのための円偏光生成は, 放射光硬X線磁性研究に重要であるので, 放射光円偏光の利用法を年代順に示す。(1)電子軌道面から上下にずらし, π 偏光成分を含む楕円偏光を利用する。(2)円偏光アンジュレータを利用する。(3)透過型ダイヤモンドX線移相子¹⁾を利用する。動力学的回折で複屈折を用いる透過型移相子では, 結晶を通過する σ 偏光と π 偏光成分との位相差で, 左右円偏光や垂直直線偏光を生成できる。上述の並河らの共鳴磁気散乱実験では円偏光(1)が用いられ, 移相子が使えない軟X線分光実験では円偏光(2)が主流である。円偏光(3)は, 硬X線領域で高透過率であり, ハッチ内に設置できるため, X線分光や回折実験に有利である。最近では, 結晶構造中の分子のキラリティが円偏光利用で決められており, 磁気構造への期待も大きい。

円偏光X線によるXMCDは, 角運動量に敏感で, スピンや軌道磁気モーメントの観測, 混成電子軌道や局在性

など, 特定元素の磁気状態(磁気分極)を見るのに優れている。原子の吸収端で, 左右円偏光あるいは磁場を反転して, 電離箱などで吸収の差を測定する。EXAFSに比べ $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 程度の微小な磁気情報を利用するため高S/N比が必要であるが, 吸収実験のため簡単な実験配置でよい。一般にXMCDスペクトルのみから磁気構造を決定するのは困難であるが, 光吸収過程が電子多重極遷移に従うので, 磁気状態を調べるのに有利である。多くの遷移金属・希土類磁性物質でXMCDが報告されている。日本では圓山裕氏のグループを中心に, PFのBL-28BやSPring-8のBL-39XUで精力的な実験が行われた(Maruyama, *et al.*: *PhysB*, 1995)。円偏光移相子を使い, 価数選択性やサイト選択性を扱った初期の実験としては, $\text{Fe}^{3+}[(\text{Fe}_x^{2+}, \text{Ni}_{1-x}^{2+})\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ 固溶体の研究が挙げられる。²⁾ 2000年代に入ると, 特に第三世代放射光SPring-8のアンジュレータ光源(BL-39XU)からのX線を利用し, 高速偏光切替えて高S/N計測が行われ, 希薄磁性体³⁾や強磁場下での測定に威力を発揮している。低発散光源で数 μm に集光できるため, ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高圧下XMCD実験が行われている。例えば, 石松直樹ら(*JPSJ*, 2007)によるFe, Co, Ni金属の高圧下強磁性磁気状態の研究がある。

EXAFS領域におけるXMCDは, EXAFSと同様に振動パターンをもち, 磁気的なEXAFS解析が可能ではあるが, 磁性原子で原子間距離にどの程度の差がでるのかは未知の部分である。DESYで円偏光(1)を用いたGd系実験(Schutz, *et al.*: *PRL*, 1989)が行われた後, わが国でもPF-BL-28Bで円偏光(2)を用いた磁気EXAFSの実験が行われた。小林憲司ら(*PhysB*, 1995)によるマグネタイトの研究がある。

コンプトン散乱はX線と電子の粒子的な衝突で起こり, エネルギーと運動量保存則が成り立つため, 電子の運動量分布が求まる。円偏光X線と磁場反転を用いて磁性電子の運動量分布やspin磁気モーメントを測定し, 磁性電子の波動関数(磁気コンプトンプロファイル)が求められた。1988年に河田洋・塩谷巨弘氏らが中心になり楕円偏光ウィグラー(PF-AR-NE1)が設置され, 3d, 4f, 5f磁性体の磁気コンプトンプロファイルが60 keVX線で測定された(坂井信彦: *JAC*, 1996)。三次元磁性電子運動量密度分布や散乱断面積のspin磁気モーメント依存が求まっている。現在では, SPring-8 (BL08W)の260 keVX線に引き継がれ, 電子軌道分解磁気コンプトンなどの研究が行われている。

非共鳴の白色X線磁気回折でspinおよび軌道磁気モーメントの情報が求まり, 三次元反射データによる磁気構造

解析が行われている(伊藤正久氏執筆参照)。

並河らの共鳴磁気散乱発見に触れたが、この手法は磁性原子の吸収端で観測強度の増大が見込まれ、通常の磁気測定では強度が弱い系に有効である。特に、希土類やアクチノイド系の磁性原子では、外殻でスピン分極し、内殻でスピンと軌道が結合することで、数桁の共鳴磁気散乱強度の上昇が報告されている(Hannon, *et al.*: *PRL*, 1988)。遷移金属のK吸収端では、1s軌道にスピン・軌道結合のエネルギー分裂は存在しないと考えられるが、測定にかかる十分な共鳴磁気散乱効果が存在する。結晶構造因子の式の中で、原子散乱因子は共鳴磁気散乱に対しても共鳴散乱(異常分散)と同様に線形関係にあり、通常の結晶構造解析法で磁気構造解析が可能である。

多層膜結晶に対する応用がある。多層膜の共鳴磁気ブラッグ反射は低角の散乱領域に現れる。そのため、円偏光を用いると偏光因子の項による減衰を避けられ、強い共鳴散乱が期待できる。電荷散乱からの寄与を分離除去するためには、XMCDと同様、左右円偏光での散乱強度差、あるいは磁場反転での強度差を利用する。求める量は鏡面反射の非対称度 $R = (I^+ - I^-) / (I^+ + I^-)$ である。橋爪弘雄ら(*PhysB*, 1998)は、Fe/Gd多層膜の共鳴X線磁気散乱を米国APSでGd L_{III} 吸収端にて測定した。分散面と外部磁場との平行・垂直配置を利用してGd層の磁化分布を求め、界面と内部との間での磁化回転を温度ごとに議論している。その後もSPring-8 (BL39XU)にて、多層膜中の磁性層のスピン分極分布を求める研究が続いている。

共鳴磁気ブラッグ散乱の初期の研究から、種々の磁性物質で磁気秩序により出現する超格子反射の観測が行われてきた。最近ではSPring-8 (BL02B1, BL19LXU)を利用し、ATS散乱でIrやOs酸化物の5d磁気構造が議論されるにまで至っている(大串研也ら: *PRL*, 2013)。また、指数の異なる数多くの磁気ブラッグ反射と対称性の議論から、可能な磁気構造を絞り込む研究(Kim, 大隅寛幸ら: *Sci*, 2009)も出てきているが、まだ大半は、手法的にBergevin and Brunelによる磁気超格子反射観測の域を出ていない。

一般に結晶学的に磁気構造解析を行うには、禁制反射位置に観測される磁気ブラッグ反射のみでは情報不足で、結晶解析の王道であるいろいろな原子位置を通る結晶面(反射の指数)で切る情報がどうしても必要になる。一般的な反射に共鳴磁気効果が含まれるかの検証として、磁気DAFS (diffraction XAFS)の結果は重要である。小林ら(1998)は、円偏光(1)と磁場反転から、マグネタイトやYIGの共鳴磁気散乱強度を測定し、エネルギー依存から共鳴磁気散乱効果が十分に抽出できることを示した。⁴⁾その後、構造解析用の小さな結晶を4軸回折計にセットして、円偏光(3)による偏光反転で、共鳴磁気散乱による電子軌道解析や磁気構造の決定が続けられている。直径0.13 mm球のマグネタイト単結晶を用い、共鳴磁気散乱でフェリ

磁性の電子軌道を直接見た結果を図1に示す(奥部真樹, 佐々木聡: 2013)。結果はLSDA計算ともよく合っている。また、2004年頃からは、X線でも中性子磁気構造解析のように、共鳴磁気ブラッグ反射の三次元強度データ測定が行われ、少しずつX線磁気構造解析の結果が出てきている。一例として図2に、遷移金属添加Baフェライト内でのFeスピンの傾きを、円偏光反転での非対称度を利用して構造解析した結果を示す。⁵⁾共鳴磁気ブラッグ反射を用いた構造解析法は、共鳴による増幅効果に加え、吸収端での電子遷移に関係づけられることから今後の発展が期待できる。

このほかに、共鳴軟X線磁気散乱の研究、軟X線MCDの研究、核スピンによる核磁気共鳴の研究、非弾性散乱の研究、超高磁場下での共鳴磁気X線回折の研究などがあるが、磁気構造解析からはずれるので省略する。

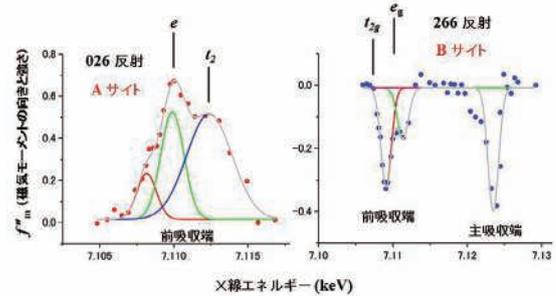


図1 マグネタイトについて共鳴磁気ブラッグ反射から求めたフェリ磁気モーメントと吸収端での非占有電子軌道

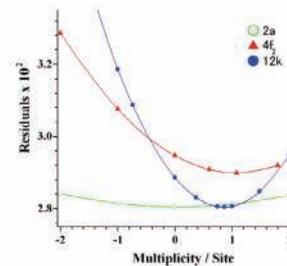


図2 Baフェライトのサイトで規格化した磁気多重度 m と最小二乗精密化での残差因子。⁵⁾ Fe イオンの磁気モーメントは、2a, 4f₂, 12k サイト中で c 軸から 90°, 0°, 31° 傾く。 $m = 1$ (c 軸平行), $m = -1$ (c 軸反平行), $m = 0$ (c 軸垂直)。

文 献

- 1) K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka and S. Kikuta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L407 (1991).
- 2) F. Saito, T. Toyoda, T. Mori, M. Tanaka, K. Hirano and S. Sasaki: *Physica B* **270**, 35 (1999).
- 3) N. Shimizu, S. Sasaki, T. Hanashima, K. Yamawaki, H. Udagawa, N. Kawamura, M. Suzuki, H. Maruyama, M. Murakami, Y. Matsumoto and H. Koinuma: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 800 (2004).
- 4) K. Kobayashi, H. Kawata and K. Mori: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 972 (1998).
- 5) M. Okube, A. Kinoshita, J. Yoshizaki, T. Toyoda and S. Sasaki: *J. Phys.: CS* **425**, 102005 (2013).

第2章

構造物性・材料科学

2. 材料科学

新物質探索と物性

伊藤 満

第1次超伝導ブームが収斂しかかった1993年、筆者は中村哲朗先生と共同でペロブスカイト型酸化物を対象にして新物質合成に取り組んでいた。中村哲朗先生は企業勤務から大学に戻り、沢田正三先生や野村昭一郎先生の研究室の助手を経験してから当時の東工大工業材料研究所(現応用セラミックス研究所)に赴任された経験をおもちであった。この理由からか、中村先生は強誘電体に対して特別な想いをおもちであったと推察される。1992年に稲熊宜之氏(現学習院大学)が3年の企業勤めを経て工業材料研究所に助手として戻ってきた際、博士のテーマとして新しい強誘電体を研究して欲しいと言だけ指示があったと記憶している。稲熊氏も筆者も強誘電体に関してはまったくの素人であるため、サーベイした結果、新しい強誘電体候補として、2-4型のペロブスカイト型酸化物 $A^{2+}B^{4+}O_3$ においてAサイトの2価イオンを1価と3価で平均2価を維持した、例えば $Sr^{2+} \Rightarrow (Li^+, La^{3+})$ の置き換えを行えば、 La^{3+} に比べて小さな Li^+ イオンが結晶学的な格子点からずれて占有してオフセンターダイポールを形成し、これがBサイトイオンの変位を助けて強誘電体に変化するのではないかと考えた。つまり、 $SrTiO_3$ (常誘電体) $\Rightarrow (La, Li)TiO_3$ (強誘電体?)なる変化を想定した。結果は見事に外れ、誘電率はリチウムイオンが動き出す温度で伝導成分の増大に対応して、見かけ上非常に大きな値を示した。リチウムイオンはオフセンター位置を通りこえ、 La^{3+} 、 Ti^{4+} 、 O^{2-} で形成される格子中を拡散する高リチウムイオン伝導体となった(図1)。図2に示すとおり、 $(La, Li)TiO_3$ (LLTO)は酸化物の中で最も高いイオン伝導度を有すること、高温まで安定

なこと、ペロブスカイトが構造的に単純なためパラメータを系統的に変化させやすいことなど、基礎研究には最適な系であり、本報告の後、かなり多くの関連研究が報告されている。残念ながらLLTOは金属リチウムと接触させると Ti^{4+} が還元されて電子がドープされるため、リチウム電池には不向きである。筆者が考える高イオン伝導以外の重要な成果は、ペロブスカイト型構造の元素置換の容易さを利用して行ったサイトパーコレーションの結果であり、立方格子中での三次元拡散に対するリチウムイオンの浸透閾値31%がイオン伝導体で確認されたことにある。LLTO報告の後、新しいリチウムイオン伝導性酸化物の開発が活性化されたが、1997年当時、筆者が既知のリチウムを含む酸化物のほとんどすべての活性化エネルギーを手計算で調べたところ、LLTOより小さな活性化エネルギーをもつ酸化物は存在しないことがわかった。意図せず偶然に見出したLLTOはその高いイオン伝導性ゆえに素人にもその異常さを気づかせるのであり、ビギナーズラックの典型例と考えている。LLTO系の構造に関してはリチウム量、Aサイト欠損量、および酸素欠損量に伴って構造が変化する。粉末中性子線により決定した $La_{0.6}Li_{0.16}TiO_3$ の空間群は $Cmcm$ であり、構造解析の結果を用いてリチウムイオンの拡散モデルが提案された(Itho, *et al.*: JACS (2006))。

LLTO系がリチウムイオン伝導体分野で考えるヒントを提供し続けているのも、結晶構造が単純でイオンの伝導をイメージしやすく、組成や格子の大きさを系統的に変化させることができるためである。

LLTO系に続いて筆者は $SrTiO_3$ の強誘電体化に取り組

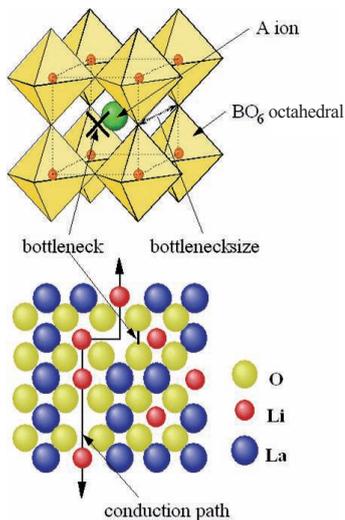


図1 ペロブスカイト型構造(上)とイオン伝導パス(下)

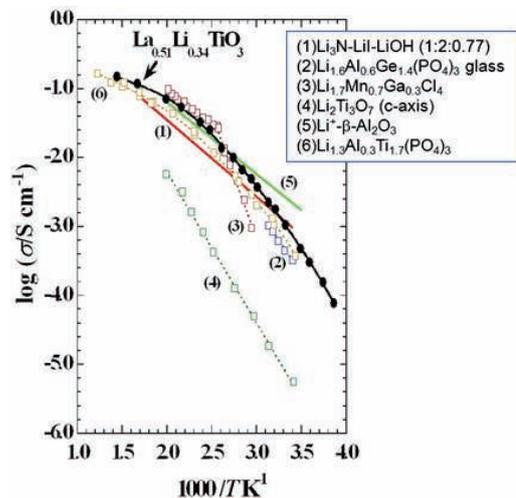


図2 各種リチウムイオン伝導体のイオン伝導度の比較(1996年当時)

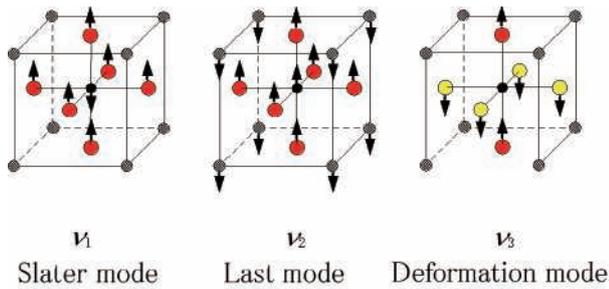
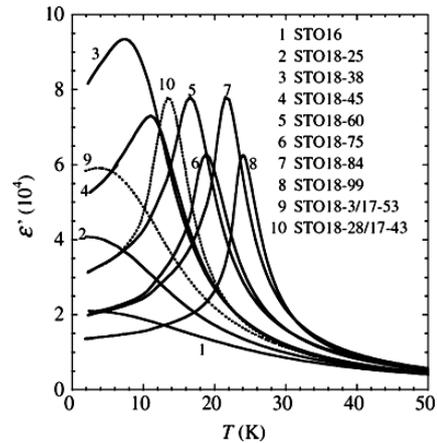


図3 ペロブスカイト型酸化物における強誘電ソフトモード

んだ。SrTiO₃の強誘電性に着目した理由は、強誘電体を意図して合成したLLTO系のリベンジもあるが、固体物理学の中で、誘電体が軽んじられて章立てされていないと感じたことである。例えばキッテルの固体物理入門では誘電体の章は、分極率の話、いくつかの強誘電体の例、一次、二次相転移、変位型強誘電体、強誘電ドメインの例が登場する程度である。強誘電体の専門書を読んでも、ほかの分野と違って、物質合成の戦略がまったく見えてこないという状況で、SrTiO₃の強誘電体化を開始した。ほぼ同時期に、酸化物の同位体酸素置換を合理的に行う仕組みを考えついた。この仕組みを利用してSrTiO₃における量子ゆらぎを調節するために16酸素を18酸素で置き換える実験に着手した。1998年にこれが完成して最初の同位体置換試料が得られた。すぐに誘電率を測定したところ、23 Kで強誘電相転移を示唆するピークが現れた。誘電体物理の世界では、*D-E*ループが観測されないと一般にその物質は強誘電体と称することができないため、ループ測定を明星大学の山口俊久教授の研究室に持ち込んで測定を試みた。その結果、典型的な強誘電体のループが観測され、結果をPRLに投稿した²⁾。ただし、世界最高精度の断熱型比熱測定(東工大理学部小國正晴研)でみても、強誘電相転移は観測されなかった。この時点では、強誘電相の構造は不明であった。理由は変位型強誘電体であるにもかかわらず、構造変化が小さすぎて構造変化やそれに伴う熱異常が通常の高分解能X線や中性子線回折あるいは世界最高精度の比熱測定でも変化が検出できない理由による(*T_c*が25 Kと低いことを考えれば当然であった)。ただ、ラマン散乱では強誘電相転移点近傍で点群の変化が明瞭に観測された。この状況で2000年にEcole Centrale ParisのJ. M. Kiat教授が来日して、高分解能X線で、相転移をみたいという希望で粉末試料を持ち帰り、その後、詳細な検討を行った。しかし、相転移は観測できなかった。この時の暫定的な結論はSrTi¹⁸O₃(STO18)では長距離で強誘電相が発達せず、短距離秩序の発達のみであるとした。その後、釈然としない状況を東北大学多元研の野田幸男教授にお話して、より精密な構造解析をお願いした。中性子線回折の第一報で、強誘電相転移は存在し、空間群は最終候補の2つまで絞り込むことができた(Noda, *et al.*: *J. Korean Phys. Soc.*

図4 SrTi(¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O)₃の誘電率³⁾

(2005)). 最終候補の空間群を特定するには、より高分解能が可能なJ-PARCの粉末ラインの立ち上げを待つことになった。重要なのは、本系の相転移では典型的な強誘電光学ソフトモード(Slaterモード)が凝縮することであり(図3)、強誘電体の教科書に掲載されている強誘電ソフトモードの凍結温度が結晶構造を変えることなく同位体組成のみに依存して変化することを実証できたことである。本系に関しては、最近、野田らがJ-PARC SHRPDのラインで超高分解能(0.05%)測定した結果、STO18の強誘電相の空間群は*F2mm*であり、分極軸は室温立方晶の*a*軸方向であることがほぼ確認された(野田ら: 日本物理学会, 2013春)。最初に合成に成功してから15年目にして構造が解明されたことになり、これはまさに、J-PARCのSHRPDラインの構築の大きな成果の1つであると考えられる。

ここに示した典型的な2例以外にも多数の物質の合成を試み、幸運にも10%程度は、構造も物性も興味深く、論文として報告できた。物性が結晶構造と化学結合の反映であるという観点から、大半の化合物に対してはX線と中性子線回折法を用いて構造解析を行った。また、多くの場合は、専門家に解析をお願いした。いくつかをピックアップすると、Bi₂SiO₅、AgNbO₃、CdTiO₃(以上、強誘電体)Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃(スピン転移)、BaCo₂V₂O₈(一次元反強磁性体)、Ba₂Mn₂Si₂O₉(スピンドायマー)、…など、約60の物質で構造と物性の相関を解明できた。最近では第一原理計算の手法も取り入れ、フォノンも含めた総合的な構造物性に関する考察が可能となった。共同研究でお世話になった専門家諸氏に感謝する次第である。

文献

- 1) Y. Inaguma, C. Liguang, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara: *Solid State Comm.* **86**, 689 (1993).
- 2) M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y. -J. Shan and T. Nakamura: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).
- 3) M. Itoh and R. Wang: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1310 (2003).

電子強相関係酸化物と構造物性

東 正樹

結晶学会誌54巻第3号の藤井保彦先生の解説によると、構造物性とは1982年頃に生まれた日本独自の用語で、「原子・分子レベルでの微視的な物性発現機構解明を目指す、構造をベースにした研究」である。¹⁾ 一電子近似のバンド構造からは説明できない現象を、最先端の結晶学を駆使して理解する研究、と理解するならば、特異な物性を示す強相関係の研究の進展に伴って構造物性研究が隆盛したのは、歴史の必然と言えよう。電子強相関係酸化物の研究は、銅酸化物における高温超伝導の発見が契機となって始まった。次項にあるように、高温超伝導の謎を解き、転移温度を向上させることを目的として、実験、理論の両面で世界的な大競争が繰り広げられた結果、物性研究者の実験・理論研究ツールは飛躍的な進展を遂げた。こうした手法は銅酸化物以外の遷移金属酸化物、ニクタイトなどに次々と適用され、今日の物性物理研究を支えている。

銅酸化物超伝導体については、電子間のクーロン反発力(電子相関)のために絶縁体化しているモット絶縁体・電荷移動型絶縁体に、化学置換でキャリアを注入することで発現する特異な現象、という共通点をもつマンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果が脚光を浴びた。マンガン酸化物においては、 Mn^{3+} の相の絶縁体化の起源である電荷秩序、そして d_z^2 軌道の秩序化(協力的ヤーンテラー効果)が特に構造物性研究の題材に適していて、共鳴X線散乱を用いた数々の優れた成果がKEKの村上洋一らによって生み出された。^{2),3)} 電荷秩序も軌道秩序も、配位イオンの変位を伴うため、原子座標を決める通常の構造解析でも間接的には観察される(余談だが、粉末回折データから構造パラメータを精密化するリートベルト解析も、高温超伝導体の構造解析を通じて一般化した)。しかし、こうした原子変位が電荷の偏りや、特定の電子軌道の占有化によるものであることを明確にしたのは、共鳴X線散乱である。また、最大エントロピー法(MEM)によって電荷秩序、軌道秩序に伴う電荷密度変化が可視化されたことも、これらの現象の理解につながった。また、NIMSの松井良夫、大阪府大の森茂生らによって、透過型電子顕微鏡、特にローレンツ顕微鏡を用いた電荷・軌道秩序とドメイン構造の研究も行われている。⁴⁾

Mn^{3+} の軌道秩序は e_g 電子によるものだが、 t_{2g} 系である $V^{3+,4+}$ や Ti^{3+} の系においても軌道秩序の研究が活発に行われている。²⁾ 中でも早稲田大の勝藤拓郎らはV系の研究を精力的に進め、複数のバナジウムイオンが互いに近づいてクラスターを形成する、「ボンド秩序型」軌道整列を多くの物質で見出した。ラトガス大の堀部陽一、大阪府大の森

茂生らの電子線回折と放射光X線リートベルト解析を組み合わせた AlV_2O_4 の研究では、バナジウム七量体が実現していることを明らかにした(Horibeら: *Phys. Rev. Lett.* 2006)。

マンガン酸化物と同時期にリバイバルの研究が活発化したのが、低次元磁性体である。これは、高温超伝導の舞台がスピン1/2をもつ Cu^{2+} の二次元面だったこと、銅酸化物である $CuGeO_3$ でスピンパイエルス転移が見つかったことなどによる。スピン梯子化合物 $SrCu_2O_3 \cdot Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ の出現などもあり、シングレット基底状態をもつスピギャップ物質の研究が盛んになった。 $CuGeO_3$ の格子の二量体化やその不純物効果単結晶を用いて詳しく調べられた一方、同じくスピンパイエルス物質だと思われた NaV_2O_5 の研究は思わぬ展開を迎えた。東大物性研の上田寛、磯部正彦らによって合成されたこの物質は、 $T_C = 35$ Kで格子変系を伴って、非磁性のシングレット基底状態へと転移する。当初は平均価数4.5価のバナジウムが一次元の電荷秩序をもっており、 V^{4+} ($S = 1/2$)の一次元鎖がさらにスピンパイエルス転移を起こして二量体化するのだと考えられていた。しかしながら、同じく物性研の藤井保彦、大和田謙二、中尾裕則らによる放射光X線回折実験の結果、高温では電荷秩序は存在せず、 T_C 以下で V^{4+} の二量体は確かに生成しているもの、そのスピンペアは面内でジグザグ構造をもち、一次的ではなかったのである。さらにその秩序パターンは、圧力-温度空間で、その面が積層する方向に変調波数をもつ電荷秩序と格子変位で特徴づけられる“悪魔の花”相図をもつことが示され、興味を集めた。¹⁾ また、梯子化合物である $Sr_{0.4}Ca_{1.6}Cu_{24}O_{41}$ が3 GPa以上の高圧下で、 $T_C = 13$ Kの超伝導を示すことが青学大の上原政智、秋光純らによって見出されて注目を集めたが、NIMSの磯部雅朗、室町英治らは、変調構造をもつ複合結晶の多次元空間群を考慮した構造解析を行い、Ca置換と加圧によって、一次元鎖から梯子面へのホールの移動が起こり、それが超伝導発現の起源であることを明らかにした(Isobeら: *Phys. Rev. B* 1998)。

構造物性的アプローチが成功している好例がマルチフェロイクスの研究である。磁性と強誘電性が共存する物質は、多値メモリーや電場書き込み・磁気読み込みによる低消費電力の不揮発性メモリーにつながることから、大きな注目を集めている。古くは Cr_2O_3 の電気磁気効果が調べられた後、1960年代にロシアと日本でビスマス-3d遷移金属ペロブスカイトの高圧合成研究が行われた。 Bi^{3+} は

PbTiO₃中のPb²⁺と同様、空間的に張り出した6s²孤立電子対とPb-O共有結合の働きで反転対称性のない結晶歪みを安定化し、遷移金属のもつ磁性と強誘電性が共存することが期待される。東大理の菅原冬彦、飯田修一らによって発見された強磁性体BiMnO₃が1999年に東北大金研の阿藤敏行、庄野安彦らによって中性子粉末回折で構造解析され、反転対称性のないC2対称性をもつことと、強磁性の起源がd₂軌道の秩序化によるものであることが示されたことで、再び研究が活発化した。残念ながらBiMnO₃はその後NIMSの横澤忠洋、Alexei Belikらによる収束電子線回折を用いた研究で、自発分極があるC2ではなく、C2/cの空間群をもつ反強誘電体であることが明らかになった。一方、東大理工の木村剛、十倉好紀らは、TbMnO₃、DyMnO₃の磁気転移に伴って自発磁化が現れること、そして電気分極の方向が磁場の印加によって変化することを見出した。この電気分極発現の機構は当初ははっきりしなかったが、サイクロイド磁気秩序によるものであることがまずは東大理工の桂法称、永長直人らによって理論的に示唆された。続いてTbMnO₃の強誘電相がこのサイクロイド磁気構造をもつことがHTHのKenzelmannらによって示され、そして東大理工の山崎裕一、十倉好紀、東北大多元研の有馬孝尚らの偏極中性子回折実験によって、サイクロイドの巻き方と電気分極の方向に明確な関係があり、この磁気秩序こそが電気分極の起源であることが確立した。これらの研究に触発され、その後、Ni₃V₂O₈、MnWO₄、CoCr₂O₄、LiCu₂O₂、LiVCuO₄、CuO、Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂など、非常に多くの物質でらせん磁気秩序による電気分極が発見され、偏極中性子や放射光X線を用いた構造物性的研究が繰り返られている。^{1),5)}

磁性強誘電体として古くから研究されていた物質として、RMn₂O₅とRFe₂O₄(R:希土類元素)がある。これらはどちらも1970年代から日本で研究されており、複雑な構造・磁気相転移をもつ。前者については東北大多元研の野田幸男らによる中性子回折の研究が進展中で、TbMnO₃同様、磁気秩序による強誘電性であることが明らかになりつつある。一方LuFe₂O₄においては、JASRIの池田直らの中性子回折と共鳴X線散乱から、Fe²⁺とFe³⁺の電荷秩序によって強誘電性が発現していることが明らかになった(Ikedaら: *Nature* 2005)。

これまで3d遷移金属を取り上げてきたが、近年ではスピン軌道相互作用への興味などから、Rh, Os, Irといった4, 5d系への興味が高まり、構造物性研究の舞台になっている。

最後に筆者の研究を1つ紹介したい。パルス中性子や放射光X線が身近な物になったことで、低温・高圧など、多重極端条件下での精密構造解析が一般化した。京大化研の石渡晋太郎が高圧下で合成、放射光X線粉末回折を用いて構造解析したペロブスカイト酸化物BiNiO₃は、Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃という特徴的な酸化状態をもつ。英国

ISISのパルス中性子とバリ・エジンバラセルを用いた圧力下のTOF中性子粉末回折実験の結果、3.5 GPa以上ではBi⁵⁺とNi²⁺の間で電荷の移動が起こると同時にビスマスの結晶学的なサイトが1つになり、Bi³⁺Ni³⁺O₃の酸化状態へ転移することがわかった。ペロブスカイト構造の骨格を作るNi-OボンドがNi²⁺→Ni³⁺の酸化に伴って収縮するため、2.6%もの体積減少が起こる。Biを一部La³⁺で置換したBi_{0.95}La_{0.05}NiO₃では、高圧相の(Bi, La)³⁺Ni³⁺O₃が安定化され、常圧下の昇温で出現するようになる。体積の大きな低温相と小さな高温相が広い温度領域で分率を変化させながら共存するため、平均体積が昇温に伴って収縮する、負の熱膨張が観測される。歪みゲージで測定した線熱膨張係数は: -82 × 10⁻⁶/Kと、既存物質の約3倍にも達する(東正樹ら: *Nat. Commun.* 2011)。圧力下での構造変化を調べる、という構造物性的研究が機能性材料の開発につながった一例である。日本でもJ-PARCにおいて、地球物理のグループによってパルス中性子を用いた圧力下粉末回折のビームラインが整備されつつある。物性の分野からも面白い研究を発信したい。

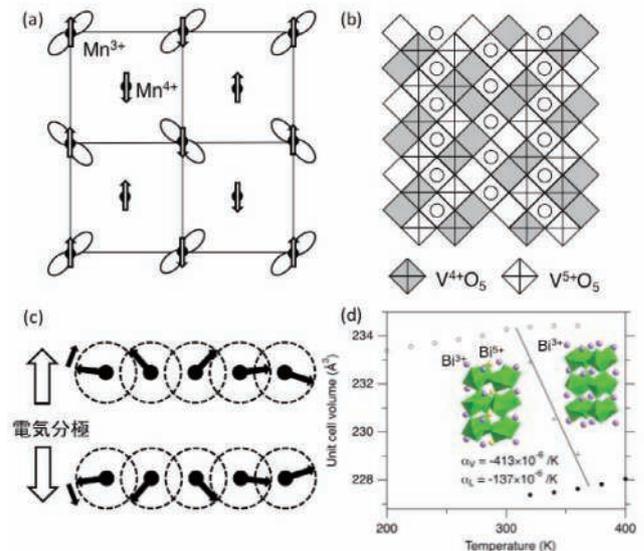


図1 (a) Mn³⁺の電荷・軌道・スピン秩序, (b) NaV₂O₅の面内電荷秩序パターン, (c) サイクロイド磁性体におけるらせんの巻き方向と電気分極の関係, (d) Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃の単位格子体積の温度依存と低温相・高温相の結晶構造

文献

- 1) 藤井保彦: 日本結晶学会誌 54, 131 (2012).
- 2) 固体物理 44, No.11「特集号量子ビームが拓く固体物理」(2009).
- 3) 若林裕助: 日本結晶学会誌 44, 295 (2002).
- 4) 浅香 透, 松井良夫: 日本結晶学会誌 44, 127 (2002).
- 5) 有馬孝尚: 日本結晶学会誌 53, 317 (2011).

高温超伝導体の結晶構造と超伝導特性

秋光 純

超伝導は1911年、オランダのカマリング・オネス (Kammerlingh Onnes) によって水銀で発見された。超伝導は電気抵抗=0、マイスナー効果(超伝導体内に磁束を入れない性質)などの古典電磁気学では考えにくい多くの性質があるので、大変珍しいと思われるかもしれないが、多くの物質は極低温に冷やすと超伝導を示し、ある程度普遍的な性質であると考えられている。実際、超伝導を示す物質は2000個以上あると言われており、現在も多くの超伝導体が発見されている。しかし、転移温度(T_c)が30 K以上を示す物質群は5種類しかない。ここでは“高温”超伝導の定義を $T_c \geq 30$ K とし、

- ① $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (通称BKBO, $T_c = 30$ K)
- ② フラーレン超伝導体 ($T_c = 38$ K 高圧下)
- ③ MgB_2 ($T_c = 39$ K)
- ④ 鉄系超伝導体 ($T_c \sim 54$ K)
- ⑤ 銅酸化物超伝導体 ($T_c \sim 148$ K 高圧下)

の5種類の超伝導体の基本的な物理的性質とその結晶構造について述べる。

1. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (通称BKBO)

この系の超伝導は $\text{BaPb}_2\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ (通称BPBO, $T_c = 11$ K) に始まる。この物質の結晶構造は基本的に立方晶のペロフスカイト構造である。この物質の母物質は BaBiO_3 で Bi の価数は Bi^{3+} と Bi^{5+} をとり Bi^{4+} はとらない (これは valence skipper と呼ばれている)。そのため Bi^{3+} と Bi^{5+} の電荷秩序が生じているが、これに Pb^{4+} を置換することにより、静的な電荷秩序を動的な“電荷ゆらぎ”にかえることにより、高い超伝導転移温度を得ようという発想である。しかし、 Bi^{3+} と Bi^{5+} を Pb^{4+} で薄めることは、超伝導電流のパスに“乱れ”を与えることになる。そこで乱れを少なくする方法として、 Ba^{2+} サイトを K^+ で置換することが Cava らによって試みられた。¹⁾ 図1にBKBOにおけるK濃度と T_c の

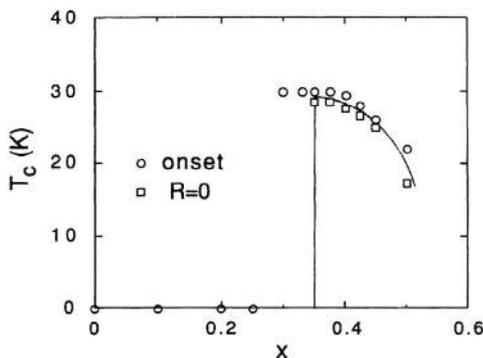


図1 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の T_c の K 濃度 x 依存性

関係を示す。見ていただければわかるように電荷秩序が溶けると突然最高の T_c が現れるという興味ある相図が得られている。

2. フラーレン超伝導体

超伝導の理論 (BCS 理論) によると、転移温度 (T_c) はその物質のデバイ温度に比例する。カーボンやボロンは一般にデバイ温度が高いため、それらの元素を含む系にキャリアを注入することができれば高い T_c が期待できる。そのような発想のもと、種々のカーボン系にキャリアを入れることが試みられた。以下にそれらの試みを列挙する。

1) まず最初に試みられたのがグラファイト層間にイオン (K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , ...etc) をインターカレートしようという試みである。その典型的な例が KC_6 であるが、残念ながらその T_c は低い ($T_c \approx 100$ mK \sim 200 mK)。ところがそれから約40年後 CaC_6 ($T_c \sim 11$ K), YbC_6 ($T_c \sim 6$ K), SrC_6 ($T_c \sim 1.6$ K) などの超伝導が次々発見された。しかし、これらの超伝導の T_c の違いはいずれもアルカリ土類元素のバンドの寄与が大きく、単純にグラファイトによる超伝導ではないと考えられている。

2) 次に発見されたのはダイヤモンドおよび類縁化合物による超伝導である。典型的な例はボロンをドーパしたダイヤモンド ($T_c \sim 11$ K) であり、その類縁物質として一連のワイドギャップ半導体 $\text{SiC}_{1-x}\text{B}_x$ ($T_c \sim 1.4$ K), $\text{SiC}_{1-x}\text{Al}_x$ ($T_c \sim 1.5$ K), AlN_x ($T_c \sim 2.8$ K) などが発見された。特にボロンをドーパしたダイヤモンドはボロンの disorder が T_c をおさえていると考えられているが残念ながら、より高い T_c は得られていない。

3) フラーレンという炭素60個からなるサッカーボールのような球形の分子性固体が存在することは驚きをもって迎えられた。これにアルカリ金属をインターカレートする

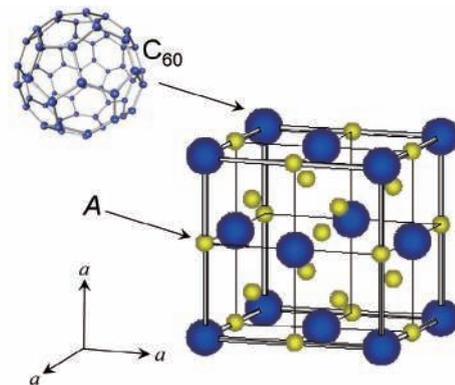


図2 A_3C_{60} フラーレンの結晶構造

ことにより K_3C_{60} ($T_c \sim 19.7$ K) が超伝導になることが報告された。²⁾ その典型的な結晶構造を図2に示す。その後 T_c は徐々に上昇し、現在では Cs_3C_{60} で7.9 kbarの高圧下で $T_c=38$ K (A15型相), $T_c = 35$ K (fcc相 7.3 kbar) が発見されている (図3)。

この図からもすぐわかるように、 Cs_3C_{60} は圧力印加によって、 $T_c = 38$ Kの超伝導体が誘起されるがその常圧相は反強磁性秩序を伴ったモット絶縁体であることが明らかにされた。したがってフラレン超伝導体は初期の頃考えられていたような単純な電子-格子相互作用に起因するものではなく銅酸化物やある種の有機超伝導体のように強相関系物質であることが明らかになってきた。実際、最近の有田亮太郎らによる第一原理計算の結果からも単純な電子-格子相互作用ではその T_c が説明できないことが明らかになっている。

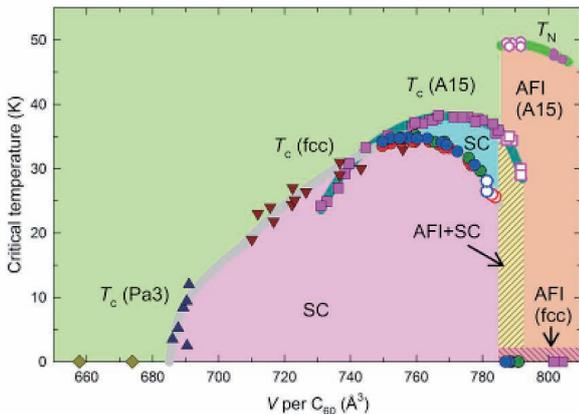


図3 格子定数 (C_{60} 分子当たりの体積) に対する相図。SC: 超伝導相, AFI: 反強磁性絶縁体相。

3. MgB_2

軽い元素の超伝導の代表例は MgB_2 である。この物質は2001年に $T_c = 39$ Kという金属間化合物では最高の T_c を有することをわれわれのグループが発見した。³⁾ その結晶構造は蜂の巣格子からなるボロン層と三角格子からなるMg層から成り立っている (図4参照)。われわれは、この物質の超伝導が発見されるとすぐSPring-8において、X線解析による精密な構造解析を行い、 Mg^{2+} のイオン性とBの共有結合性を示す見事な電荷分布図を得ることができた。図5に、マキシマム・エントロピー法 (MEM) を用いて画いた MgB_2 の電荷分布図を示す。超伝導電流は基本的にボロン層 (σ バンド) に流れているが、MgとBの間 (π バンド) にも流れており、超伝導バンドが2つある (two-band superconductivity) という興味ある特徴を示す。また、最短B-B距離を伸縮させるいわゆる E_{2g} モードが σ バンドの電子と強く結びついているのがこの物質の高い T_c の原因であると考えられている。

4. 鉄系超伝導体

2008年2月に鉄を構成元素を含む超伝導体 $LaFeAsO_{1-x}F_x$

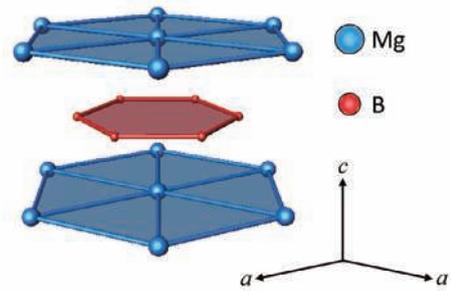


図4 MgB_2 の結晶構造

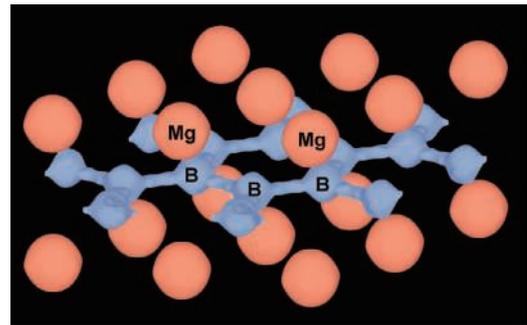


図5 MEM法による MgB_2 の電荷分布

が発見されたのを端緒に、新たな超伝導ブームが沸き起こっている。⁴⁾ 本項では結晶構造、構造パラメータと超伝導性および超伝導メカニズムについて簡単に概説する。

鉄系超伝導体は $LaFeAsO_{1-x}F_x$ に代表される1111系のほかに122系 ($Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$), 111系 ($LiFeAs$) および11系 ($FeSe_{1-x}Te_x$) が発見されており、现阶段でその T_c は $Sm(Nd)FeAsO$ 系で55 Kまで上昇している。鉄系超伝導体の結晶構造は、電気伝導を担うFeAs層 (またはFeSe層) と電荷供給層であるNdO層 (122系ではBa層, 111系ではLi層) とが交互に積層した層状構造を有している (図6)。

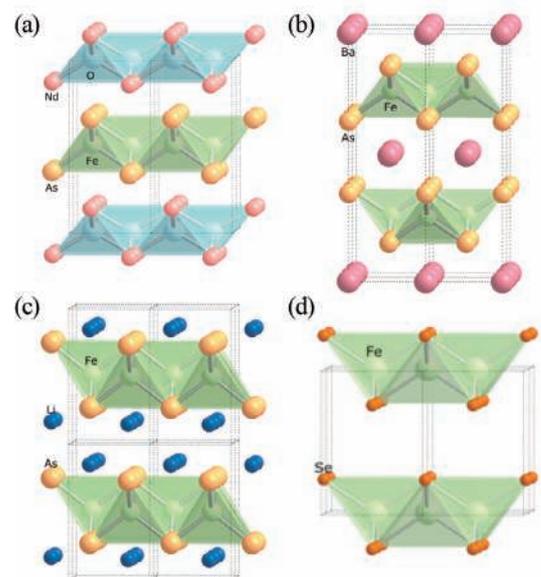


図6 鉄系超伝導体の結晶構造。(a) 1111系, (b) 122系, (c) 111系, (d) 11系に対応する。

このほかにも $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ に代表される 42622 系や 11 系の結晶層間に 1 価のアルカリ金属元素が置換された $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ も発見され、精力的な物質開発研究が現在も行われている。鉄系超伝導体の T_c は結晶構造の多様さと同様にまちまちな値を取り、数 K のものから 50 K 級の超伝導体まで存在する。 T_c の大きさは結晶構造の点から次のように理解されている。すなわち As-Fe-As の結合角 α に対してさまざまな鉄系超伝導体の超伝導転移温度 T_c をプロットすると、 T_c は $\alpha \sim 109.5^\circ$ に近づくほど高くなる傾向がある。この 109.5° という値は、 FeAs_4 四面体が正四面体となる bond 角に対応しており、正四面体の時に T_c が最も高くなる法則性が見られる。この結合角 α と T_c の関係を図 7 に示す。ここにも超伝導特性と結晶構造の興味ある関係を見ることができる。また、現在のところ鉄系超伝導体の発見メカニズムは統一的な見解が得られていないが、主にスピンゆらぎを媒介とした s_{\pm} 波超伝導体であるというものと軌道ゆらぎを媒介とした s_{++} 波超伝導体という 2 つの主張がなされている。両説は理論的にも実験的にも一長一短であるが、単純な電子-格子相互作用だけでは説明できそうもないことだけは確かである。

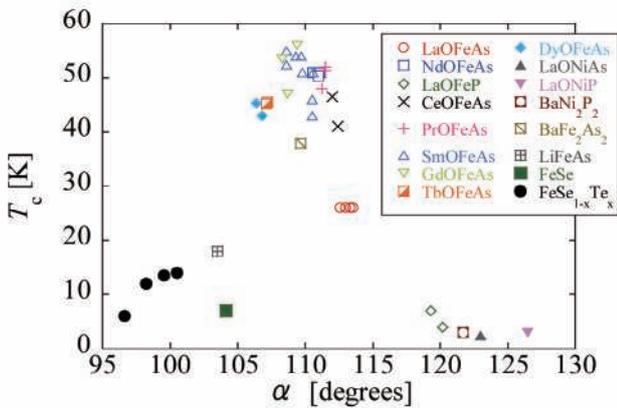


図7 さまざまな鉄系超伝導体の As-Fe-As 結合角 α に対する超伝導転移温度 T_c の関係

5. 銅酸化物超伝導体

今まで超伝導がもっていた“常識”をまったく打ち破ったのが銅酸化物超伝導体の発見である。この系は、当時思いもよらぬ La-Ba-Cu-O という銅の酸化物で 1986 年に発見された。⁵⁾ その後、この系の結晶構造が決められると同時に、Ba を Sr にかえると転移温度は 40 K に上昇した。その後の超伝導探索競争の中で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 93$ K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 107$ K), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 125$ K) があいついで発見され、現在、(信頼できる) 最高の T_c の値は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ において圧力下 (15 GPa) で $T_c = 153$ K で電気抵抗値 = 0 という値が得られている。銅酸化物の結晶構造は基本的に CuO_2 の二次元面が積層している構造であるが CuO_2 面の層の数が 1 層、2 層、3 層と増える程、 T_c

の値が上昇し、それ以上だと再び減少するという特色をもつ。基本的に銅のまわりの酸素は 6 配位 (いわゆるペロプスカイト構造)、5 配位 (ピラミッド構造)、4 配位 (平面構造) の 3 種類に分かれる (図 8)。

以下、銅酸化超伝導超伝導体の物理的特長について列挙する。

- 1) この系の母物質は反強磁性絶縁体であり、これにキャリアを“ドーブ”することにより超伝導が出現する。
- 2) したがって、この超伝導はいわゆる強相関係と呼ばれる、電子同士のクローン反撥力が強い系であり、 T_c の最も高い点 (optimum-dope と呼ぶ) よりキャリアが少ないところ (under-dope 領域と呼ぶ) では通常の金属とは異なる様相を示す (異常金属相と呼ぶ)。さらによりキャリアを増やしていく (over-dope 領域と呼ぶ) と通常の金属相に移行していく。
- 3) この超伝導体の超伝導機構は“スピンのゆらぎ”に起因しており、したがって超伝導の対称性も d 波であり、通常の超伝導体とは異なると考えられている。
- 4) この系の最も興味深い点の 1 つは、under-dope 領域の高温側でいわゆる“擬ギャップ状態”と言われる領域があり、この相が直接超伝導と関係しているかどうかは現在論争中である。

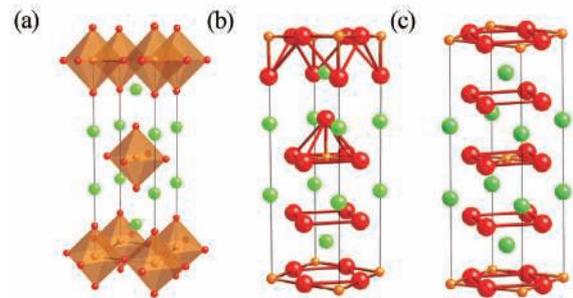


図8 銅酸化物超伝導体の結晶構造。(a) 6 配位 (ペロプスカイト構造)、(b) 5 配位 (ピラミッド構造)、(c) 4 配位 (平面構造) に対応する。

文 献

- 1) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. T. Short, W. F. Peck, Jr. and T. Y. Komatani: *Nature* **332**, 814 (1988).
- 2) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstara, A. P. Ramirez and A. R. Kortan: *Nature* **350**, 600 (1991).
- 3) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: *Nature* **410**, 63 (2001).
- 4) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- 5) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B-Condensed Matter* **64**, 189 (1986).

有機導体と電荷秩序

渡邊真史

本稿の「有機導体」は「分子性伝導体」とも呼ばれるもので、少なくとも1種類以上の有機物の低分子を含み、その有機分子間の軌道の重なりによってできるネットワークが電気伝導性を担っているような物質である。有機導体(分子性伝導体)では、結晶を形成する凝集力が主に分子間力によっており、いわゆる van der Waals 結晶に分類される。同じ分子からなっている結晶構造の異なるものが存在するほか、温度変化や圧力によって容易に分子間距離や方位が変化するなど結晶学的な面白みを有している。また、量子振動実験から計算される Fermi 面の面積と、結晶構造から拡張ヒュッケル分子軌道計算+強結合近似で計算される Fermi 面の形状とがよく一致するなど、比較的単純な手法で結晶学観点から電子物性へアプローチすることが可能な系である。なお、「分子性伝導体」一般については本書別項でも解説されるので、本稿ではその中でも「電荷秩序」とそれに直接関連する物理学的な背景にフォーカスすることにする。

さて、そもそも一般的な有機物はそのほとんどが絶縁体である。その理由は、多くの場合、有機分子は最もエネルギー準位の高い占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO) には空きがなく (閉殻構造)、すぐ上の空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO) との間のギャップが大きいいため、それらの分子軌道が重なり合っても、なかなか空準位のある伝導バンドが形成されないことが原因の1つとして挙げられる。この状況を打破するには分子構造を工夫してバンドギャップをなくすか、あるいは2種類以上の分子を用い、それらの間で電荷の授受をさせることでキャリアをドーブし、空準位のある伝導バンドを形成する方法がある。歴史的には後者の方法が多用されており、さまざまな有機分子が開発され、ほかの有機分子や無機分子との組み合わせが試されてきた。

伝導を担う有機分子を電子供与体(ドナー)にするか電子受容体(アクセプタ)にするか、あるいはドナーとアクセプタ両方に異なる有機分子を用いるかなどの違いはあるが、有機分子の価数は正負0から+2あるいは-2程度までの値を取れるものがよく利用されている。図1にはドナー分子として多用される TTF 骨格の有機低分子の中から代表的なものを4つ示した。例えば、この中から BEDT-TTF 分子をドナーとして選び、カウンターイオンとして -1 価の $\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ を選んでドナー分子2個+アクセプタ分子1個の2:1塩を作ると、2個のドナー分子の HOMO にある4個の電子のうち1個の電子がアクセプタ側に引き

抜かれ、ドナー分子の平均価数は+0.5価となる (HOMO に1個の正孔が導入されたとみてもよい)。その結果、ドナー分子の分子軌道が重なり合っできるバンドは分裂がなければ $3/4$ filled となる。

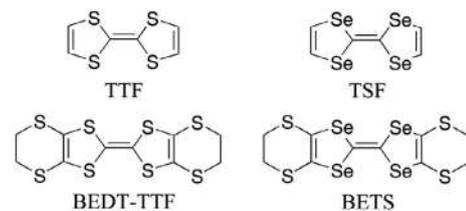


図1 TTF 骨格を有する有機ドナー分子の例

実際の結晶構造とそれに基づいて計算されるバンド構造および Fermi 面は図2のようになる。ただし、このバンド計算は電子相関の寄与はひとまず無視して行っている。結晶構造を詳しく見てみると、結晶内の1つの平面内にドナー分子が整列して伝導面を形成し、それがアクセプタ分子からなる絶縁層でサンドイッチされている。

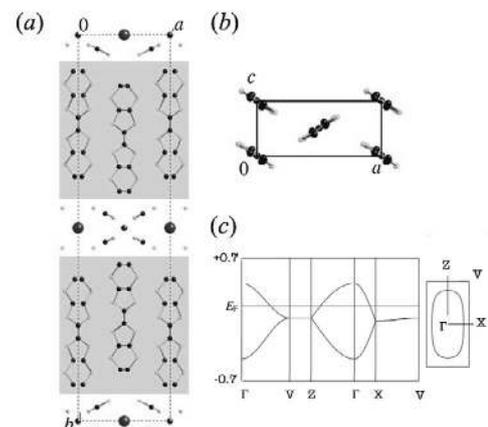


図2 (a) θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ の結晶構造. (b) ドナー分子配列. (c) バンド構造と Fermi 面.¹⁾

さて、ここでバンド幅は比較的狭ければ、伝導電子間のクーロン反発の効果があらわになってくることが期待される。実際、この物質は200 K付近で一次構造相転移を起こし、低温では絶縁体となる。ほかの測定から低温相ではドナー分子の価数が+0.8価のもの+0.2価のものがある(「電荷分離」と言う)ことが示された。室温相では比較的自由に分子間を移動していた正孔が、低温相ではクーロン反発の効果で互いを避け合いながら凍結し、結果として価数がほとんど+1価の分子とほとんど0価の分子が秩序正しく

整列した状態(電荷秩序状態)ができたと解釈される。一種の「ウィグナー結晶」とも見なせる。

このような物質を結晶学的観点から見ようと思えば、「電荷秩序状態の空間配列パターンを結晶構造解析の手法で明らかにできないか?」ということになる。まず、最初に思い浮かぶのが、マキシマムエントロピー法なりフーリエ合成なりで結晶内の電子密度分布を求め、分子ごとに電子密度の和をとることで電子数を調べるという「力技」である。確かにこれが可能ならば直接的かつ理想的な方法である。しかし、現実に行うには放射光などの高度な設備と精密な解析技術が必要となり、それなりに困難がつきまとう。なぜならば、電子0.1~0.3個の違いを精度良く求める必要があるのに対して、BEDT-TTF分子は炭素原子10個+イオウ原子8個+水素原子8個からなり、それぞれの原子が内核にいくつもの電子を有して変化量が相対的に小さすぎるからである。また、電子密度分布は空間的に連続であり、空間的にどこからどこまでの電子密度をどの分子に帰属させるかという切り分けの問題も無視できない。しかしながら、これらの困難は最近になって西堀英治、澤博らの研究グループの多大な努力によって克服されつつある。彼らはSPring-8などの放射光施設できわめて精密な手法でX線回折実験を行い、電子密度分布をマキシマムエントロピー法(MEM)および多極子展開解析により求めた。さらに、これらの電子密度分布についてBader'sトポロジカル解析により分子ごとに切り分けて価数を見積もっている。結果を見る限り、0.1 e以上の精度は実現できるようである。²⁾

とはいえ、何とかしてもう少し簡便な方法で価数を求められないか?と思うのが人情である。幾分、間接的な方法になるがそのような方法が実はある。それは価数の変化に応じて分子内の化学結合長が系統的に変化することを利用する。例えば、BEDT-TTF分子の中央のTTF骨格部分には3つの二重結合と4つの一重結合がある。これらの化学結合に寄与する分子軌道のうち、電子の出入りがあるHOMOに注目すると、二重結合位置のHOMOは「結合性軌道」であり、一重結合部分のHOMOは「反結合性軌道」である。したがって、価数が増えて電子がHOMOから抜けると、二重結合は伸び、一重結合は縮む。両者の比あるいは差をとれば価数に対して系統的な変化を示す。むしろ、歴史的にはこのような方法のほうが「伝統的」な手法であった。これは最初、小林速男教授によって指摘され、後にP. Guionneauらによって価数を算出する式の形にまとめられた。^{3),4)} 見積もり誤差はおおよそ0.15 e程度である。

さて、この化学結合長から価数を算出する方法を用いて前述の θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の低温相の電荷秩序パターンを求めたのが図3である。一次構造相転移によって変調波数 $k=(0,0,1/2)$ の超格子が出現するため、ユニットセルは室温相の2倍になっている。相転移により空間群はI222からP2₁2₁2₁に変化したため結晶学的に独立な分子が2個

となっており、それぞれの価数が+0.8個と+0.2個と求められた。この値は、ほかの手法による値とよく一致している。

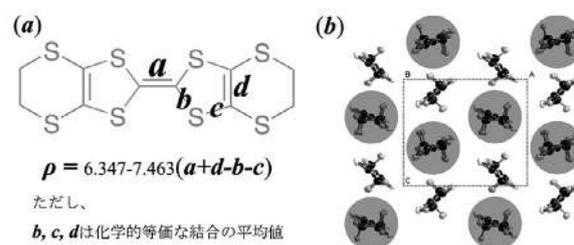


図3 (a) 価数の見積もりにつかう化学結合長の配置。(b) θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄の電荷の空間配列パターン。

経験的には、測定は実験室のX線回折計などでも可能であり、十分な反射数がありR-factor 5%以下になっていればそれなりの精度で価数が求められるようである。ただし、電荷整列のみで対称性を破り分子配列には強い擬対称がある場合には特別な注意が必要である。強い擬対称の下では往々にして最小自乗法解析の計算過程において擬対称の位置にある分子間で化学結合長などの細かいパラメータが不適切なコリレートを示し、正しい値に収束しづらくなりがちである。このような場合には、やはり放射光施設などを用いてなるべく高角の反射まで正確な強度データを収集するほうが望ましい。また解析の過程でもある程度収束するまでは、最小自乗法にダンピングファクターを設定するなど、ある程度のコツが必要になる場合がある。いずれにしても、そのような難しいケースでは求められた化学結合長が全体として化学的に見て妥当であるか、ほかの測定との整合性はどうかなどクロスチェックしたほうがよい。

以上、本稿では結晶構造解析の観点から有機導体と電荷秩序について駆け足で記述した。強相関電子系の物理としては電荷の濃淡という最もシンプルな自由度による現象であるが、Peierls不安定性による電荷密度波と電荷秩序の混成、競合する複数の電荷秩序がある場合の相転移、幾何学的なフラストレーションがある場合の電荷分離など興味深いテーマは尽きない。これらの物理学的なレビューが必要な読者は文献5)などを参照されたい。

文献

- 1) M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nigami and H. Mori: *JPSJ* **73**, 116 (2004).
- 2) 西堀英治ほか: 新学術領域「分子自由度が拓く新物質科学」成果報告書 H22年度 p.32 (2010).
- 3) H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito and H. Inokuchi: *Chem Lett.* 183 (1984).
- 4) P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo and P. Day: *Synth. Met.* **86**, 1973 (1997).
- 5) H. Seo, C. Hotta and H. Fukuyama: *Chem. Rev.* **104**, 5005 (2004).

Laue法による構造相転移と超格子

野上由夫

この数十年、構造物性という言葉もすっかり市民権を得、室温構造の情報に加え、低温で詳細に構造相転移や超格子を測定した精密な量子物性の研究が増加している。言い換えれば、低温構造のデータなしに低温の物性を議論することは、精緻な物性研究と見なされない場合さえ増えてきた。その意味で、量子物性が発現する、低温下などの極端条件下での高精度構造測定の重要性は大きく増している。これに対応し、PFやSPRING-8などの放射光施設では、構造物性用のステーションが増加し、構造物性の研究の機会は増加し、ハードルは低下している。

しかし、物性研究者が放射光を用いて本格的な構造物性実験を行うには、まだまだ敷居が高い。まず、放射光実験では良質な結晶が望ましいが、この判別は決して容易ではない。良質な単結晶が選別されたとしても、単結晶用の多軸回折計の使用方法をマスターするのは容易ではない。

よって、多くの場合、放射光で予備実験なしでの研究となる。低温での構造変化に、はっきりした予測があれば良いが、最近の量子物性は微妙な物性変化を研究することも多く、『なにか微妙な構造変化があるかも?』といったレベルでの共同研究遂行になる場合も少なくない。しかも、構造変化の有無だけでは、情報として不十分で、整合変化か(構造相転移など)それとも不整合変化か(CDW(電荷密度波)など)を見極めるところから始めないといけない。その場合、変調波数を3成分決定すると天文学的な時間が必要になり得る。誤解を恐れずに言い換えれば、放射光で多軸回折計で精密測定を行っても、予測外のところに衛星反射がある可能性は常につきまとう。

本稿で述べたいのは、複雑難しく見える構造物性実験もLaue法を用いたカメラを使えば実験室系で容易にでき、全容を把握できるということである。すなわち、構造物性研究に必要な微妙な構造変化を、実験室系で検出できる。特にカメラ法であるため超格子や変調格子の絨毯爆撃的な検出は得意。放射光実験の予備実験としても有効であり、試料の良否判定に加え、変調波数のおおまかな決定を迅速に行える。

実はこのLaue法は数十年の歴史があり、その性能の高さと取り扱いの容易さからすると、もっと利用が広がっても良かったと思われる。実際、基本反射の 10^{-5} 程度の強度しかないCDW(電荷密度波)の衛星反射や散漫散乱がTTT-TCNQや $K_0.3MoO_3$ などについて、CDWの証拠となるフェルミ波数の2倍の変調格子がLaue法で発見され、CDW研究は大きく進展した。放射光用の予備装置ではな

く、Laue法は、構造物性装置としても、現在でも十分に通用する。

最近、銅酸化物に続く高温超伝導体として、鉄ヒ素系でも高い T_c の超伝導体が発見されており、そのフェルミ面の詳細が興味をもたれ、マルチバンド超伝導やCDWの可能性が提案されている。超伝導に隣接する相でのCDW信号の測定は重要であろう。

鉄ヒ素系に限らず、強相関物質では軌道秩序、電荷秩序、多極子秩序など多様な超格子や変調構造の発生が期待されるので、Laue法はこれからも構造物性研究で活躍できる手法である。読者にも是非その使用や、放射光実験との併用をお勧めしたい。

以下に、測定原理と実験手法を述べよう^{1),2)}。ここで紹介する「単色Laue」法は、通常のLaue法つまり連続X線により波長に幅をもたせ反射条件を緩和し、反射パターンを投影する手法、とは根本的に異なる。単色Laue法では、単色の特性線を利用する。単色法ではブラッグ反射を観測するために回折条件を満たす方位に結晶を置く。このため単結晶と単色光では、回転機構が必須である。

単色Laue法の巧妙なところは、発生装置から出ているX線の角度発散を利用するところである。発散していくX線を湾曲モノクロメータで集光すれば、擬似的に試料を微小角回転したことと等価になり、試料固定のままでも振動写真が撮れる。

実際には、等価どころか、集光なのでより強くなりきわめて微弱な信号が観測可能になる。わかりやすく言えば平行ビーム+回転では一瞬しか反射が起こらないのが、集光法では定常的に反射が起こり、基本反射の百万分の一程度の微弱な散乱信号まで観測可能になる。

実際に単色Laue法でカメラを設計する場合、二段式の冷凍機の先端に取り付けることが多い。一段のクールドヘッドは輻射シールドとして使用する。このあたりのノウハウは以前に記事に書いたし^{1),2)}。連絡いただければ制作のアドバイスもできるのでメールなどでご遠慮なく相談されたい。

試料の回転が必要ないので装置はいたって簡単になるが、試料位置にビームをもってくるためにいくつかの可動機構が必要になる。また、微弱な信号を精度良く観測するため、クライオスタット窓や輻射シールドからのX線散乱を防ぐノイズシールドを設置し、散乱信号がIPフィルムに映らないようにする必要がある。

よく、誤解されることであるが、カメラ法での微弱信号

の検出には、X線の高強度化よりもノイズの低減のほうが遥かに有効である。X線が強くともバックグラウンドが高いと信号検出は難しい。回転不要な装置であるということはノイズ低減にきわめて有利である。というのも、単色Laue法では、クライオスタットも試料も固定なので、ノイズシールドをビームに対して効果的に配置でき、S/Nを飛躍的に上昇させることができるからである。

集光モノクロを利用したカメラでは、粉末ギニエカメラが有名であるが、この単色Laue法もギニエによるものである。集光はローランド円と平行(横集光)と垂直(縦集光)の両方が可能である。Cu特性線では、どちらでもきれいな集光が得られる。短波長のMo特性線では、モノクロを透過する分だけ横集光では集光が甘くなるので、縦集光をお勧めする。Moで縦集光する場合には曲率半径 $R = 50$ mm程度となるが、残念ながら曲率が大きいグラフィイトは、現在ではあまり作製されておらず、入手がやや困難である。横集光のCuの場合では、 $R = 600$ mmで問題はない。市販のグラフィイトモノクロメータのサイズとビームの見込み角から、集光角(疑似回転角)は横集光の場合 1° 以内、縦集光の場合には $5 \sim 6^\circ$ までの集光が実用的である。

なお、われわれのところでは必要に応じてCuとMoで線源を変更している。ここでCuとMoの場合の特徴をまとめておこう。

Mo: 基本的に格子定数の小さい無機物質に適している。Moの特性X線の $\lambda/2$ のエネルギーより低い34 kV以下でX線装置を稼働すると、モノクロを通過するX線は λ のみになるので、きれいな写真になる。もし、時間等の都合で $\lambda/2$ が発生する高い電圧で撮影したい場合には、 $\lambda/2$ のブラッグ反射が格子定数が $2 \times 2 \times 2$ の超格子による反射と同位置に発生しているように見える。しかし $\lambda/2$ は、特性線ではなく連続線成分であり強度が弱いのと、温度変化がほとんどないことから、 $\lambda/2$ か λ かは区別できる。なお低温高圧の場合にはダイヤモンドアンビル圧力セルを使用するが、この場合、ダイヤモンドの透過能からMoを選択する。

Cu: 格子定数の大きい有機物質などに適している。 $\lambda/2$ のエネルギーは16.8 kVと低いので、通常の20 kV以上の装置では $\lambda/2$ のブラッグ反射が必ず出現する。しかも試料による λ と $\lambda/2$ の吸収率の差から、高エネルギーの $\lambda/2$ が相対的に強調されてしまうことが多い。X線発生装置を特注し最低励起電圧を15 kVまで下げるか、転移温度の上下でパターンの変化を調べる。励起電圧を15 kVにするとX線の発生光量が著しく減少するので、微弱信号の検出には時間を要する。

つまり、曲率の大きなグラフィイトの入手問題さえ解決すれば、ややMoのほうが作製も測定も容易である。ただ

し、Mo特性線は比較的高エネルギーなので、ビームに直接あたる箇所からの蛍光X線に留意する。具体的には、蛍光によるバックグラウンド上昇を避けるために、ビームに照らされるコリメータは銅や真鍮での制作は避けたほうが良い。

単色Laue法は、原理が単純であるため、構造も単純になり、複合極端条件下での変調構造を探することもできる。われわれが、これまでに制作したのは、

- 1) 高電場
- 2) 強磁場 (10 T)
- 3) 高圧 (実用的には1.5 GPa程度)

4) 回転 低温部に超音波モータを入れて回転可能にしたなどがある。誌面の都合でこれらの詳細は参考文献に譲り、ポイントを掲げることしよう。1)はいわゆる有機サイリスタの通電下での回折実験で、電流を流すことにより2倍の電荷秩序が融解するとともに低抵抗状態になる。この本実験はSPring-8で行った³⁾が、実験室系で単色Laueカメラを用いてその傾向はすでにとらえていた。

2)はやや凝った装置であり、100 ϕ 10 Tの室温ボアの無冷媒型超伝導磁石の中に、約7 Kまで冷える単色ラウエカメラを挿入する。基本的な設計はほかの単色ラウエカメラと統一であるが、冷却をヘリウムの寒剤フローにより行っている点に特徴がある。これはヘリウム冷凍機は熱機関でありバルブの開閉を電磁的にモーターで行っているため磁場下ではモータが作動しない。このため寒剤フローによる冷却を行った。10 Tまでの高磁場で、X線による変調構造の検出が行えるのは、われわれの知る限り実験室系では本装置のみである。この装置を使用して、希土類化合物 $RNiC_2$ において数テスラの外部磁場でCDWの消失と巨大負の磁気抵抗を観測している。⁴⁾

また、3)について述べると、有機物である $(DIDCNQI)_2Cu$ において、低温高圧下で3倍の超格子を発見した。これは有機分子上のCDWとCuの価数秩序が共同して起こっていると考えられる。⁵⁾ 4)は約5 Kで試料を 40° 程度回転することができ、CDW/SDW共存の問題を探索している。

文 献

- 1) 野上由夫, 久保光一, 鹿児島誠一: 固体物理 **22**, 187 (1987).
- 2) 野上由夫, 大嶋孝吉: 日本結晶学会誌 **41**, 48 (1999).
- 3) F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami and Y. Noda: *Nature* **437**, 522 (2005).
- 4) N. Hanasaki, Y. Nogami, M. Kakinuma, S. Shimomura, M. Kosaka and H. Onodera: *Phys. Rev.* **B85**, 092402 (2012).
- 5) Y. Nogami, Y. Yamamoto, S. Hayashi, K. Oshima, K. Hiraki and K. Kanoda: *Synth. Met.* **103**, 2252 (1999).

セラミックス材料 — LiMn_2O_4 —

石沢伸夫

セラミックスとして利用される物質のなかで、環境とエネルギー関連、とりわけ電池にかかわるものが大きなヴォリュームゾーンを占める時代になった。ここでは一例としてリチウムイオン電池の正極材料物質であるリチウムマンガン酸化物 LiMn_2O_4 を取りあげ、その結晶学的研究における近年の成果について述べる。¹⁾⁻⁵⁾

LiMn_2O_4 結晶は正スピネル型の構造をとる。室温付近に相転移があり、低温相のLiイオン伝導性はきわめて低いが、この構造を理解することが高温相におけるLiイオンの結晶内拡散を理解する手掛かりとなる。高温相の構造中には3種類の構造不規則性がある。第一の不規則性は、結晶内に3価と4価の原子価をもつMnが同数あり、これらが1つの結晶学的位置を統計的に占めることである。Mnを中心として八面体的に取り囲んでいる第一近接の6個のO原子はMnの電荷揺動の影響を大きく受け、平均位置からのずれが生じる。これが第二の不規則性である。O原子は3個のMnと1個のLiに四面体的に囲まれているので、O原子の位置の乱れはLi原子の位置にも影響を与える。すなわちMnの電荷分布の不規則性はMnの第二近接原子であるLi原子にも影響を与え、Li位置の乱れを誘起する。これが第三の不規則性である。X線および分子動力学法で調べたLi原子の分布を図1に示す。ジグザク型の拡散路に沿ってLiが本来の位置から飛び出し始めている様子がわかる。

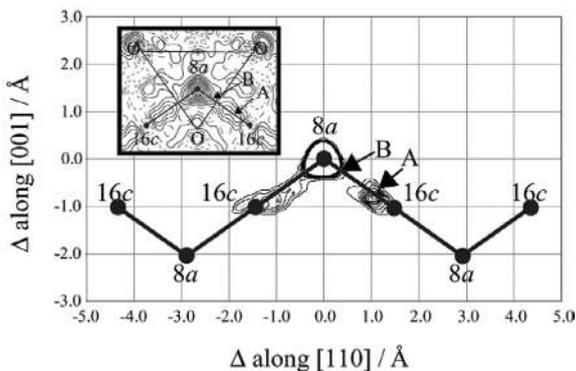


図1 分子動力学計算から得られた(110)面におけるLiの分布と、X線回折実験で決定された電子密度分布(挿入図)。³⁾ 8aはLiの四面体席。16cは拡散路に沿った八面体型空席。

酸素を介して隣接するMnの原子価が異なるとき、これらは、電子をやり取りすることによって、互いの電荷を交換することがある。これに合わせて、周辺の酸素とLi原

子の平衡位置が微動する。このようなことが結晶内のあちこちで、いろいろなタイミングで起きる。すなわち3種類の空間的不規則性は時間変調を受ける。Liの拡散はこの動的不規則性に深くかかわる。

Mn間の電荷交換を担っている要素として、4個のMnと4個のOが立方体の頂点を交互に占めた Mn_4O_4 ヘテロキューバクラスタ (heterocubane cluster) の存在を挙げることができる。このクラスタは特に低温相において顕在化する。

ほぼ定比組成に近い LiMn_2O_4 の相転移は、われわれの実験では昇温過程で310(1)K、降温過程で294(1)Kで生じ、 a および b 軸長が高温相の約3倍となる $3 \times 3 \times 1$ 超構造を低温相にもたらす。低温相は斜方晶系で、空間群 $Fddd$ 、 $a = 24.755(9) \text{ \AA}$ 、 $b = 24.8832(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 8.2003(3) \text{ \AA}$ 、 $Z = 72$ 、独立な原子の数はLiが4個、Mnが5個、Oが9個である。単位胞体積は 5000 \AA^3 以上あり、無機結晶としては比較的大きな単位胞をもつ複雑な構造である。低温相ではMnの電荷の秩序配列が部分的に起きている。Mn1からMn5までの独立なMn席のうち、Mn1とMn3席には Mn^{III} が、Mn4とMn5席には Mn^{IV} がそれぞれ優先して入る。

Mn2席とその近傍の様子(図2)は興味深い。Mn2はボンドバレンスサム(bond valence sum)も3.34と、3と4の間の半端な値をとる。また、 Mn_2O_6 配位八面体は a 軸に沿って擬正方ヤーン・テラー(JT)歪をもつが、その歪量は Mn^{III} に期待される値より小さい。JT軸に沿って配位するO9原子の電子密度分布は非球対称的であり、Mn2原子から約1.95 Åおよび2.14 Å離れた位置におよそ1:3の割合でO原子を置いた場合の電子密度分布の和として表すことができる。また、このようにして求められる2種類のMn2-O結合距離は Mn^{III} -OのJT軸方向の結合長と Mn^{IV} -Oの平均結合長にそれぞれ相当している。このことはMn2に原子価揺動とこれに伴う結合長揺動が生じていることを示唆している。

Mn2-O9に結合長揺動が起きる理由として、 Mn_2O_9 クラスタを核とする分子ポーラロンの形成が考えられる。この4中心クラスタでは4個のMn2の e_g 由来軌道に3個の電子が共有され、Mn2の電荷が時間平均値として3.25($\text{Mn}^{\text{IV}} : \text{Mn}^{\text{III}} = 1 : 3$)になっていると推定される。この e_g 由来軌道はスピンの向きを揃えて a 軸方向に規則配列し、平均3/4個の電子が入り、弱いJT歪を a 軸方向に示す。別な表現をすると、クラスタ内に Mn^{III} が3個、 Mn^{IV} が1個あり、この位置関係が時刻とともに変化するが、JT軸

は常に a 軸方向に揃っており、 e_g 由来軌道における電子の有無に依存してMn-O結合距離がレシプロカルエンジンのように a 軸方向に伸びたり縮んだりしている。

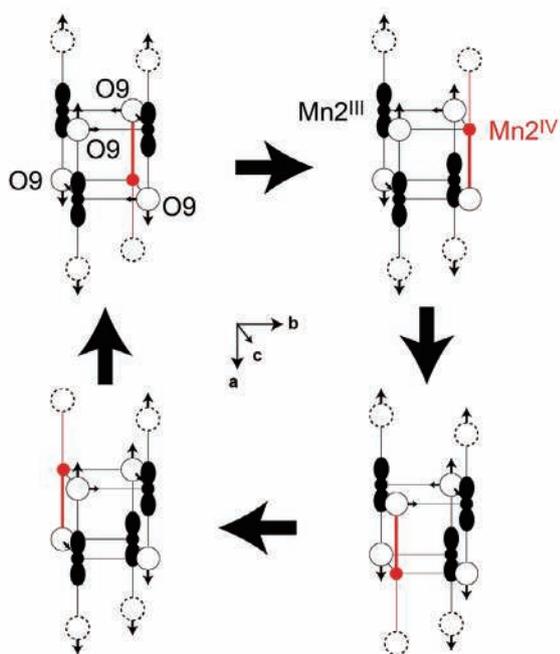


図2 ヘテロキュバン型 $Mn_{24}O_{94}$ クラスターにおけるMnの原子価揺動(Mn^{III}では e_g 由来軌道に入る電子を図案的に表示, Mn^{IV}は小赤丸)と結合長揺動(酸素についた小矢印で表示)の模式図。4つの配置を結ぶ大矢印の向きは状態の変化の可能性の1つを示す。

LiMn₂O₄の低温相では、Mn₂₄O₉₄クラスターを核とする分子ポーラロンが孤立のかつ規則的に配列し、これらを取り囲むマトリックスとしてMnの電荷および軌道の規則配列した領域が形成され、全体としてスピネル型基本構造の $3 \times 3 \times 1$ の超構造をなす。分子ポーラロンが低温相で動くことができないのはスピンプロックード効果によるものと思われる。低温相の構造は一見、正方対称のようにみえるが、実際は a 軸長が b 軸長よりわずかに短く、斜方対称を示す。これは上述したように分子ポーラロンの a 軸方向に揃った擬正方JT歪がマトリックスのそれにくらべて小さいからである。このことは、室温付近で起きるLiMn₂O₄の相転移が、分子ポーラロンの配列に関する規則-不規則転移とみなせることを示唆する。

スピネル型構造は、いわゆるスピンプラストラクション系の1つであって、隣接するMn^{III}およびMn^{IV}が空間的に交互に規則配列することを許さない。LiMn₂O₄の低温相に複雑な構造が現れる背景としてこういった構造的制約を挙げることができる。LiMn₂O₄の低温相における電荷の規則化の不完全性について今までに多くの議論があった。しか

しこの相転移を分子ポーラロンの規則-不規則相転移という視点から整理すると、低温相の $Fddd$ 構造の合理性も含め、比較的多くの現象が説明できるように思われる。

従来、スピネル型結晶中のLiの拡散は、Liの本来の位置である $8a$ 席と、6個の酸素に八面体的に取り囲まれた空の $16c$ 席を利用した単純なホッピング機構であろうと思われてきた。しかし実際はもっと複雑で、Liの拡散路には $8a$ および $16c$ 近傍に多くの安定な位置があり、従来考えられてきた対称性の高い $8a$ や $16c$ 席にはあまり滞留しない。

隣接するMnの e_g 由来軌道間における電子の移動はLiO₄四面体の動的変形を促す。Liと電子の移動はしばしば対をなし、それは局所的な格子の変形を介在している。Liの拡散機構には2種類あり、1つはLiの濃度勾配を利用した古典的なポッピング拡散、もう1つはMnの $3d$ 電子の濃度勾配に基づくポーラロンの移動に伴伴するLiの拡散である。

少し違う分野の話になるが、植物や藻類において光合成の仕組みを微視的に理解する研究が進んでいる。最近では、葉緑体のチラコイド膜にあって、可視光下で水を酸化し、酸素とプロトンに分解する機能をもつ光化学系II(PSII)酵素の構造解析が進み、PSIIのなかの酸素発生中心(oxygen evolving complex: OEC)クラスターがどのようなものであるかが判明しつつある。OECのモデル構造の1つとしてMn、OおよびCaからなるヘテロキュバンクラスターが提案されている。これはLiMn₂O₄中のMn₄O₄クラスターの4個のMnのうちの1つをCaに置換したものに類似する。およそ200 Å大のPSII二量体そのものの回折データからOECクラスターの電子密度分布を精密に決めるのは分解能の関係で不可能に近い。その意味でLiMn₂O₄中のMn₄O₄クラスターのレシプロカルエンジンのような動的振舞は、PSIIにおける水の全分解機構の理解に重要な示唆を与えるとともに、これを模倣する新しい酸素発生セラミックス材料の設計と開発にも刺激を与えると思われる。

文献

- 1) N. Ishizawa, D. du Boulay, M. Hayatsu, S. Kuze, Y. Matsushima, H. Ikuta, M. Wakihara, Y. Tabira and J. R. Hester: *J. Solid State Chem.* **174**(1), 167 (2003).
- 2) K. Tateishi, D. du Boulay and N. Ishizawa: *Appl. Phys. Lett.* **84**(4), 529 (2004).
- 3) K. Tateishi, D. du Boulay and N. Ishizawa: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **112**(5), S658 (2004).
- 4) K. Tateishi, K. Suda, D. du Boulay, N. Ishizawa and S. Oishi: *Acta Cryst. Section E* **E60**, i18 (2004).
- 5) N. Ishizawa and K. Tateishi: *J. Ceram. Soc. Japan* **117**(1), 6 (2009).

多元系窒化物およびその関連化合物と蛍光発光材料

山根久典

窒素は大気の8割ほどを占めるが、地表に産出する鉱物の多くは酸化物で、自然界における窒化物はわずかに隕石中で見出されるにすぎない。金属元素と窒素との組み合わせで人工的に合成される Si_3N_4 や AlN の二元系の窒化物セラミックスは、高温構造用材料、高強度材料、放熱伝導性基板材料として、 TiN の膜は硬質被覆や装飾膜として利用されてきた。また、近年、 GaN や AlN 、 InN およびこれらの固溶体の単結晶薄膜で、発光ダイオード(LED)や半導体レーザーが開発されている。

金属成分数が2つ以上の多元系窒化物の合成は、かつてはLiや一部のアルカリ土類金属、遷移金属元素などとの組み合わせに限られていた。1990年代後半頃から物質探査が盛んになり、とりわけSiを含む多元系金属窒化物(ニトリドケイ酸塩)や酸窒化物(オキソニトリドケイ酸塩)に関する研究の進展はめざましい。ICSDのデータベースによると、かつては年1~2件程度だったこれらの系の新規物質や新規相の構造解析に関する報告が、2000年以降では年平均で15件程度、多い年には30件を超えるまでに増加している。中でもドイツ・ミュンヘン大学のWolfgang Schnick教授らのグループの活躍はめざましく、120を超える新規物質や新規相の結晶構造を報告している。この研究グループは、Si-Nの前駆体となる高純度の $\text{Si}(\text{NH})_2$ を合成し取り扱う技術を確立し、急速昇降温が可能な高周波炉を用いた高温反応で試料合成を行っている。

ニトリドケイ酸塩に関する研究が、その関連化合物とともに、近年、盛んに行われている背景として、それらの化合物の中に青色LEDとの組み合わせに適した蛍光体材料が見出されたことが挙げられる。これにより消費電力が少ない白色LED照明が開発された。国内外の企業の研究者も材料探索に加わり、新規蛍光体を求めさまざまな組成の窒化物およびその関連化合物が合成され、それらの結晶構造が解析されている。蛍光体材料に用いられるニトリドケイ酸塩の合成では、高温での反応を必要とするものが多く、高温下での熱分解を抑えるためにガス圧焼成法が採用されている。金属ケイ化物の直接窒化法、金属酸化物やゼオライトなどのオキソアルミノケイ酸塩の還元窒化法などの合成プロセスも提案された。

鉱物などにおいてさまざまな種類の結晶構造が知られている酸化物のケイ酸塩(オキソケイ酸塩)では、 $[\text{SiO}_4]$ の四面体が結晶構造の構成単位で、四面体の頂点酸素の共有による縮合形式によって、孤立したもの(ネソケイ酸塩、ソロケイ酸塩など)から、鎖状(イノケイ酸塩)、層状

(フィロケイ酸塩)、三次元編み目状(テクトケイ酸塩)の構造が形成される。ニトリドケイ酸塩の場合は、 $[\text{SiN}_4]$ 四面体が基本単位となる。 β 型 Si_3N_4 の結晶構造はフェナス石(Be_2SiO_4)と同型で、 $[\text{SiN}_4]$ 四面体が頂点を共有し三次元構造を作っている。筆者らが2013年に報告した Ca_4SiN_4 は、ニトリドケイ酸塩で孤立した $[\text{SiN}_4]$ 四面体(図1)からなる結晶構造が解析された初めての例で、オキソケイ酸塩の K_4SiO_4 と同型構造である。ニトリドケイ酸塩では、こうしたオキソケイ酸塩と同型構造を有するものは希で、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体からなるケイ酸塩とは異なる $[\text{SiN}_4]$ 四面体の独特の縮合形式を反映したさまざまな結晶構造が明らかにされている。

ポーリングの第三則によると、イオン結晶における陰イオンの配位四面体の繋がりには頂点共有が最も安定で、稜共有では Si^{4+} - Si^{4+} 間の静電的な反発で安定性が低下するとされている。 $[\text{SiN}_4]$ 四面体の場合も、オキソケイ酸塩の $[\text{SiO}_4]$ 四面体の場合と同様、縮合形式は頂点共有だけと考えられていたが、筆者らはNaフラックス法で $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ を合成し結晶構造解析を行って、 $[\text{SiN}_4]$ 四面体が稜共有で縮合する $[\text{Si}_2\text{N}_6]$ が存在することを初めて報告した(図1)。

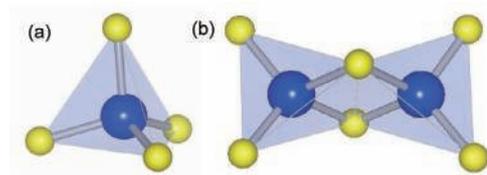


図1 Ca_4SiN_4 の $[\text{SiN}_4]$ 四面体(a)と、 $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$ の $[\text{Si}_2\text{N}_6]$ 稜共有四面体の二量体(b)

オキソケイ酸塩を構成する $[\text{SiO}_4]$ 四面体のOは、終端の場合で1つのSiと、頂点共有酸素として2つのSiと結合するのに対し、ニトリドケイ酸塩では、共有される $[\text{SiN}_4]$ 四面体のNがSiによる二配位だけでなく、三配位や四配位されたものが存在する。これは、酸化物イオンの形式価数が-2であるのに対し、窒化物イオンでは-3で、高価数の陽イオンをより多くの周りに配置することが構造安定化につながるためと思われる。

図2に $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の $[\text{Si}_2\text{N}_4]$ 二次元層(稠密三員環層)を示す。この層は、 $[\text{SiN}_4]$ 四面体のうち3つのNがSiの三配位で頂点共有することにより形成されており、残りの1つのNは二次元層の上下いずれかの向きに規則的に配列する。この向きの配列は、層間に位置する原子の種類とその配列により異なる。 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ では層の上下に規則配列したNが

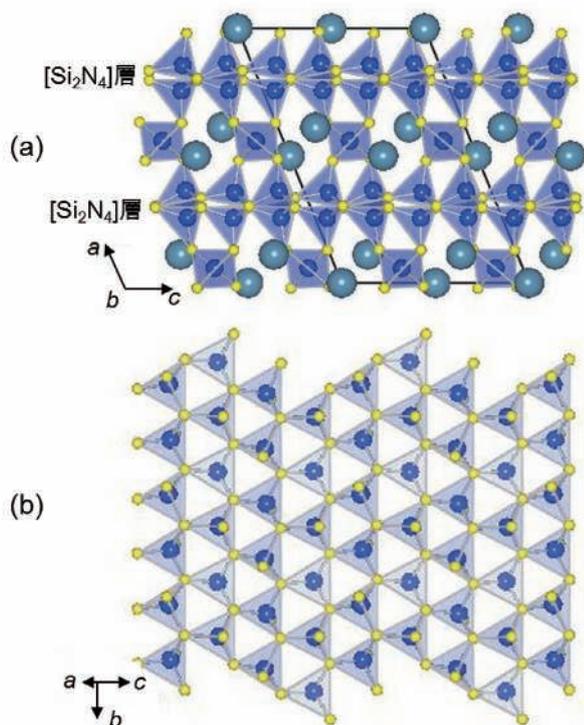


図2 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の結晶構造(a)と $[\text{SiN}_4]$ 稠密三員環層(b)

層間のSiを中心とする $[\text{SiN}_4]$ 四面体と頂点共有され、三次元構造が構築されている。 $[\text{Si}_2\text{N}_4]$ 層以外にも、 $[\text{SiN}_4]$ 四面体の頂点共有と稜共有の組み合わせによる結晶構造や、さらに興味深いことに BaSi_6N_8 などでは構造中にSi-Siの直接結合も報告されている。

$[\text{SiN}_4]$ 四面体とサイズが近い $[\text{AlN}_4]$ 四面体が構成要素として加わり、AlとSiの規則配列や同一サイトの統計的占有によって、結晶構造の多様性がさらに拡張される。酸素が加わった酸窒化ケイ素(オキソニトリドケイ酸塩)では、Oが1つまたは2つのSiとしか結合しないため、先の $[\text{Si}_2\text{N}_4]$ 稠密三員環層ではOは選択的に層の上下のNを置換し、さらに酸素置換量が増えるとSiが欠損し層内に六員環が形成される。また、 $(\text{Ba,Sr})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ など積層欠陥や積層不整が観察される例も多く、X線回折法で得られる統計的な情報と電子線回折や電子顕微鏡観察結果をもとに局所的な原子配列が研究されている。 β 型 Si_3N_4 の Si^{4+} を Al^{3+} 、 N^{3-} を O^{2-} に一部置換することで、形式電荷のバランスと構造を保持したニトリドオキシアルミノケイ酸塩(SIALON, $(\text{Si,Al})_3(\text{O,N})_4$)が生成することはよく知られている。多元系窒化物をベースとした酸窒化物においても同様にAlとOを同時に置換し構造を保持した固溶体を得られている。

孤立した $[\text{SiN}_4]$ 四面体や $[\text{Si}_2\text{N}_6]$ 縮合体からなるニトリドケイ酸塩は、その周囲がCa, Sr, Baのアルカリ土類金属原子で取り囲まれることから、大気中の水蒸気と反応して分解しやすい。これに対し、 $[(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4]$ 四面体の二次元層の層間や三次元編み目状構造のカゴの中にアルカリ土類金属原子やY, La, Ce, Euなどの希土類金属原子

が存在する化合物には、大気中や高温下でも安定なものが多い。

Eu^{2+} や Ce^{3+} は、5d-4f遷移による高効率発光が期待され、先に紹介したように一部の窒化物や酸窒化物は、LED照明用の実用蛍光体として工業的に製造されている。4fから5dへの励起エネルギーの波長帯は、ちょうどGaNをベースとしたLEDの発光波長(紫外から青色, 350~480 nm)付近にある。さまざまな窒化物・酸窒化物の中から、 Eu^{2+} や Ce^{3+} が入るサイトの大きさや対称性など、適当な配位環境を有するホスト結晶を選択することで、青, 緑, 黄色, 赤(450~650 nm)の発光が得られる。青色LEDとこれらの蛍光体の組み合わせで色温度も調整ことができ、色の見え方が自然に近い演色性に優れた白色LEDランプが実現している。赤色蛍光体として有名な $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{AlSiN}_3$ のように、大気中での安定性や温度による発光強度の低下が少ない蛍光体が多いことも窒化物および酸窒化物蛍光体の特長となっている。

以上、20世紀後半から今世紀初頭に大きく研究が進展したSiを含むものを中心とした多元系窒化物の特徴を概観した。ニトリドシリケートやオキソシリケートに関するより詳しい総説がSchnick教授らにより、また、窒化物や酸窒化物の蛍光体に関する解説や総説が東京工科大学の山元明教授や物質材料研究機構(NIMS)のXie博士らにより著わされているので、興味をもたれた方はこれらの文献1-3)を参考にいただきたい。

窒化物をベースとした物質・材料探査とは別に、ペロブスカイト型構造などの酸化物からの派生で、Oを一部Nで置換するアプローチでの酸窒化物に関する研究も行われている。 LaTiNO_2 や BaTaNO_2 などはその代表例で、酸化物にNを導入しバンドギャップを狭めて可視光吸収能をもたせることで高効率の光触媒や顔料が、また、価数の異なる原子の偏在による新たな高誘電率材料が開発されつつある。

構成元素の種類を増やす多元系化、多成分化は、結晶構造の多様性を広げる。近年の計測技術や結晶構造解析手法の発展には目を見張るものがあり、これらは複雑で多様な結晶構造を有する新規多成分系化合物の研究を進める上で欠かせないものとなっている。少ない種類の元素から構成される化合物では実現されない機能が得られる事例は、窒化物のみならずほかの化合物群においても枚挙にいとまがなく、純粋な結晶化学的な興味とともに今後の新たな物質の世界の展開が楽しみである。

文献

- 1) M. Zeuner, S. Pagano and W. Schnick: *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7754 (2011).
- 2) 山元 明: 応用物理 **76**, 241 (2011).
- 3) R. -J. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda and T. Suehiro: *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, R3031 (2013).

熱電材料

豊田文紫

エネルギーは社会基盤を形成する上で必要不可欠な存在であり、その使用量の急増により環境汚染や社会的影響が深刻になっている。再生可能エネルギーを活用することは化石燃料の消費を抑制する重要な技術と考えられ、エネルギー変換材料による省エネルギー化を図ることは現代社会の重要な課題と言える。このような中で光や熱を直接電気として取り出すことが可能な直接発電技術とそれを実現するエコイノベーション材料の果たす役割は大きい。本稿では結晶構造解析手法とナノテクノロジーの進歩により材料設計技術が急速に進展している熱電材料について紹介する。

熱電材料とは、熱および電気エネルギーを相互に直接変換する機能(熱電効果)をもつ材料を指す。その原理は、高温部と低温部の温度差に比例した電位差が生じるゼーベック効果と、電流を流したときに一方の接点で熱が発生し他方で熱の吸収が起こるペルチェ効果にある。ゼーベック効果は、2種類の異なる金属を接合して温度差 ΔT を与えた時に電位差 ΔV が発生することを1821年にSeebeckが発見したことに由来し、 $V = -S\Delta T$ で表される比例係数 S をゼーベック係数と言う。この現象を利用して、温度計測用の熱電対は温度を電圧として測定している。一方、逆変換であるペルチェ効果は1834年にPeltierにより発見された。ペルチェ効果は、電流の向きを変えることで発熱端と吸熱端を換えることができるため、主に電子機器等の電子冷却デバイスなどに利用されている。

ゼーベック係数 S [V/K]やペルチェ係数 π [K/A]は、熱流と電流の結合の強さを示す係数であり、絶対温度 T [K]を用いて $\pi = ST$ となるケルビン(Kelvin)の関係式が成り立つ。また、熱電材料の長さや太さといった寸法に依存しないという大きな特徴を有していることから、スケール効果に制約が伴う小規模熱源や廃熱からの電気エネルギーの回収技術への応用が期待されている。

熱電材料の性能は、3つの輸送係数である電気伝導率 σ [S/m]、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ [W/m·K]を用いて $Z[1/K] = S^2\sigma/\kappa$ と表され、この Z を性能指数と呼ぶ。また、 Z と T の積である無次元性能指数 ZT によって評価され、変換効率10%に相当する $ZT = 1$ が実用化の指標とされている。このことから、熱電材料に要求される性質は広い温度領域で大きなゼーベック係数を有し高い電気伝導率と低い熱伝導率をもつことである。よって、広い温度範囲で化学的安定性に優れ3つの係数を調和させる材料設計技術が求められる。電気伝導の担い手であるキャリアは電子であり、熱伝導のキャリアは格子振動と電子であることか

らもわかるように、一般的にこれらの物理量を独立に制御することは困難である。よって、高い性能指数をもつ熱電材料は結晶構造を介して機能を効果的に分離制御する複合機能材料であるとみなせる。

1957年にGoldsmidにより見出された Bi_2Te_3 は、室温付近で $ZT = 1$ を達成する優れた性能を示し、現在でも実用的な熱電材料として中心的な存在となっている。この物質はBiとTeという重元素から構成される層状化合物で、低い熱伝導率と高い縮退に由来する高いゼーベック係数を実現している。しかし1990年代に入ってから、新しい材料設計技術が導入されることにより、ブレークスルーに繋がる研究成果が数多く得られるようになった(図1)。これらは「超格子構造」、「ラットリング」、「強相関電子系」という3つの新しい概念に大別され、以下に述べる。

1993年にHicksとDresselhausは理論的な検討から従来の熱電材料を超薄膜化することで量子サイズ効果(量子封じ込め効果)により ZT が増大することを示した。これがきっかけとなり、低次元構造の材料開発が大きく進んだ。その後、二次元(薄膜)から一次元(ナノ細線)、零次元(量子ドット)へと次元が低下するに従い量子効果が高まり、 ZT の増大が助長されることが理論的に予言され、実験的にも2001年に $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ を5 nmの周期で積層した超格子で $ZT = 1$ を大きく上回る2.5が得られた。また、Ohtaらにより SrTiO_3 とNbドープ SrTiO_3 との酸化物による超格子構造でも $ZT \sim 2.4$ が実現することを示し、その有効性が示された。

2つ目は、フォノンガラス・エレクトロニックリスタルという概念であり、高い熱電性能の実現のため1995年にSlackらが提唱した。これは、熱を伝えるフォノンがガラス(非晶質)のように乱れた物質により伝えづらく、伝導

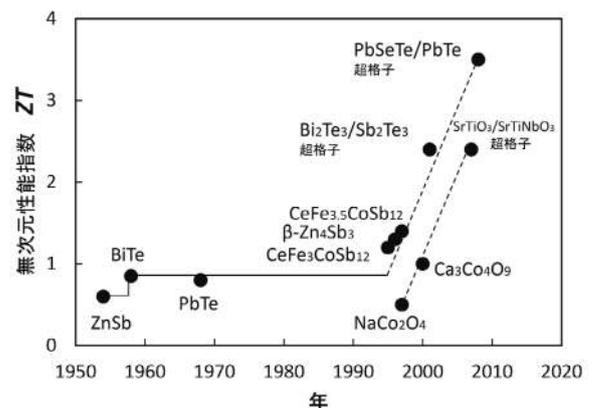


図1 熱電性能向上の変遷

電子は結晶のようによく伝えることでZTは最大で4に達すると主張し、それを実現できる具体的な物質群としてCoSb₃に代表されるスキテルダイトやクラストレートなどが有するカゴ状の比較的広い空間を重い原子で充填した構造を提案した。カゴに弱く束縛された重い原子がゆっくりと振動することでフォノンの伝搬を抑制する効果をカゴの中の鈴がガラガラとなる様子にたとえ「ラットリング」と呼んだ。半導体のスキテルダイトは電気特性が従来の熱電材料を上回るものの、熱伝導率が高いためZTは低いままであった。この物質のカゴである「空隙」に重原子ゲストイオンを充填した構造をもった物質が充填スキテルダイトである。この充填効果により非常に低い熱伝導率が達成され、ZTで1.4が得られている。ラットリングの直接的な証拠を報告した例はないが、SN比に優れた放射光X線とマキシмумエントロピー法(MEM)を使った結晶構造解析から精密な電子密度分布を求めることで結晶場内の静電ポテンシャル分布を抽出し、カゴの中で複雑に運動するゲスト原子の振る舞いを可視化することに成功している。¹⁾ これらの解析手法を併用することで、I型クラスト化合物であるEuGa₁₆Ge₃₀やβ-Zn₄Sb₃、テトラヘドライト化合物のCu₁₂Sb₄S₁₃などの多くの優れた熱電材料が見出されている。

3つ目は、酸化物系熱電材料に代表される電子相関の強い系における熱電現象であり、1997年にTerasakiらにより層状コバルト酸化物(NaCo₂O₄)が優れたp型の熱電材料となることが報告され、これまで不向きとされていた遷移金属酸化物における熱電材料の探索が世界レベルで進められることとなった。²⁾ この系の高い電気伝導率と高いゼーベック係数は、①コバルトイオンがCo³⁺とCo⁴⁺の状態で存在する混合原子価状態であること、②結晶構造に由来する3d電子の縮退によりスピン軌道の自由度から生じるエントロピーが電荷と結合することで実現する、と考えられた。その後の理論・実験の両側面からこれを支持する結果が得られるようになり、それまでの半導体物理の枠組みである一電子近似による物性予測に代わって、電子-電子や電子-格子の相関といった強相関系に対して大きな期待が寄せられるようになった。

これらの概念は、熱電材料研究の様相を急速に変化させることとなり、特に酸化物系において日本を中心として新たな材料設計指針が発信された。それは、従来のキャリアの移動度が高い系を探すという戦略を捨て、結晶格子を機能発現の最小単位として考え、異なる機能をもつ結晶格子をナノレベルで構造制御して複合化し、単一結晶場で機能調和することで材料特性の飛躍的な向上を図るという設計指針(ナノブロックインテグレーション)である。すなわち、図2に示す代表的な層状コバルト酸化物では、CoO₂の強電子相関層が高導電率と高いゼーベック係数の発現を担うナノブロックで、乱れたNa層やCaO層が低

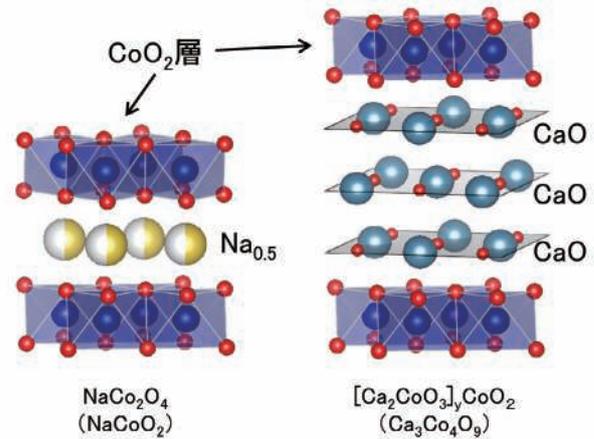


図2 層状コバルト酸化物の結晶構造

熱伝導率の発現を担っているナノブロックとなる。実際、Ca₃Co₄O₉の結晶構造はCaO層とCoO₂層のb軸方向は非整合周期をもっていることがMiyazakiらによる複合結晶の構造解析から明らかになっており、この界面のミスフィットによりフォノンが散乱されると考えられている。低次元異方構造には層状コバルト酸化物のほか、筆者らは非晶質ガラス以下の熱伝導率を達成するRuddlesden-Popperホモロガス相の層状ペロブスカイトCaO(CaMnO₃)₂を見出し、³⁾ 単一結晶場中に異なるナノブロックが周期配列して複合結晶を形成していることから「自然超格子」と呼ばれている。

このように熱と電気伝導が結晶構造と密接に関連する熱電現象は大変興味深く、また理論的側面において結晶学からの貢献も高くなっている。特に酸化物熱電材料の発見やその後の高性能化には日本の研究者によるところが大きい。最近では3d電子のもつスピン角運動量の自由度も積極的に活用する「スピントロニクス」によりスピンゼーベック効果がUchidaらにより見出されている。⁴⁾ ホール効果などの磁場に関連した交差相関効果によって磁気ゼーベック効果が発生することは知られていたが、強磁性体など内部磁場による「スピン流」の概念が熱電材料へも適用できることを示すものである。一方で計算物理の発展に伴う構造物性予測も急速に進歩してきており、今後これらを活用した材料設計技術の高度化により新たな熱電材料が見出される可能性も考えられる。

文献

- 1) A. Fujiwara, K. Sugimoto, C.-H. Shih, H. Tanata, J. Tang, Y. Tanabe, J. Xu, S. Heguri, K. Tanigaki and M. Takata: *Phys. Rev. B* **85**, 144305 (2012).
- 2) I. Terasaki, Y. Sugimoto and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **68**, R12685 (1997).
- 3) T. Toyoda, N. Sasaki, K. Shimada, M. Okube and S. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 041101 (2011).
- 4) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa and E. Saitoh: *Nature* **455**, 778 (2008).

X線回折トポグラフ法と材料科学の研究

入野 修

結晶(固体・結晶あるいは集合体)の構造は、通常、単位格子内の原子・分子の位置にかかわる平均構造(一次構造)と単位格子外の周辺配置構造(二次構造)に分類して解析される。通常、前者は構造解析であり、後者は構造評価と呼ばれる。結晶の性質は一次構造のみでは決定されないで、実在結晶が単位格子の完全配列であるか、不完全配列であるか、言い換えると結晶性の完全さ・不完全さ(二次構造)に関連して評価される場合が多い。したがって、結晶材料の物性は、いわゆる構造敏感性とも関係している。原子・分子レベルでの構造評価の方法としては、電子やX線、さらに中性子などの回折現象を利用したものが有効で、手法はすでに確立されている。このうち、電子回折を利用し、回折図形ばかりでなく、原子レベルの分解能で原子の配列状態を直接観察できる電子顕微鏡法(電顕法)がよく知られ、現在広く活用されている。

一方、X線回折は結晶格子の乱れに対して約千倍も電子回折よりも敏感である。しかし、X線では、電子回折のように制御できるレンズ系がないので拡大して原子的構造を直接観察できない。ところが、1958年には電顕法による結晶中の転位の直接観察の発展に刺激されて、乾板フィルム(微粒子感光剤)上に高い幾何学的分解能が得られるようにX線回折斑点を記録し、それを光学的に拡大して、結晶中の転位などの結晶欠陥を観察する手法、つまりX線回折顕微法(X線トポグラフ法)が開発された。今日では、比較的高い結晶完全性を示す大きな単結晶を育成する成長技術も発展している。それに伴い、平均原子配列からのわずかなずれや乱れが問題になり、それらが材料物性に敏感に作用し、最終デバイスの性能を左右する場合も多くなっている。したがって、新材料の開発では、結晶材料を電顕法のように薄膜加工しないで、大きなままで(非破壊的に)精密に構造評価することが、ますます重要な意味をもって来ている。X線トポグラフ法の原理については、ほかの参考書を参照していただくとして、X線トポグラフ法の特徴は電顕法との対比から、次のようにまとめられる。(1) X線の透過能が大きいので、厚いバルク結晶(～5 mm)の内部構造を非破壊的に観察できる。(2) 低い空間分解能(X線テレビ系で約5 μm)であるが、格子面間隔($\Delta d/d$)や格子面の曲り($\Delta\theta$)の局所的变化を高感度に検出できる。つまり、 $\Delta d/d = 10^{-5} \sim 10^{-8}$ および $\Delta\theta = 10^{-5} \sim 10^{-8}$ radであるから、転位像の幅は数十μmとなり、低転位密度(10^8 m/m³以下)の結晶中の転位を低倍率で直接観察できる。具体的には、このX線法で観察できる転位像は、主として転位芯から数十μm

離れた歪みの小さい領域からの運動学的回折像(後述)である。一方、電顕法では、電子回折がX線回折に比べて歪みに鈍感であるため原子配列の乱れの大きい転位芯の部分(～数十nm)の像として観察される。(3) 試料結晶を温度・圧力など各種の負荷条件の環境下で広範囲にわたる動的現象を追跡観察できる。最近、強力なX線発生装置やシンクロトロン軌道放射光が開発され、また撮像方式に高感度撮像管を導入し、高感度かつ短時間で分解能と画質が改善された装置で各種の単結晶内部の直接観察が行われている。

X線トポグラフ法では、結晶中の欠陥部分は回折されたX線の回折強度変化部分として記録される。運動学的回折像コントラストとしては、(1) 結晶構造因子や異常分散に起因するもの、(2) 消衰効果、(3) 回折の角度位置のずれが主である。このほかに欠陥部分でX線が多重回折した結果の動力的回折強度変化、例えば、異常透過(Borrmann効果)、回折波の干渉効果(ペンデル縞・モワレ縞)などがいくつか組み合わさって像を形成する。撮影する反射面を変化させて像コントラストの消滅条件を解析することで、原子的構造、歪み場の性質および転位のパーカース・ベクトルを決定できる。

本稿では、誌面の関係で、著者らの金属材料にかかわる材料科学の研究例を中心に、X線トポグラフ法およびX線ゴニオメータ法を活用して得た新たな現象解明例を紹介する。

(1) 融解・凝固過程のその場観察は、最初千川らによりSi単結晶で実施された。著者らは厚さ0.2 mmの低転位密度のSn単結晶とFe-Si合金単結晶の融解・凝固過程を放射光トポグラフでその場観察した。Snの場合、融液・固体界面では、反射強度の変化は認められず、Siの場合のような過冷却層に起因する歪みは少ないこと、融液界面に存在するgrown-in転位でも試料厚さが薄いためか、成長した結晶部分に長距離にわたって継承するものは少なく、結晶成長に転位が必ずしも関与していないこと、成長した結晶中に存在する転位の多くは、凝固完了時の不均一熱勾配や不純物偏析に起因する応力で誘起された転位群であることを実証した。この結果は、薄片単結晶成長法の特徴と解釈し、著者らが提案した低融点の金属に対する融解凝固法で、低転位密度のCd、Zn単結晶薄片(厚さ1 mm以下)育成に成功し試料として利用されている。

(2) 形状記憶挙動を示すIn基合金(In-Cd, In-Tl, In-Sn, In-Pb, In-Hg)の逐次相転移過程における格子変形量をX線トポグラフ法で調べ、これらの合金の相転移は二次元既約表現E_gのみが関与する二次相転移に非常に近い一次相

転移の無拡散的(マルテンサイトの)相転移挙動を示すこと、さらに、これらの合金に起こる逐次相転移の挙動は、二次の歪みテンソル成分の一次結合を秩序パラメータとする変形誘起相転移での熱力学的ポテンシャルを定義するランダウ・リフシッツの現象論に基づいて説明できることを明らかにし、合金に出現する各相の挙動および強弾性が出現することを弾性定数の温度変化を計算し、理論値と実験結果と比較して実証した。¹⁾

(3) 3結晶法配置のゴニオメーター法で、Cuひげ結晶の表面(110)からのロッキングカーブを測定し、動力学的回折理論に基づき、原子散乱因子 f_{220} を実験的に決定した。Cuひげ結晶の完全性については、内部には転位はなく、表面層の微小歪み・変形に敏感である結晶表面に斜めに傾いた結晶面からの反射トポグラフ法で表面の完全性も高い単結晶であることを確認した。3結晶配置は $\text{CuK}\alpha_1$ 線に対するSi単結晶(+422, +422, -220)配置を採用し、第3結晶は結晶完全性を確認したCuひげ結晶の(110)表面からの220表面反射(Bragg case, 非対称因子 $b=1$)のロッキング・カーブを測定した。この配置では、422反射(ブラッグ角 $\equiv \pi/4$, $\cos 2\theta \equiv 0$)を用いることにより、X線の偏りは電場ベクトルの散乱面に垂直な偏光状態になっている。試料結晶への入射X線束の角度広がり θ は $1.3 \times 10^{-5} \text{ rad}$ (約2.8秒)である。測定されるロッキングカーブは3結晶のCu結晶の220反射曲線のコンボリューションであるから、理論曲線と実測曲線とをbest fitting法で評価した。実測曲線の半値幅から求めたCuの原子散乱因子 $f_{220} = 16.75 \pm 0.08$ はその後の研究の参照値として使われている。ちなみに、通常報告されている理論値は、16.76, 16.78, 16.63である。²⁾

(4) 薄膜は通常基板(下地)上に熱力学的に非平衡な状態で凝縮するので、堆積した薄膜はかならずしも熱力学に平衡相ではなく、多くの場合に熱応力が存在する。ここでは、Si(111)ウェハ上に堆積した膜の膜面内応力を改良型X線トポグラフ法で測定した結果を紹介する。この測定法の原理と特徴は以下のとおりである。すなわち、特性X線の $K\alpha$ 線が $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の2つの波長から構成されていることを利用し、入射スリットを少し広めて薄膜による膜応力のために湾曲したSi基板に対する2つの波長によるトポグラフ像(実際には連続して撮像するのではなくある距離平行移動した後に撮像した $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線による線状の像の集合)を撮影し、その2つの線像の基板中央部分の距離間隔から基板の曲りを算出し、基板の膜の弾性論による変形式を用いて膜応力を算出する。この変形算出式は、下地と膜の厚さ、基板の曲り半径、基板のヤング率、ポアソン比のみで与えられる。基板の曲り半径は、膜応力の大きさにもよるが、線像が明確に分離撮像できるように、X線源としては $\text{MoK}\alpha_1$ $\text{MoK}\alpha_2$ が望ましい。具体的に、Si(111)基板上に堆積したFe膜とFeN膜を測定したが、前者は圧縮応力であり、後者は引張応力であり、膜厚の増加

とともに減少することがわかった。また、この改良型トポグラフ法を用いて、試料結晶と乾板を断続的に操作することで、基板上にエピタキシャル成長した薄膜と基板自身の両方からのトポグラフ線像を試料全面にわたって撮像し、それらの線像の相互間隔の局所の変化や線像間距離から格子面の曲り具合などを測定し、同一曲り値による等高線を描き、エピタキシャル膜の局所的な膜厚の変化と関連づけて解析できる。この場合には試料結晶を試料表面の法線の周りに 90° ずつ回転させて同様な線像を撮影して、試料全面にわたって、格子面間隔の違いによるものと格子面の曲りによるものとを分離解析できる。³⁾

(5) ポーラスシリコン(多孔質シリコン:PS)は単結晶Siのメゾスコピックスケール化の結果として、緑色のレーザー照射で赤色に発光することが報告され、新たな発光デバイスとして期待された。当時、著者らは、フッ酸液中の陽極化成でシリコン表面から垂直にメゾスコピック孔を穿孔しその孔中への金属微粒子充填を研究していた。その際、多孔質シリコン膜の残留シリコン部分(樹枝状PS)は下地Siより表面に垂直な方向に格子面間隔が大きくなっており、格子膨張が存在すること、ロッキングカーブの形状からは、樹枝状PSおよびスポンジPSはいずれも低角度側に裾を引く非対称な形であり、前者の結晶性は比較的高いが、後者は結晶性も悪い微細粒になっていることがわかった。He-Cdレーザー照射(波長325 nm, 425 nm)でスポンジ状PSのみが肉眼でも確認できる橙色の発光が観察できた。また、p型低抵抗基板を高い電流密度($>2500 \text{ A/m}^2$)で陽極化成したスポンジ状PSも赤色に発光することも確認した。可視発光には、量子サイズのSi細線の微粒子Siなどの低次元構造が関与していることを示唆した。樹枝状PS部分の格子膨張については、陽極化成中に生成する水素が吸着・拡散したものであることを、真空熱処理で水素を脱離すると格子膨張が減少する事実から実証した。

(6) 同一構成金属(CuとAg)からなる金属多層膜を真空蒸着法とスパッタ法で成膜し、その積層構造および格子歪の特徴を比較して調べた。両装置で合成したCu/Ag多層膜からのX線回折曲線を測定し、合成した多層膜の各相に対して格子定数の変化を考慮した変調積層構造モデルによる理論的回折曲線と実測曲線を比較する構造解析法により、格子定数の違いの特徴を調べた。その結果、スパッタ法による多層膜では、真空蒸着法に比べ、Cuの格子歪が大きくなっていることがわかった。この結果は、スパッタ法による成膜時の膜応力を受けやすい特徴は多層膜の場合にも引継がれることを示唆した。

文 献

- 1) O. Nittono and Y. Koyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 680 (1982).
- 2) O. Nittono, Y. Yamagishi and S. Nagakura: *J. Appl. Cryst.* **12**, 87 (1979).
- 3) O. Nittono and S. Shimizu: *J. Cryst. Growth* **45**, 476 (1978).

マルテンサイトと結晶学

大庭卓也

マルテンサイトは、鉄鋼材料を急冷した時に表面に現れる特徴的な模様につけられ、観察をまとめた研究者の名前に由来したものである。X線の発見とともにX線結晶学が発展し、特徴的な模様が現れるのは、原子の拡散を伴わない相変態が起こっているためであることが明らかになり、研究の進展に伴い、このような相変態は鉄鋼材料だけにみられるものではなく非鉄系の金属材料にもみられるものであることが明らかになってきた。マルテンサイト変態によって鉄系では硬さが増すことが知られ、非鉄系では形状記憶効果や擬弾性といった性質が現れることも明らかになってきた。このような興味ある性質が現れることは研究者の知的好奇心を刺激し、機能だけでなく結晶学的な研究も行われてきた。マルテンサイト変態の現象論的な研究はその成果の重要な1つと言える。一方で、拡散を伴わない相変態という考えはマルテンサイト相の原子尺度の結晶学的な研究を遅らせてきたかもしれない。つまりFe-Cでは変態によりFCC→BCCとなり、ペイン対応と名付けられFCCとBCCの関係がよく知られることから、格子を求めると結晶構造を類推できるからである。

その顕著な例がAu-Cdのマルテンサイトや実用上重要なTi-NiのR相と言われるものである。Au-Cd合金では1950年代からAu: Cd = 1:1付近に現れる ζ_2' -AuCdマルテンサイトの存在は知られ、さまざまな報告がなされているが、B2母相が $\langle 111 \rangle$ へのrhombohedral distortionしているということで、詳しい結晶構造の同定が行われていなかった。一般にマルテンサイトは母相から相変態すると全体の形状を変化させないように、多くの方位を向いたマルテンサイト結晶(バリエント)が生じ、単結晶構造解析は困難であったことも一因である。筆者ら¹⁾は応力誘起によりマルテンサイト単結晶を作製し、X線による単結晶構造解析を行い、従来のrhombohedral distortionのモデルとは異なったモデルの提唱を行った。このモデルでは、3枚おきに(011)面上の $[01\bar{1}]$ 方向の変位をもつ3つのモードが同時に起こることによりマルテンサイトが生成し、trigonalの対称性をもつ結晶へ変態する。このモデルは、2枚おきに変位する単一のモードでできる、わずかに異なった組成のorthorhombicのマルテンサイト相 γ_2' -Au_{52.5}Cd_{47.5}の生成との整合性もよい。さらにはほかのB2母相のマルテンサイトとも良い整合性がある。図1に ζ_2' -AuCdのマルテンサイトの生成メカニズムを示す。 ζ_2' -AuCdの結晶構造の決定を受け、Ti-Ni R相の結晶構造が粉末X線回折を利用して研究され、 ζ_2' -AuCd同様に(011)面が $[01\bar{1}]$ 方向へ

変位したものと理解できることがわかった。

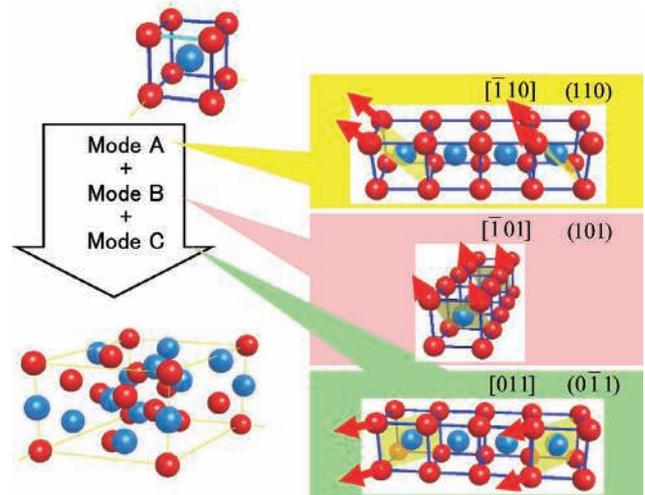


図1 B2母相から ζ_2' -AuCdマルテンサイト相ができるモデル。Ti-Ni R相も同様と考えられる。

この変態メカニズムを確かめるには中性子散乱の実験が直接的であるが、Cdが中性子の吸収材であり中性子の散乱実験には適さない。しかし、Cdアイソトープを利用してAuCd合金を作製し、中性子散乱実験による非弾性散乱実験を母相状態から温度を下げて行い、3枚おきに変位することに対応して、 $[\zeta\zeta 0]TA_2$ フォノンの $1/3[110]$ 付近のソフト化が観察され、変態メカニズムの妥当性は確かめられた。一方、わずかに組成の異なる γ_2' -AuCdマルテンサイトも同様に測定が行われ、この組成では2枚おきに変位が起きるので、ブリリアンゾーン境界でのフォノンのソフト化が期待されるが、ブリリアンゾーン境界だけでなく $1/3[110]$ 付近でのソフト化も観測されている。

Ti-Ni合金のNiをFeで置換し、例えば電気抵抗の挙動を見ると、置換量によって相変態挙動が連続的に変化することが掛下知行らによって見出された。フォノンのソフト化がマルテンサイト変態の前駆現象に相当するののかという研究が掛下や村上恭和らによって行われた。電子回折図形を詳細に観察し、母相の $1/3[110]$ 付近に現れる反射の挙動を調べると、incommensurateな位置に出ている衛星反射が変態温度に近づくに従い次第に $1/3$ に近づいていくことを示した。また、電子顕微鏡の像の観察からマルテンサイトに先立ち、ナノドメインが生じることを観察した結果も示されたが、ナノドメインはマルテンサイトとは異なると結論付けられた。しかし、 $1/3$ 付近に現れる衛星反射はフォノンのソフト化によることが示された。これらに関連

して、任暁兵 (Ren)²⁾らによりストレイン・ガラスという考え方も提案されている。

変態を誘起する外場としては主に温度であるが、1990年代少し前から、磁場や圧力(静水圧)を外場としたマルテンサイト変態の研究が多く行われている。特に外場に磁場を用いた研究は母相がホイスラー型合金で、強磁性を示す、例えばNi₂MnGaおよびその関連物質に関して、温度よりも応答性のよい磁場により、新たなアクチエータとしての応用を期待され多くの研究がなされている。さらに多様な外場による相変態を期待できるため、強磁性でマルテンサイト変態する物質はマルチフェロイックな物質の1つとして、新たな機能の探索や応用への期待から多くの研究がなされている。結晶構造的な観点では、マルテンサイトの結晶構造は母相の(011)面が[01 $\bar{1}$]方向へ変位した長周期構造を作ることが電子線回折などにより調べられている。

磁場による変態制御はマルテンサイトバリエーションの再配列を期待したものであるが、電子顕微鏡による磁気ドメインとバリエーションの関係についての研究が電子線ホログラフィーを利用して村上³⁾らにより行われている。さらには貝沼亮介⁴⁾により、バリエーション再配列から期待されるより桁違いに大きな巨大な磁気歪の報告があり、また磁場印加により母相が安定化しマルテンサイト変態温度が低下、さらに大きな磁場印加によりマルテンサイト変態が起らなくなるカイネティックアレストと呼ばれる現象が報告されている。

マルテンサイト変態は変態の仕方によって等温変態、非等温変態と呼ばれる分類をされているが、掛下⁵⁾によってTTT (Time-Temperature-Transformation) ダイアグラム上のC曲線を用いて説明がなされ、統一的に説明することも行われている。C曲線へ外場の影響を考慮することにより、カイネティックアレスト現象の説明も行われている。カイネティックアレストの起源などに関しては結晶学的なアプローチとともに今後の研究が待たれる。

鉄系では変態の温度ヒステリシスが大きく、微細で複雑な組織が生成し、非鉄系で行われているような詳細なマルテンサイト変態の結晶学的なメカニズムの類推を行うことが難しい。前述した現象論的な計算も、非鉄系では必要のなかったパラメータを導入するなどして単純には成り立っていない。結晶学的、組織学的な観察を行うにはマルテンサイト変態した後も、高温相であるオーステナイトの粒界が腐食により観察され、旧オーステナイト粒界として記述されている。Fe-Cの炭素鋼では炭素濃度によっておおまかに分類すると、出てくるマルテンサイトをその形状により、ラスマルテンサイトやレンズ状マルテンサイトと言われる組織ができ、それぞれの階層的な特徴が示されている。特にラスマルテンサイトはその複雑さから1970年代になっ

て名前が付けられ、以後に詳しい研究が行われるようになった。

相変態のメカニズムに関しては、一般に変態の速度は音速に匹敵すると言われており、*in-situ*の研究は容易ではない。さらには炭素鋼では炭素量が増えると、より組織が細かく複雑になり、旧オーステナイト粒界も明確ではなくなる。近年、SEM/EBSDの発達により、微細なマルテンサイトの結晶方位が求められ、またこのデータを基にした解析法がさまざまに展開されている。図2に示すように母相(オーステナイト相 γ)とマルテンサイト相(α')の面と方位に関してK-S関係 $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha'}$, $[10\bar{1}]_{\gamma} // [11\bar{1}]_{\alpha'}$ を基に母相の結晶方位を求めたり、マルテンサイト相のK-S関係からのずれや、母相での微細な結晶方位の変化、などを求め、析出物周りとし少し離れた部分の結晶方位のずれ、腐食だけでは判別がしにくい複雑な組織をもつ系での旧オーステナイト粒界を求めるなど、詳細な結晶学的な議論を行えるようになりつつある。

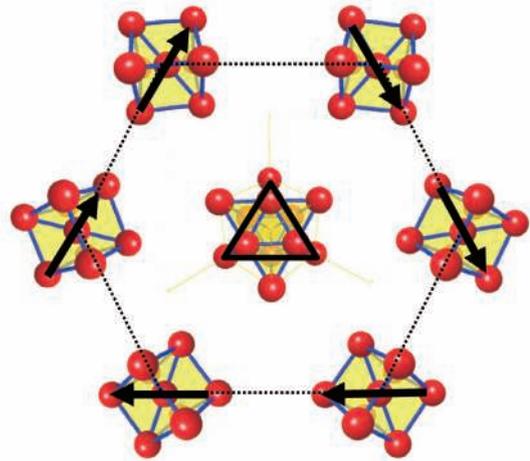


図2 Kurdjumov-Sachsの関係(K-S関係)
中心にFCCの(111)面、周りにBCCが $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha'}$ となり $[10\bar{1}]_{\gamma} // [11\bar{1}]_{\alpha'}$ となるように配置されている。

文 献

- 1) T. Ohba, Y. Emura and K. Otsuka: *Materials Trans JIM*, **33**, 29 (1992).
- 2) D. Wang, Z. Zhang, J. Zhang, Y. Zhou, Y. Wang, X. Ding, Y. Wang and X. Ren: *Acta Mater.* **58**, 6206 (2010).
- 3) Y. Murakami and D. Shindo: *Mater. Trans.* **46**, 743 (2005).
- 4) W. Ito, K. Ito, R. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida and T. Kanomata: *Appl. Phys. Letter* **92**, 021908 (2008).
- 5) T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi and M. Date: *Materials Trans. JIM*, **34**, 415 (1993).

散漫散乱と短距離秩序

大嶋建一

われわれが扱う結晶では何らかの構造揺らぎ・乱れが存在し、物性に影響を及ぼすことが知られている。その原因として次の2つが考えられる。その1としては構成原子の配列、原子スピンの方向、分子の配向性などの揺らぎであり、振幅変調 (amplitude modulation) と呼ばれている。その2としては構成原子が不純物、熱振動などの外的要因で結晶格子点から動的または静的に変位する乱れであり、位相変調 (phase modulation) と呼ばれている。しかし、それぞれが独立に振舞うのではなく、両変調が密接に関連したミクロな構造変化が観測される。

構造揺らぎ・乱れに起因した散乱強度は有限な時間・空間相関の結果として観測されるため、ブラグ反射のような鋭い強度を示さず、ブリルアン境界またはブリルアン中心付近に、ブラグ反射強度の 10^{-4} 程度の微弱で散漫な強度分布を示す。また、この散漫散乱強度は相転移近傍温度にて異常な振る舞いを示す場合がある。したがって、散乱手段により、散漫散乱強度を正確に測定し、かつ解析することにより、結晶中の静的または動的な原子の揺らぎ・乱れをミクロ構造学的に調べることができる。さらに、熱統計学的手法により、原子間相互作用ポテンシャル V 、フォノンの分散関係などを求めることが可能となり、相転移機構の解明と相の安定性を議論することが可能となる。本解説では誌面が限られているので、不規則合金系での短距離秩序と散漫散乱の関係についての研究例を述べる。なお、詳細は2つの教科書^{1), 2)}と1つの解説³⁾を参考にして欲しい。

1950年CowleyはMITのWarrenの指導で、 Cu_3Au 合金単結晶からのX線散漫散乱強度を規則-不規則温度(T_c)以上で三次元測定し、彼らが定義した短範囲規則度 α を導入し、短範囲規則構造を考察した。この研究は散漫散乱法を用いた構造揺らぎの先駆的な研究であり、 α は現在Warren-Cowleyの短範囲規則度として広く知られている。その後、MITのWarrenグループを中心に、 CuAu 、 CuAu_3 からのX線強度測定から α が求められている。この α は熱統計力学の分野での2体原子対相関関数とまったく同じ表現であるので、磁性体のIsing spin系で発展された方法に組成変数を加え、かつ線型近似の範囲内で、 α と V を結びつけた関係をKrivoglaz, Clapp & Moss (KCM)が定式化した。この結果、散漫散乱を用いた構造ゆらぎの研究が結晶学から物性物理学の分野に発展できたことは非常に意義がある。1970年Wilkinsは Cu-Au 合金系での既知の α の値を用いて、KCMの式から V の値を求め、その値の距離依存性から相互作用の起源が電子間相関であることを

示したことは興味深い。その後、BorieとSparksは全散漫散乱強度のなかに含まれる短範囲規則に起因した散乱、構成原子のサイズの違いによる一次の静的変位の影響による散乱、さらには原子の熱振動+構成原子のサイズの違いによる二次の静的変位の影響による散乱を、逆格子空間での強度の対称性の違いから分離する考え方を提案し、より精度の高い α の値を求めることが可能になった。この測定法はBorie-Sparks(B-S)法として呼ばれている。ほぼ同時期に、CohenグループはX線散漫散乱強度の精密測定法を確立し、合金系のみならず、酸化物、炭化物などの構造揺らぎ・乱れの研究を精力的に実施した。なお、このグループに滞在した日本人研究者(早川元造、森永正彦、寺内暉、松原英一郎)は散漫散乱強度測定および解析におおいに寄与した。

ところで、電子回折法を用いた Cu_3Au 単結晶蒸着薄膜合金の散漫散乱研究が1952年Raetherにより行われ、ゾーン境界付近に分裂した弱いピークを観測したことにより始まった。1950年代後半から東北大学金研の小川四郎・渡辺伝次郎グループは Cu-Au 、 Cu-Pd 系合金の単結晶蒸着薄膜を用いて、長周期規則構造から不規則構造への相転移の様子を調べた研究が精力的に行われた。また、橋本真也と小川は合金の伝導電子数を変えるためにPdおよびInを別々に添加した Cu_3Au 合金単結晶薄膜を作製し、ブリルアン境界付近で4つに分裂した散漫散乱極大の間隔(m)の変化を観測した。著者、渡辺は Cu-Pd 、 Cu-Pt 、 Au-Pd 、 Ag-Mg などの合金のバルク試料から準備した薄片試料を用い、 Cu_3Au 合金と同様な分裂した微細な構造をもつ散漫散乱を観測した。分裂間隔の組成(または自由電子数)の依存性はKrivoglazにより提案されたフェルミ面反映効果により解釈された。¹⁾その後、Gyorffy & Stocks, Weinbergerら、Schonfeldらの理論的計算により、不規則状態におけるフェルミ面の平坦部の値からmを算出し、実験値とよく一致することを示し、Krivoglazの考え方が正しいことが証明された。一方、田中信夫は暗視野法を用いて、 Cu-Pd 不規則合金中の微小な規則領域の観測を試みた報告もある。しかし、電子回折強度は動力学的効果の影響を含むために、定量的に α の値を求めることはできなかった。

さて、日本において本格的にX線散漫散乱研究が開始されたのは回転対陰極型X線発生装置が市販されたのちの1970年代初めであった。1973年著者、渡辺、原田仁平は相転移温度が 330°C 付近である不規則 Cu-29.8at.\%Pd 合金

単結晶試料を用い、室温にて測定を実施した。この合金系ではすでに、ブリルアン境界付近で4つに分裂した散漫散乱強度極大を電子回折法で観測しているの、測定に際して分解能を向上させ、かつB-S法での解析に必要な空間を逆格子の単位格子を1/20に分割してデータ収集を行った。その後、半波長の成分および空気による散乱の除去、さらにはコンプトン散乱などを除去し、ポリスチレンによる強度の絶対値化を行い、 α の値を求めた。そして、KCMの式を用いて、この合金の原子間相互作用の値を求め、電子間相関による長距離な相互作用が重要であることを論じた。その後、原田グループでは低温にてスピングラスを示す3d金属を含む貴金属合金Au₄Mnの局所構造と磁性との関連性を調べるためにX線散漫散乱手段からその解析を試みた。その解析ではモンテカルロ法を用い、測定した α の値に一致するように、 $20 \times 20 \times 20$ 単位胞中の原子配列を可視化した。その結果、Mn原子間の一次元的な配列の傾向が見られたが、スピン相関については議論できなかった。

ところで、短範囲規則性に依存する散漫散乱強度は構成原子の原子散乱因子の差の二乗に比例するので、原子番号の隣接した合金での研究は中性子散乱法を用いる必要があった。しかし、波長を自由に選択可能な放射光の出現により、原子のX線異常分散項を利用して、強度を強弱させることが可能になった。橋本らはKEK・PFにて原子番号の近接した三元合金Cu_{0.47}Ni_{0.29}Zn_{0.24}合金単結晶からの散漫散乱強度を4軸回折計により6種類の波長を用いて測定した。そして、3種の原子対相関による部分散漫散乱強度を分離した。それぞれの強度から短範囲規則度を決定することはできなかったが、強度分布の様子から、この三元合金は短範囲規則性を示しているのはZn原子を中心とする原子対であり、Cu原子とNi原子は互いに隣接を避ける傾向があることがわかった。二元合金系ではZn-Cu原子対は短範囲規則性を、Cu-Ni原子対ではクラスターの相関を示すことが知られているので、これらの性質の構造揺らぎが三元合金の中で反映されていると思われる。その後、この研究が契機となり、原田、岩崎博、寺内、藤井保彦の4氏が中心となりPF-4Cの位置に構造物性用Huber 6軸回折装置が設置され、現在も各種測定に利用されている。

著者は1986年筑波大学にて散漫散乱強度測定専用の実験室を立ち上げ、さまざまな合金試料からの散漫散乱の定量的強度測定を行い、 α の値を用いて、局所構造の構築を試みた。なお、この研究では良質の単結晶試料を用いることが重要なので、自前で準備することに加え、東北大学金研結晶育成室を積極的に利用した。その結果、貴金属-3d金属を含む合金系(Au-Cr, Au-Fe)、電子回折法で詳細に調べられている合金系(Cu-Pd, Cu-Pt)、Pd, Ptを多量に含む合金系(Pd-Mn, Pt-Mn, Pt-Cr)さらにはNi-Pt合金系から

のX線散漫散乱実験を実施し、モンテカルロ法を用いての局所構造を構築して、それぞれ物性との関連性を論じた。これら一連の実験ではX線散乱強度のみで解析を行っていた。しかし、X線と中性子を相補的に用いての実験を行うことにより、局所的な磁気相関の情報も得ることができる。1990年代、古賀健司は低温でスピングラスを示すAg-20at.%Mn合金の原子およびスピンの局所構造を調べるために、実験室にてX線散乱強度を室温にて測定し、原子短範囲規則度 α_X を測定した。引き続き、KEK・KENSに設置されていた4軸装置FOXとパルス中性子を利用し、室温と液体窒素温度で三次元的に測定した。その解析ではX線法で求めた α_X を相補的に利用して、スピン間の相関関数 α_N を求めることに成功した。そして、スピン間の相関関数は原子間のそれと比べて遠距離まで及び、しかもAu₄Mnで予測されたMn原子のスピン相関の一次元的配向がはっきりと見えた。この実験の実施により、日本でのこの分野の測定法が欧米に肩を並べることができた。その後、高橋美和子は2000年初めにPtを多量に含むPt-Mn合金の構造研究でX線、電子線、および中性子を相補的に利用した結果、fcc基本格子の8倍の単位胞をもつ新しいABC₆型規則構造を発見した。この構造の特徴は対称性が常に立方晶系をもつfcc-Cu₃Au型-ABC₆型との2段階相転移をもつことである。さらに室温以下の低温では、構成原子の配列の規則度に依存した特徴ある磁気散漫散乱を観測し、規則度の値の大きさによってスピングラス、強磁性、反強磁性が出現することを観測した。その後、DasはCuMPT₆合金(M=3d遷移金属)の規則-不規則相転移の出現を調べたが、M=Mnのみの合金で上記の2段階相転移を見出した。

最後に、今後の散漫散乱研究の展望を述べる。最近のX線検出器およびコンピューターの進歩により、実験室にて、微小単結晶試料を振動させ、二次元CCD検出器を用いて逆格子空間を三次元的に観測する手法、いわゆる逆格子マッピング法、が確立されている。したがって、散漫散乱から規則格子反射に移行する動的構造変化の迅速な観測が可能になるだろう。また、パルス中性子源J-PARCが東海村ですでに稼働し、BL18には多機能な測定の可能な装置“千手”が設置されたので、外場(低温、磁場、電場など)中での散漫散乱測定から、原子と磁気スピンの局所構造の時間変化を直接観察することも可能になるであろう。

文 献

- 1) M. A. Krivoglaz: *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering from by Real Crystals* 3 (1969).
- 2) 寺内暉: 物質の構造とゆらぎ 2 (1987).
- 3) 岩崎博, 大嶋建一: 金属, 解説「固体のマイクロ構造とゆらぎ」(12回) 80(4) (2010) ~ 81(3) (2011).

非晶質物質

早稲田嘉夫

液体状態やガラス状態のように、原子(または分子)の三次元的配列が、ある特定の構造単位の繰り返しでは記述できない場合を、非晶質(あるいはアモルファス)と言う。通常扱う物質の状態は、気体、液体あるいは固体のいずれかに区分され、固体は、原子が長範囲に規則配列している「結晶」と不規則配列の「非晶質」に分類できる。さらに固体には、1978年にD. Shechtmanらによって発見された「準結晶」が追加されたが、準結晶は、準周期が適用できることで非晶質より結晶に近いとみなせる。

一方、原子配列における「長範囲の規則性」を消失した非晶質物質のX線散乱強度は、特定の角度を中心とする相対的に鋭いがブロードな第1ピークと、それに続く2, 3の緩慢な変化のブロードピーク、しかもすべての角度で強度を示す連続曲線となる(以下、「非晶質構造の一般的特徴」と略記)。非晶質のX線散乱強度は、同一スケールで比べると、第1ピークでも結晶の1/10程度ときわめて弱いことも特徴である。また、これらの非晶質構造の特徴は、中性子回折あるいは電子線回折でも、基本的に同様である。

非晶質物質の構造解析には、任意の原子を中心にはほかの原子を見出す確率を、距離の関数として表した物理量に相当する動径分布関数(RDF: Radial Distribution Function)が使われる。動径分布関数は、空間および時間平均した一次元的情報であるが、非晶質物質の原子配列を定量的に表現できる唯一の手段とも言える。動径分布関数は、角度の関数として測定したX線散乱強度曲線に、必要な補正・規格化など所定の手続きを適用して得られる干渉関数(Interference function)のフーリエ変換で、X線回折の測定機器ならびにコンピュータが進歩した現在では、比較的容易に求めることができる。動径分布関数そのものは、非晶質の原子配列のみでなく、結晶や気体における原子配列の記述にも、共通して利用できる。また、ガラスの原子配列は、熱力学的には準安定状態であるが、基本的に液体における原子配列の特徴が維持されていると考えて良い。したがって、非晶質物質の原子配列の一般的な特徴を、液体で例示すると、以下のとおりである。

物質は融解すると、原子配列における周期性を失うので、原子位置の特定が困難になる。すなわち、結晶で認められた空間的に不連続な原子分布ではなく、どの位置にも原子を見出すことができる「原子分布の均一化」が起こる。融解に伴う自由度の増加は、この「原子分布の均一化」と無秩序分布を基本とする原子配列への移行も促進する。このような事情が、金属、合金、塩、酸化物、各種化合物な

どすべてにおいて、融解後のX線散乱強度曲線は、例外なく「非晶質構造の一般的特徴」を示すという、共通性を生む。さらに、通常の温度や圧力の範囲における融解に伴う物質の体積変化は5~10%以下なので、液体の原子配列には、原子サイズの2~3倍以内の近距離領域で平均数密度の分布から顕著なずれ、すなわち「短範囲規則性(Short-range ordering)」が認められる。もちろん、原子サイズの2~3倍以上の遠距離領域では、平均数密度で記述できる原子分布と区別できなくなる。また、観測される短範囲規則性は、融解前の結晶における原子配列の特徴を大なり小なり反映して、液体の「個性」を生み出している。したがって、非晶質物質の構造解析の基本は、短範囲規則性を求めるとともに、その短範囲規則性が対象試料の全体に、どのように分布しているかを定量的に解明することである。非晶質物質の短範囲規則性の定量決定には、1970年代に手法として確立した広域X線吸収微細構造(EXAFSあるいはXAFS)による解析が、大きな貢献を果たした。¹⁾

非晶質物質の構造解析は、写真フィルムを使用するX線回折が主流であった1930年代から試みられているが、わが国の先駆的な研究としては、熔融炭酸塩・硫酸塩のX線回折(古川和男)あるいは真空蒸着法により作製した非晶質金属薄膜の電子線回折(小川四郎、渡辺伝次郎、井野正三、藤目智、市川禎宏)がある。その後、系統的な熔融塩のX線回折(古川和男、大野英男、五十嵐一男、梅崎則正)、酸化物の融体およびガラスのX線回折(岩井津一、森川日出貴、安井至、丸茂文幸、早稲田嘉夫、松原英一郎、杉山和正)、水溶液のX線回折(大滝仁志、山口敏夫、早稲田嘉夫、松原英一郎、篠田弘造)、分子性液体のX線回折(飯島孝夫、西川恵子、村田好正、田路和幸)、金属・合金の融体およびガラスのX線回折(早稲田嘉夫、田巻繁、松原英一郎、杉山和正、齋藤正敏、佐藤成男)、合金の融体およびガラスあるいは分子性液体の中性子回折(田巻繁、鈴木謙爾、武田信一、三沢正勝、福嶋喜章、福永俊晴、山田和芳、遠藤康夫、溝口正)などが報告されている。ごく最近では、静電浮揚させた熔融金属などのX線回折(渡辺匡人、水野章敏)の報告例もある。

1970年代になると、液体急冷法による非晶質合金の薄帯および細線の安定かつ大量生産と磁性材料などへの実用化展開と相俟って、非晶質物質の構造解析の拡大期ともなった。ただし、若干の例外を除いて、「非晶質構造の一般的特徴」が、より定量的に検証された結果であった。そのため、非晶質物質の構造解析のターゲットは、①成分元

素の無秩序分布を基本とする「短範囲規則性」では説明できない挙動、例えば干渉関数の第1ピークの低角度側に小さなピーク(プレピークと呼ばれることが多い)が現れるケースの解明、②一般的に予測されている短範囲規則性より大きなサイズで、クラスターなどと呼ばれることが多い「局所的規則構造(Local ordering structure)」の解明、などになった。

前者の例として、アルカリ金属-鉛系溶融合金がよく知られているが、図1に $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ 合金の干渉関数²⁾を示す。これらの溶融合金の干渉関数の特徴は、2つの成分元素の混合、すなわち3種類のペア相関だけでは説明できないことである。 $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ の二元系合金では、Na-Na、Pb-PbおよびNa-Pbの3種類のペア相関に、ほぼ球形で近似できる Na_4Pb 型のクラスター(挿入図参照)を追加し、これらの構造要素が無秩序に分布していると仮定することで、プレピークを含む干渉関数の基本挙動が再現できる。このような Na_4Pb 型球形クラスターも、通常の短範囲規則性に比べ、大きなサイズの「局所的規則構造」の1つである。また、干渉関数にプレピークが現われる例は、 $\text{Mg}_{50}\text{Ni}_{30}\text{La}_{20}$ あるいは $\text{Al}_{80}\text{Y}_{20}$ など、必ずではないが合金ガラスの作製が容易だと言う合金系で、しばしば認められることは興味深い。

後者の「局所的規則構造」は、ガラス形成能が大きいと指摘されている多くの三成分、四成分の合金系で認められている。複数の元素が混合する合金系では、原子のサイズ以外に、価電子数、電気陰性度などの性質が異なる成分が混合するので、系統的研究が進んだ結果、成分元素の無秩序分布で与えられる短範囲規則性からの顕著な「ずれ」が認められ、かつ存在する短範囲規則性が、より大きなサイズであることなどが明らかになった。この目的のためには、平均的な動径分布関数情報のみでは不十分で、合金における成分元素のペア相関(Partial structure)の分離導出、あるいは特定元素の周囲の環境構造(Environmental structure around a specific atom)の導出が不可欠であった。この課題について、いくつかの手法が提案されているが、同一試料に対して入射X線のエネルギー[波長]を変えるだけで目的が達成できるX線異常散乱の利用(細谷資明)が、必要なエネルギーの強いX線を選択できる放射光源の利用と相俟って、最近の30年で大きな進展を遂げた。さらに、リバーズ・モンテカルロ法(Reverse Monte Carlo method)との組み合わせが、X線異常散乱データの精密解析、局所的規則構造の確定などに有効な役割を果たした。

合金ガラスについて示されている局所的規則構造の一例として、図2に $\text{Fe}_{70}\text{M}_{10}\text{B}_{20}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{W}$)の場合を示す。³⁾この場合は、三角プリズム構造の頂点にある6個の鉄原子の1個(X_3 の位置)をM元素で置換し、複数の三角プリズムが、辺や頂点を共有して連結した局所的規則構造の存在が明らかになっている。このような非晶質物質中に、ある種の局所的規則構造(クラスター)を考える議

論は少なくない。しかし、それぞれの研究者が描くクラスターのイメージには差があることが多く、また非晶質物質中に「ナノ結晶」が混在するなどの表現にも慎重な配慮が望まれる。例えば、高分解能電子顕微鏡などの性能向上に伴って、非晶質物質中にナノメートルスケールで、結晶に類似した規則配列が観測されることは少なくないが、⁴⁾この局所的規則配列は、あくまでもナノメートルサイズであり、対象試料の平均構造も「非晶質構造の一般的特徴」を明瞭に示している。さらに、この観察結果は、「結晶幼核(エンブリオ)」の可能性を含む説明もなされている。したがって、非晶質物質中で観測される「結晶に類似した規則配列」は、結晶学で定義する「結晶の存在」とは区別すべきことで、「微結晶(fine crystal)」でも、「結晶子(crystallite)」でもない。現時点では、非晶質部分に結晶性ナノサイズクラスターが「観測される」、あるいは「含まれる」という表現の使用が望ましい。

非晶質物質の構造解析の次なる主要ターゲットとしては、局所的規則構造の時間依存性の把握などが考えられる。

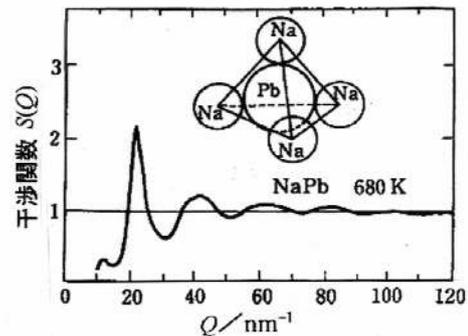


図1 溶融 $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ 合金の干渉関数

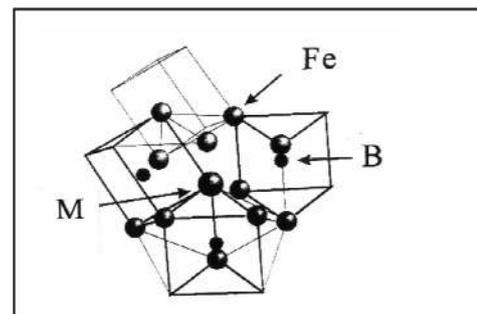


図2 $\text{Fe}_{70}\text{M}_{10}\text{B}_{20}$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{W}$)系の合金ガラスで指摘された局所的規則構造

文献

- 1) D. E. Sayers, F. W. Lytle and E. A. Stern: *Advanced in X-ray Analysis* **13**, 248 (1970).
- 2) S. Takeda, S. Harada, S. Tamaki, E. Matsubara and Y. Waseda: *J. Phys. Soc. Japan* **56**, 3934 (1987).
- 3) E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshiba, A. Inoue and Y. Waseda: *Mater. Sci. Eng.* **A312**, 136 (2001).
- 4) 平田秋彦, 弘津禎彦: *日本結晶学会誌* **49**, 122 (2007).

表面界面構造

坂田修身

シンクロトロンX線回折法によって調べられた、金属表面の吸着構造、半導体中の埋められた原子細線の構造、金属-有機物構造体の膜の構造を紹介する。

水や氷は10数種類の多形構造があり、新たな多形構造について、あるいは、その成分が1つか2つかなどについて現在でも研究されているが、いずれにしてもその構造には水素結合を介したネットワークがある。表面上に存在する水分子同士においても水素結合によってクラスターを形成する構造は知られていた。こういった構造とは異なる水の構造として、Ni表面上に酸素を吸着させ、低温にして表面拡散を抑制し、作製した水素結合を介さないモノマー（単量体）構造をもつ水分子の構造を調べた研究を紹介する。¹⁾ Ni単結晶(111)は室温でAr⁺スパッタリング後、基板温度1200 Kでアニールされた。基板温度25 Kで酸素吸着されたp(2×2)-Ni(111)-Oの表面上に、H₂Oが吸着され、基板温度を140 Kに上げてアニール後再度基板温度を25 Kにセットしたものが試料であった。シンクロトロンX線回折に用いたX線波長は0.061 nm、入射角は0.7°であった。この角度は全反射臨界角0.17°の約4倍である。分数次ロッドを中心に整数次ロッドも含めて、各ロッド上で319個の試料表面法線周りのθスキンのロッピング曲線が記録された。そのうち、独立なものは137個であった。それぞれのロッピング曲線から積分強度が見積もられ、ローレンツ因子、偏光因子などの補正が施された後、構造モデルを求めるのに用いられた。

得られた構造モデルを図1に示す。ネットワークを形成していないモノマーH₂O分子が第1層Ni原子の真上位置にあり、その結合距離が0.22 nmであることがわかった。Niの金属結合半径0.125 nmと酸素の共有結合半径0.73 nmを加えると、0.198 nmである。X線測定の結果は、これよりも長く、共有結合よりも弱い配位結合である。吸着酸素と水分子の酸素の距離は0.3 nmである。また、H₂O分子の真下にあるNi原子は、H₂O分子により吸い寄せられた結果、第1層にあるほかのNi原子より上に存在することがわかった。この研究は、シンクロトロンX線回折を用いた表面構造解析の好例と考えられる。また、H₂O単量体の詳細な吸着構造を決定した初めての研究成果である。

複数のナノ構造をナノテク技術により組み合わせ、機能階層化して大規模集積回路を発展させる開発研究が進められている。そこでは、電子回路の部品は原子数個の幅や厚みで構成される。このようなナノ部品の1つである原子細線は電子回路の中に埋め込まれる。こういった背景のも

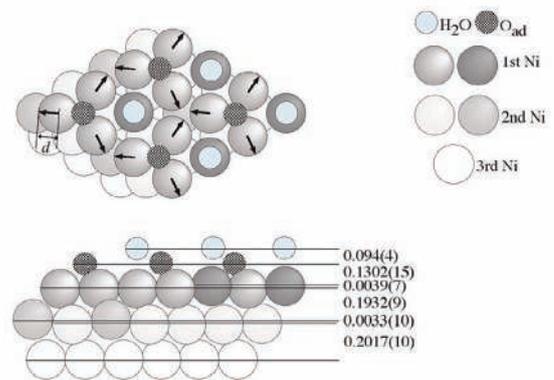


図1 Ni(111)-O上のモノマーH₂O分子の構造モデル。矢印はNi原子のバルク結晶の原子位置から変位方向を示す。下図の数字は原子層間距離(単位はnm)を示す。H₂Oを示す丸はその酸素の位置を示す。文献1)の図1bから引用。

と、基板Si(001)表面上に自己組織化により成長した長さ0.4 μm、幅1.5 nmのビスマス原子細線が作製され、この上にSiをエピタキシャル成長させて、Bi原子細線を埋め込む技術が開発された。この過程は基板温度約400℃の高温処理過程を含むが、埋め込まれたBi原子細線が壊れずに残っているかどうかの問題であった。調べられた試料では、埋め込まれる前には約1/8原子層の微量のBiが表面に存在していた。その細線構造が保持されていることがシンクロトロンX線回折法で明らかになった。試料表面にすれすれの角度(0.1°)の25 keVの入射X線に対し、生じた回折線がイメージング・プレート二次元検出器に記録された。2xnストリークと呼ばれる、縦筋の3本の回折像がSi単結晶の基本反射の1/2の位置に観察された。その結果は、Siに埋め込み時の基板高温処理過程を経ても、Bi原子細線は壊れることなく細線を保持し、その細線内部ではBi原子は作製時の細線と平行方向に2倍周期構造を保持していることを示した。密度汎関数法によって提案された構造モデル(図2)は、Bi原子がペアとなっているダイマー構造とBi原子の一部が共有結合していないために生じる欠陥空孔を有する。Bi原子がダイマーにならず単独の原子で存在するには、Bi原子をダイマー構造から引き抜くエネルギー損失に加えて、引き抜かれたBi原子をシリコン中に置換配置するエネルギー損失も負う。この2重の損失は非常に大きいため、ダイマー構造は安定に保持されるべきであると理解できる。この研究は、高輝度であり、かつ、短い入射X線波長を選択できるシンクロトロンの特徴を活かしたものであった。また、用いられた測定配置は反

射型高エネルギー電子線回折のものと同様だが、反射型電子線回折法では調べられない埋め込まれた原子スケールの構造が調べられた点に特徴がある。

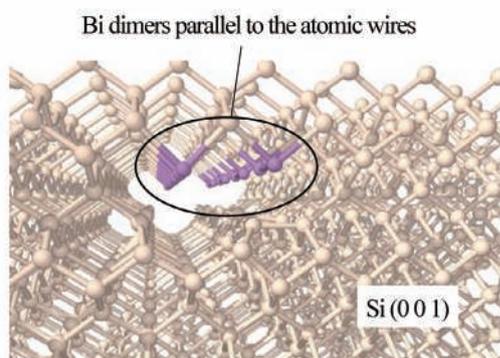


図2 Si(001)に埋め込まれたBi原子細線の構造モデル。密度汎関数法によって提案された。文献2)の図2(b)から引用し、コメントを加えた。

金属-有機物構造体(MOF)、多孔性金属錯体、あるいは、多孔性配位高分子(PCP)と呼ばれる物質は、金属イオンとそれを連結する架橋配位子によって構成される結晶性の固体である。その細孔の大きさや細孔表面の構造を金属イオンや架橋配位子を選択制御することで、吸着、分離、触媒などの複数の機能をもつ材料が開発研究されている。これに関連した構造研究の対象は粉末結晶が多かった。ここでは、膜構造を調べた研究例を紹介する。

まず、多孔性金属錯体のエピタキシャル膜の構造相関が調べられた研究結果を取り上げる。³⁾ 調べられた錯体では、2面は2つの金属イオンからなる錯体ダイマーが2つの架橋配位子1を1辺とする正方格子であり、4面は架橋配位子1と架橋配位子2を辺とする長方格子であるテトラゴナルフレームワークを有する。試料はコア結晶の周りにシェル結晶が成長されていた。コア結晶は、Znイオン、架橋配位子1としてナフタレンジカルボン酸(ndc)、架橋配位子2としてジアザビシクロオクタン(dabco)からなる $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ であり、シェル結晶はその金属イオンのみ異なる $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ であった。それぞれバルクの粉末結晶の回折測定から、コア結晶では $a = 1.0921 \text{ nm}$, $c = 0.9611 \text{ nm}$ 、シェル結晶では $a = 1.0819 \text{ nm}$, $c = 0.96348 \text{ nm}$ と決定されていた。表面が(001)面と平行な場合、コア結晶の101ブラッグ点付近で c 軸周りの回転角 $\pm 11.7(6)^\circ$ はずれたピークが観察された。90°ごとに等価な角度位置でも同様であった。他方、表面が(100)面と平行な場合、等価な110と $1\bar{1}0$ の回折が180°周期で観測されたが、分裂したピークは観察されなかった。(001)面においてコア結晶の 5×5 が、シェル結晶の $\sqrt{26} \times \sqrt{26}$ と一致する場合、その回転角は 11.3° である。この角度は逆格子マップ測定の結果とよく合うので、シェル結晶がコア結晶に対し c 軸周りに回転してエピタキシャル成長したと考え

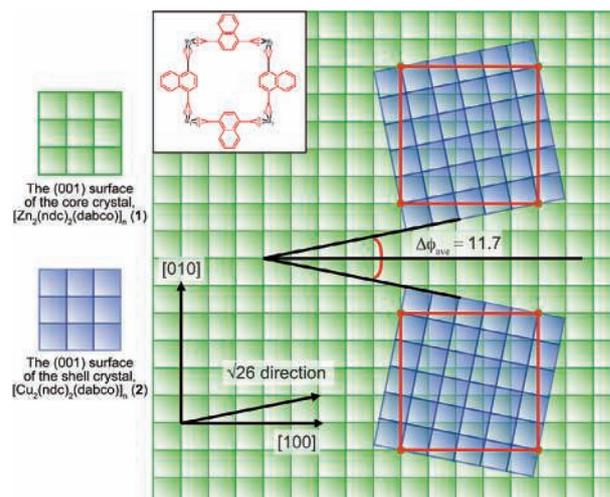


図3 多孔性金属錯体のコア結晶に対するエピタキシャル成長したシェル結晶の模式図。(001)面への投影。コア結晶の 5×5 で、シェル結晶と原子位置を共有する構造モデル。文献3)の図4d)から引用。

られた(図3)。

次に、MOF超薄膜の構造を評価した例を紹介する。⁴⁾ 試料は、Langmuir-Blodgett法を用いて作製されたポルフィリン誘導体、ピリジン、塩化銅から構成される二次元ナノシートを1層ずつLayer-by-Layer法により単結晶Si基板に20サイクル繰り返されて育成された薄膜であった。微小角入射の面内配置と θ -2 θ の面外配置を用いて得られた回折強度プロファイルから c 軸配向結晶であると評価した。回折データの解析により、ピリジンの π - π 相互作用を介して隣接シート間は結合されている可能性が高いことが示唆された。その後、二次元ナノシートを柱状配位して頑強にする薄膜作製の開発に展開された。

これまで、表面、界面、薄膜の原子スケールの構造解析や評価の対象の多くは半導体、金属、無機結晶であった。紹介した2例はMOFやPCPの膜構造を解析・評価した先行研究である。これもシンクロトロンの高輝度性を利用した研究である。

紹介したものは、SPring-8の表面界面構造解析ビームラインBL13XUにおいて測定された。

文献

- 1) M. Nakamura and M. Ito: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 35501 (2005).
- 2) O. Sakata, W. Yashiro, D. R. Bowler, A. Kitano, K. Sakamoto and K. Miki: *Phys. Rev. B* **72**, 121407 (R) (2005).
- 3) S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata and S. Kitagawa: *Angewandte Chemie Int. Ed.* **48**, 1766 (2009).
- 4) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa: *Nature Materials* **9**, 565 (2010).

人工格子・フィボナッチ格子

阪上 潔

人工格子とは交互積層膜全般を指しているが、結晶学という点から見ると、より秩序の高い超格子と呼ばれるものが興味の対象になると思われる。半導体超格子は1970年に江崎玲於奈らにより提唱され、実際に真空蒸着法から発展させた分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて作製された。また、反射高速電子線回折 (RHEED) の全反射ビームの強度振動が1原子層の成長に対応していることが見出され、*in-situ*での積層の厚さのモニターが可能となったことから膜厚の精密な制御が可能になり、80年代には半導体超格子の作製および評価が著しく発展した。また、これらは量子井戸レーザーやHEMTなど応用にも繋がっている。この点について述べるのは筆者の役目ではなく、ここでは半導体以外の材料に関しての人工格子と、結晶という点で興味のある半導体の変調構造について以下に述べたい。

まず、金属の分野に関しては、科学研究補助費の重点領域研究「金属人工格子」(代表：藤森啓安)が1990年よりスタートし、そこでは磁性への応用を見据えた研究と並んで、金属の交互積層膜の作製や評価といった研究が一気に加速した。金属の人工格子と言えば、2007年度のFertとGrünbergのGMR (巨大磁気抵抗効果)によるノーベル物理学賞の受賞が記憶に新しい。しかしながら、彼らの受賞の基となった論文は1988年に出版されたもので、この重点領域研究「金属人工格子」がいかにタイミングよくスタートしたのかがよくわかる。結晶という観点から金属の人工格子の研究を思い起こしてみると、応用を見据えてか多層膜が多数であった。例えば基板面内まで配向した秩序の高い超格子が得られていたとしても、例えばfccの金属については(111)面の成長という、成長の容易な方位に限られていたと記憶している。われわれは、金属人工格子でも成長に関する分野を分担したが、当時磁性関係以外では異常力学物性としてsupermodulus effect (SME)があり、その効果の存在自身も議論されていたCu/Ni系に注目した。SMEとは積層周期に依存してヤング率などの弾性定数が異常を示し、時には同一組成の合金と比較して数倍の値を示すというものである。また、秩序の高い、例えば積層方向が定まっているだけでなく面内までも配向した(単結晶ライクな)積層膜でSMEを調べれば、多結晶の試料よりも多くの情報が得られるだろうという発想がまずあった。さらに、基板などの選択によって成長方向の制御が可能になれば、さらに多くの情報が得られる。このような動機から、(001)面および(111)面のCu/Niの超格子の作製を試みた。当時、(111)面を成長させたCu/Niエピタキシャル膜は比

較的容易に作製でき、実験としては成長温度などの最適化を行う程度であったが、バルクでfcc構造をもつ金属の(001)面のヘテロ成長は容易ではなく、基板の選択のみならず、基板表面のモルフォロジーの制御、さらにはバッファ層の成長条件などを検討する必要があった。基板としてシリコンやさまざまな酸化物基板を試してみたが満足な成長が得られなかった。しかし、MBEの別の成長室で半導体の超格子も作製していたため、GaAs基板が手元に数多くあり、また格子のミスマッチも多少大きい程度で、さらにGaAs基板上的Cuの成長の論文もあったため、GaAsの(001)基板を試してみることになった。GaAs基板はAsの雰囲気を与えず昇温すると表面が荒れ、III-V族系の超格子の成長には適さなくなるが、Cuを下地層として成長させる場合は多少荒れているほうが良好な結果となった。下地が(001)面で成長することが確認できたので、交互積層の試作を行い、基板温度などを最適化するために作製のたびにX線回折で評価し、面内の測定や面外の測定を繰り返して、成長条件を定めた。なお、当時4軸回折系は構造解析用のものしか所有しておらず、軸上の走査以外の測定も必要であったので、修士の学生が粉末用の2軸の回折計の ω 軸上に結晶角設定用の2軸を設け疑似4軸回折計を作製した。なお、後に回転対陰極型の発生装置とHuberのCサークルの4軸を導入することができたが、光学系を改造して集光光学系を組むために再びくだんの修士の学生が単色器周りを自作してくれた。このように、われわれの行った人工格子の構造評価は、資金的な問題もあって一般的に確立された装置やソフトウェアを用いるのではなく、装置周りを改造し、自作のソフトウェアで回折計を操ることとなったが、この点がわれわれや学生の超格子構造に対するX線回折への理解を深めた。このようにして、作製した金属超格子の構造評価を進めたが、高角のブラッグ反射の周辺には数多くの衛星反射が現れ、例えばともに2 nm程度の膜厚の交互積層でも6~7次程度までは観測できた。また、0.4 nm程度の交互積層でも衛星反射が確認できたので、積層としては良好であることが確認でき、またそれらの強度分布から、CuやNi膜の歪みやそれぞれの層の膜厚の分布といったパラメータの推定を行った。

また、1997年にSPring-8で放射光のファーストライトが得られBL-02B1のBLの立ち上げを行うことになったが、BLの光学系の検証を行うために、多くの回折ピークが現れる人工格子の試料で回折実験を行った。しかしながら、得られた結果は、実験室系の結果とほとんど一致し、超格

子であってもこの試料の結晶性はシンクロトロン放射光で得られるビームとマッチングせず、良質な結晶とはかなり隔たりがあった。なお、人工格子のX線による評価では、当時京大の新庄(輝也)グループの中山則昭らによる人工格子のX線回折による仕事、また当時ドイツにいた目時直人らの緻密な薄膜のX線回折による仕事が印象深いということを付記しておきたい。

われわれは、ブリルアン散乱を用いてCu/Ni超格子の表面弾性波速度の測定を行った。¹⁾ (001)面で成長した試料は表面弾性波速度に積層周期依存性を示さなかったが、(111)配向では、特定の積層周期において15%程度の増大が見られた。作製した試料は面内も配向しているため表面弾性波の面内での進行方向を定めれば、速度に関与する弾性定数が定まり、また、CuとNiはともにCubicであり、独立な弾性定数は限られているため、結果的に c_{11} - c_{12} について60%もの増大と見積もられた。このように、秩序の高い人工格子を用いることで、より詳しい情報が得られることが確認できた。

さて、物性評価などで人工格子の秩序の高さが有利に働く場合があることはわかったが、半導体以外の系で秩序性の高い人工格子が特異な物性の発現に寄与した例として、近年になって湯浅新治らは結晶性の(001) MgO薄膜を間に挟んだMTJ構造における、非常に大きなMR比を得た。²⁾ また、東北大の大野英男らは、結晶性MgO薄膜を用いたTMR素子の磁気抵抗比として世界最高の値を観測している。これらは、まさに秩序の高さを応用した例であろう。

また、金属や半導体ばかりではなく、酸化物の誘電体でもエピタキシャルの超薄膜や超格子などの人工格子が作製され、例えばBaTiO₃などの誘電体を含む人工格子では相転移温度などへの影響が調べられた。また、京大の坂東尚周らによってBaTiO₃のエピタキシャル膜の成長初期過程がX線回折で調べられ、反応性蒸着法で作製されたperovskite型のBaTiO₃は、原子層ごとに成長するのではなく、電荷中性の条件を満たすようにBaTiO₃の単位格子を単位として成長していることをRHEEDの全反射強度振動の数と成長後のX線回折のラウエ関数の副極大の数を比較することにより明らかにした。この例も、薄膜結晶の評価を応用したもので非常に意義が深い。

また、半導体人工格子は成長方向に長いコヒーレンス長をもつので、積層構造のX線回折を調べれば、変調構造のフーリエ変換を行うことができる。寺内暉らはこれを利用して、数学的に興味のある種々の数列に対応する積層構造を作製し、X線の回折実験を行った。³⁾ Fibonacci格子は、Fibonacci数列に従ってGaAsとAlGaAsを積層したもので、完全な並進周期性をもたないが、長距離秩序をもち、準結晶と類似した性質をもつ。実験室系(図1上)の回折の結果から、ある程度Fibonacci数列の自己相似性が見られることがわかる。一方で、シンクロトロン放射光を用い

た高分解能測定(図1下)を行うと、実験室系では十分に分解できない領域においても自己相似性を示している。また、Fibonacci数列以外にも、Thue-Morse格子も作製されている。

以上、半導体以外の人工格子を結晶という観点から筆者なりに眺めてみた。人工格子の研究は、物性の探査においては構造的なバリエーションを与えるものである。このような人工格子の積層構造と物性との関係は興味のあるところである。このような観点から、下地基板のモルフォロジー制御などにより、局所的ではなく広範囲にわたり平坦な薄膜の作製、さらに発展して原子層ステップのような表面のモルフォロジーを積極的に利用した面内での変調構造などへの展開も今後期待される。

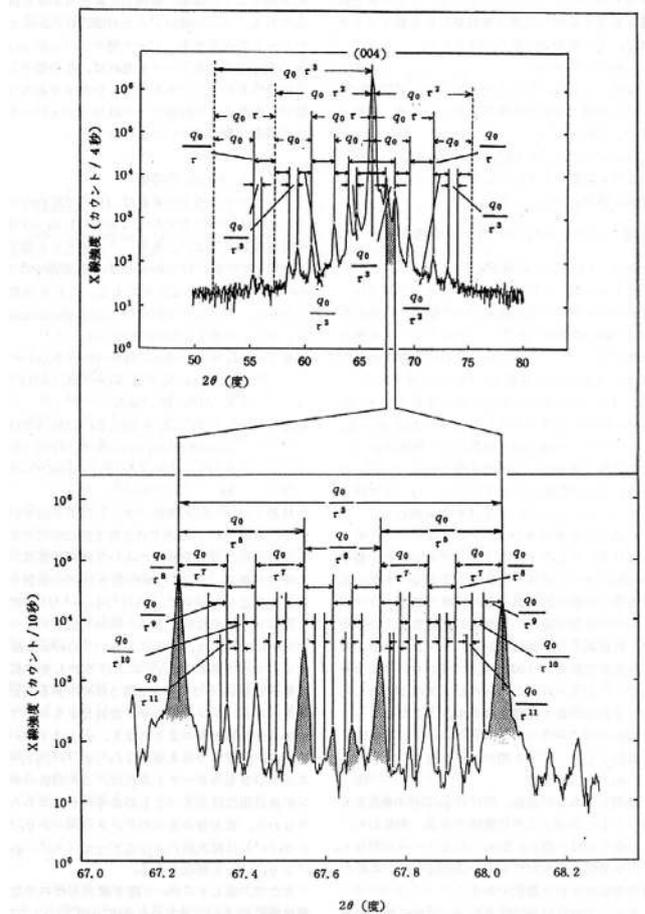


図1 GaAs/AlGaAsによるFibonacci格子のX線回折。(上)実験室系,(下)シンクロトロン放射光による測定。

文献

- 1) K. Sakaue, N. Sano, H. Terauchi and A. Yoshihara: *J. Cryst. Growth* **150**, 1154 (1995).
- 2) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, K. Ando and Y. Suzuki: *Nature Materials*, **3**, 868 (2004).
- 3) 寺内暉: 日本結晶学会誌 **32**, 104 (1990); H. Terauchi, Y. Noda, K. Kamigaki, S. Matsunaka, M. Nakayama, H. Kato, N. Sano and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2416 (1988).

結晶成長と完全結晶

大鉢 忠

結晶学の対象となる結晶はすべて結晶成長により作られるが、その結晶成長には地球の歴史とともに生まれた鉱物や自然結晶の場合と、目的に応じた結晶成長法により成長させる人工結晶成長があり、標題の完全結晶は人工結晶成長が目指す目標である。なぜ完全結晶を目指した結晶成長法の開発の努力がなされるかは、電子デバイス、光デバイス、機械材料などに応用される結晶の新しい機能やすべての物性が、その関与する完全結晶から語られるからである。

しかし、完全結晶は温度における絶対0°Kと同じく実現不可能なものと言える。それは熱力学の教えるところのエントロピー効果により有限な温度では必ず欠陥が存在することになるからである。したがって、現実には欠陥の少ない不完全結晶を目標とするが、ここでは完全結晶と呼ぼう。不完全結晶中に存在する結晶欠陥として、ミクロな視点から完全結晶格子に対して乱れを点状、線状、面状、立体状に導入するものがあり、0次元の点欠陥は格子点の空隙や格子間原子と不純物、一次元の線状欠陥はらせん転位と刃状転位、結晶を貫く貫通転位、二次元の面状欠陥は双晶や積層欠陥、三次元の空隙や二次欠陥などが存在する。結晶のマクロな視点からは多結晶体には結晶粒界が存在する。

以上の結晶内に存在する欠陥を取り除くことで、完全結晶に近づくわけで、人工結晶成長の発展の歴史は、最初に粒界の存在しない単結晶を作り、続いて二次元の欠陥、一次元の結晶欠陥のない無転位結晶成長法が、そして三次元の微小欠陥の存在しない結晶成長へ¹⁾と発展してきた。現在無転位結晶として、工業生産される半導体はSiとGaAsのみであり、特にSiは無転位で無微小欠陥の直径30 cmの大口徑単結晶Siウエハが量産され、直径40 cmのものも生産され半導体デバイス応用として利用されている。

結晶成長の応用の1つ半導体デバイスの場合は表面近くの結晶を利用するに過ぎないため、薄膜の高品質エピタキシャル結晶が必要となり、基板結晶と同じ結晶を成長させるホモエピタキシャル成長と異なる結晶を成長させるヘテロエピタキシャル成長の2つに分けて議論されている。基板結晶のバルク結晶成長の素過程とその基板結晶の上に単結晶を成長させるエピタキシャル成長の素過程はともに二次元完全結晶面(コッセル面)の格子点に結晶成長単位が組み込まれる過程から議論されて同じ現象であるが、完全結晶の結晶成長という観点からは分けて議論されている。

完全結晶の成長を議論する際に、完全性を評価・測定する手段の開発が結晶成長と平行して進められてきたことも注目すべきである。単結晶の判定は水晶や鉱物の黄鉄鉱な

どまず結晶の外形からなされたが、転位のない結晶か否かの判定は、高品質の結晶と思われた水晶の化学エッチングによるピット観察、Si結晶についてのCuデコレーション後の熱処理と化学エッチングから、X線トポグラフによる観察で行われてきた。そしてSi無転位結晶の出現と大口徑化したSiを用いたLSI電子デバイスの動作のために微小欠陥をなくした結晶が作られ、その無微小欠陥結晶の評価としては蛍光X線、電子や正孔キャリアの寿命測定や赤外線を用いる分析技術が利用され、成長技術開発に反映されて発展してきている。

2014年の国際結晶年に合わせた『日本の結晶学(続編)』の編纂に当たり、この「結晶成長と完全結晶」というタイトルでの原稿依頼である。結晶成長と完全結晶に関して著者はまず第1に、名古屋大学名誉教授、名城大学教授であられた加藤範夫先生のことにもふれたい。加藤先生はIUCrの会長をされたとともにEwald賞を受けられた。加藤先生の初期のご関心はNaClO₃結晶のホイスカ成長であり、1957年Lang先生の誘いと上田良二先生の推薦でハーバード大学Chalmers教授の所へ行かれた。²⁾1950年代は固体の性質を転位論で説明できるようになり、単結晶ホイスカの結晶完全性に多くの研究者が注目した時で、加藤先生の留学はちょうど完全結晶に関心がもたれていた時期であった。加藤先生はご自身のX線回折装置を持って海を渡られ、Lang先生と共同研究にくさび形シリコン完全結晶のX線回折で生じたペンデルング縞の実験結果を、世界で初めてX線の球面波動の多重散乱を考慮した回折現象として動力的理論で説明された。²⁾無転位Si結晶があつての仕事であった。Lang先生がBristol大学へ移られた際に、加藤先生もイギリスへ移られた。そこはらせん転位を中心に結晶成長が起こることを提唱されたFrank教授の所であった。Chalmers教授もFrank教授も結晶成長では著名な方であったため加藤先生には結晶成長分野に多くの知人がおられ、日本で1974年に開催された結晶成長国際会議の開催に橋口隆吉先生、砂川一郎先生とともに尽力された。また、その機会に発足した日本結晶成長学会(Japanese Association for Crystal Growth: JACG)の設立にも携わられ学会の名誉会員であった。日本の結晶成長研究のグループは日本結晶学会とは別に日本結晶成長学会が活動を行っており、IUCrと同様の国際組織としてIOCG(International Organization for Crystal Growth)が組織され、国際会議ICCG(International Conference on Crystal Growth)が1966年からスタートし、3年ごとに開催され、

4回目 (ICCG-4) が東京で開かれた後, 1989 (ICCG-9 仙台), 2001 (ICCG-13 京都) 年に開催され, 2016年に名古屋で ICCGE-18 (International Conference on Crystal Growth and Epitaxy) と名称に修正されて開催される予定である。

本題の完全結晶の結晶成長に入ろう。まず, バルク結晶成長の無転位結晶成長をのべる。現在のところ工業化されている無転位結晶に Si 結晶, GaAs 結晶, 人工水晶などがある。Si 結晶は MOS 集積回路の酸化膜界面の性質や pn 接合界面の性質に関係して, 無微小欠陥無転位結晶ウエハの必要性から, 人工水晶は水晶振動子の周波数安定度のために結晶欠陥の少ない結晶の必要性から, 工業的生産を目指した結晶成長法の開発が進んだ結果である。機械的性質の結晶強度の点から無転位の単結晶ホイスカを理想強度の材料として注目されたが, 実用化はされなかった。

バルク Si 結晶の無転位結晶成長完成への道のりはまず, 高純度の Si 材料の作製, 単結晶成長に続いて, 1959年に G. E. 研究所の Dash³⁾ により, Si 単結晶のチョクラルスキー引き上げ法において結晶の絞り込み (ネックング necking) 法が開発された。その無転位結晶成長を実証したのは当初 Cu デコレーションとエッチング法であった。その後, X 線トポグラフィの方法が用いられ転位観察に威力を発揮している。転位の局所的観察には透過電子顕微鏡像が利用されている。Si 半導体の LSI の発展は Si ウエハの大口径化に向かい, ネックングによる方法ではネック部の直径を 3 mm 程度に細くする関係で 200 kg の重量の引き上げ Si 結晶を支えられないところから, ネックングによらず径を細くすることなく引き上げる方法として無ネックング無転位結晶成長法がいくつかの研究機関で開発されてきた。Si 結晶と融液との固液界面形状の研究が X 線を使った TV モニタによるその場観察, そして結晶内の原子空孔と格子間 Si 原子による転位の消滅, 結晶の固液界面近くの熱歪みが不純物, 温度, 引き上げ速度により精密に制御され, 40 cm 直径の無転位結晶引き上げが商品として可能になっている。これは引き上げ炉の温度分布や熱の流れのコンピュータシミュレーションによる結晶の成長解析がサポートしている。さらに MOS 集積回路からの要求に応えるべく, 酸素や炭素不純物の関係する点欠陥による微小欠陥のない, より完全結晶に近い Si の大口径結晶が工業的に大量生産がなされるに至っている。

次いで, エピタキシャル成長結晶の完全結晶を目指した無転位化はホモエピタキシャル成長の無転位基板結晶可能な Si や GaAs の場合は成功している。ほかの材料のホモエピタキシャル成長は基板の無転位結晶がないことから, さらにヘテロエピタキシャル法も同様に基板に無転位結晶を利用できないため, いかに転位密度の小さい結晶基板から成長をスタートさせるかに加え, 高品質結晶を目指した転位低減法が開発され, 完全結晶成長を目指している。

筆者が取り組んでいる最近注目されている材料の GaN

系Ⅲ族窒化物半導体を取り上げてみる。現在転位低減法として以下のものが実用化されている。(1) 中間層としてバッファ層を用いる, (2) 基板にマイクロチャンネルを設けて基板の結晶情報は伝え, 欠陥情報をブロックし, 選択成長と成長方向による成長速度の違いにより転位の数を軽減する,⁴⁾ (3) 液相エピタキシャル成長を行う, などがある。(3) は溶液成長や融液成長の場合にあたり, 平衡に近い過飽和度の小さい場合で, 平衡状態に近い状態にある界面では成長とその逆の融解反応が同時に進行しているため, 基板の欠陥情報が成長結晶に伝わりにくく, 液相での成長は転位の低減化に寄与すると考えられる。一方, MBE 法や気相成長などの平衡からかなり離れた条件での結晶成長は溶解反応が無視されることから界面の急峻さが実現でき, デバイスとして界面の完全性を求める際に重要な成長法であるが, 基板の欠陥情報が引き継がれるので転位の低減化には向いていない。(3) の方法の具体例に, GaN 結晶の無転位結晶成長への挑戦の1つとして Na フラックス中での溶液成長が試みられている。⁵⁾ MOCVD 法による GaN 結晶を基板種結晶として溶液成長させた場合, 転位が減少している結果が図1に示されている。MBE 成長における GaN 系結晶成長の場合のⅢ族金属元素過剰条件での成長は成長時界面での擬似液体層を通じた成長と考えられ, 液相エピタキシャル成長の場合と関連して考察可能と思われる。結晶成長原理からの考察を深め, より完全結晶に近づく成長法の開発を期待している。

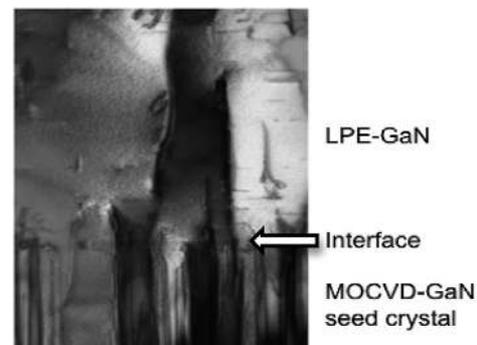


図1 貫通転位の減少を示す MOCVD-GaN 上の Na フラックス液相エピタキシャル成長 GaN 界面の透過電子顕微鏡像⁵⁾

文 献

- 1) T. Abe and T. Takahashi: *J. Crystal Growth* **334**, 16 (2011).
- 2) 加藤範夫: 日本結晶成長学会誌 **21**, 8 (1994); 日本結晶学会誌 **36**, 185 (1994).
- 3) W. C. Dash: *J. Appl. Phys.* **30**, 59 (1959).
- 4) 西永頌: 応用物理 **73**, 579 (2004); 日本結晶成長学会誌 **33**, 17 (2006).
- 5) F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2528 (2006). 写真は森勇介教授提供。

第3章

鈷物・極端環境結晶学

1. 極端条件下の結晶学

高圧実験と構造物性

浜谷 望

高圧X線回折実験の大変革は放射光X線の出現によってもたらされた。圧力発生装置にダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いる回折実験では、高感度検出器であるイメージングプレート(IP)の導入がブレイクスルーとなった。プレスと組み合わせた回折実験の多くは、放射光X線の連続スペクトルを利用したエネルギー分散法で行われ、とくに、高温高圧下の液体構造研究に新たな道を拓いた。2000年には第三世代の放射光施設が動き出して、それまで高圧下では不可能だった物性測定を実行できるようになり、物理化学の根幹の概念を変える新しい発見が続々と報告されている。ここでは主にDACを用いた高圧力下の構造物性研究を概観する。

高圧構造物性研究のキーは以下に挙げる3つの要素と考えられる。

(1) より静水圧に近い圧力の発生

DACの試料室内に圧力分布があると、試料に不均一歪が発生して回折線幅を広げ微弱な回折線の検出を難しくする。また、本来の物理化学的性質の発現を損なうこともある。これを防ぐために、10 GPaまでは液体を、それ以上の圧力ではヘリウムを圧力媒体に用いることが望ましい。

(2) 角度発散の小さな高輝度放射光X線による高角度分解能回折実験

高い角度分解能で、変調構造に起因する微弱な回折線や軽元素からの弱い回折線を検出できることが要求される。このためには、集光したアンジュレーター光とIPの組み合わせが最適である。水素あるいは水を含む物質の構造研究も現在の主要なテーマだが、そのためにはJ-PARCの高フラックス中性子ビームが利用できるだろう。

(3) 第一原理電子状態計算

広く普及した密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算が現在の高圧構造物性研究に不可欠な原動力になっている。その役割は、安定な結晶構造の予測する、あるいは実験から求められた結晶構造を構造最適化によって精密化する。古典分子動力学法と組み合わせて有限温度でのシミュレーションを行うこともできる。さらに重要なのは、推定された結晶構造に基づいて電子構造・電気的性質などの電子物性や、弾性的性質・熱的性質などのフォノン物性を予測してくれることにある。実験と直接比較できる分光学的スペクトルも推定できる。最近では超伝導転移温度の計算も可能である。これらの予測を検証するための実験を次のステップで行うことになる。電子物性を調べるには、電気伝導度(超伝導)測定、反射率測定、発光分光、核共

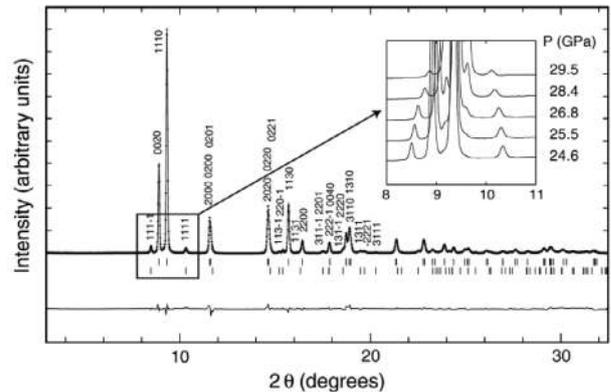


図1 He圧媒体中で加圧されたヨウ素の回折パターン。挿入図内の数字は圧力値で、圧縮にもかかわらず、変調構造に由来する弱い衛星反射が低角側へシフトしているのがわかる。

鳴メスbauer分光、X線磁気円二色性分光、中性子磁気散乱などが、分子・フォノン物性測定ではラマン分光、赤外分光、X線・中性子線非弾性散乱、ブリルアン分光などが行われている。以下では、(1)~(3)を駆使して明らかになった、主に元素の構造物性を紹介する。

要素(1)が決定的な役割を果たしたのは、竹村謙一ら¹⁾によるヨウ素I₂の不整合変調構造の発見であった。彼らはそれまでに、ヨウ素が圧力誘起逐次相転移を示し、その結晶構造が分子性結晶から分子解離を経て段階的に高対称化し、55 GPaで面心立方構造fccが安定化することを明らかにしていた。その過程で、分子解離が起きる25~30 GPa付近のモデル構造の回折強度と実測のそれが微妙に合わないことに気づいていた。ヘリウムを圧媒体に用いた再実験で測定された放射光X線回折パターンを図1に示す。偏向電磁石からのビームを単色化しミラーで水平・垂直方向に集光して試料に入射した。圧縮にもかかわらず、低角側にシフトするピークは変調構造に由来する衛星反射である。結晶構造解析からこの不整合変調構造は超空間群 $Fm\bar{m}m(a00)0s0$ で記述されることがわかった。変調波は a 軸方向に進む正弦波で表され、24.6 GPaにおける波数ベクトルは $q_1 = 0.257$ 、 b 軸方向の振幅成分は $B_1(y) = 0.053$ であった。

高圧力下で不整合変調構造を示す元素として、ほかにも臭素、テルル、セレン、硫黄、リンが知られている。リンの107~137 GPaで観測されていた構造不明なIV相について、石河孝洋らは107 GPa以下で安定な単純立方構造を初期構造として第一原理メタ・ダイナミクスシミュレーションによる構造探索を行った。その結果、4倍周期の単斜晶の変調構造($q = 0.25$)が最安定と結論した。その後、測定

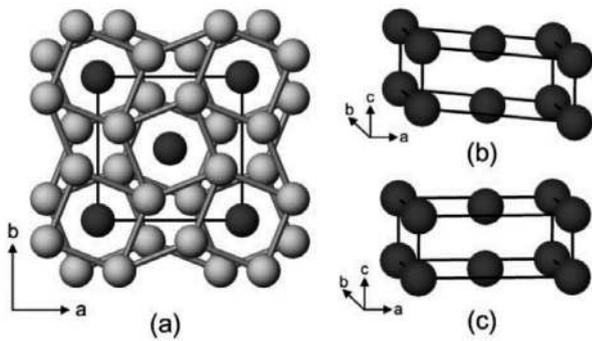


図2 Ba-IV相の複合変調構造. c 軸から見るとホスト原子が作るケージの中を, ゲスト原子の鎖が貫通しているように見える. c 軸方向の互いの周期は不整合.

されたX線回折パターンの解析から, IV相は $q = 0.267$ の不整合変調構造と判明した. 計算では周期境界条件が課せられるので不整合構造は現れないが, 高い精度で近似構造を得たことが明らかである. さらにマードルング・エネルギーと電子エネルギーの計算結果を比較して, リン以外の変調構造は後者のエネルギー低下をもたらす電荷密度波CDWに起因するが, リンではマードルング・エネルギーの低下が勝って変調構造が出現すると結論している.

Nelmesらは, 1, 2族の元素で, さらに複雑な結晶構造を発見した.²⁾ Baは12 GPa付近で, 同一原子種であるにもかかわらず2つの副格子(片方をホスト, 他方をゲストと呼ぶ)を形成し, それらの周期が互いに不整合な複合変調構造をとる. 図2に示すように, ホストの単位胞は8原子を含む正方晶 $I4/mcm$, ゲスト格子は隙間を貫く原子鎖が作る単斜晶 $C2/m$ 構造で, ホストの単位胞には約10.76個のゲスト原子が含まれる. 2つの格子は a, b 軸方向には整合だが, c 軸方向に不整合になっている. 同様の結晶構造はSr, Sc, As, Sb, Bでも見つかっている. Rbでは, 16原子からなる正方晶 $I4/mcm$ のホスト格子が体心正方晶 $I4/mmm$ をもつゲスト格子と互いに不整合である. 210 GPa以上の圧力下のCaも類似の構造をもつと推定されている.

リチウムLiは大気圧下でbcc構造をもつ金属だが, 超高压下で2原子分子を作って半導体になるという予測がNeaton and Ashcroft (1999)による第一原理計算で示された. すぐにX線回折と電気抵抗測定実験が行われたが, Li原子は100 K程度の低温でも高压下で容易にダイヤモンドアンビル中に拡散して破壊をもたらすことがわかり, 研究の進展が危ぶまれた. この困難は技術改良によって克服され, 25 Kでの高压下の逐次相転移が明らかになった: bcc-fcc-(38)- $hR1$ -(42)- $cI16$ -(70)-Li-VI-(78)-Li-VII(数字は相転移圧力GPa). 2009年, 松岡岳洋と清水克哉はLi-VI相で電気抵抗が急激に増加し, Li-VII相内で電気抵抗が負の温度依存性を示すことを見出した. Li原子の2量体を確認した報告はまだないが, 予想された半導体化が確認されたのである. なお, $cI16$ 構造は16個の原子を含むわずかに歪んだ $2 \times 2 \times 2$ のbcc構造の超格子である. この

構造を変調された積層構造と考えると, CsやRb, Gaでも8または10原子からなる層が一方に長周期で積層した類似の変調構造をもつことが知られている.

地球の外核境界付近の下部マントル内に地震波の異常があることは以前から知られていた. 下部マントルはペロフスカイト構造をもつケイ酸塩で構成されると考えられており, 異常の原因は不明だった. 廣瀬敬らのグループは, 130 GPaまで加圧した $MgSiO_3$ のペロフスカイト相を2500 Kで70分間レーザー加熱し, 急冷した試料の回折パターンをX線レンズで集光したアンジュレーター光を用いて測定した. そのパターンには新たな複数の回折線の出現が確認され, 新たな結晶構造は $UFeS_3$ に同形な空間群 $Cmcm$ をもつ斜方晶と決定された. すぐに弾性的性質が第一原理計算により推定された. その結果は, 地震波異常をと調和的で, 第一原理計算の有用性があらためて確かめられた.

最後に, 片山芳則ら³⁾が高温高压下のリンで発見した液体-液体一次相転移について触れよう. この回折実験はプレスを用いたエネルギー分散法で行われ, SSDを検出器に使用している. 測定された散乱強度から求めた構造因子 $S(Q)$ を図3に示す. 非常に狭い圧力範囲を境にしてその形状が大きく異なっており, 液体の構造が劇的に変化していることが見て取れる. 別の測定から, 高压相の密度は低压相のほぼ2倍であることがわかっている. 第一原理計算と組み合わせた分子動力学計算は, 低压相は孤立した四面体分子からなる分子性液体で, 高压相は変形した分子間にも結合ができたポリマー化した構造をもつことを明らかにした.

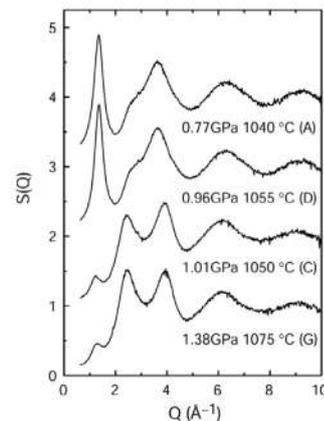


図3 液体リンの構造因子 $S(Q)$. わずかな圧力の違いで $S(Q)$ の形が大きく異なり, 一次相転移の存在が示唆される.

文献

- 1) K. Takemura, K. Sato, H. Fujihisa and M. Onoda: *Nature* **423**, 971 (2003); *Z. Kristallogr.* **219**, 749 (2004).
- 2) M. I. McMahon and R. J. Nelmes: *Chem. Soc. Rev.* **35**, 943 (2006).
- 3) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamanaka and K. Funakoshi: *Nature* **403**, 170 (2000).

高圧下单結晶X線構造解析

工藤康弘

高圧下でのX線回折実験を世界で最初に行ったのはHarvard大学のJacobs (1938)である。Jacobsは高圧相転移の研究のため、ピストン・シリンダー型高圧装置の中に直径2.5 cmのデバイ・シェラーカメラを設置し(X線フィルムを高圧装置の中に入れ、入射X線はベリリウム光学窓から導入した)、ヘリウムガスを圧力媒体としてAgI, Cadmium, RbClについて0.5 GPaまでの高圧下で粉末X線回折パターンを記録し解析した。

しかし、高圧下で単結晶試料のX線回折強度を測定できるようにするには、それからさらに27年を要した。入射X線と回折X線のための広い角度の通路が確保されること、試料単結晶に加えられる圧力が静水圧であることの2つの条件を満たす高圧装置が必要だったからである。

第1の条件は、対向アンビル方式の高圧装置のアンビル材料に、X線に対して透明なダイヤモンドを用いたダイヤモンドアンビル高圧装置が、Chicago大学のJamiesonら(1959)や米国国立標準局(NBS)のWeirら(1959)によって発明されて解決し、さらに、Weirら¹⁾(1965)によりアンビルの受け台にX線を透過できるベリリウムを使用することで改良された。第2の条件は、Van Valkenburg (1963)により、金属ガスケットの使用が考案され、液体の圧力媒体を使用できるようになって解決した。このダイヤモンドアンビルと金属ガスケットを使用して、単結晶のX線回折パターンを高圧下で測定できる装置を造り上げたのはWeirら¹⁾で1965年のことであった。彼らはこの装置、ダイヤモンドアンビルセルで、3 GPaまでの領域で実験を行い、氷の高圧相ice VI, ice VIIの単結晶X線回折パターンを記録し、格子定数を測定しているが、回折強度を測定し結晶構造の解析を行うには到っていない。この装置はNBS型と呼ばれている。

高圧下で回折強度を測定し、単結晶X線結晶構造解析を行った最初の報告は、その4年後の1969年に、NBSのPiermariniらによって発表された。PiermariniらはBenzeneの高圧相(benzene II)の単結晶X線回折データを、NBS型ダイヤモンドアンビルセルと特別仕様のBuerger-typeプリセッションカメラで、およそ2.5 GPaの高圧下で、写真法によるX線回折強度測定を行い解析し、結晶構造を決定した。19個の独立な反射強度データに対して最終R因子は7.6%であった。この時彼らがX線回折データ収集に用いたダイヤモンドアンビルセルは、加圧用のスプリング、ネジなど以外の本体をすべてベリリウムで作った特殊なもので、また用いたプリセッションカメラも

この高圧装置を取り付けるための特製のものであった。

しかし、プリセッションカメラでは結晶構造解析に必要なX線回折強度データを十分な数だけ収集することは難しいので、逆格子空間のより広い範囲を測定できる装置が必要となるが、おりしも、Piermarinらの論文が発表された時期は、その1年前、1968年1月にイタリアのPerugiaで、前年に創立されたばかりのイタリア結晶学会の最初の国際会議として単結晶自動回折計についての会議が開催されるなど、四軸自動回折計が広く使用され始めた時期でもあった。

四軸自動回折計にダイヤモンドアンビルセルを装着すれば、高圧下で単結晶X線回折の積分強度を測定することができるが、そのためには小型軽量のダイヤモンドアンビルセルが必要となる。この目的にかなう、標準のゴニオメータヘッドに装着可能な、小型軽量のダイヤモンドアンビルセル(図1)が米国Rochester大学のMerrillとBassettによって1974年に発表された。²⁾



図1 標準のゴニオメータヘッドに装着したMerrillとBassettによる最初の単結晶四軸自動回折計用ダイヤモンドアンビルセル(after Fig. 2 of L. Merrill and W. A. Bassett: *Acta Cryst.* **B31**, 343 (1975)).

このMerrillとBassettのダイヤモンドアンビルセルと四軸自動回折計を用いて高圧下で単結晶法によるX線構造解析を行った最初の報告は、Harvard大学のHazenとBurnham (1974)により、MerrillとBassettのダイヤモンドアンビルセルが発表されたのと同じ年の1974年に発表された。彼らはgillespite, BaFeSi₄O₂₀の高圧相gillespite IIの結晶構造を、転移点2.6 GPaよりわずかに高い圧力で収集したX線回折強度データを用いて決定した。Hazenはさらに、代表的な地球内部鉱物であるforsterite, Mg₂SiO₄について5 GPaまでの高圧下で単結晶X線構造解析を行い、その結果を1976年に*Am. Mineral.*誌に発表したが、

地球内部鉱物の高圧下单結晶X線構造解析はこの頃から本格的に始まったと言える。

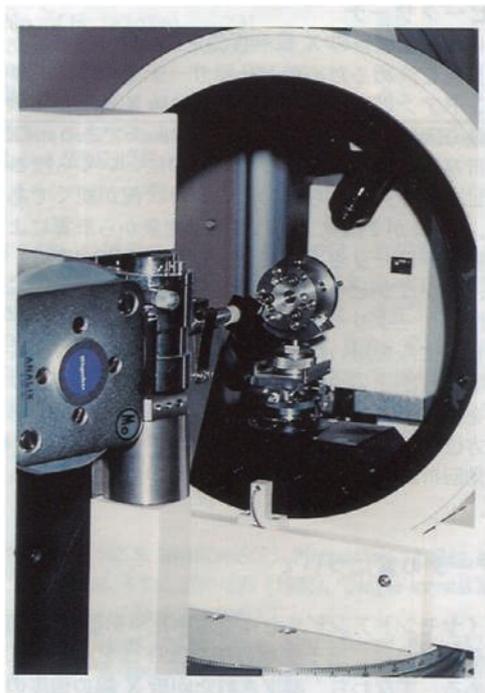


図2 四軸自動回折計に装着した改良型単結晶四軸自動回折計用ダイヤモンドアンビルセル(工藤康弘: 高圧力の科学と技術 8, 10 (1998), “ダイヤモンドアンビルセルを用いた単結晶X線回折実験”, Fig. 7より転載)。

Merrill-Bassett型ダイヤモンドアンビルセルは単結晶X線回折実験用の優れた高圧セルとして今日でも広く用いられており、5 GPa前後の圧力までは容易に発生できるが、それ以上に圧力を上げるのは容易ではない。そのため、Merrill-Bassett型が発表されて以降の約10年間には、Merrill-Bassett型の、小型軽量化のためのデザインに起因するいくつかの弱点を克服するための改良型セルが種々考案されている(図2)。Merrill-Bassett型はNBS型などに比べると、軽量化の目的のために、加圧中に上下のアンビルの平行性を保持する機構を切り捨てたデザインになっている。したがって、改良は主として、軽量化をある程度犠牲にしても、加圧中の上下アンビルの平行性を保持する機構を付加する方向で進められた。例えば、ピストン・シリンダー機構を内蔵し腕木型のテコを利用して加圧するMax-Planck研究所のKeller-Holzapfelのセル(1977)などはその代表的なものである。

わが国における高圧下X線回折実験の研究は、単結晶法に限定して述べると、1979年に最も初期のものが発表されている。1979年の*Rev. Sci. Instrum.* 誌に無機材質研究所の山岡信夫らはピストン・シリンダー型の治具で加圧

した後、圧力をネジで固定するクランプ型ダイヤモンドアンビルセルを製作してプリセッションカメラに装着し、tridymite, SiO₂の単結晶X線回折パターンを0.3 GPaと0.7 GPaで撮影して、0.5 GPaでの相転移を報告した。また、無機材質研究所の岡井敏はMerrill-Bassett型ダイヤモンドアンビルセルをプリセッションカメラに装着してRbIの0.5 GPaにおけるNaCl型からCsCl型への相転移における結晶軸の方位関係を調べた結果を1980年の*J. Phys. Soc. Japan* 誌に報告している。同じ1980年の*Jpn. J. Appl. Phys.* 誌には名古屋大学の山本勝弘が、Merrill-Bassett型ダイヤモンドアンビルセルをプリセッションカメラに装着し2.5 GPaの高圧下まで調べ、氷の高圧相ice VIIの単結晶X線回折パターンを記録し発表している。

単結晶X線写真法によって回折パターンの圧力変化を調べる実験は、わが国においても比較的早く論文発表されているが、回折X線の積分強度を測定して高圧下单結晶X線構造解析を行った研究に限定して述べるなら、東京大学鉱物学教室で行われた研究が、1979年の日本結晶学会年会で発表されたものが最も初期の発表である。国際誌への論文発表としては、1985年の*Z. Kristallogr.* 誌に東京大学鉱物学教室の工藤康弘、竹内慶夫によって発表された、forsterite, Mg₂SiO₄について、Merrill-Bassett型ダイヤモンドアンビルセルを四軸自動回折計に装着し、封入管球のX線で、Hazen (1976)によって測定されていなかった5 GPaより高圧の領域14.9 GPaの高圧下まで測定し、単結晶X線構造解析を行った結果³⁾が最も初期のものである。

1982年には、筑波のフォトン・ファクトリーの放射光の利用が開始され、1983年にはダイヤモンドアンビルセルを装着した垂直型四軸自動回折計での最初の測定が行われた。以後、放射光を利用して高圧下单結晶X線法の測定を行うことができるようになり、従来の封入管球を用いた測定では弱くて測定できない、より高角の回折X線まで測定できるようになって、高圧下での測定では、ダイヤモンドアンビルセルを装着することにより生じる測定不能領域のため、装着しない常圧の場合に比べ測定可能反射数が少なくなる不利を改善し、高圧下での単結晶構造解析の精度が向上した。

文 献

- 1) C. E. Weir, S. Block and G. J. Piermarini: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **69C**, 275 (1965).
- 2) L. Merrill and W. A. Bassett: *Rev. Sci. Instr.* **45**, 290 (1974).
- 3) Y. Kudoh and Y. Takeuchi: *Z. Kristallogr.* **171**, 291 (1985).

Yasuhiro Kudoh, 東北大学

強誘電体ペロブスカイトの高温高压実験

—極端条件下での電子状態, スピン状態, 有効電荷解析—

山中高光

地球深部下部マン托ルの主要物質であるペロブスカイトは誘電性を示す物が多い。本稿では高压状態での、ペロブスカイト (Pv) 強誘電体の有効電荷の解析, 混成軌道変化, 電子分布の局在化を, 単結晶回折強度を用いたMEM電子密度解析を示す。遷移金属元素を含む酸化物は加圧すると格子-電子相互作用, 格子-スピン相互作用 (Mott転移, Jahn-Teller格子歪みによる転移, 電荷不均化反応, 分子乖離, スピン状態変化, スピンPeierls転移, 磁気転移, 誘電異常, 電子状態変化によって構造相転移が生じる。

加圧過程で対称性が向上し, 空間群の超群へ転移し, 降圧過程では部分群に転移することが多い, 物性変化は結晶の局所的な配位席対称の変化に起因することが多い。

対称心のないPvは外部に電場がなくても電気双極子が整列し, その方向が電場によって変化する。双極子モーメントが自発的に整列し強誘電性を示す。

一例であるBaTiO₃ (BTO) とPbTiO₃ (PTO) はPv構造で, 前者の結晶構造は低温から菱面体晶 (*R3m*)-183 K-斜方晶 (*Amm2*)-280 K-正方晶 (*P4mm*)-393 K-立方晶 (*Pm3m*) と転移する変異型強誘電体である。120°C以上では変位が解消して自発分極が消滅して常誘電体となる。

リラクサー強誘電体は, A(B'B'')O₃の複合Pv型構造で, 超音波振動子や大容量コンデンサーに利用されている。

本稿では高压下でのX線回折実験から電子密度変化や, 有効電荷を明らかにして強誘電性, 双極子モーメントの圧力変化などについて紹介する。DACを用いた単結晶高压回折実験については既報論文¹⁾を参照されたい。

1. 単結晶回折をMEM法による電子密度解析

結晶内の結合電子, 非結合電子の挙動を理解するためには, 正確な電子密度分布を解明することが望ましい。フーリエ合成には, 構造因子の誤差伝播やフーリエ級数の打ち切りの効果によって, 得られる電子密度分布はノイズを多く含まれる。しかし, Maximum-Entropy Method (MEM) では有限次数の構造因子データから統計的に特にバイアスを掛けずに, 電子密度分布を一義的に推定し, 測定していない高次の構造因子に対しても推定するので打ち切りの効果は影響しない。MEMは過去粉末回折実験に利用されてきた。²⁾しかし単結晶回折強度から導かれる構造因子を用いた解析精度が圧倒的に高い。近年多極子解析とMEMによる電子密度解析がなされている。MEM情報データはできるだけ多くまた精度の高い回折強度により正確な解析結果が得られる。したがってMEMでは二次元検出器 (CCD, IP) でなくSC検出器で四軸回折計を用いて広い逆空間のす

べてのデータを独立に利用できる回折法が有効である。

PbTiO₃ (PTO) は室温では11.2 GPaで, 正方晶ペロブスカイト構造 ($a = 3.904 \text{ \AA}$ $c = 4.150 \text{ \AA}$ *P4mm*), 495°Cで立方晶 ($a = 3.96 \text{ \AA}$ *Pm3m*) の相に転移する。20 GPa以上で再び偽似立方晶に転移する。第一原理計算は計算機能力から, ドメイン, クラスタ, 双晶など実際の物性に寄与する構造は議論できない。したがって実験的な検証が要求され, MEM解析は有効な手段である。

図1にPTOのMEM電子密度分布を示す。1 atm, 6.0 GPa, 9.3 GPaは強誘電相で11.9 GPaは立方晶の常誘電体である。TiO₆六配位場ではTi(3d) とO(2p) の*d-p*混成のπ結合が確認された。KNbO₃にもNbO₆に*d-p-π*結合の混成が明らかになっている。³⁾*c*軸方向に極性が相反する2つのドメインが共存する。異なる結晶解析結果でも同様なドメインが確認された。極性が相反するドメインのサイズが異なるため誘電率は一様ではない。このような現象は単結晶回折強度を利用したMEM電子密度解析によってのみ判明できる現象である。ドメインのスプリット幅は圧力とともに縮小し, 最終的にドメインは常誘電相で1つになる。スプリット幅が変化することから双晶ではないことも証明された。

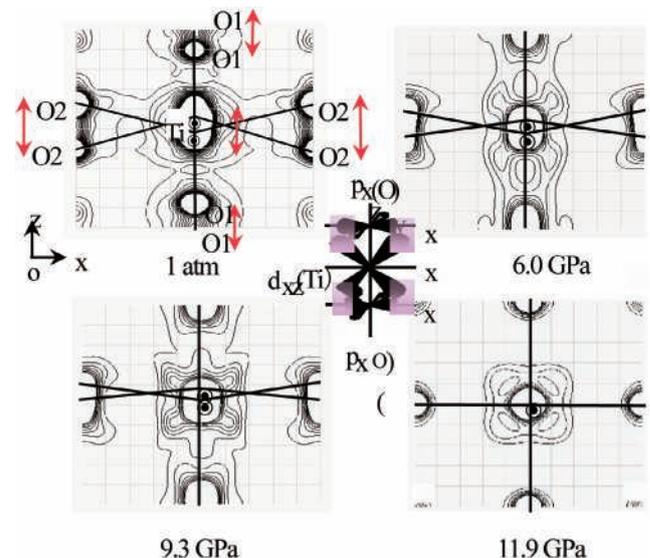


図1 PbTiO₃の(100)_x = 0.5面の電子密度の圧力変化 *c*軸方向に極性が相反する2つのドメインが存在する。

2. 有効電荷の圧力変化

原子散乱因子 $f(hkl)$ はHartree-FockやThomas-Fermiによる近似計算により, 孤立原子として絶対零度の波動関数から求められている。原子の電子密度の分布 $r(r)$ は球対称となる。配位子が無い孤立原子を想定し, 配位数や電荷の

変化は考慮されていない。したがって現実の結晶は配位結合し、絶対零度でない常温での構造には厳密にはそぐわない。またイオン結晶一般には、原子は完全イオン化せず、形式電荷ではなく、有効電荷を決定することが要求される。

原子散乱因子に疑似ポテンシャル法を導入し、内核電子を固定し、外殻電子数を変数として有効電荷を解析する。

$$f(s/2) = f_{j,\text{core}}(s/2) + P_{j,\text{valence}} f_{j,\text{M-core}}(\kappa_j s/2) + f_j^i + i f_j^r$$

P_{valence} : 外核電子数 κ : $\sin\theta/\lambda$ 当たりの係数

κ -refinementによって、荷電子状態を解明できる。

常温常圧でのPTOとBTOの各イオンの有効電荷は

$$q = -\int D r(r) dr = -4\pi \int r^2 r(r) dr$$

として得られる。

$$\text{PbTiO}_3 \quad q_{\text{Pb}} = +1.74, q_{\text{Ti}} = +2.92 \text{ and } q_{\text{O}} = -1.55$$

$$\text{BaTiO}_3 \quad q_{\text{Ba}} = +1.91, q_{\text{Ti}} = +2.79 \text{ and } q_{\text{O}} = -1.57$$

である。Tiは両者では、電荷は形式電荷より著しく小さく、PbとBaはイオン性が高い。結晶全体の双極子モーメント m は得られた有効電荷と測定された原子間距離の歪みを用いて、個々の原子間のモーメントの総和として表され、

$$\mu_{\text{obs}} = \sum q_i \times r_i$$

PTOはBTOと比較して圧倒的に高い双極子モーメントを示す。前者は12 GPaで、後者は2 GPaで強誘電相から常電相に転移する。図2に示すようにPTOがBTOより著しく誘電効率が高いことが明らかになった。

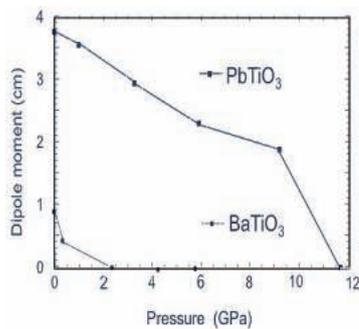


図2 PTOはBTOの双極子モーメント

3. 弾性体の非調和熱振動の圧力変化

結晶は弾性体で、高温、高圧状態では弾性特性を無視して議論はできない現象が多い。原子温度因子 $T(hkl)$ は固体弾性に関連した原子の熱振動についての情報を有する。室温は結晶の固有のDebye温度 QD より十分低いため、原子の非調和な熱振動は摂動として無視し、調和振動に基づいた熱振動楕円体運動として二次の温度因子で表される。

高圧で原子振動は律速され、温度因子は小さくなる。弾性率によって温度因子に対する圧力効果は異なり、圧縮率とも関連する。温度因子は格子欠陥や原子位置の秩序度、さらに外殻核電子の軌道の広がりパラメータでもある。

調和振動の場合、振動中心である原子位置は変化しない。したがって調和振動楕円体近似では熱膨張、熱伝導も、圧縮現象を説明することができない。高圧や高温の極端条件下にある物質の熱膨張や体積圧縮を説明する高次の

非調和振動ポテンシャルを導入する必要がある。温度因子 $T(hkl)$ に Taylor 展開、キュミュラント展開、グラムシャリエ展開などいろいろな多項式展開する方法がある。

$\text{Pb}(\text{Mg}^{2+}_{1/3}\text{Nb}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) は原子価の異なる原子 Mg^{2+} と Nb^{5+} の混晶のリラクスー強誘電体であり、chemical disorder による polar nanoregion の非調和熱振動解析を行った。六配位位置の local neutrality の乱れが余剰電子に現れ、圧力の上昇に伴ってこの乱れが消滅し、2.5 GPa で常誘電相に転移することを証明した。調和振動での解析結果と比較して、非調和熱振動解析のほうが信頼度因子は圧倒的に高い。解析に用いた非調和振動の二次係数 (β_{ij})、三次 (γ_{ijk})、四次 (δ_{ijkl}) の独立変数は各サイトの席対称に依存する。具体的な議論は論文⁴⁾を参照されたい。

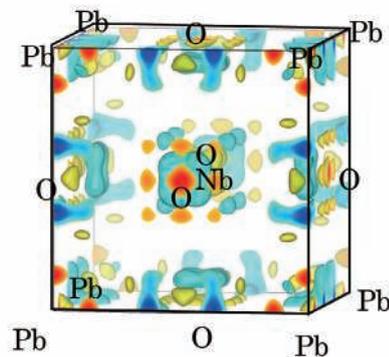


図3 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の調和振動解析した三次元図非調和振動モデルで著しい余剰電子密度は解析される

PMN リラクスーの常温の調和振動解析で得た余剰電子密度の三次元図を図3に示す。非調和振動モデルではより精密な解析が確認された。異方性非調和性を示す。三次項が特に大きい。PMN の特徴な散漫散乱を非調和熱振動モデルで解析に成功した。

4. まとめ

過去に多くの構造解析の報告がなされ、さらにそれらの refinement もなされてきた。放射光の利用により、精密な解析実験が可能になり、構造解析の意義も変化してきた。X線が電子雲の回折であり、精密な電子密度の解析実験は、いろいろな電子スピン、化学結合論、分子軌道論、固体電子論などに実験的な証明手段となり、電子論的な議論ができるようになった。

文 献

- 1) T. Yamanaka, T. Okada, Y. Komatsu and H. Nomori: *Jour. Synchrotron.* **12**, 566 (2005).
- 2) 坂田誠, 原田仁平: 日本結晶学会誌 **22**, 387 (1980).
- 3) T. Yamanaka, T. Okada and Y. Nakamoto: *Phys. Rev. B* **80**, 094108 (2009).
- 4) T. Yamanaka, M. Ahart, Y. Nakamoto, S. A. Gramsch, H. K. Mao and R. J. Hemley: *Phys. Rev. B* **86**, 174108 (2012).

高温粉末回折法と高温構造物性

八島正知

高温下に試料を保持して結晶構造を調べることは結晶学のみならず、材料科学工学、物理、化学、地球科学といった広い学術および産業利用分野において重要である。しかしながら、著者が中性子および放射光粉末回折実験を始めた1992年頃には、1500℃のような高い温度に試料を保持して質の高い回折データを測定できる中性子・放射光粉末回折計は、日本に存在しないと行っても過言ではなかった。そこで著者らは空气中、室温から1590℃までの温度範囲における中性子粉末回折測定のための試料高温加熱装置を開発した(図1)^{1,2)} また、空气中室温から1600℃(図2(b))^{1,2)}あるいは1520℃(図2(a))^{1,2)}までの温度範囲に試料を保持して高い角度分解能を有する放射光粉末回折測定を行うための高温試料加熱装置を2種類開発した。これらの装置を使えば、高温に保持した試料の粉末回折データを測定して、結晶構造解析と核・電子密度解析を行うことができる²⁾

図3は酸化物イオン伝導体 $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ のbc面上における等核密度面を示す²⁾ 室温(図3(a))では酸化物イオン

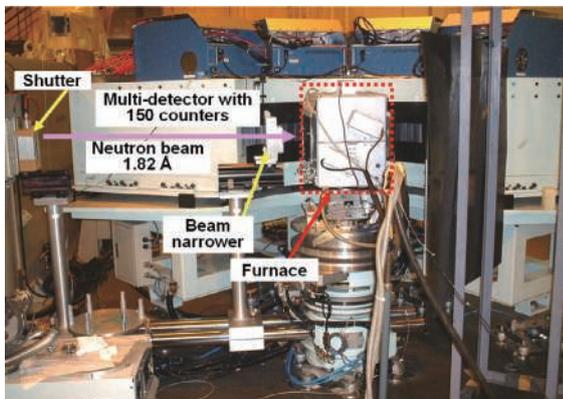


図1 試料加熱装置(図のFurnace)を設置した中性子粉末回折計HERMES

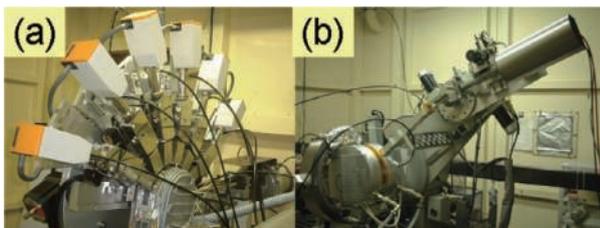


図2 試料加熱装置を設置した高角度分解能放射光X線粉末回折計。(a) KEKのPFのBL-4B₂の多連装粉末回折計を用いた高温粉末回折実験(空气中、室温~1520℃)。(b) KEKのPFのBL-3A(現BL-6C)における四軸三円回折計を用いた高温粉末回折実験(空气中、室温~1600℃)。

ンは蛍石型構造の正規の位置($Fm\bar{3}m$ の8c席)の近くに局在しているが、高温1434℃(図3(b))では酸化物イオンは大きく広がり、酸化物イオンの分布が隣の席の分布と連結し、酸化物イオンの拡散経路が可視化されている。 $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ において観察される<100>方向の拡散経路は直線的ではなく、曲線的である。高温1434℃のほうが室温に比べて酸化物イオンの空間分布が広がっているのは、温度上昇とともにイオン伝導度が増加することに対応する。

図4は立方晶系ペロブスカイト型ガリウム酸ランタン固溶体($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}$) O_{3-8} (LSGMC)の精密化された結晶構造と等核密度面(1392℃)を示す²⁾ 図4(b)に示すように、酸化物イオンは、陽イオンと比べて大きく広がり、複雑に分布している。このような酸化物イオンの大きな広がりとは通常の結晶構造モデル(図4(a))により正確に表すことはできない。酸化物イオンは、Bサイトの陽イオン(= $\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}$)との結合に対して垂直方向に幅広く分布し、かつ2つの安定位置OAとOBの間に円弧状かつ連続的に分布している。酸化物イオンが最短距離となるOA-OB直線上を通ると、Bサイトの陽イオンと酸化物

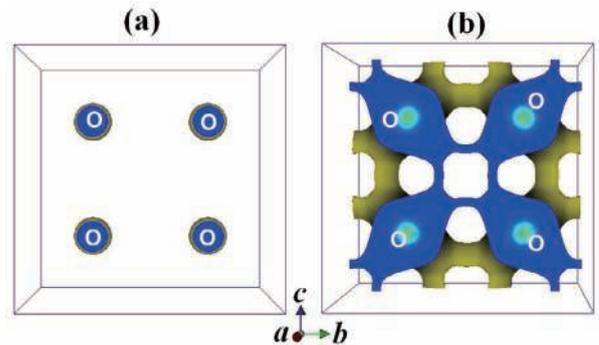


図3 $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ のbc面上における等核密度面(0.003 fm³ Å⁻³)。 (a) 23℃, (b) 1434℃ (0.15 < x < 0.3)。

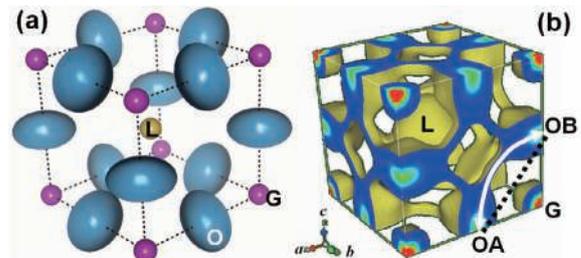


図4 立方ペロブスカイト型構造を有するランタンガレート固溶体($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}$) $\text{O}_{2.8}$ (1392℃)の(a)結晶構造と(b)等核密度面。L: ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)陽イオン; G: ($\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}$)陽イオン; O: 酸化物イオン。

イオンの間の距離が近くなりすぎて不安定になるため、円弧状の経路を拡散すると考えられる。

高い酸素透過率を示す $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+6}$ は室温～1289 Kにおいて正方晶系の空間群 $I4/mmm$ に属する K_2NiF_4 型構造をとる酸化物イオン-電子混合伝導体である(図5(a)).^{2),3)} 頂点酸素原子O2の変位は $(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{-O}$ 結合に垂直な方向に極端に大きい。また、格子間サイトにO3原子が存在する。図5(b)の等核密度面に示すように、酸化物イオンの拡散は、 $\cdots\text{-O2-O3-O2}\cdots$ のように二次元で、準格子間機構により起こる。³⁾

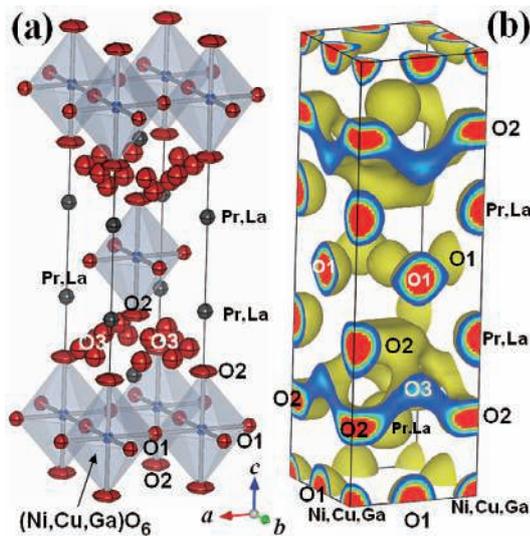


図5 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+6}$ の(a)結晶構造および(b)等核密度面(1016°C, 0.05 fm⁻³)

以上は酸化物イオン伝導体の構造とイオン拡散経路の研究について述べたが、この手法はプロトン伝導体⁴⁾やリチウムイオン伝導体^{2),5)}にも適用可能である。歯や骨の主要無機成分であり、重要な生体材料、プロトン伝導体である水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)の研究例⁴⁾を説明する。HAp中の水素原子の周りには電子がほとんど存在しておらず、水素原子と結合している酸素原子に移動して水酸基OH⁻を形成している(図6)。したがって水素原子はプロトンであるとみなせる。またO-H共有結合が観察される(図6(b, c, e, f))。HApのプロトンは PO_4 基内の酸素原子から離れており、OH⁻は孤立している。そのためプロトンはOH⁻を保ちつつ格子を横切って拡散することができる。また、プロトンの原子変位パラメーターと空間分布はほかの原子よりも極端に大きい(図6(a, d))、これはほかのイオン種に比べてプロトンが拡散しやすいことを示している。673 Kにおける六方HApの核密度分布(図6(d))は短範囲のプロトンの拡散経路を示している。図6(d)は酸化物イオンの短範囲拡散経路も示している。プロトンと結合している酸化物イオンの周りをO-H距離を保つように連動してプロトンが拡散すると推定される(図6(d)の矢印付きの実線)。

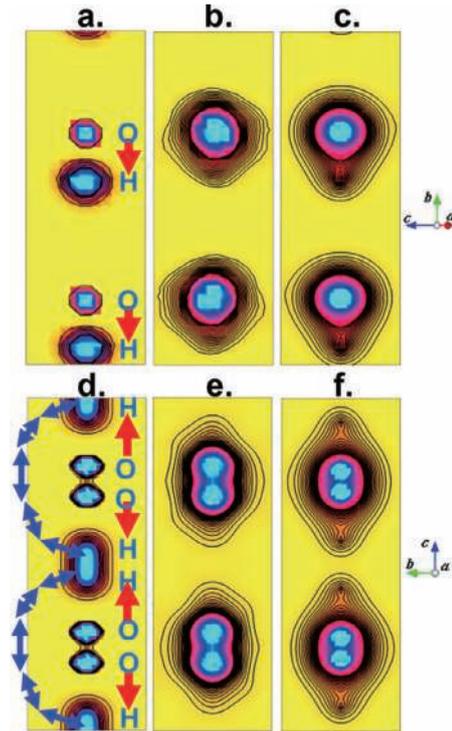


図6 (a-c) 298 Kにおける単斜 $P2_1/c$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp)の核・電子密度分布。(d-f) 673 Kにおける六方 $P6_3/m$ HApの核・電子密度分布。(a, d)核密度分布。(b, e) MEM(最大エントロピー法)により求めた電子密度分布。(c, f)理論電子密度分布。

今後、高温環境下における結晶構造、電子・核密度の研究の更なる発展、材料科学工学、物理、化学、地球科学などの諸分野への波及効果が期待される。

文献

- 1) M. Yashima: *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 2925 (2002); 八島正知: 日本結晶学会誌 **44**, 121 (2002); M. Yashima and M. Tanaka: *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 786 (2004); 八島正知, 田中雅彦: 日本結晶学会誌 **47**, 281 (2005); M. Yashima, M. Tanaka, K. Oh-uchi and T. Ida: *J. Appl. Crystallogr.* **38**, 854 (2005); M. Yashima, K. Oh-uchi, M. Tanaka and T. Ida: *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1395 (2006).
- 2) 八島正知: 日本結晶学会誌 **51**, 153 (2009).
- 3) M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi and T. Ishihara: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2762 (2008); M. Yashima, N. Sirikanda and T. Ishihara: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2385 (2010); M. Yashima, H. Yamada, S. Nuansaeng and T. Ishihara: *Chem. Mater.* **24**, 4100 (2012).
- 4) M. Yashima, Y. Yonehara and H. Fujimori: *J. Phys. Chem. C* **115**, 25077 (2011).
- 5) M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma and Y. Morii: *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3491 (2005); S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima and A. Yamada: *Nature Mater.* **7**, 707 (2008).

高温鉱物結晶学における計算機シミュレーションの援用

木原國昭

X線回折法は鉱物の内部構造研究の最有力の手段である。1912年のMax von LaueのX線回折の発見以来、ほとんどの鉱物の構造が解析され、今では、常温常圧に限れば高い精度の構造データが蓄積されており、約100年の間に回折法による単結晶構造解析の役割は鉱物学分野においてはほぼ終わったかの印象がある。しかしそれでは、内部構造に見られる諸現象や発現メカニズムについてわれわれはどの程度詳しくあるいは精確に理解できているであろうか？実際には結晶中の原子は高速で運動しており、それらを時間的に平均したものと空間格子が考えられ、さらに点群と空間群が与えられるということになるのである。回折法構造解析ではそのような“平均構造”のデータが得られる。近代的結晶構造解析では、積分強度測定値における熱散漫散乱の影響、散乱原子の電子密度分布の非球対称性、非調和熱振動等の考慮あるいは補正によって一定水準以上の精度の構造データを求められるであろう。反面、回折法結晶構造解析では、“平均化”の過程で、原子の集団運動の特徴的な面が見え難くなることがある。回折法を主とする研究者間で鉱物の多形転移のメカニズムについて長い論争が続いている例(石英など)が見られるのはこのような事情によるものと思われる。

すでに述べたように、精度の高い構造解析を行うことができたとしても、それだけでは鉱物の構造科学の次の発展のためには不十分である。分子動力学法(MD)による計算機シミュレーション(MDS)では、各原子の軌跡の時系列が得られ、決定論的情報を手にする可能性がある。鉱物学の次の展開を図るために、計算機シミュレーションは有効な助けになると考えられる。本小論では、MDSを利用した例について石英の構造とその温度変化を取り上げて説明する。準備として石英構造に関する要点を次に記す。

低温(例えば室温)における α 石英(空間群 $P3_121$ か $P3_221$)の文献¹⁾による原子座標とそれらの等価位置を α_1 位置、またこの構造を任意の3回らせん軸の周りに 180° 回転した時の各原子位置を α_2 と呼ぶことにする。 α_2 は対応する同種の原子の α_1 と一致はしないが、近接している：室温構造解析では α_1 - α_2 距離はSiで 0.34 \AA 、Oで 0.80 \AA 程度である。 α_1 - α_2 の中点を β 位置と呼ぶことにする(Oの β 位置は中点を通る $\langle 210 \rangle_{\text{hex}}$ 軸上にあり、中点から変位することが可能である)。 α 石英は 846 K 付近で中間相を経て β 相に変化する。 β 石英($P6_222$ か $P6_422$)については、原子が β 位置を占めるとする考え(変位型転移)とその近傍の2つの位置 α_1 、 α_2 を無秩序に占めるとする説(秩序-無

秩序転移)がある。石英の α - β 転移のメカニズムをめぐる議論は、結局、 β 相の構造についての理解にかかっていると言える。

筆者らはすでに石英(SiO_2 の一多形)の α 、 β 相のいくつかの温度でX線回折強度に基づく構造解析を行っている。¹⁾ その時の室温における原子座標を 3600 SiO_2 を含む基本セルに展開し、NPT一定のMDSをいくつかの温度(常圧下)を設定して行った。まず最初に、MDS原子軌跡の時間平均から、X線構造解析で得られる構造データ(格子定数、原子座標、原子平均二乗変位、確率密度関数など)に相当する諸量を求めた。これらの値とそれらの温度依存性は十分観測データと比較できるものであった。この成功は、MDSで生み出された原子軌跡を鉱物内原子の動力学解析に使おうとする筆者らの試みの根拠となるものである。ただしMD基本セルのサイズの問題等も考慮して、ここでは中間相(不整合構造)を除いて、一辺約 5 nm の“MDS結晶”について議論することにする。

議論の最初として、構造データの解釈におけるMDSの有効性を示すわかりやすい例としてSi-O結合の問題を示す。石英に限らず、一般的にテクトケイ酸塩鉱物の原子座標から求めるSi-O距離は負の温度変化を示し、熱振動に関係する補正法などが提案されている。Si-Oの熱膨張の実像を知る上で、MDSの結果は興味深いものであった。表1にSi-O距離についての一部のデータを示す。 $\langle \mathbf{r}(\text{Si}) - \mathbf{r}(\text{O}) \rangle$ はSi-O結合の時間平均であり、温度上昇に伴って α 、 β 相を通じて、ほぼ直線的に長くなる。 $\langle \mathbf{r}(\text{Si}) \rangle - \langle \mathbf{r}(\text{O}) \rangle$ は平均位置間距離で、構造解析による値と対応している。

表1 X線構造解析(一行目)とMDS(下の二行)によるSi-O距離の比較。 $\langle \dots \rangle$ は点線部の時間平均。

		298 K	848 K
Si-O (\AA)	X-ray	1.610 (3)	1.588 (3)
$\langle \mathbf{r}(\text{Si}) \rangle - \langle \mathbf{r}(\text{O}) \rangle$	MDS	1.611	1.592
$\langle \mathbf{r}(\text{Si}) - \mathbf{r}(\text{O}) \rangle$	MDS	1.616	1.622

原子軌跡解析の準備として、各原子 κ についての時間変化量である“原子変位変数” η を次のように定義する。

$$\eta(\kappa, t) = d(\kappa, t) / \delta(\kappa),$$

ここで $d(\kappa, t)$ は時刻 t における β 位置からの原子 κ の変位(α_1 側にある場合を正とする)、 $\delta(\kappa)$ は原子 κ の α_1 (あるいは α_2)と β 位置間の距離であり温度に不変であると仮定した(300 K における値で代表している)。 η の変化の様子からこの仮定は妥当であると思われる。

室温付近では η の値は+1を中心として振動する。温度上昇に伴って、原子は時折 α_2 席に移動し、直ちに α_1 側に戻るようになる。さらに温度が上がると α_2 席で振動する時間が増加する。このような η の挙動は、石英の基本構造が α 、 β 相を通じて維持され、 β 位置にエネルギー障壁があり、 α_1 、 α_2 席がポテンシャル極小になっているという理解と調和している。 α_1 、 α_2 席に滞在する時間の長さの比が見かけの原子位置を決定する。これが一般的な構造解析で求められる位置に相当すると考えられる。すべての原子席で α_1 と α_2 の占有率が50%ずつになれば、高対称の β 相が実現する。

ここで $\alpha \rightarrow \beta$ 転移に関係するソフトモード(SM)について考えてみる。変位型転移の考えでは、 A_1 対称の振動モード(頂点共有された SiO_4 骨格構造が2回対称軸である $\langle 100 \rangle_{\text{hex}}$ 軸の周りを行う回転振動)がソフト化して転移が駆動されると言われてきたが、ラマン散乱測定²⁾では、この A_1 バンド(室温で約6.2 THz)は温度変化が小さく、代わりにそのsatelliteと思われるバンド(約4.4 THz, 同じく A_1)が転移点に向かって強くソフト化することが観測されている。SMを全原子が α_1 (あるいは α_2)席内に留まる振動(“1極小モード”)とすると、強い温度変化を示すとは考えにくい。筆者はMDSの全軌跡を集めることによって、相転移に関係あると思われる低振動数フォノン分散曲線の構築を試みた。³⁾低振動数の4分枝はそれぞれ3音響、1光学分枝の特徴(各原子の分極ベクトル, 振動数)を示し、光学分枝(4 THz程度, A_1)が転移点に向かって波数 $q=0$ で急速にソフト化することがわかった。すなわち、MDS石英の転移は $q=0$ の光学モードのソフト化による典型的なそれに見える。

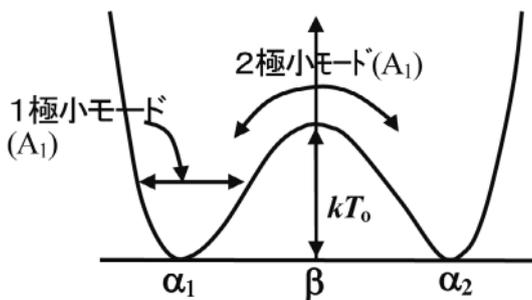


図1 原子変位変数による原子集団運動の表現。 kT_0 は2重極小のエネルギー障壁である。

このSMを η の観察結果を考慮して次のように解釈する。すなわち、原子を α_1 から α_2 (あるいは逆)へ移動させる“2極小振動”(A_1 対称)を考え、それが T_0 以下の温度でモード結合を介して1極小モードによって励起されると考える。転移点に向かって、 α_1 、 α_2 の占有率の差が小さくなり、2極小モードは復元力を弱め、低振動数化してついには、 T_0 で0振動数化する。すなわちこの2極小モードこそが真のSMと呼ぶべきものであると考える。 β 相では α_1 、 α_2 を跨ぐ振動は低振動数の B_1 モード($q=0$)として再生する。図1はこれらの原子集団運動の関係を概念的に示

している。このような原子軌跡から求めた原子確率密度関数(pdf)も全温度で1極大であり、 β 位置を跨いで原子を振動させる B_1 モードが大きく寄与している結果であることを示唆している。 β 相の最小二乗法構造解析で“split-site model”が1極大モデルに比して低い R 因子を与えたことから、 β 相を無秩序構造であると結論⁴⁾することはそもそも根拠が薄いと云わざるを得ない。実際に、筆者による β 相の構造解析では、1極大のpdfに高次項を導入して一般化し、split-site modelに比べて低い R 因子を得ている。この時のpdfは1極大のままであった。

最後によく知られた石英の熱膨張の特徴(低温側から転移点に近づく場合、膨張率が急激に上昇し、転移点を越えてからは0からわずかに負の膨張を示す)について述べる。 η と体積の相関から、2極小振動において原子が集团的に β 位置を通過するかあるいは接近すると骨格構造が膨張すること、また反対に、 β 位置からの変位が大きくなると、骨格構造は収縮することなどが示される。高温における2極小振動ではこれら2つの相反する効果が格子体積に寄与あるいは関係することになる。高温においては2極小振動や B_1 モードの励起、振幅の増大およびSi-O結合の膨張に対応して正負の効果が拮抗して、骨格構造の膨張がほぼ0になると説明できる。格子定数の幾何学的表式に η を組みこむことによって、熱膨張の特徴をほぼ定量的に説明することができる。

実際の結晶に比べてここで扱ったMDS結晶ははるかに小さいが、その原子の軌跡から得られる諸量は石英のそれらと比較できるものであった。MDS石英の原子集団運動の特徴はその α - β 転移が2極小モードをSMとして駆動されることを示している。この2極小モードの考えは実際の石英の α - β 転移にも適用できるはずである。さらに今回のMDS結晶でも転移点近傍ではクラスターの運動が示唆されており、より大きな結晶を扱うことができればMDSで不整合相を発生できる可能性もある。筆者らのMDSに基づく試みは今のところ石英などの比較的扱いやすい鉱物に限られている。一般のケイ酸塩鉱物もMDSによって構造データを再現できるケースが少なからずあるはずであり、MDSの援用によって構造解析結果をさらに活かすこと、あるいは構造の動力学的側面の議論を一層有効に進めることが可能になるのではないかと期待される。

文献

- 1) K. Kihara: *Eur. J. Min.* **2**, 63 (1990).
- 2) S. M. Shapiro, D. C. O'Shea and H. Z. Cummins: *Phys. Rev. Lett.* **19**, 361 (1967).
- 3) K. Kihara and N. Matsui: *Phys. Chem. Min.* **30**, 345 (2003).
- 4) A. F. Wright and S. Lehmann: *J. Sol. Stat. Chem.* **36**, 371 (1981).

第3章

鈷物・極端環境結晶学

2. 地球惑星科学

固体地球惑星物質科学の基礎としての結晶学

武田 弘

1969年のアポロ月試料の回収、南極隕石の発見などに端を発し、われわれの太陽系物質に関する知識は爆発的に増大してきた。さらに火星着陸機による地形と表層物質の探査、周回衛星探査機による金星、水星などの探査、「はやぶさ」による小惑星物質の回収などにより、太陽系の惑星、小惑星など全域の情報は集積された。その多様性を惑星の物質進化という見方で統一的に理解しようとする試みも始められた(武田弘, 2009)。太陽系の初期にあった塵のような始原的物質から始め、コンドライトの小惑星、さらに分化した小惑星、月の原始地殻、月の海や火星や金星表層の溶岩流へと分化は進み、大気・海洋のある地球鉱物の多様性も視野に入り、地球環境の将来についても考える素材も揃う。ダーウィンの進化論は、生物に関するグローバルな情報の飛躍的増大に端を発した。惑星物質進化の考えは、全太陽系に関する物質分布に関するものに対応するだろう。このように惑星物質については、鉱物結晶学者のみでなく、地球物理学、天文学の研究者によっても取り扱われ、その基礎知識についての混乱も生じている。

太陽系を作った原材料物質の名残にどんな隕石があるか? から見てみよう。太陽系を作った物質に最も近い物質である隕石種は、実は稀なグループに属する。これらの隕石は炭素質コンドライト隕石と呼ばれ、太陽系の始原的物質である塵と考えられていた。アリゾナ州立大学の透過型電子顕微鏡で炭素質コンドライトの主要鉱物を観察し、それらが隕石母天体の大きな小惑星で、二次的な水質変成でできた粘土鉱物であることを報告した。結晶学の惑星科学への最初の大きな貢献となった。

地球に最も多く落下してくる隕石は「普通コンドライト」と呼ばれる隕石で、最も多く含まれるケイ酸塩鉱物は、カンラン石と輝石である。長石も少量ではあるが、ごく普通に存在する。H, L, LLグループがあり、組成変化があるといっても、それは鉄が金属鉄や硫化鉄として存在するか、2価の鉄イオンとしてケイ酸塩鉱物に存在するかで、全体としての平均化学組成は元素の宇宙存在度に近く、コンドライト的組成として参照されることが多い。LLグループは最も酸化されたグループである。コンドライト隕石はコンドルールというミリメートルサイズの球粒の集合体である。これらが母天体中で熱変成を受け、特別に結晶が大きく成長した例では、各鉱物が識別できる。鉱物の化学組成は、同じ化学的グループに分類されるコンドライトでも鉱物の一粒の結晶の中でも、化学組成にも大きな変化がある。しかし、かなりの隕石ではどの鉱物を取り

上げても、同一鉱物の化学組成はほぼ一定なものも多い。化学組成が同じであるコンドライトを「平衡普通コンドライト(EOC)」と呼ぶ。EOCではH, L, LLのカンラン石と輝石のMg# (= $MgX100/(Mg+Fe)$ mol%) の値で区別される。日本の宇宙航空研究開発機構(JAXA)宇宙科学研究本部の、史上初の小惑星試料採取をめざした「はやぶさ」探査機のもたらした小惑星「イトカワ」の微量の塵は、KEKのSORをはじめ鉱物結晶学的手法により研究され変成を受けたLLコンドライトに近いものと結論された。EコンドライトはMgSiO₃組成のエンスタタイト(E)よりなる極度に還元された環境で鉄はケイ酸塩鉱物には含まれないコンドライトで、鉄隕石やEコンドライトとの関連性がある母天体が提唱されている。

コンドライトでない石質隕石はエコンドライトとも分化した隕石とも言われる物質である。これら一群の隕石は、始原物質が一度ほぼ完全に溶解したものから作られたものである。コンドライトの母天体と考えられていたS型小惑星に相当する隕石や、分化した隕石の小グループの隕石を調べていると、部分溶解してできた隕石も見出される。LLコンドライトの一部が部分溶解した隕石や、鉄隕石の中のケイ酸塩包有物にも、そのような部分溶解してできたものが見出された。ユレイライトのように部分溶解の残差からできた隕石もある。

火星より少し遠くにある小惑星ベスタは、直径516キロメートルの小惑星であるが、これより飛来した隕石の研究により、この小さな天体は地殻やマントルなどの成層構造をもつ、最も小さい始原的地球型惑星にふさわしいことが明らかになってきた(Takeda, 1973)。その固化した年代が太陽系初期45~46億年前であったことから、原始地殻をもった謎の小惑星が太陽系に存在していたと考えられていた。この溶けたマグマが固まる時、マグネシウムに富む溶解物から最初に晶出する輝石は、斜方輝石である。次に分化が進むと、だんだん鉄に富む輝石を晶出し、その化学組成と温度が、斜方輝石よりは高温で安定でカルシウムを少し多く含む輝石-ピジョン輝石-の安定領域の下限に達すると、今まで第3-1章 鉱物と極端環境の結晶学(鉱物結晶分野)の斜方輝石はより鉄に富むピジョン輝石と普通輝石に変わる。この時、同時に三種の輝石が存在することが地球の例(箱根金時山)では多い。さらに分化が進めば、より鉄に富むピジョン輝石と普通輝石が晶出する。このような輝石が徐冷されると、図1に示すような離溶組織と転移分解組織を示す。これらの隕石はHED隕石と呼ばれて

いる。HED隕石の輝石は、このような、1つのマグマからの結晶分化の傾向と、それぞれの過程で固化した輝石のたどる冷却過程とにうまくあてはめることができる (Takeda, 1997)。すなわち、ダイオジェナイト (D) のマグネシウムに富む斜方輝石は、分化の初期に晶出、沈積したものと理解される。もっと後の、鉄、カルシウムやアルミニウムにより富んできた残液から晶出したのが、ユークライト (E) のカルシウムを少し含むピジョン輝石と斜長石である。ユークライトの中でもマグネシウムに富むユークライトは集積岩ユークライトと呼ばれている。さて、この分化の各過程で晶出し、沈積固化した物質を、現存の各隕石と対応させてみよう。

まず最初に結晶して出てくる輝石は、地球の例だと斜方輝石と普通輝石であるが、HED隕石では斜方輝石だけである。これは原始的物質の溶けてできたマグマは地球ほどカルシウムを多く含まないので、カルシウムの多い普通輝石は同時には出現しないからである。最初に晶出するピジョン輝石は、ビンダという隕石の中に残されており、この隕石の中には斜長石も少量あるので、これが最もマグネシウムに富むユークライトである。ピジョン輝石が晶出する少し前ぐらいから、両者がともに晶出する点に達したもののと思われる。輝石の離溶組織は図1(b)に相当する。これらのいわゆる沈積したユークライトと呼ばれる隕石は、粗粒で等粒の輝石・長石の結晶よりなり、地殻下部を作っていたものと考えられる。少し鉄に富むピジョン輝石はカルシウムに富み析出相の幅も広く方向も異なり図1(c)に相当する。またピジョン輝石はほとんど斜方輝石に原子配列が変化している。かなり厚い地殻の下部でできたものと推定される。さらに鉄に富む普通のユークライト中のピジョン輝石 (例：ジュヴィナス隕石) は、まだその構造は保たれており、析出した普通輝石層の幅は狭く規則的である。隕石の組織も斜長石はだんだん針状に近い形をしていく。これが上部地殻に位置づけられる。パサモンテと呼ばれる隕石は、この点では最も表層に近かったらしい。月の玄武岩のように、過冷却したマグマから、かなり急速に固化したと思われる化学組成も均質でない輝石がある。固化後の冷却の際できる輝石は目では見えない細かいカルシウムに富むものが析出している。斜長石も針状となり、輝石の中に取り込まれている。南極隕石中のHED隕石も含め、さらに国立極地研の山口亮による輝石の化学組成変化に関する研究がある。

ホワルダイト (H) は角礫岩隕石で、上記各層が隕石衝突で混合されたものとして理解できる。NASAのDawn探

査機は2011年7月にベスタに到着し、表面鉱物の反射スペクトルデータなどより、ベスタがHED隕石様の物質でできており、南極にある直径460 kmのクレーターに、われわれの提唱したような層状地殻があることを確認し、2012年5月発行のサイエンスに“Dawn at Vesta”という特集号を出版した。

月にはこの天体が生まれて間もない46億年前に形成された原始地殻が、化学的にはあまり変化を受けなくて残っているが、その原物質の姿をそのままとどめているものはほとんどない。月でわかってきた初期のマグマ大洋からの地殻とマンツルの分離、大激変期の隕石落下によるクレーター地形の形成、深部の溶融による溶岩流の流出などは、惑星の物質進化の基本過程 (武田弘, 2009) と考えられる。しかし、地殻形成の過程は月や火星などではその後の溶岩流出などでかくされている。火星からの隕石は、東京大学の三河内岳により研究されている。

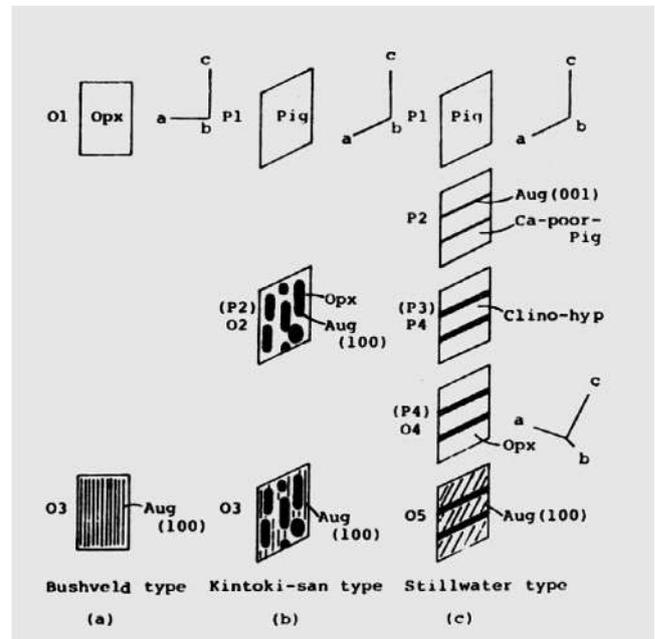


図1 低Ca輝石の徐冷による離溶・転移組織。(a)斜方輝石の離溶組織。(b)金時山タイプの分解・離溶組織。(c)ピジョン輝石の離溶・転移組織。

文献

- 1) 武田弘：固体惑星物質進化 (Evolution of Planetary Matters, in Japanes) p.135, 現代図書 (2009)。
- 2) H. Takeda: *Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 4, Proc. Lunar Sci. Conf. 4*, 878 (1973)。
- 3) H. Takeda: *Meteoritics and Planet. Sci.* **32**, 841 (1997)。

Hiroshi Takeda, 東京大学 (名誉教授)

地球圏外極微小結晶とX線回折

大隅一政

太陽系形成の初期から今日に到るまでの惑星物質の進化過程を明らかにしようとする上で、それらに関する情報を有していると考えられるものは地球圏外の物質である。特に惑星間塵は太陽系形成の最初期の情報をもっていると考えられているが、その大きさはせいぜい数〜十数マイクロメートルしかない。1980年当時は通常のX線発生装置から得られるX線によって回折強度が得られる結晶のサイズは30マイクロメートルとも50マイクロメートルとも言われていた。したがって、その当時では、惑星間塵から回折強度を得るには電子線が利用されたが、これによって格子定数および結晶構造を精密に決定することはなかった。

1980年代の初め頃にはX線を発生することのできる第2世代の放射光施設が米国、英国、日本で建設されるようになり、これを用いてどの程度の微小結晶からの回折強度データの収集が可能かといった試みが行われた。1マイクロメートル径程度の微小な結晶から回折強度が得られれば、運動学的回折理論で考えられていたモザイクモデルのサイズが適当であるかの検証にもなるためでもあった。1980年代の中頃になると、多数の挿入光源を設置することを目的とする第3世代の放射光施設の建設が現実味を帯びようになり、1マイクロメートル程度の微小領域を対象とする化学組成分析、あるいは回折実験のための集光装置の開発がそれまで以上に活発に行われた。

微小領域からの回折データを収集するには単色X線を用いて角度分散法を行うと、角度の変化に対して入射X線に照射される試料の領域が変化するので同じ領域からの強度データを取得することができない。したがって試料を静止させて、入射X線のエネルギーを変えるエネルギー分散法でなければならない。しかし、第2世代の放射光施設でこれを行うのは不可能に近いが、白色X線を用いるラウエ法ならば可能であると考えて、この方法の実現のために、新たな回折装置および解析法の開発を行った。¹⁾当初は微小結晶粒を対象としたが、その後、後述するように隕石の薄片試料中の微小領域からの回折データ収集のためにマイクロピンホールを自作して、試料位置でのビーム径およびビーム発散が1.6 μm および40 μrad を達成した。開発されたラウエ法による微小結晶・微小領域回折法には多くの応用があるが、ここでは特に地球圏外物質の解析についての主な成果を述べる。

最も主要な地球圏外物質は隕石であり、ほとんどのものは火星と木星の間にある小惑星帯を起源としている。これらの隕石の中には約45.6億年前に形成されて以来、大きな

変化を受けていない始原的な隕石(コンドライト)が多く含まれており、太陽系の誕生とその直後に起こった微惑星形成の歴史を記録した重要な試料となっている。

コンドライトの中でも特に始原的な性質をもっているものが炭素質コンドライトであるが、非常に微小な結晶の集合体となっているものが多い。通常、隕石はスライドガラス上に接着された厚さ30マイクロメートル程度の薄片状の試料で研究されることから、われわれのグループでは薄片中の1マイクロメートル程度の微小領域からのラウエ写真を得られる方法を開発し、多くの炭素質コンドライトを研究してきた。例えば、特異な角レキ岩隕石のKaidunでは、CM1炭素質コンドライトに分類される岩片中に針状の硫化鉄(pyrrhotite)を見出し、母天体内部での水質変成で形成されたことを示した。2012年4月にアメリカに落下したCM2炭素質コンドライトのSutter's Millの解析においては、硫化カルシウム(oldhamite)を発見し、酸化的なCMコンドライト母天体に還元的なEコンドライト天体が衝突し、両者の機械的な混合が起こった可能性を示した。²⁾

また、普通コンドライト中にごく少量含まれている微小な鉄炭化物(cohenite, haxonite)の解析を行い、これらの相が普通コンドライト母天体内部でC-O-Hを含んだ液体による熱水変成によって金属鉄から形成されたことを提唱した。この発見は、これまでにほとんど水質変成物がなかった普通コンドライトの母天体にも水質変成の影響が存在したことを示したものである。

これらの始原的な隕石以外では、分化した隕石についての解析も多く行っている。例えば、約45.6億年前にマグマから結晶化し、太陽系最古の火成岩と言われているアングライト隕石LEW 86010ではMg-Feカンラン石中に離溶しているCaカンラン石ラメラの方位解析を行い、この隕石の冷却速度の正確な見積りを行った。その結果、母天体の数十メートルの深さに存在した貫入マグマ岩体中で冷却して形成されたことを明らかにした。³⁾2008年10月にアフリカのスーダンに落下した小惑星2008TC₃の破片であるAlmahata Sitta隕石では、ユレイライトに分類される試料中から、10〜20マイクロメートルの細粒カンラン石・輝石の解析を行った。

隕石中からは、これまでにいくつかの新鉱物の発見も行っている。例えば、炭素質コンドライト中にFeTiPやFeCrPの化学組成で示される大きさわずか2〜3マイクロメートルほどの新種のリン化合物を発見しており(図1)、これらの鉱物の結晶構造を求めた。このようなリン化合物の存

在は、これらの隕石の母天体が非常に還元的な環境下だったことを示唆している。

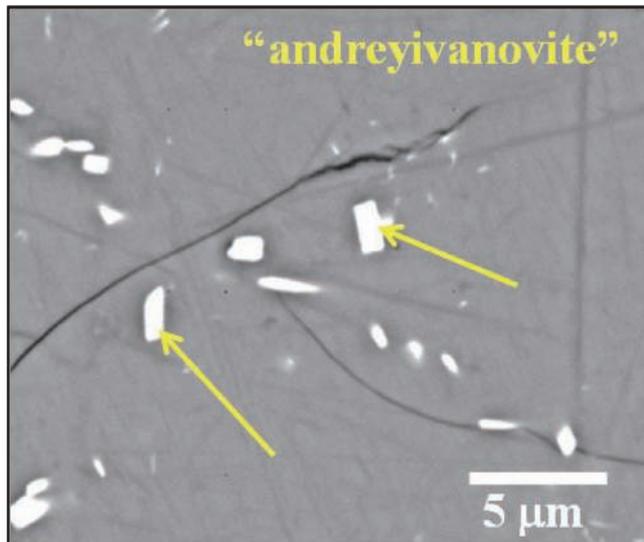


図1 2008年に発見した新鉱物 andreyivanovite (矢印の先)のSEMによる反射電子像。化学組成はFeCrP。

また、NASAのスターダスト探査によって2006年1月に地球に持ち帰られたWild 2彗星の塵試料分析には、初期分析チームとして参加し、多くの塵の解析を行った。探査によって捕獲された彗星塵は大きさが10~20マイクロメートル程度であり、複数の微小結晶からなっていた。われわれは、個々の粒子の回折像を得て、構成粒子が主にカンラン石と輝石からなっていることを示した。また、得られた格子定数から、それぞれの化学組成の幅が非常に大きいことを明らかにした(図2)。これは、Wild 2彗星を構成する個々の塵粒子が原始太陽系の多様な場所で形成され、その後太陽系外縁部に運搬された末に彗星として集積したことを示している。⁴⁾

惑星間塵は、サイズや取り扱いについて、彗星塵と同様の試料と言える。そもそも惑星間塵の放射光X線回折実験の実施が本装置の開発の契機だったことは前述した。惑星間塵と隕石試料との比較から、惑星間塵の構成鉱物や形成環境においては、炭素質コンドライトと多くの共通点があるものの、特異なものも含まれていることがわれわれの解析により明らかになってきた。

最近では、JAXAのはやぶさ小惑星探査機が小惑星イトカワから2010年6月にサンプルリターンした塵試料の分析にも従事しており、エネルギーキャンによるX線回折実験をSpring-8で実施している。これまでに分析を行った塵の多くはカンラン石が主要構成鉱物であり、少量の斜長

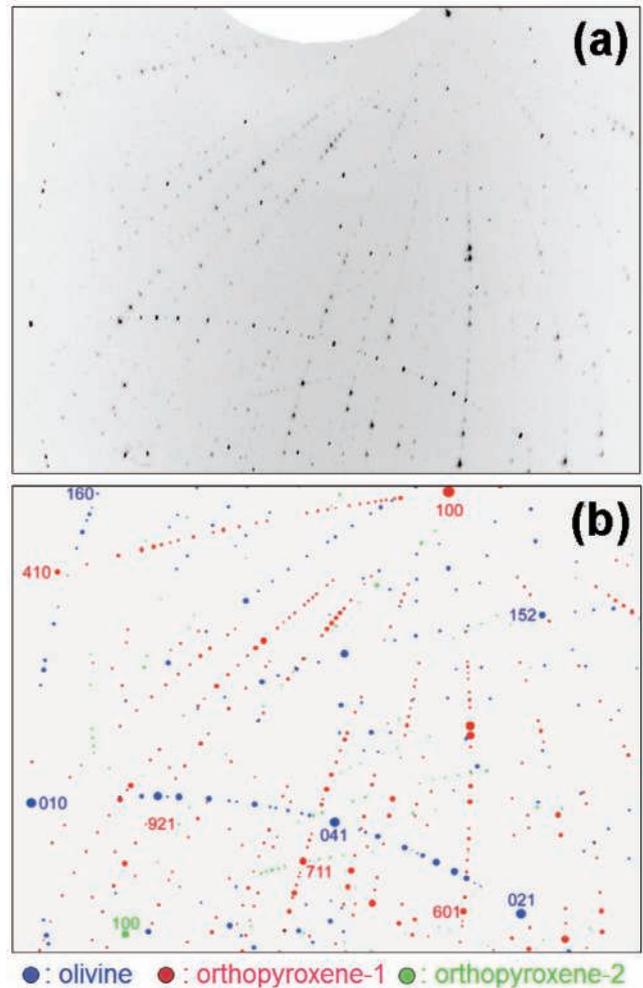


図2 (a) Wild 2彗星塵(C2054, 0, 35, 4)から得られたラウエ写真。(b) 解析によりシミュレートされたラウエパターン。この塵は1つのカンラン石結晶と2つの斜方輝石結晶からなることが明らかになった。

石と輝石を伴っていることがわかった。これまでの解析によって得られたカンラン石と斜長石の格子定数からこれらの塵がLLコンドライト隕石と類似した化学組成をもっていることを明らかにしてきている。

文 献

- 1) K. Ohsumi, K. Hagiya and M. Ohmasa: *J. Appl. Cryst.* **24**, 340 (1991).
- 2) P. Jenniskens, *et al.*: *Science* **338**, 1521 (2012).
- 3) T. Mikouchi, H. Takeda, M. Miyamoto, K. Ohsumi and G. McKay: *American Mineral.* **80**, 585 (1995).
- 4) M. E. Zolensky, *et al.*: *Science* **314**, 1735 (2006).

Kazumasa Ohsumi, 高エネ研(名誉教授)/高輝度光科学研究センター客員
主席研究員

沈み込み帯における含水鉱物の結晶化学

栗林貴弘

惑星「地球」の特徴の1つに“水(H₂O)”の存在が挙げられる。地球科学では、鉱物結晶中のH₂O分子および水酸基の水素を広い意味で“水”として取り扱うことが多いので、本文でもその意味で使用する。水の存在は、さまざまな地球科学的な現象、例えば、海洋プレートの沈み込み帯におけるマグマの発生機構や地震発生機構などに影響を与える。沈み込み帯は、地球深部への水の供給源の役割を果たし、供給された水は鉱物中に取り込まれ、マントルに運ばれると考えられる。そのため、水が、どのような鉱物に、どの程度取り込まれ、どの深さまで運搬あるいは保持されるのかという基本的かつ重要な問題に関して研究が進められ、地球上部マントル付近までの温度圧力条件に対する高温高压相平衡実験が1990年代に精力的に行われた。その際、地球深部の温度圧力条件で安定に存在する含水マグネシウムケイ酸塩相(DHMS)が新たに合成・発見され、同時に行われた結晶構造解析により、DHMS相の構造中に水素結合が存在することが示唆された。一方で、本来、水酸基や結晶水をもたない化学組成で構造中に水素を取り込みにくい鉱物(無水鉱物)でも、高温高压の条件下では、元素置換によって最大数wt% H₂Oの水を結晶構造中に保持できることが明らかにされた。特に、高温高压条件下において、無水のマントル主要構成鉱物中に微量の水素が確認されたことは、地球科学分野に1つの研究領域が構築される非常に画期的な発見であった。この実験事実は、地球のマントルが海洋に存在する水をすべて吸収しても余りある量を保持できることを示すものであり、地球深部における水素の存在に関する新たな議論展開の礎となっている。一方で、こうした実験結果をミクロな結晶化学的な観点で見れば、構造中の水素結合が高温高压下において含水鉱物の結晶構造の安定性に大きく寄与することが想像され、その振る舞いや物理的な特性(例えば体積弾性率)の変化などに関する研究が精力的に行われている。高温高压下における含水鉱物に関する研究は、日本の大学(東北大学や愛媛大学、東京大学)の研究グループが世界の中心となって精力的に進めている。参考までに、前述の高温高压相平衡実験では、日本で開発・設計された川井型マルチアンビル高温高压発生装置は世界各国の主要な研究施設に設置・活用され、数多くの成果を挙げることに貢献している。

本稿では、著者が関係したいくつかの含水鉱物の結晶化学に関する研究について誌面の許す範囲で、1990年頃から現在に至るまでの成果について、なるべく簡単に紹介するとともに、今後の展望について述べる。

地球の主要構成鉱物の1つであるかんらん石と関連深い天然の鉱物にヒューマイトグループ鉱物(理想式 $n\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, $n = 1-4$)がある。このグループのコンドロ石(chondrodite, $n = 2$)と斜ヒューム石(clinohumite, $n = 4$)は、マントル由来の岩石中に発見され「地球深部に含水鉱物が存在する証拠」とされる鉱物である。一方、合成相ではDHMS相にアルファベット相と称される5つの相が現在知られている。ヒューマイトグループ鉱物とDHMS相では、単結晶X線結晶構造解析により水素位置が決定されているものが多く、ヒューマイトグループ鉱物では、いずれの構造においても水素は対称心近傍に存在し、等価席間の静電的な制約により統計分布する。著者は、上記鉱物に対して、単結晶X線回折法と赤外分光法を用いて高压下における結晶構造の変化、特に、水素元素周辺の構造を実験的に明らかにした^{1), 2)}。赤外線分光観察からOHの伸縮振動に起因する振動ピークの一部が圧力増加に伴って低波数側にシフトし、水素結合が強化されることが示唆された。精密化した高压下の結晶構造から、水素結合に関与するO-O距離の圧縮率がほかのどのO-O距離の圧縮率と比べても大きいことが示されており、水素結合の強化を支持している。また、単位胞体積から配位多面体の総体積を引くことで定義される空隙の体積弾性率を算出すると、水素含有量が増えるにつれて空隙の体積弾性率は

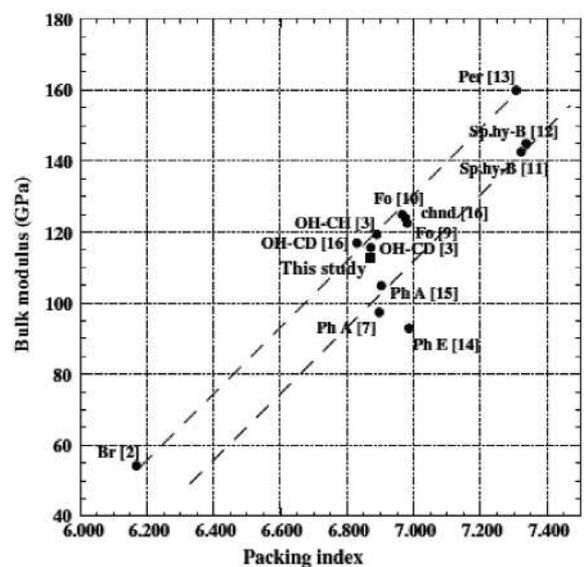


図1 DHMS相とヒューマイトグループ鉱物ならびにブルース石と苦土かんらん石における Packing Index と体積弾性率との関係(文献2)を改変

小さくなる。これは空隙中に水素結合が形成されることに呼応しており、結果としてバルクの体積弾性率も小さくなる。さらに、体積弾性率と単位胞中の原子の充填度を表す Packing Index (PI) との間に、結晶学的に非常に興味深い関係が見出された(図1)。合成相のDHMS相とヒューマイトグループ鉱物のような天然鉱物に対して、2つの平行した異なる正の相関が見られる。より高压の条件で安定なDHMS相ではPIが大きくなることは当然な結果と考えられるが、この系において、図1は同じPIをもつ天然の含水鉱物と比べるとDHMS相は、より密な構造であるにもかかわらず圧縮されやすい特徴を示している。前述の構造変化の特徴を考慮すると、水素結合の圧縮機構への関与が強く働くことと関連する。なお、高温高压下では、前述した4種類のヒューマイトグループ鉱物のうち、単斜晶系のコンドロ石と斜ヒューム石しか安定に存在できないことから、水素位置は結晶構造の安定性やその物理的性質に強く影響を与えることが示唆される。

次に、無水鉱物に対する研究成果について述べる。無水鉱物中の水素位置を決定することは、その存在量がきわめて微量であるため非常に困難であり、現時点でも多くの報告はX線結晶構造解析による水素原子以外の元素位置の情報と赤外線分光測定による伸縮振動の情報から水素位置を推定するに留まっている。近年、計算機による理論計算の信頼度の上昇や中性子回折実験の環境整備が進んでおり、近い将来、無水鉱物中の水素位置の決定がなされるであろう。

以下では、無水鉱物の代表例として Mg_2SiO_4 組成の鉱物中の水素について紹介する。この組成の苦土かんらん石(forsterite)は、地球内部構造を考える上で最も重要な無水鉱物の1つである。地球深部に存在する2つの地震波不連続面は、forsteriteの構造相転移および相変化(forsterite \rightarrow wadsleyite \rightarrow ringwoodite \rightarrow periclase+Mg-perovskite)による密度変化によってほぼ説明される。地球マントルのおよそ6割を占めるこの鉱物が、ごくわずかであっても水素を保持する能力をもつことは非常に重要な意味をもち、90年代半ばにforsteriteの水素保有量が H_2O 換算で最大1200 wt ppm H_2O と報告されると、地球深部における水素の存在様式について活発に議論され始めた。当初、含水forsteriteにおける水素の置換機構の解明や水素位置の決定は、化学組成分析、赤外線分光測定ならびに詳細な単結晶X線構造解析の結果による議論を中心に進められたが、計算機の発達により2000年以降、理論計算による研究が精力的に進められている。化学組成分析と構造解析における陽イオン席の席占有率の精密化の結果は、最も主体的な水素の置換機構は八面体席における元素置換($Mg^{2+} \rightleftharpoons 2H^+$)であり、四面体席における元素置換($Si^{4+} \rightleftharpoons 4H^+$)が補助的に生じることが示され、複雑な置換機構が推定されている。

さらにforsteriteの高压相であるウォズレイ石(wadsleyite)

では最大3.3 wt% H_2O 、リングウッド石(ringwoodite)では最大2.7 wt% H_2O の水を構造中に取り込めることが報告されており、地球深部における高い水素保持能力が示されている。Wadsleyiteでは、構造的に四面体に参与しない酸素が存在し、結晶化学的な考察からその酸素に水素が配位することが予測された。その後、単結晶X線結晶構造解析における差フーリエ解析から、その酸素周辺に水素に起因する残差ピークが確認されている。また各席の占有率を精密化すると、水素と配位する酸素が関与する唯一の八面体席に空席が観察され、元素置換はこの八面体席でのみ主体的に起こり、この八面体の稜を形成する酸素との間に水素結合を形成すると考えられている。著者らは最近、放射光単結晶X線回折ならびに中性子粉末回折実験により、含水wadsleyiteの結晶構造の精密解析から水素位置を決定した³⁾。その際、新たに本来占有されない四面体席に無視できない残差ピークを観察した。この四面体は前述の八面体と面共有を形成する位置関係にあり、両者は同時に占有されることはできない。そのため観察された残差ピークは、水素の置換機構に四配位席も関与することを示唆しており、置換機構についてはさらなる検討が必要であろう。

最後に、水素結合はより高压力の条件で「対称化する」と推察されている。理論計算では、水素結合の対称化が生じると弾性的性質をより硬くすると予測しているが、実験的には水素結合の対称化に至るプロセスやその物理的性質への影響などについては未解決であり、残された重要な問題である。また、高压含水相では合成条件の違いによる高压多形の存在が知られている。その原因の1つに水素の寄与が挙げられている。特殊環境下において水素位置を決定できれば、このような相の安定性の問題に対して重要な情報を与えるであろう。著者らは、高压下その場放射光X線回折実験によって高压力下における鉱物結晶中の水素位置の精密化に成功しつつあり、今後の技術発展などにより、水素位置を決定できる可能性はより高まると期待される。また、茨城県東海村のJ-PARCには、2013年以降、地球惑星物質科学を中心に研究するための中性子回折ビームラインが整備された。中性子線は鉱物結晶中の水素を研究するためには最適の光であり、今後、この施設を利用することによって、鉱物結晶中の水素にかかわる新事実が発見され、関連する研究分野がさらに発展することが期待される。

文 献

- 1) T. Kuribayashi, H. Kagi, M. Tanaka, M. Akizuki and Y. Kudoh: *J. Mineral. Petrol. Sci.* **99**, 118 (2004).
- 2) T. Kuribayashi, M. Tanaka and Y. Kudoh: *Phys. Chem. Miner.* **35**, 559 (2008).
- 3) A. Sano-Furukawa, T. Kuribayashi, K. Komatsu, T. Yagi and E. Ohtani: *Phys. Earth Planet. Interior.* **189**, 56 (2011).

地球表層物質と結晶学

小暮敏博

地球表層環境の特徴は大量の水の存在、酸化的な雰囲気、大気圧に近い圧力、そして火山などの特殊な環境を除けば、高くても熱水などの $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲と言える。そのような環境下で形成される固体無機物質は、溶液からの沈殿や、水を介した物質移動によるものが主体となる。地球表層に特徴的な物質として、まずは蒸発岩中のハライド、生物・非生物起源の炭酸カルシウムなどが挙げられるが、これらの物質の研究には概して汎用的な結晶学的解析アプローチが適用できる。これに対して地殻とマン托ルの主要成分として地球を構成しているケイ酸塩鉱物では、地殻を含めた地球内部とその表層では形成されるケイ酸塩鉱物の種類のみならず、その結晶学的特徴も大きく異なっている。その原因は明らかにP-T条件の違いであり、地下では高い温度によって化学平衡が容易に実現され、そこでの最安定相が欠陥が少なくそれなりのサイズの単結晶として形成される。一方地球表層近傍では、低い温度のため化学反応や物質拡散の速度は小さくなり、結果として速度論的に有利な準安定相が出現し、微小で高密度の欠陥を含む結晶が多く形成される。その代表的な鉱物群が一般的に粘土鉱物と呼ばれるものであり、地球表層に露出した溶岩、火山灰、深成岩、変成岩などに含まれるガラスや鉱物が、地表という新しい環境での風化・変質によって溶解し、再析出したものである。その多くは層状ケイ酸塩鉱物であるが、鉄やマンガンの(水)酸化物などもこれに含まれる。そしてこの良質な(単)結晶が得られないという地球表層物質の特徴のため、その結晶学的アプローチにはいくつかの特異性が出てくると言えるだろう。

例えば、非常に微細な粘土鉱物あるいは地球表層物質の例として、アロフェン、イモゴライト、そして単層に剥離したスメクタイトなどを挙げるができる。これらは主に酸素と水酸基で6配位されたAlと、4配位されたSiの多面体で形成されるが、あたかも炭素物質のフラーレン、(単層)カーボンナノチューブ、そしてグラフェンに各々が対応したような構造と大きさになっている。アロフェンやイモゴライトは、湾曲したギブサイト($\text{Al}(\text{OH})_3$)層の内側に $\text{SiO}_3(\text{OH})$ の四面体が酸素を共有して結合したモデルが提案されているが、いまだ明確には構造が確認されておらず、その構造的なバリエーションの有無を含め、結晶学的な解析は停滞していると言わざるを得ない。もちろんそこには三次元周期性をもたない構造のため、Bragg反射の積分強度を用いた一般的な構造解析の手法が使えないという大きな理由があるわけであるが、例えば計算機のスピード

の向上によって、構造モデルから計算される散乱パターンと実験値を合わせていくなどの手法により、今後の研究の進展が望まれる。

次にこれらの物質よりは大きい、結晶中に高密度の結晶欠陥を含む物質や鉱物も地球表層では一般的である。先に粘土鉱物の多くは層状ケイ酸塩であることを述べた。このほかにもマンガン水酸化物、ハイドロタルサイトなどの層状複水酸化物(Layered Double Hydroxides: LDH)、リン灰ウラン石などのさまざまな層状物質(Layered materials)が多いことも地球表層物質の特徴と言えるだろう。これらの層状物質においては、層内ではほぼ完全な周期性が実現されており、もし積層方向にも同様に周期性をもてば、それは何の遜色もない三次元の結晶となる。ところが地表の粘土鉱物や層状物質では、隣り合う層の間での相対的な回転や面内方向でのずれの方向・大きさに数種類の“選択性”があり、これが粘土鉱物の著しい積層不整、つまり積層方向における周期性の欠如をもたらす。また2種類以上の単位層(あるいは層間の構造)が規則的あるいは不規則的に積層した、いわゆる混合層鉱物(Mixed-layer minerals)もよく見られる。このような高密度の“積層欠陥”を含む結晶も、上で述べたように室温付近での結晶成長で形成された“準安定状態”とすることができる。そしてこの三次元周期性の欠如のため、単結晶に用いられるような結晶学的手法の適用は限られたものとならざるを得ない。もちろんそれは研究の目的にもよるが、ここでは例えば原子座標の精密化よりも、鉱物相の同定と積層不整や混合層の構造などを明らかにし、得られる回折パターンに対して定量・半定量的な解釈を与えることを考えたい。

粘土鉱物の結晶サイズはせいぜい数十 μm 程度がほとんどなので、X線回折では粉末法による解析が一般的となる。一方透過電子顕微鏡(TEM)を用いれば、このようなサイズでも十分“単結晶”として解析することができる。粉末X線回折にしても単結晶からの電子回折にしても、層状物質の高密度な積層不整や混合層によってその回折パターンはかなり複雑なものとなる。積層不整を含む結晶からの回折プロファイルは、柿木二郎&小村幸友¹⁾による複数の積層様式の存在割合とその遷移確率(Junction Probability)から計算する手法を用いてある程度は計算が可能であり、実測値と計算値が合うように試行錯誤的にこれらのパラメータを最適化することが行われてきた(図1)²⁾最近ではこれに最小自乗法を取り入れて、パラメータを一義的に最適化したり、さらにこれをリートベルト法に組み込むよ

うな試みが見られる。ただこのような最近のソフトウェアの開発はほとんどが国外の研究者によって進められており、我が国が遅れをとっているのは残念なことである。

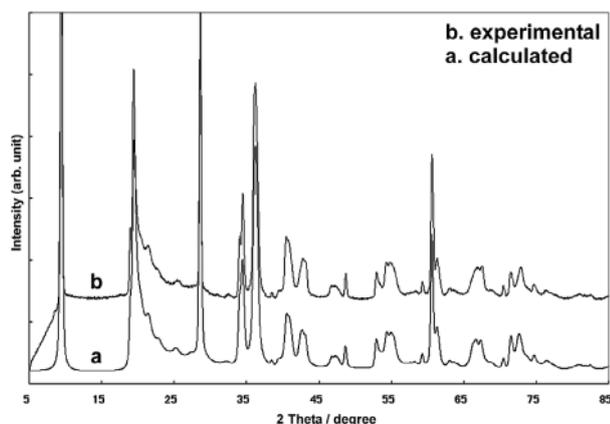


図1 タルクからの粉末X線回折パターン(上, CuK α)と積層不整を考慮して計算したパターン(下)²⁾

一方粉末試料を用いた解析では、当然不純物相があまり含まれず、各結晶子は結晶学的に同一な試料であることを前提としている。最初の問題は試料調整法で解決できたとしても、2番目の問題は、地球表層での“準安定状態”が一般的な試料で、どれほど保証されているかは疑問が残る。例えば回折ピークの拡がり、結晶子間の格子定数の分散を含んでいる可能性も否定はできない。上で述べたような柿木二郎&小村幸友の手法を用いた積層不整の解析も、まずはモデルの妥当性と、試料内のすべて結晶子の中である積層様式の存在割合と遷移確率が1つの値で表せるという仮定の上で立っている。このような“多結晶体の結晶学的均一性”の仮定についても地球表層物質では検証されなくてはいけないであろう。またこの問題を克服するためにもTEMによる個々の結晶粒子の解析は重要となってくる。電子回折はもちろん有用な手法であるが、一般に粘土鉱物や水酸化鉄・マンガン鉱物などは電子線に非常に弱いために収束電子回折(CBED)などは得にくく、そのためHOLZラインによる格子定数の精密決定や津田健治らが進めている結晶構造の精密化³⁾などの応用は難しいであろう。これに対して高分解能(HR)TEMによる原子配列の直接観察、特に断面試料を用いての積層構造の観察・解析は筆者のこれまでの研究を含め、地球表層の層状物質の解析にそれなりの成果を上げてきた。前世紀末に収差補正装置が実用化されたことでその分解能は1 Åに迫っており、電子線の入射方向に原子配列が周期性をもてば(層状物質であれば、電子線が層に平行ということになる)、複数の方向

からの高分解能像から、それなりの精度で結晶構造のモデルを構築することができる。また観察から得られる積層不整などの構造をもとに、上で述べた粉末X線回折パターンの計算のためのパラメータに制約を与えるような相補的な解析は非常に有効である。⁴⁾しかしこのようなHRTEMによる解析も、やはり電子線損傷の問題は大きな壁となっている。いかに電子線損傷を抑えて、結晶中の原子配列を記録するかは、収差補正による高分解能化が一段落した電子顕微鏡の次の技術的な課題であることは間違いなく、今後の技術的な進展が望まれる。例えば、図2は大阪大学で開発された、コンピュータによってこれまで以上にTEMの機能を制御し、像記録までの電子照射量を極端に下げられる装置によって初めて捉えられたハロイサイトという多層チューブ状の粘土鉱物の高分解能像である。従来の装置では不可能であった積層構造を明瞭に記録することができた。⁵⁾詳細は文献を参照いただければと思う。

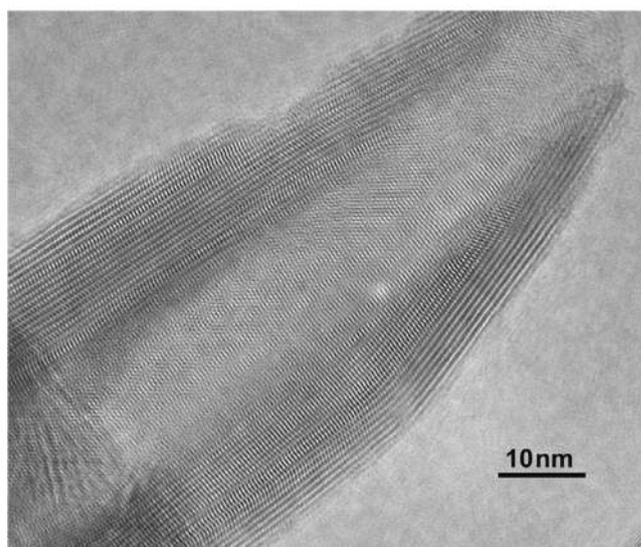


図2 低電子照射量によって非晶質化することなくその積層構造が記録された、多層チューブ構造をもつハロイサイトのHRTEM像⁵⁾

文 献

- 1) J. Kakinoki and Y. Komura: *J. Phy. Soc. Jpn.* **7**, 30 (1952).
- 2) T. Kogure, J. Kameda, T. Matsui and R. Miyawaki: *Am. Mineral.* **91**, 1363 (2006).
- 3) K. Tsuda and M. Tanaka: *Acta Cryst.* **A55**, 939 (1999).
- 4) T. Kogure, J. Kameda, V. A. Drits: *Clay. Clay Miner.* **56**, 612 (2008).
- 5) T. Kogure, K. Mori, Y. Kimura and Y. Takai: *Am. Mineral.* **96**, 1776 (2011).

Toshihiro Kogure, 東京大学

地球科学と鉱物結晶の非晶質化

奥野正幸

地球構成物質の重要な構成要素である結晶性物質(鉱物)の構造の解明が地球科学のさまざまな問題解決には非常に重要であり、主に単結晶X線回折法により鉱物結晶の構造を解析しその物性との関連性を明らかにすることが行われてきた。一方、地球構成物質のなかには鉱物結晶以外にも多様な非晶質物質が存在する。しかしながら、鉱物結晶を中心とした地球科学の研究が発展するなかで、20世紀前半までは地球科学の分野において非晶質物質の重要性についてはあまり認識されていなかった。地球構成物質を議論するうえで、非晶質物質の性質や構造の解明が重要であることは明らかである。しかし、結晶性物質とは異なり非晶質物質構造は周期性をもたないことから、非晶質物質中の原子配置を数値で表すことは不可能であり、その構造についての詳細な情報を得ることは非常に困難であった。その後、20世紀後半から21世紀初頭にかけて電子顕微鏡観察、赤外・ラマン分光法、EXAFS分光法、NMR分光法ならびに計算機シミュレーションなどのさまざまな手法の進歩により、非晶質物質の構造化学的研究は急激な進歩を遂げた。このような非晶質物質研究の進歩とともに、地球科学の分野においてもケイ酸塩ガラスや融液を中心とした非晶質物質の構造化学的研究が盛んに行われるようになった。

地球惑星の構成物質のなかの非晶質物質としては、火山ガラス、マグマなどの岩石流体、一部の生物に含まれるケイ酸塩物質がほとんどであり、現在では多くの構造化学的研究が精力的になされている。筆者も代表的な火山ガラスであるobsidian(黒曜石)についての研究を行い、クリスタライトの量を推定し、黒曜石のほうがその熔融ガラスに比べ基本単位である SiO_4 四面体の歪が大きいことを見出し、その原因がクリスタライトの存在によるものと報告した。

一方、地球表面および内部での隕石衝突、断層形成に伴う鉱物の変形や粉碎ならびに圧縮や放射線照射など、さまざまな物理プロセスを経て、鉱物結晶が非晶質化することもよく知られている。ここでは、隕石衝突ならびに機械的粉碎による、鉱物結晶の非晶質化について述べる。

地球上にも、月や火星、水星などに見られるクレータが存在する。例えば、アメリカ合衆国アリゾナ州のバリンジャー・クレータやカナダケベック州のマニコーガン・クレータなどは現在でも美しい姿を残している。このようなクレータ中や周辺では、隕石衝突時の衝撃波による変形構造やステショバイト(stishovite: SiO_2)などの高圧鉱物が見出されている。また、衝撃変成によって石英や長石など

のテクトケイ酸塩鉱物は熔融過程を経ることなく非晶質化する。このような非晶質物質は、衝撃圧縮ガラス(shock compressed glass)や衝撃ガラス(shocked glass)と呼ばれるほか、特に“maskelynite”もしくは“diaplectic glass”とも呼ばれている。衝撃ガラスは実験的にも生成され、Stöffler¹⁾は、約35-50 GPaの衝撃圧力で石英結晶が非晶質化することを報告している。日本においても筆者を含む東北大学・金属材料研究所のグループならびに東京工業大学のグループにおいて、精力的な研究が行われ大きな成果を上げている。まず、東北大学のグループではanorthite結晶について、爆薬レンズおよびflyer run systemを用いて38 GPaまでの衝撃実験を実施し、38 GPaの圧縮ではほぼ完全にガラス化することを確認したほか、30 GPaで圧縮した試料の透過型電子顕微鏡観察によって、約10 nmから300 nmのスケールのdiaplectic glassとanorthite結晶からなるラメラ構造を見出し、anorthite結晶からdiaplectic glassへの相変化は一気に起こると報告している。²⁾

また、筆者のグループは、1段式火薬銃を用いてsanidine結晶の40 GPaまでの衝撃圧縮実験を行った。衝撃圧力の上昇に伴うX線回折パターンの変化を図1に示す。

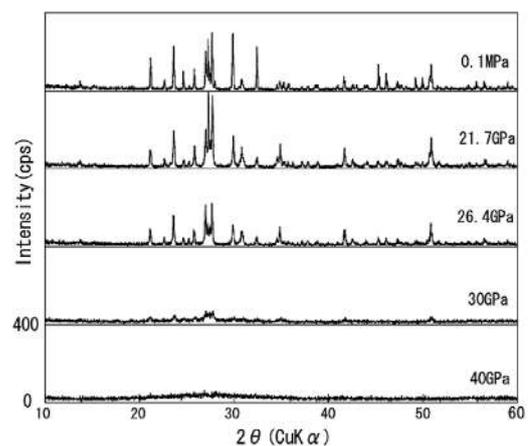


図1 衝撃圧縮サニディンのX線回折パターン

このパターン変化から、sanidine結晶は40 GPaの衝撃圧力でほぼ完全に非晶質化していることがわかる。筆者のグループは、衝撃圧縮で得られたdiaplectic glassならびにsanidine組成ガラスのナノスケールの構造をX線動径分布関数によって解析し、それら密度は熔融ガラスよりわずかに大きいものの、その構造はそれぞれの組成ガラスと類似していることを明らかにしている。また、筆者は、sanidineのdiaplectic glassの構造研究にいち早く顕微ラマ

ン分光法を応用し、ラマン分光法がX線回折法より、構造変化に敏感であり、diaplectic glassには、 TO_4 (T=Si/Al)四面体の3員環からなる欠陥構造が溶融ガラスより多いことを見出し、このことが高い密度の要因であると考えた。³⁾ また、東京工業大学のグループは、火薬銃を用いた衝撃圧縮実験により低温型石英(α -quartz)から非晶質シリカを合成し、その構造をX線回折法により解析し、さらにその残留熱(衝撃圧縮実験は、断熱圧縮のためピーク圧力に到達したあとも秒単位のスケールで高温の状態が残る)の計算による推定も行っている。⁴⁾ 低温型石英については、東北大学のグループは低温(77 K)処理した試料で研究を行い、非晶質化は衝撃圧縮が主たる原因で起こることを明確にしている。また、高い衝撃圧力で生成した衝撃ガラスは、高い残留熱で溶融過程を経て溶融ガラスに近いものと考えられる。

一方、天然に産するtektiteやdesert glassなども隕石衝突によって生成されたものと考えられている。しかしながら、構造化学的な研究はまだ十分に行われていない。筆者によるX線回折測定では溶融ガラスとの相違はほとんどないものの、今後、分光法や熱分析などにより詳細な研究を行い、溶融ガラスとの相違点を明確にする必要があると考えている。

また、天然には閃電岩(fulgurite)と呼ばれ、ケイ砂への落雷によって生成される物質があり、それは、またlechatelieriteとも呼ばれケイ砂が非晶質化したものであり、溶融ガラスと類似した構造をもつと考えられている。閃電岩は産出例が少なく研究は進んでいないが、隕石衝突でできるtektiteやdesert glassと類似する構造をもつと考えられる。

他方、筆者のグループの研究⁵⁾から、石英や長石などの鉱物は機械的な粉碎により、その構造や物性が変化することが明らかになってきた。つまり、結晶の粒度が小さくなり表面積や内部の欠陥構造などの増加に伴って結晶の性質が変化するものと考えられる。このことは、例えばトリディマイトの結晶構造の加熱変化についての従来の研究において、単結晶によるX線回折実験と粉末結晶によるものでその構造変化過程が異なるという報告と矛盾しない。具体的には筆者のグループでは、主にカリ長石および斜長石の機械的粉碎による構造変化と非晶質化についての研究を行った。例えば、カリ長石および斜長石の結晶はボールミルによる機械的粉碎により、徐々にX線回折強度、ならびに赤外吸収やラマン散乱の強度が減少し、最終的にはほぼ非晶質化する(図2)。⁵⁾しかし、その変化は衝撃圧縮によるものと比べると緩やかで、カリ長石では約600時間の粉碎によりその密度が、単結晶の約2.6 g/cm³から約2.4

g/cm³まで減少する。⁵⁾しかし、図2のようにX線回折パターンでは、600時間の粉碎でも、長石の回折ピークが明確に認められる。さらに1200時間粉碎すると回折線はほとんど認められなくなるが、回折パターンの最初のピーク(First sharp diffraction peak : FSDP)は、溶融ガラスのFSDP位置より低角度側にあり、密度は減少せず約2.4 g/cm³のままであり、カリ長石組成の溶融ガラスの値よりわずかに高いことから、長時間の粉碎により非晶質化したガラスも、衝撃圧縮で生成したdiaplectic glassと類似した短距離構造をもつものと考えられる。

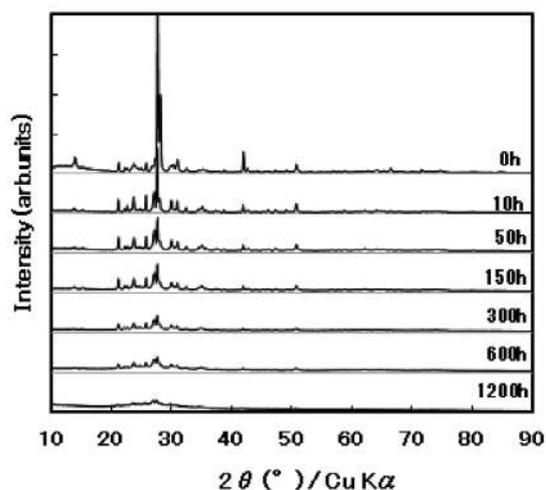


図2 粉碎に伴うカリ長石のX線回折パターンの変化

このほか、中性子照射による石英の非晶質化、変形や断層形成による鉱物の微細化と非晶質化、および静水圧縮による石英等の非晶質化など、さまざまなプロセスにより鉱物結晶の非晶質化が起こることが報告されている。特に、断層形成のプロセスにおいて、これらの非晶質相の生成が、重要な役割を果たしている可能性が報告されている。筆者は、今後の地球科学において、このような非晶質化現象についての研究がますます重要になると考えている。

文献

- 1) D. Stöfler: *Meteoritics* **29**, 155 (1994).
- 2) M. Kitamura, T. Goto and Y. Syono: *Contrib. Mineral. Petrol.* **861**, 299 (1977).
- 3) M. Okuno: High-Pressure Shock Compression of Solid V (Eds, L. Davison, Y. Horie and T. Sekine) Springer-Verlag. 47 (2003).
- 4) T. Mashimo, K. Nishii and T. Soma: *Phys. Chem. Mineral.* **5**, 367 (1980).
- 5) H. Nojiri, M. Okuno, H. Okudera, T. Mizukami and S. Arai: *J. Mineral. Petrol. Sci.* in press, (2013).

下部マンツルの鉱物結晶学

藤野清志

地球の深さ数十kmから始まるマンツル部分のうち、地震波速度の大きな不連続面がある深さ670 kmから核との境界である2,900 kmまでのマンツル部分を、下部マンツルと言う。下部マンツルを構成する物質がどのような鉱物からなり、それらがどのような結晶学的特性をもつかは、われわれがそれらのほとんどを直接手にすることができないため、実験および理論から推定するしかない。図1は、これまでの主に高压実験で得られた結果から推定されるマンツルを構成する物質の深さごとの割合である。このモデルは、マンツルの化学組成がパイロライトと呼ばれる人工の岩石と同じとして得られた結果である。

下部マンツルは、最上部がMgペロブスカイトとCaペロブスカイトと呼ばれる2つのペロブスカイト構造、フェロペリクレスと呼ばれる岩塩構造、それにメージャライトと呼ばれるざくろ石構造の相からなると考えられる。しかしメージャライトは、深くなるにつれすぐにほかの相に分解すると考えられている。ごく最近まで、上記2つのペロブスカイトとフェロペリクレスがマンツル最下部まで続くものと思われていたが、2004年に東工大の村上元彦らによって、Mgペロブスカイトがマンツル最下部でポストMgペロブスカイトと呼ばれる相に相転移することが明らかになった。これら物質の結晶学的性質を、表1にまとめた。表に見るように、高压鉱物の特徴として、各陽イオンの配位数が常圧の鉱物に比べて増大していることがわかる。以下、それぞれの物質につき、結晶学的な特徴をみでみる。

Mgペロブスカイトは、地球内部で最大の容積を占める物質である。酸素に比べれば小さなMgが2つの陽イオン席のうちのA席を占めるため、構造は立方晶系でなく斜方晶系となる。Mgペロブスカイトは、上部と下部マン

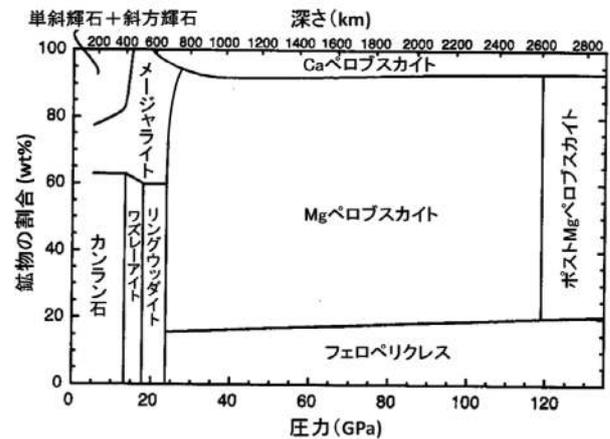


図1 マンツルの構成物質の割合 (Hirose, 2006¹⁾ を改変)

ルの境界に対応した以下の相変態(分解反応)



リングウッドイト Mgペロブスカイト フェロペリクレスとメージャライトの分解反応によってできる。圧力上昇に伴うこれらの反応で大部分のMgとFeの配位数は6から8(MgペロブスカイトのA席)へ、Siの配位数は4から6(MgペロブスカイトのB席)に上昇する。(1)式はリングウッドイトの分解に対応して、Mgペロブスカイトの組成を(Mg,Fe) SiO₃と書き、Feは2価のみのように書いたが、実際には表1の組成に示すようにむしろ2価よりも3価鉄のほうが多い。そうなる理由は、Mgペロブスカイトでは2価鉄よりも3価鉄のほうが居心地が良いため、以下のような鉄の価数不均化反応が起きるためと考えられる。



ここで、左辺のAl₂O₃はメージャライトから、FeOは主にフェロペリクレスからそれぞれ供給され、右辺の

表1 下部マンツル構成物質

名称	組成	空間群	格子定数 (Å) *	陽イオン配位数
メージャライト	(Mg,Ca,Fe ²⁺) ₃ (Mg,Al,Si) ₂ Si ₃ O ₁₂	Ia3d	a = 11.1-11.4 at 8-25 GPa	8 : Ca, Fe ²⁺ , Mg 6 : Mg, Al, Si 4 : Si
Ca ペロブスカイト	CaSiO ₃	Pm3m	a = 3.2-3.5 at 20-135 GPa, ~2000 K	12 : Ca 6 : Si
フェロペリクレス	(Mg,Fe ²⁺)O	Fm3m	a = 3.7-4.1 at 24-135 GPa	6 : Mg, Fe ²⁺
Mg ペロブスカイト	(Mg,Fe ²⁺ ,Fe ³⁺ ,Al) (Fe ³⁺ ,Al,Si)O ₃	Pbnm	a = 4.4-4.7, b = 4.6-4.8, c = 6.4-6.7 at 24-100 GPa	8 : Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al 6 : Fe ³⁺ , Al, Si
ポストMg ペロブスカイト	(Mg,Fe ²⁺ ,Al) (Fe ³⁺ ,Al,Si)O ₃	Cmcm	a = 2.45-2.46, b = 8.0-8.1, c = 6.09-6.13 at 119-135 GPa	8 : Mg, Fe ²⁺ , Al 6 : Fe ³⁺ , Al, Si

* Ca ペロブスカイト以外は室温での値。

$\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ はMgペロブスカイトに成分として溶け込む。 $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分は、3価鉄がAlと対になり、 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ の置換をすることに対応している。また(2)の右辺の Fe^0 は、遊離の金属相が生ずることを示す。後述するように、 Fe^{3+} はスピン状態によって、またそれに伴ってAlもA席とB席のどちらにも入り得ると考えられる。

メージャライトの分解によってできるCaペロブスカイトは、Mgペロブスカイトに比べ下部マントルでの存在量は少ない。下部マントルの高温高压下でMgペロブスカイトは斜方晶系であるのに対し、Caペロブスカイトは立方晶系であると考えられる。そのことはMgに比べイオン半径の大きなCaがA席を占め、 ABO_3 型化合物における構造の指標となる以下のトレランスファクター

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (3)$$

(ここに、 r_A , r_B , r_O はA, BおよびOのイオン半径)

が1に近いことに対応している。しかし低温では、正方晶になる。Caペロブスカイトには、ほかの成分はあまり固溶しないと考えられる。

フェロペリクレスは、下部マントルでMgペロブスカイトに次いで多い鉱物と考えられている。この(Mg, Fe)O固溶体は、下部マントルの大半の領域でMgに富む組成をもち、岩塩構造を保つと考えられるが、最近下部マントルの最下部で、FeOに近い組成の相が存在するとの説もある。

先に述べたように、最近の高温実験と理論計算の結果、Mgペロブスカイトのさらに高温相として CaIrO_3 型の構造であるポストMgペロブスカイトが存在することがわかった。両者の相転移境界は、 MgSiO_3 組成では約125 GPa, 2500 Kを通り、正の温度勾配をもっている。ポストMgペロブスカイトもMgペロブスカイトと同様、8配位のA席と6配位のB席をもっており、後述するようにA席にはMgと高スピンの Fe^{2+} およびAlが、B席には低スピンの Fe^{3+} とAl, Siが入ると考えられる。 MgSiO_3 組成に $\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_3$ や Al_2O_3 あるいは $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分が加わると、MgペロブスカイトおよびポストMgペロブスカイトの構造や物性、あるいは両者の転移圧がどう変わるかは、地球深部の構造とダイナミクスを考える上で大きな問題であり、現在盛んに研究されている。これまでの結果はおおむね、 MgSiO_3 に Al_2O_3 や $\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_3$ 成分が加わると、転移圧が上昇することを示唆する。

下部マントルの構成相がどのような物質からなるかという問題に加えて、2000年代初頭から地球深部科学で大きな問題となってきたのは、下部マントル構成相中の鉄のスピン転移についてである。それは、遷移金属元素であるFeで、圧力の増大に伴って3d軌道上の電子が高スピン状態から低スピン状態に変わり、そのことが構成物質の構造や物性、さらには下部マントルのダイナミクスに大きな影響を与えるという問題である。このことの理論的予測は

すでに1960年代になされていたが、その後の放射光X線などの技術的発展の結果、2000年代初頭に鉄のスピン転移が実験的に確認され、それを契機にこの問題がクローズアップされた。しかし、下部構成相中の鉄のスピン状態に関するこれまでの報告は、フェロペリクレスを除いて、互いに相反するものであった。特にMgペロブスカイトについては、混乱の極みとも言うべき状態が続いてきた。しかしごく最近、ようやくこの問題にも解決の兆しが見えて来たと思われるので、最後にそれについて述べる。

Mgペロブスカイトで長らく対立点となってきたのは、 Fe^{2+} , Fe^{3+} ともに、同じ圧力・温度におけるスピン状態が互いに異なる点であった。こうした状況の中、最近 Fe^{2+} については、ミネソタ大のWentzcovitchらのグループを中心とした第一原理計算で、従来中間スピン説の根拠とされてきたメスバウアー分光スペクトルにおける Fe^{2+} の大きな四極子分裂幅が実はむしろ高スピンに対応すること、そしてMgペロブスカイトおよびポストMgペロブスカイト中の Fe^{2+} のスピン状態は、下部マントル条件では高スピンのままであることが示された^{2),3)}

また、 Fe^{3+} についても、Mgペロブスカイト中の Fe^{3+} はA席(高スピンのまま)とB席(高压で低スピン化)の両方に入り得るもので、どちらの席に入るかは、試料の生成条件とその後のアニーリング条件によることが実験的に示され、 Fe^{3+} が同じ圧力条件下でもまったく逆のスピン状態となり得ることが明らかになった⁴⁾ さらにポストMgペロブスカイトでは、 Fe^{3+} は下部マントルの安定領域では常に低スピンでB席を占めることが示された⁵⁾ Fe^{3+} のスピン状態をめぐる混乱がMgペロブスカイトやポストMgペロブスカイトで生じたのは、 Fe^{3+} の入る席が2種類ありながら、それらの席の間の Fe^{3+} の交換反応を過去の研究が十分考慮しなかったことに起因していると思われる。

以上の結果から、下部マントル構成物質中の鉄のスピン状態は、40-80 GPaで大きく変わるがそれ以外の圧力では急激な変化はないこと、しかし構成物質が大きく変わる地震波速度の不連続面では、それに伴って鉄のスピン状態の量比が大きく変わることが示唆される。

文 献

- 1) K. Hirose: *Rev. Geophys.* **44**, RG3001 (2006).
- 2) H. Hsu, P. Blaha, M. Cococcioni and R. M. Wentzcovitch: *Phys. Rev. Lett.* **106**, 118501 (2011).
- 3) Y. G. Yu, H. Hsu, M. Cococcioni and R. M. Wentzcovitch: *Phys. Earth Planet. Inter.* **331-332**, 1 (2012).
- 4) K. Fujino, D. Nishio-Hamane, Y. Seto, N. Sata, T. Nagai, T. Shinmei, T. Irifune, H. Ishii, N. Hiraoka, Y. -Q. Cai and K. -D. Tsuei: *Earth Planet. Sci. Lett.* **317-318**, 407 (2012).
- 5) K. Fujino, D. Nishio-Hamane, Y. Kuwayama, N. Sata, S. Murakami, M. L. Whitaker, A. Shinozaki, H. Ohfuji, Y. Kojima, T. Irifune, N. Hiraoka, H. Ishii and K. -D. Tsuei: *Phys. Earth Planet. Inter.* **217**, 31 (2013).

稜共有構造をもつ地球内部関連物質の結晶化学

中塚晃彦

重要な地球内部物質には、オリビン型、ガーネット型、ルチル型、スピネル型、イルメナイト型など、配位多面体間で稜や面を共有した構造をもつ酸化物が多い。一般に、稜や面を共有した構造では、共有した稜や面を挟む陽イオン同士の接近を招く。この陽イオン間の静電的斥力による不安定化を回避するために、共有稜を短くし陽イオン間距離を増加させる。同時に、共有稜の短縮によって、共有稜をなす O^{2-} イオンが陽イオン間に入り込むことになるので、陽イオン間斥力の遮蔽が高まり、構造安定性が増大する。結果として、共有稜は非共有稜より短くなり、配位多面体は歪む。逆に、共有稜を引き伸ばす方向に構造幾何学的な要請が働くとき、構造不安定化の一因となる。このような稜や面を共有した構造の一般的特徴は、Pauling第3則の拡張則であるPauling-Baur則に記されている。Pauling-Baur則は、稜共有・面共有構造をもつ高压下で安定な多くの高密度化合物の安定性をよく説明しており、共有稜・共有面を挟む陽イオン間の静電的斥力が地球内部物質の構造安定性を決める重要な因子の1つであることを示している。しかし、陽イオン間斥力に対する遮蔽効果や構造に与える陽イオン間斥力の影響など、Pauling-Baur則が示すところの実態はあまり知られていない。ここでは、ルチル型(図1(a))・ガーネット型(図1(b))・スピネル型(図1(c))構造をもつ地球内部関連物質を取り上げ、陽イオン間斥力がそれらの構造特性・構造変化といかに密接に関係しているかを、1990年代以降に行った筆者らの研究を中心に概説する。

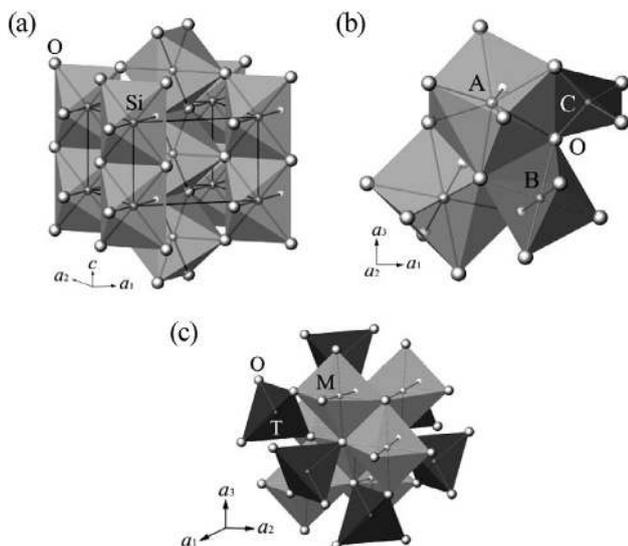


図1 (a) スティショバイト, (b) ガーネット, (c) スピネルの結晶構造

1. スティショバイト (ルチル型 SiO_2)

1972年にPauling-Baur則が提唱された後、約10年経てようやく陽イオン間斥力に対する遮蔽効果の実態がHillらによって明らかにされた。それは、石英(SiO_2)の高压相であるスティショバイト(ルチル型構造, 空間群 $P4_2/mnm$: 図1(a))において、 SiO_6 八面体間の共有稜を挟む $Si \cdots Si$ 間の場合に、遮蔽効果に寄与する差電子密度の大きな高まりを観測した、というものであった。 SiO_6 八面体間の共有稜の長さは常圧下で 2.29 \AA であり、 O^{2-} イオン同士の半径和と比較して、相当短いことがわかる。上記の差電子密度の高まりは、そのような共有稜の大きな短縮によって生じた酸素軌道の重なりに起因すると考えられる。その後、高压単結晶X線構造解析¹⁾から、共有稜は極端に短いにもかかわらず、加圧に伴い有意に縮み、 $Si \cdots Si$ 方向に走る非共有稜よりも圧縮率が大きいという非常に興味深い結果が示された。この現象は、共有稜をなす $O^{2-} \cdots O^{2-}$ 間の斥力増大という代償を払ってもなお、加圧に伴う $Si^{4+} \cdots Si^{4+}$ の接近により増大した斥力を共有稜の短縮によって遮蔽するほうがエネルギー的に安定であることを示している。これは、陽イオン間斥力の増大に伴う遮蔽効果の様相を明瞭に実証した事例である。

2. ガーネット

上記のスティショバイトの圧縮挙動は、加圧によって陽イオン間距離を強制的に縮めた場合の事例である。では、共有稜を引き伸ばす、すなわち、陽イオン間斥力の遮蔽を低下させる力が働けば、どのような現象が起こるだろうか。その好例がガーネット固溶体²⁾に見られる。

ガーネット($MA_3^VI B_2^{IV} C_3 O_{12}$, 空間群 $Ia\bar{3}d$)は、8配位席(A)、6配位席(B)、4配位席(C)の3つの陽イオン席をもち、 AO_8 十二面体がほかの AO_8 十二面体、 BO_6 八面体、 CO_4 四面体と稜共有し、 BO_6 八面体と CO_4 四面体の間で頂点共有した構造をとる(図1(b))。 $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ 系ガーネット固溶体では、Yは8配位席を占め、FeとGaは6配位席と4配位席の両方を占有し得る。図2(a)に示すように、領域Iでは、 x の増加に伴いイオン半径の小さなGaは4配位席のみを占有するが、領域IIへ組成が移行すると、Gaは4配位席すべてを占有する前に6配位席を占有し始める。同様に、領域IIIでは、 x の減少に伴いイオン半径の大きなFeは6配位席のみを占有するが、領域IIへ組成が移行すると、Feは6配位席すべてを占有する前に4配位席を占有し始める。この特異な陽イオン分布の傾向の変化と呼応して、各配位多面体における共有稜と非共有稜の長さの比 $[(O \cdots O)_{sh}/(O \cdots O)_{unsh}]$ も傾向が変化する(図2(b))。こ

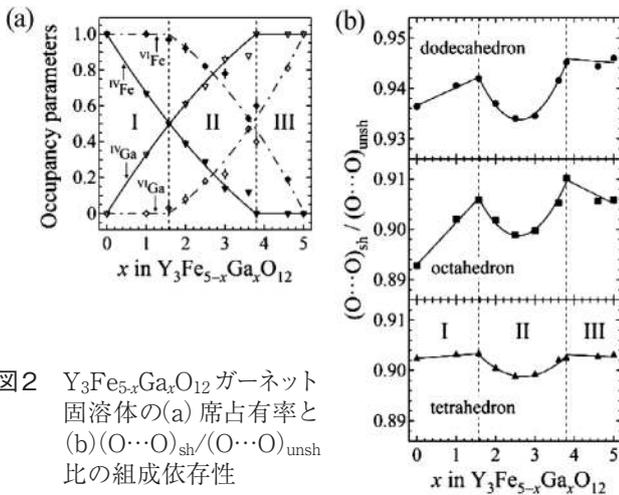


図2 Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂ ガーネット固溶体の(a) 席占有率と (b) (O···O)_{sh}/(O···O)_{unsh} 比の組成依存性

れは、領域Iにおいて小さなGaが4配位席へ集中、あるいは、領域IIIにおいて大きなFeが6配位席へ集中することによって、各配位多面体の共有稜が非共有稜よりも引き伸ばされる方向に構造幾何学的要請が働き、その結果、陽イオン間斥力の遮蔽が低下し、斥力が増大することを示唆している。一方、組成が領域IからII、あるいは、IIIからIIへ移行すると、逆に、陽イオン間斥力の遮蔽が高まり、斥力が減少することを示唆している。このように、この系で見られる特異な陽イオン分布の傾向の変化は、領域IとIIIにおいて増大した陽イオン間斥力の緩和機構として作用している。

陽イオン間斥力の緩和機構として対称性が変化するものもある。Mg₃Al₂Si₃O₁₂-MgSiO₃系ガーネット固溶体 [Mg^{VI}Mg₃^{VI}(Mg_xSi_xAl_{2-2x})^{IV}Si₃O₁₂]はその一例である。この系では、xの増加に伴い、x = 0.3付近でIa $\bar{3}d$ (立方晶) → I₄/acd (正方晶)の対称性変化が生じる。陽イオン置換(2Al³⁺ ↔ Mg²⁺+Si⁴⁺)は6配位席のみで起こり、xの増加に伴い6配位席の平均イオンサイズが増加する。上述したように、Ia $\bar{3}d$ 相における八面体の膨張は、構造幾何学的要請から各配位多面体の(O···O)_{sh}/(O···O)_{unsh}比を増大させ、陽イオン間斥力の遮蔽を低下させる。ところが、この系では陽イオン置換に伴う席選択に自由度がないので、Y₃Fe_{5-x}Ga_xO₁₂系のような訳にはいかず、代わりに陽イオン位置座標の自由度がより高い低対称構造(I₄/acd)へ変化させ、陽イオン間斥力を緩和する。

ここで、どの陽イオン間斥力が最も重要かを見ておこう。陽イオン分布と陽イオン間距離を考慮すれば、知る限りすべての立方晶ガーネットにおいて、共有稜を挟む陽イオン間の斥力は8配位-8配位間 < 8配位-6配位間 < 8配位-4配位間の順に強くなる。実際、多くのガーネット化合物において、8配位イオンと4配位イオンの熱振動振幅は両陽イオン間方向で最小となっている。さらに、X線回折法とEXAFS法から求めたDebye-Waller因子・原子間距離の比較から、8配位イオンと4配位イオンの熱振動の相

関はかなり大きく、互いの振動は反位相的であることがわかった。最近筆者らは、Mg₃Al₂Si₃O₁₂ガーネットの8配位Mgが4配位Siを避けるように大きく静的変位していることも明らかにした。このように、明らかに8配位-4配位イオン間で強い斥力が存在し、上記2例の構造変化には、この斥力の寄与が最も大きいと示唆される。実際、上記のMg₃Al₂Si₃O₁₂-MgSiO₃系での低対称化の際、Ia $\bar{3}d$ 相では位置座標にまったく自由度のなかった8配位席と4配位席が、両席間の方向([100]方向)に自由度をもつ席対称へと変化している。

3. スピネル

スピネル(IV^TVI^MM₂O₄, 空間群Fd $\bar{3}m$)は6配位席(M)と4配位席(T)の2つの陽イオン席をもち、MO₆八面体間で稜共有し、MO₆八面体とTO₄四面体の間で頂点共有した構造をとる(図1(c))。この化合物には、不思議な陽イオン分布を示すものが多い。例えばMgAl₂O₄は、Pauling第1則(半径比則)に従えば、イオン半径の関係(Al³⁺ < Mg²⁺)から逆スピネル^{IV}(Al)^{VI}[MgAl]O₄であるはずが、実際には正スピネル^{IV}(Mg)^{VI}[Al₂]O₄である。イオン半径がAlより大きく、しかも配位子場効果のため6配位席を好むはずのCo²⁺やFe²⁺を含むCoAl₂O₄やFeAl₂O₄でさえ同じ傾向を示す。この現象についても、以下の筆者らの研究³⁾から、陽イオン間斥力の関与が窺える。

スピネル化合物における両陽イオン席間での陽イオン分布は、温度上昇に伴い、正スピネルや逆スピネルのような秩序状態から無秩序化していく場合が多い。例えばCoAl₂O₄の構造式は^{IV}(Co_{1-i}Al_i)^{VI}[Co_iAl_{2-i}]O₄と表され、その陽イオン分布は高温になるほど完全な無秩序分布に相当するi=2/3に近づく。筆者らは、温度を変えてCoAl₂O₄を急冷し、i値の異なる試料を作製し、X線構造解析を行った。原子間距離はi値に対して直線的に変化し、その外挿から、i=1(逆スピネル)における八面体の(O···O)_{sh}/(O···O)_{unsh}比を見積もったところ、1に近い値を示した。よって、CoAl₂O₄が逆スピネルであったなら、八面体共有稜を挟む陽イオン間斥力の遮蔽が不完全になったであろう、と推察される。さらに、MgAl_{2-x}Ga_xO₄系スピネル固溶体において、局所結合距離を見積もり、スピネル構造中の4配位席はAlにとって大きすぎ、6配位席はMgにとって小さすぎること示した。このように、陽イオン間斥力と局所結合の相乗効果が、CoAl₂O₄やMgAl₂O₄が正スピネルとなる主因であろう。

文 献

- 1) M. Sugiyama, S. Endo and K. Koto: *Mineral. J.* **13**, 455 (1987).
- 2) 例えば, A. Nakatsuka, A. Yoshiasa and S. Takeno: *Acta Cryst.* **B51**, 737 (1995).
- 3) 例えば, A. Nakatsuka, Y. Ikeda, Y. Yamasaki, N. Nakayama and T. Mizota: *Solid State Comm.* **128**, 85 (2003).

第3章

鉍物・極端環境結晶学

3. 鉍物結晶と物理・化学的性質

鉱物の局所構造と結晶化学

吉朝 朗

1980年代以降日本で広く利用可能となった放射光施設では、高輝度X線による波長可変実験が行える。放射光実験により一般的となった研究手法にX線吸収分光法(XAFS法)を用いた手法がある。回折法と異なった結晶研究への応用が行え、鉱物中の特定元素周りの局所構造研究や固溶体、超イオン伝導体のような不規則系、融体や液体中のイオン、表面・界面での反応機構研究、イオンの原子価の決定などにXAFS法は幅広く用いられている。

ラボにおいては、回転対陰極やX線集光技術の発展、イメージングプレートやCCDなどの二次元検出器の出現、コンピューターの能力向上、解析ソフトの普及など測定解析の汎用化・高速度化が達成されている。扱える鉱物試料の微小化や多様化が実現され、希少・貴重・微小な鉱物の評価や重要鉱物の精密構造解析など研究面での深化・高速度化が可能となった。結晶における、特定元素席選択性決定や不規則性の定量化、格子振動等の原子の動的情報の解析等がより詳細に獲得できるようになった。高い精度での構造情報が多くの鉱物で得られたことで、鉱物の結晶化学の深化が起こった。

鉱物の物理的・化学的性質の本質を知るには、結晶構造(平均構造)や短距離秩序構造(局所構造)、三次元的周期配列からの動的・静的ずれや欠陥構造など原子レベルの構造を明らかにすることが必要である。鉱物中の元素の席選択性や元素置換関係を知ることも重要である。鉱物の結晶学的理解は、GoldschmidtやPaulingなど偉大な科学者たちにより深められてきたが、彼らの提唱した原理を破るものが発見され、高温高压状態など極限環境下では原理の破れから興味深い物性が発現することがある。高压下では不規則性や結晶化学的事例に独特な現象が観測される。¹⁾

鉱物結晶中で陽イオンは、ほぼ決まった数(配位数)の陰イオンに囲まれた席を占有し、三次元周期性や電磁氣的安定性を保つ。小さな陽イオンは配位数が小さく、結晶中で大きな陽イオンはより多くの陰イオンに囲まれ、Paulingの原理として知られている。同じイオンでは4配位よりも5配位、5配位よりも6配位を占有したイオンのほうが大きい(イオン半径が大きくなり、結合距離が長くなる)ことも知られている。小さいSiは4配位席を占有し超高压下で6配位席を占有する。Alは6配位席を占有し高温相では4配位席を占有するなど、温度圧力や共存イオンにより配位数や結合距離は変化する。鉱物中の元素の占有席の推定にこれらの原理は大変有効であるが、スピネルのような複雑な固溶体を形成しながら高い対称性を保っている構造や、三

次元周期性を誘導構造や超構造により保っている構造では、原理が満たされず多くの例外が観測されている。¹⁾

ペロブスカイト型やスピネル型、岩塩型、ガーネット型などの代表的な鉱物構造は基本構造と呼ばれ、多くの鉱物や人工化合物がとる構造である。基本構造をとるには電荷のバランスとサイズのバランスなどが満たされる必要があり、許容量からわずかに外れた物質は、誘導体を作ることが多い。誘導体は、基本構造部とそれらに挟まれた接合部分とも呼べる構造部をもち、超構造や長周期構造になることがある。ペロブスカイト型構造のような基本構造部分間の接合部分を占有するイオンは、自身のとりたい大きさや対称性をとれないことがある。そのような場所の席では、奇妙な配位多面体配置や原子間結合距離をもっている。特に5配位席が顕著で、多くのFe³⁺-O距離が6配位のものと同じ値を有している。¹⁾ガーネット構造の誘導体であるベスブ石でも接合部分では奇妙なことが観察される。ベスブ石の5配位席は、Fe、Mg、Cu、Znなど多様なイオン種が占有しているが、Alに主に占められる6配位席(ガーネット基本構造部)よりも大きくなっている。接合部では酸素の配列の必要性から、大きな5配位席が形成され、その大きさに見合った陽イオンが取り込まれた形になっている。¹⁾

天然の物質は必ず不純物を含有し、鉱物は広い固溶域をもつ固溶体を形成することが多い。微量含有元素(不純物元素)やゲスト元素においても、ホストの結晶構造や結晶化の際の共存元素や温度圧力などの外部条件によりイオン半径や配位数の変化が起こる。コランダム中でCr³⁺が励起していることに起因して赤色を発しているルビーのように、微量イオンやゲストイオンは、周りの環境で局所構造を変え、サイズや価数・電子状態が通常と異なっており、重要な地球科学的情報を含んでいる。このような微量元素の局所構造の解析はXAFS法で調べることができる。

物質にX線を照射すると原子はX線を吸収すると同時に、ある特定の殻内電子を放出する。広い範囲にわたるX線のエネルギーに対してこの吸収量を観測すると、吸収量に微細構造が現れる。この微細構造を解析すると、局所構造、化学結合性、格子振動などの情報が得られる。現在では回折法による構造解析に匹敵する精度で原子間距離などの構造パラメータを決めることができる。XAFS法は試料の長距離秩序性を必要としないために、非晶質や結晶学的に等価な席を異種原子が占有する固溶体などの研究にも適応できる。¹⁾この分野での日本の貢献は多大である。

例えば同じ化学組成の紅柱石(赤)と藍晶石(青)では、

結晶の色の違いにも表れているように微量のFeの占有席や価数が異なっている。テクタイトガラスは巨大隕石の衝突によって溶けた融体が宇宙空間で冷却されることのできる。テクタイトに含まれるTiの局所構造は鉱物中の状態と大きく異なり、超高温状態から急冷された状態を凍結している。テクタイトは、独特のXAFSパターンと特異な局所構造・原子価を有している。XAFS法を用いれば、宇宙空間で急冷されたテクタイトは、隕石口の周りで形成されたインパクトガラスやほかの天然ガラスと識別可能である。¹⁾

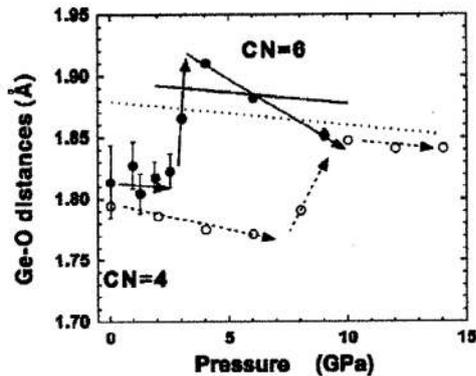


図1 1000 KでのLiを含有したGeO₂ガラス(破線)とその融体中(実線)のXAFS法により決定したGe-O距離の圧力依存性²⁾

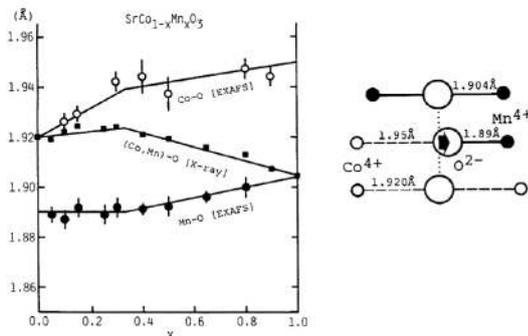


図2 SrCo_{1-x}Mn_xO₃のX線回折法で求まる平均(Mn, Co)-O距離とX線吸収分光法で求まるMn-O, Co-O距離. Mn⁴⁺の固溶量が増加するとCo⁴⁺のスピンの状態がx = 0.33で低スピンから高スピンへ変化する。³⁾

通常、加圧により原子間距離は収縮する。一方、配位数の増加を伴い、より密な構造へと変化する相変化では、加圧による原子間距離の急激な増加が配位数変化に起因して起こる。このような場合、奇妙な物理現象を伴うことになる。図1はLiを含有したGeO₂ガラスとその融体におけるGe-O距離(XAFS法により決定)の圧力変化を示している。²⁾この系の場合、3.0 GPa付近までの圧力増加により、融体により密な構造へと変化する際、常圧の4配位優位構造から5・6配位への配位数増加が起こっている。ここで重要なのは、固体結晶やガラスより低圧側で、先に融体で高い配位数への変化が起こることである。結合距離の収縮限界を超えると、加圧による収縮に対応するためには、原子自身が好ましい高配位数の状態になることを求められる。融体

中のほうが原子の運動が激しく、変化の自由度の大きいことでガラスや結晶よりも、より低圧側で配位数増加が起こることになる。このような圧力に誘起される局所構造の変化は、ダイヤモンド型構造や閃亜鉛鉱型構造などの4配位共有結合性物質では一般的に観察される。高温の融体が共存する固相より密度が大きい場合、この領域の相平衡図中のClapeyronカーブは負の勾配をもつことになる。水と氷の関係も含めて、4配位共有結合性物質の固体-融体境界が負の勾配をもつ原因となる。これらの構造の変化は、密度・熱伝導性・粘性・元素分配などの急激な変化を伴う。マグマやマントル中の融体の特性を理解する上で重要であるのは、配位数増加により原子間距離が増加し、通常加圧による原子間距離変化と逆方向の変化を伴うことである。高密度高压相が低熱伝導性を有したり、氷と氷の関係のように固相が液相に浮いたり、局部加圧による局所界面融解による滑り現象が起こる。²⁾

ペロブスカイト構造をとるSrMnO₃やSrFeO₃, SrCoO₃ではMnやFe, Coを4価状態や低スピン状態を常温常圧で安定化できる。立法晶ペロブスカイト型SrCo_{1-x}Mn_xO₃固溶体(図2)では、Mn⁴⁺の固溶量が増加するとCo⁴⁺のスピンの状態がx = 0.33で低スピンから高スピンへ変化する。³⁾この変化に関連して特異な格子定数の組成変化と導体から絶縁体、強磁性体から反強磁性体への変化も起こる。低スピンのイオン半径は高スピンのものより必ず短く、低スピン状態では配位子場のエネルギーが必ず高い。Mn⁴⁺に富む領域ではイオン半径の小さいMn⁴⁺をより大きなCo⁴⁺が置換しているにもかかわらず、Co⁴⁺はイオン半径の大きな高スピン状態をとるといふ、不思議なことが起こっている。より小さな席にCoを押し込んだら小さな低スピンCoが大きな高スピンになったのである。X線回折法では固溶体の平均(Mn, Co)-O距離のみが測定できる。X線吸収分光法ではMn-OやCo-Oが個別に測定でき、この奇妙な変化が、固溶体中で必ずできるCo-O-Mnの配列で、酸素がMn⁴⁺により強く引き寄せられること起こっていることが明らかになった。³⁾結晶中では、第1近接以遠の元素種によっても化学結合性や原子間距離が変化する例である。

X線回折法とX線吸収分光法を相補的に用いれば、長距離秩序構造と局所構造の両面から、物質の詳細かつ精密な構造情報を引き出すことができる。主要構成元素のみならず、ゲストイオンや不純物元素の原子レベル情報を高精度で解析できる。¹⁾

文 献

- 1) 吉朝朗：岩石鉱物科学 42, 175 (2013).
- 2) O. Ohtaka, H. Arima, H. Fukui, W. Utsumi, Y. Katayama and A. Yoshiasa: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 155506 (2004).
- 3) A. Yoshiasa, Y. Inoue, F. Kanamaru and K. Koto: *J. Solid State Chem.* **86**, 75 (1990).

鉱物の吸収端結晶学

月村勝宏

1982年に高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設が完成し、その中の装置の1つに、四軸自動回折計が設置された。この装置の特色は、線源に放射光(強度の強い連続X線)を利用していることである。この特色を活かす研究として、吸収端を利用した結晶構造解析がある。放射光が連続X線であるから、異常分散効果が顕著になる吸収端近傍の波長を切り出して使用することができる。ここでは、筆者らが1983年から1986年にかけて行った、吸収端近傍の波長を用いた結晶構造解析の研究を振り返る。

筆者らが最初に解析した結晶は、ペントランダイト(Fe, Ni)₉S₈である。¹⁾この結晶は、イオウ原子が最密立方充填をしており、イオウ原子の間隙の6配位席(M(O))と4配位席(M(T))に、鉄とニッケルの両方が入る(図1)。それぞれの席に鉄とニッケルがどのくらいの割合で入っているかはX線回折のデータから求めることができる。しかし、鉄(原子番号26)とニッケル(原子番号28)は原子番号が近くX線散乱能の差があまりないために、*Mo-Kα*線を用いた通常の方法では精度が出にくい。そこで、鉄の吸収端近傍のX線を用いることにより、鉄の散乱能を下げ、鉄とニッケルの散乱能の差を大きくして、回折データを収集した。試料は、カナダのサドベリー鉱床のペントランダイトを用いた。最初に室温下で、次に533 Kで、最後に室温に戻して回折強度を測定した。この結果、最初の室温下ではM(O)席に鉄が70%入っていたのに対して、533 KではM(O)席に鉄が30%しか入っていなかった(図2)。室温下に戻してもM(O)席中の鉄の割合は30%のままだった。鉄がM(O)席からM(T)席に移動するとともに、格子定数も大きくなった。こ

れは、M(O)席に鉄が多く入るサドベリー産ペントランダイトは、高压型であることを示している。サドベリー鉱床が隕石孔であることから、サドベリー産ペントランダイトが隕石起源であるために、高压型になったとの可能性も指摘された。このデータは1984年1月に測定したものだが、当時は、データ収集も大変だった。マシンタイムは貴重であり、徹夜で測定を続けた。6時間ごとに入射があったり突然ビームがダウンしたりすることもあり、その度に測定は中断された。線源も減衰するのでその補正も必要だった。なんとかデータを収集したとしても質が悪く使えないことも多かった。その原因は、放射光は強度が強いためにカウンターが劣化しやすいからだと後でわかった。特に、遷移金属の吸収端近傍の長波長でその影響が大きかった。当時は、徹夜の実験で大変ではあったが、1つの実験に大勢で協力して取り組んでおり楽しいこともあった。

1985年になると、放射光の実験もだんだんと落ち着いてきた。夜中の2時くらいまで実験することは多かったが、徹夜はあまりなくなった。多人数で実験することも少なくなり、装置の担当者であった佐々木聡教授(当時助手)と私のふたりで実験することが多くなった。その頃から3成分系の金属原子の席占有率を決める研究に取り組んだ。2成分系の席占有率は、原子番号に近い金属原子同士でも、通常の方法で決めることができる。吸収端近傍の波長を使えば、精度が上がるといえることである。ところが、3成分系になると通常のX線回折で席占有率を決めることができない。これは未知数が3つあるのに方程式が2つしかないからだ。例えば、M1席にCo, Ni, Znの3原子がX_{Co},

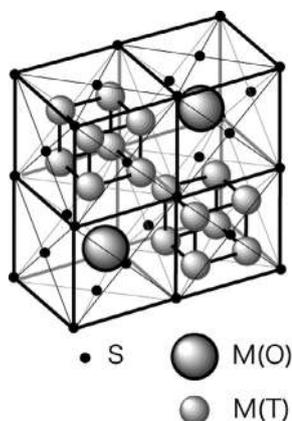


図1 ペントランダイトの結晶構造

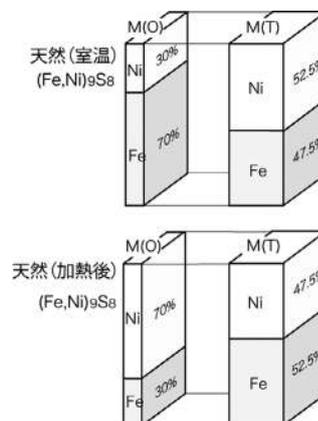


図2 ペントランダイトの陽イオン分布

X_{Ni} , X_{Zn} の割合で入っている場合を考える. M1席に3原子のどれか1つが必ず入るとすると,

$$X_{Co} + X_{Ni} + X_{Zn} = 1 \quad (1)$$

となる. さらに, X線回折のデータからM(O)席からの散乱濃 $f_{M(O)}$ が決まるので,

$$X_{Co}f_{Co} + X_{Ni}f_{Ni} + X_{Zn}f_{Zn} = f_{M(O)} \quad (2)$$

との条件が得られる. ここで, f_{Co} , f_{Ni} , f_{Zn} はそれぞれCo, Ni, Znの散乱能である. 未知数が3つあるのに, 方程式は2つしかないので, M1席の組成が求まらない. そこで, もう1つ方程式を増やすために, 異常分散効果を利用した. ある元素の吸収端近傍にある新たな波長で測定すると,

$$X_{Co}g_{Co} + X_{Ni}g_{Ni} + X_{Zn}g_{Zn} = g_{M(O)} \quad (3)$$

と新たな独立な式ができる. ここで, g_{Co} , g_{Ni} , g_{Zn} はそれぞれ新たな波長でのCo, Ni, Znの散乱能である. 式が(1), (2), (3)と3つになったので, 3つの未知数が一意的に求まる. この原理を用いて, 輝石(Co, Ni, Zn)SiO₃の席占有率を求めた.²⁾この結晶には, 金属原子が入る2種類の6配位席(M1とM2)がある. 測定は, Co-吸収端近傍の波長およびNi-吸収端近傍の波長を用いて行った. それぞれのデータで残差因子が最小となるM1席の組成をCo-Ni-Zn三角ダイアグラムで表すと図3のようになる. 残差因子が最小となる組成は直線で表される. 例えば, コバルト吸収端近傍で測定したデータは, コバルト吸収端(Co Absorption Edge)とある直線上のどこでも計算値と観測値が合う. したがって, コバルト吸収端近傍で測定した

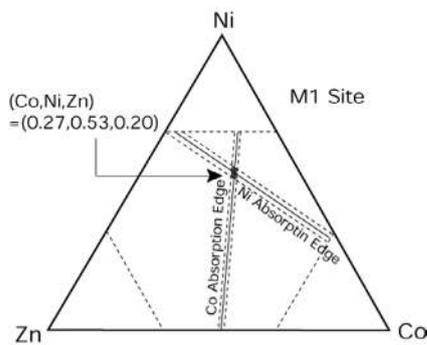


図3 Co-Ni-Zn輝石のM1席の席占有率

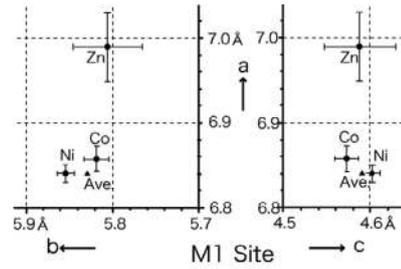


図4 Co-Ni-Zn輝石のM1席のそれぞれの原子の位置

データだけでは, 直線上のどの組成であるかを決められない. 同様のことがニッケルの吸収端近傍の波長で測定したデータにも当てはまる. 一方, 両方の直線の傾きは異なるために, この直線は1点で交わる. 両方のデータがそれぞれの計算値と合うのはこの交点だけなので, この交点がM1席の組成とすることができる.

これまでは, 結晶内の金属サイト中のそれぞれの原子の席占有率を求めてきたが, 吸収端近傍の波長を用いると, 同じ席にあるそれぞれの原子の位置を独立に求めることができることに気がついた. 簡単のため, 1つ席に鉄とニッケルが50%ずつ入る結晶を考える. 両原子の異常分散効果が無視できる波長および鉄だけの異常分散効果が顕著の波長を使ったときの構造因子は, それぞれ

$$F(\mathbf{k}) = 0.5f_{Fe} \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{Fe}) + 0.5f_{Ni} \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{Ni}) \quad (4)$$

$$G(\mathbf{k}) = 0.5(f_{Fe} + f'_{Fe}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{Fe}) + 0.5f_{Ni} \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{Ni}) \quad (5)$$

となる. ここで, f'_{Fe} は鉄の異常分散項である. (5)式から(4)式を引くと,

$$G(\mathbf{k}) - F(\mathbf{k}) = 0.5f'_{Fe} \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{Fe}) \quad (6)$$

となり, 鉄原子の位置だけの関数となる構造因子が導かれる. この式を基に通常の構造解析と同様な方法で鉄だけの位置を求められる. この方法を用いて実際に輝石のM1席のそれぞれの原子位置を求めた(図4).³⁾

文献

- 1) K. Tsukimura: *Mineralogical Journal* **14**, 323 (1989).
- 2) K. Tsukimura, S. Sasaki and H. Ohashi: *Acta Cryst. B* **46**, 493 (1990).
- 3) S. Sasaki and K. Tsukimura: *J. Phys. Soc. Japan* **56**, 377 (1990).

超イオン伝導：結晶学的基礎研究

小藤吉郎

固体でイオン導電率が、熔融塩や液体と同程度に大きい物質がある。それらは超イオン導電体(主に物理分野)や固体電解質(主に化学分野)などの名称で呼ばれるが、これらの物質は、固体中のイオン拡散機構解明の基礎的研究やエネルギー蓄積、各種の酸素センサー、電気化学素子などのデバイスといった応用面からここ数十年研究が盛んな物質である。

超イオン導電体は電気伝導のキャリアが、電子や正孔ではなく、主に正負のイオンである。イオンの自己拡散が固体の流動、すなわち、岩石や鉱物の流動と強い相関をもっていることを考えれば、イオン導電機構の解明は材料科学のみならず地球科学にとっても重要な課題である。

固体の大きなイオン伝導は、古くから知られている αAgI のような簡単な二元塩や複雑な構造をもつセラミックスまで多様に数多く存在する。 BaTiO_3 に代表される強誘電体はペロブスカイト構造、 Fe_3O_4 に代表される磁性体はマグネタイト構造といったように、物性にはそれぞれ特徴的な結晶構造があるが、いずれも鉱物名が由来となっている。強誘電体のペロブスカイト構造は鉱物のペロブスカイトに由来するが、鉱物のペロブスカイトの組成は CaTiO_3 で強誘電体ではない。 αAgI は超イオン導電体の代表例ではあるが、 αAgI の結晶構造が超イオン伝導物質の特徴的な構造ではない。超イオン導電体の結晶構造は多様で、イオン伝導も一次元、二次元、三次元方向に伝導するものが存在する。

しかし、簡単な構造から複雑な構造のものまでに共通している構造上の特徴は、

(1) 拡散するイオンの数より、エネルギー的にほぼ等しい、多くの安定な位置が結晶格子中にある。その結果、拡散イオンは統計分布をしている。また、拡散イオンは大きな非調和熱振動を示す。

(2) イオンが安定、準安定位置を経由して拡散するためには、位置の間のポテンシャルバリアが低くなければならない。すなわち、自己拡散の活性化エネルギーは小さい。

(3) イオンが結晶格子中を拡散するためには、安定、準安定な位置を結ぶパスが結晶格子中に存在する。

イオン伝導は室温付近ではそう高くないのが普通で、自然界で普通に見られる鉱物では超イオン伝導を示すものは見つかっていない。イオン導電率は、一般に、温度に依存し、鉱物のウルツ鉱型 βAgI は420 Kで体心立方型 αAgI に一次相転移し、イオン導電率は数桁大きくなり、超イオン伝導状態になる。応用面からは室温付近で大きなイオン

導電率をもつ物質の合成が大きな目的になっている。例えば、 AgI と AgI の陰イオンを置換して得られる Ag_2S の等量モルからなる Ag_3SI は、室温付近で大きなイオン導電率の化合物が合成で得られた初めての物質であった。

超イオン導電体の研究は、国外では1977年頃、Liイオンの二次元イオン導電体 Li_3N の合成、結晶構造、物性の研究が、当時の西ドイツのマックスプランク固体研究所で精力的に行われていた。日本では固体電解質の研究会として固体イオニクス・ガルバニ電池研究会があったが、この分野の著しい発展に対応して、1983年に固体イオニクス学会が設立された。固体イオニクスとは、固体中のイオンの動きに関する学問と技術を意味し、名称は日本の研究者によるもので国際的にもSolid State Ionicsと命名され、同名の国際誌が1980年から刊行されており、また、同名の国際会議も開催されている。

超イオン導電体は、電気伝導のキャリアが主に正負のイオンであるから、これらイオンの挙動の詳細を明らかにするのは結晶学の得意とする分野と言える。物理、化学、セラミックス学会の年会には超イオン導電体のセッションがあるが、結晶学を専門とする研究者の発表はそれ程多くはない。

日本の研究者 星埜禎男ら(1957)により超イオン導電体の結晶学的基礎研究が行われたのは αAgI である。¹⁾

αAgI は超イオン伝導物質の代表的な物質であるので、基礎的研究の歴史を振り返ってみる。 αAgI の研究の歴史は古く、1934年にStrockにより、X線を使って、最初の結晶構造モデルが提唱されている。その構造は、体心立方格子bcc中の2つのAgイオンは、Iイオンのbccの格子の3, 4, 6配位の合計42の位置に統計分布するというもので、単位格子中のAgイオンの数に比べて、Agイオンが占めることができる位置が多数あり、これが単位格子中をAgイオンが容易に拡散できる理由であると説明された。粉末を用いた中性子回折実験では、Agイオンは4配位位置を占め、非調和熱振動が大きい結果が得られた。また、Cavaら(1977)の単結晶による中性子回折実験の結果では、3, 4, 6配位のAgイオンの統計分布は、4配位のAgイオンの強い非調和熱振動で説明できること、かつ、拡散パスは4配位位置を直接結ぶ方向とされた。

αAgI のイオンの統計分布の短距離秩序に関する情報は、ブラッグ反射以外の散漫散乱強度の解析から明らかにできる。散漫散乱強度には弾性散乱と非弾性散乱がある。弾性散乱には、原子配列の無秩序によるものと熱振動によるも

のがある。αAgIのX線散漫散乱の解析では、Agイオン間の相関に基づくもの、あるいはAgの液体モデルに基づくものがある。しかしAgIでは、α、β相ともに、イオンの強い非調和性に基づく熱散漫散乱があるので、空間的な短距離秩序の解析の際にはその影響を取り除く必要がある。星埜ら(1982)は、3軸型の中性子分光器により、弾性散乱のみを測定し、非弾性散乱を除去した。そして、α、β相の熱散漫散乱を等しいと仮定し、両者の弾性散漫散乱強度の差をとることにより、Agイオンの静的な無秩序構造に基づく散漫散乱のみを求め、短距離秩序の解析を行った。その結果、αAgIでは、第4隣接位置に、Agイオンが存在する確率が大きいことが得られた(図1)。

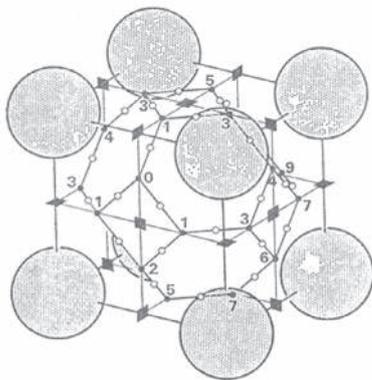


図1 αAgI構造(Strock, 1934; Cava, *et al.*, 1977). I(大円の体心立方格子の隙間にAgが統計分布している。白、黒丸、四角は、それぞれ、3、4、6配位位置を表す。数字は、0を基準として、4配位位置のAgのn番目の近接原子を表す(Hoshino, *et al.*, 1982)。

XAFS法は、動径分布関数では得られない特定の種類の原子に関する情報が得られるのが大きな特徴である。超イオン導電体の散漫散乱の解析から拡散イオン-拡散イオンの短距離秩序に関する情報が得られるのに対し、XAFS法からは、拡散イオン-骨格イオンの相関が得られる。吉朝朗ら(1988)はXAFS法と回折法から得られるDebye-Waller因子からαAgIの熱振動と無秩序構造との相関を明らかにした。²⁾そして有効一粒子ポテンシャル、確率密度分布と二体間有効ポテンシャルを求め、Agイオンの統計分布と超イオン伝導メカニズムを論じている。確率密度分布とは、ある格子点から振動により周囲にずれたイオンを単位体積当たりに見出す確率である。確率密度分布からはAgイオンの拡散経路は電子密度分布から得られる3配位位置よりわずかにずれた位置であることが見出された(図2)。

また、XAFS法から得られるイオン拡散経路の最近接イオン間のポテンシャル障壁の高さと、イオン移動の活性化

エネルギーのマクロな測定の値が一致する結果が得られたのは興味ある結果と言える。

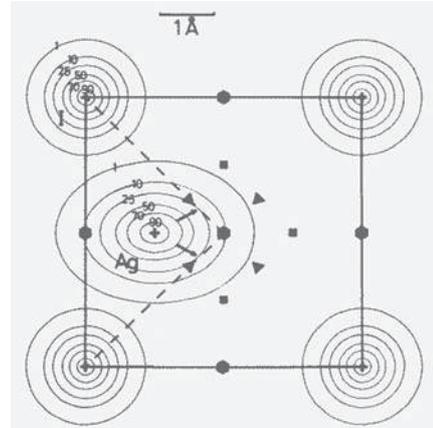


図2 回折法によるαAgI構造(001)面での確率密度分布。矢印はイオン拡散経路を示す。Agの分布が隣接席にまで及ぶが、Iも大きな広がりをもつ(Yoshiasa, *et al.*, 1988)。

αAgIと同様に基本的には簡単な構造の超イオン導電体にホタル石型構造のフッ化物CaF₂、BaF₂、PbF₂がある。これら物質は、高温でλ型の比熱異常を示し、基本的なホタル石型構造は変化しないが、Fイオン伝導が急激に増加する。特にPbF₂は顕著で、約700 K以上でイオン導電率が指数関数的に大きくなる。小藤吉郎ら(1980)のX線高温構造解析からは、Fイオンの非調和ポテンシャルが高温では4つのポテンシャル最小値に分かれるという結果が得られていて、イオン拡散経路の考察を行っている。³⁾また、室温で単斜晶系のBi₂O₃は高温でホタル石型構造に相転移し、Oイオンが欠損した欠陥ホタル石構造になり、Oイオンの大きな伝導率を示し、東工大の八島正知らにより精力的な研究が行われた。

また、プロトン導電体の合成、中性子解析などは東北大の佐多教子らによる精力的な研究がある。

以上主にαAgIについて、結晶学的基礎研究に基づく超イオン導電機構解明の研究の歴史を振り返ったが、その他の超イオン導電体に関しても、超イオン伝導の本質はαAgIに見られるものと同様と考えることができる。

文 献

- 1) S. Hoshino: *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 315 (1957).
- 2) A. Yoshiasa, F. Kanamaru and K. Koto: *Solid State Ionics* **27**, 275 (1988).
- 3) K. Koto, H. Schulz and R. A. Huggins: *Solid State Ionics* **1**, 355 (1980).

結晶構造と化学結合・原子変位量

奥寺浩樹

日本の高等教育では原子の性質として「イオン化」、結合として「イオン結合」がまず示される。これと異なるものとして「共有結合」「金属結合」「van der Waals結合」が示され、氷の特殊性を説明するために「水素結合」が示されることもある。これらのうちいわゆる共有結合とイオン結合はどちらも波動関数の極大を重ねるという点で共通しており、共有結合性が強いとされる場合には結合の方向に明瞭な傾向や決まりが見られるのに対し(例としては $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 錯イオンなど)、イオン性が強いとされる場合には結合の方向依存性が弱く、結合距離が長い場合には電荷の遮蔽のために結晶構造を変えて配位数を増やす(例としては方解石とアラレ石の構造の関係など)等の傾向がある。イオン性結晶の構造に見られる一般的な傾向と化学結合の詳細についてはすでに多数の成書にまとめられており、また、多様なトピックについて本書において詳細に述べられるであろうことから、本稿では主に結晶中での原子間距離と原子変位量の関連を考える上で留意しなければならないと思われる諸点について述べる。

1. 原子間距離

物理学と立体化学において原子配列を知ることの意義は第1に原子間距離と配位数(あるいはローカルな対称性)から原子の性質を明らかにすることにあり、原子間距離は結晶学で最も基本的な情報のうちの1つである。X線回折強度を使った構造精密化のプロセスでは空間に球対称的に広がった電荷をもちかつ調和的に振動する散乱子を使って現実の電子密度分布を近似した時の正規分布の「平均」(1階テンソル)を原子座標として、「分散」(2階テンソル)を原子変位を表す量として扱う。原子変位量は重元素よりは軽元素で大きく、かつ結合の強弱と相関するはずである。ところで、構造精密化のプロセスではこの1階テンソルと原子核の確率密度の分布関数(あるいは確率密度関数: pdf)の極大位置とが一致する必要はない。原子核のpdfの極大位置と電子密度の重心位置が異なる場合は分極が生じ、そうでない場合であっても原子核の確率密度分布が常に三次元的に正規分布するとは限らないのだから、単に一致する必要がないばかりではなくこれらは時として異なる。このような場合には構造・結合・変位量の三者は一体で議論する必要がある。

上述したように、原子間距離は最も基本的な情報のうちの1つである。原子を球体と捉えるモデルを使い、原子間距離を球半径の和と捉える考え方は古くから検討されてきた。Goldschmidtらによるイオン半径値では静電結合力の

大小は考慮されていなかったが、Paulingは配位数ごとの陽イオン半径の補正值を与えており、ShannonとPrewittは配位数ごとにわずかに異なる数値を与えている。その後1985年にはvalence-bond theoremの定量化としてBrownらがbond-valence sum(BVS)の計算式を提唱した。2000年には京都大学(当時)の毛利文仁による理論的な検証が報告され、1996年と2005年にはLiebauとWangによる不対電子の存在による変形の検討、変形した配位多面体についての検討がなされている。現在ではこの手法を使ってイオン性結晶での静電結合力を定量評価することが一般化している。構造精密化で得た原子間距離がイオン球モデルやBVSから期待される数値と大きく異なる場合は、結合軌道がイオン性結晶でのそれと大きく異なることを意味する。例えばO'NeillとNavrotskyはスピネル構造中での鉄-酸素間距離に整合性がないと報告しているが¹⁾異常とされる磁鉄鉱は良導体であるから絶縁体中での鉄-酸素間距離が適用できないのは当然である。現在、正確な原子間距離を使い電子軌道を求めることは可能になってきているが(例えば分子軌道計算法として米国ノースウエスタン大学のEllisらと京都大学の足立裕彦が開発したDV-X α 法など)、原子の組み合わせから*a priori*に原子間距離と物性を導く段階には至っていない。さて、pdfが複数の極大位置をもつ場合や、分布が三次元の正規分布から大きく隔たっている場合には、原子座標間の距離は実際の結合距離を正しく反映しない。前者はポテンシャルの極小位置が1階テンソルの周囲に複数ある状況であり、実際に極小が複数あつてかつその間にあるポテンシャルの障壁が低い場合と、局所的には極小が単一である場合とに大別できる。

2. 原子席の分裂

複数の極小位置をもつものの例としてペロフスカイト型 BaTiO_3 を挙げる。この物質は低温側で強誘電体であり、複数の相転移を経て高温で立方晶に転移する。これは立方晶モデルでのチタン席の周囲に8つのポテンシャルの極小位置があり、温度の上昇に伴い複数種あるポテンシャルの障壁が順次克服されるモデルで説明されている(動的な無秩序状態)。ポテンシャルの障壁が高い場合や局所的なポテンシャルの極小位置が単一である場合については、基本構造より長く、X線のコヒーレント長より短い周期の並進対称性をもつ場合は長周期構造、コヒーレント長より長い距離にわたって基本構造と同じ並進対称性をもつ場合は双晶となる。これらにあたらぬ場合は静的な無秩序状態である。これらは平均構造を構造モデルとした精密化を

行った際に2階テンソルの異常(極端に大きい,あるいは異方性が大きい)として検出される。複数のポテンシャルの極小位置の間隔が広い場合には1階テンソルを複数置くことで対応できるが(席分裂モデル),これが狭い場合には構造精密化に4階のテンソルを導入するか2階テンソルの温度依存性を仔細に検証する必要がある。さまざまな天然ガーネットにおいて陽イオン位置の分裂があることが指摘されており,山口大学の中塚晃彦はこの静的変位の検出を精力的に行っている。双晶関係のうち両方のドメインが同一の回折線位置を与えるもの(メロヘドリー)については現在はルーチ的に解析できる状況にあり,非メロヘドリーに分類される双晶を含む試料の方位関係を含めた解析も二次元X線検出器の普及によって容易になりつつある。

上記に類するものとして,原子置換によって局所的な原子位置のずれが生じる場合の例を挙げる。磁鉄鉱の鉄の一部をチタンが置換する場合,チタンは6配位席(B席)のみを占め,4配位席(A席)は鉄によって完全に占有されている。この系列について東京大学(当時)の藤野清志は等方性原子変位パラメータを用いた構造解析結果を報告している。原子変位の組成依存性を見ると,A席と酸素イオン席の原子変位がチタン量の増加とともに大きくなり,B席の原子変位量はあまり変わらない。これは磁鉄鉱の構造がBO₆八面体の連結を基本とし,AO₄四面体の重心位置が酸素イオン位置の変位に依存してずれを示している。²⁾

3. 剛体の変位

錯陰イオンのように内部の化学結合が強固でありかつ結合の方向性が容易には変わらない原子群は剛体としてそのジオメトリを変えずに変位することが予想される。錯陰イオンであれば陽イオンの原子変位は重心位置の変位を反映し,これに配位する陰イオンの原子変位は原子群の回転や秤動を含んだものになる。中心となる原子をもたない分子であればどの原子の変位も重心位置の変位を反映しないだろう。正四面体配位を取る錯陰イオン[(SiO₄)⁴⁻など]を例に取れば,この四面体の変位がある特定のSi-O結合方向を回転軸として回転する成分を含む場合,回転軸上のものを除く3つの酸素イオンはそれら3つがなす正三角形に外接する円周上を動く。円周上の酸素イオンについてのpdfはバナナのような形状となって,これを三次元正規分布で近似した場合の1階テンソルは正三角形の中央に向かってずれず。1階テンソルの間の距離(原子間距離)は結合距離より短く,これら3つの酸素イオンと中央のケイ素

イオンがなす結合間の角度は小さく計算される。カップ型pdfやトラス型pdfであっても1階テンソルは正しい結合距離を与えない(ただし結合角はおおむね正しい)。このような場合は構造モデルに3階以上の高階テンソルを導入し,1階テンソルではなくpdfの極大位置を原子位置とするのが理想だが,独立反射数や回折強度の精度との兼ね合いもあり常に可能な手法ではない。分子の剛体運動のモデル化は1956年のCruickshankの論文にいったん整理されているが,その後SchomakerとTruebloodによりTLS表記が提案され,いくつかの構造精密化プログラムに実装されている。何ら制約を与えずに構造を精密化した場合には剛体の回転成分は原子変位の極端な異方性として検出される。錯陰イオンの回転の方向に特異性がある場合には結合角分散(σ^2)が大きくなり,結合角の大小関係は原子変位の異方性ととも容易に説明される。³⁾二原子間の距離の縮小を補償する別のアプローチとしてはEXAFSを使った有効二体間ポテンシャルのcumulant解析が有効である。

4. 形状因子

原子変位量は化学結合の性質や1階テンソル値の妥当性を評価する上できわめて重要であるが,これは実験精度,構造精密化に用いた原子の散乱能(形状因子あるいは原子散乱因子)や席占有率と相互に影響し合う。形状因子の選択や席占有率の見積りが不適切であっても解析が破綻することはないが,席占有率や原子変位量を定量的に評価する場合には適切な解析範囲と形状因子の選択に注意を払わなければならない。形状因子のうちInternational Tables for Crystallographyにまとめられていない陽イオンについては東京大学物性研究所(当時)の深町共栄⁴⁾による値がある。O²⁻についての形状因子は東京大学(当時)の床次正安による値⁵⁾のほか,Racciah and Arnott, Hovestreydtが報告している。

文 献

- 1) H. St. C. O'Neill and A. Navrotsky: *Am. Mineral.* **68**, 181 (1983).
- 2) K. Fujino: *Mineralogical Journal* **7**, 472 (1974).
- 3) H. Okudera: *Am. Mineral.* **98**, 1573 (2013).
- 4) T. Fukamachi: *Technical Report of ISSP, Series B, No. 12*, The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo (1971).
- 5) M. Tokonami: *Acta Cryst.* **19**, 486 (1965).

記載鉱物学

宮脇律郎

1. 鉱物と鉱物種

国際鉱物学連合の新鉱物・命名・分類委員会は、「鉱物」を「地質学的な過程を経て形成された固体物質」と定義している。¹⁾つまり人工的に合成した固体物質とは明らかに区別し、また地質学的な過程を経ていない生体組織も除外している。一方で、大気や海水など気体や液体は地質学的な過程を経ていても対象外となる。この定義の背景には、地球などの惑星を構成する物質に残された生成や変質などの履歴に、惑星進化に伴う地質学的な事象の痕跡、すなわち、惑星の誕生から今日までの自然史の証拠が期待されている学術的特徴がある。

現実には自然水銀のような液体の例外や、少数の有機固体物質もあるが、認知されている鉱物種5000弱のほとんどは無機固体物質である。鉱物種の総数は生物に比べ格段に少ないが、新鉱物・命名・分類委員会が認定した新種の数は年間100種に迫り、この5年で鉱物種総数は1割以上の増加を見せている。

鉱物種は化学組成のみならず結晶構造からも定義される。石墨とダイヤモンドはその典型的な例と言えよう。密度、硬度、熱や電気の伝導性、呈色、屈折率などの物性は物質内での化学結合や電子状態が具現化したものなので、鉱物種の判定に有効であるが、絶対的な判定には化学的情報と結晶学的情報の両方が必要になる。

鉱物種の増加には2つの大きな分析・評価技術が貢献している。1つはX線回折法の確立であり、もう1つは局所分析装置の開発である。X線回折法は、結晶外形の観察を基本とする古典的な結晶学(形態分類)からの脱却をもたらし、原子配列に基づく物質の分類を促した。一方、EPMAにより、複雑な岩石組織内の注目すべき鉱物の、さらにその結晶粒内の不均質性がわかるようになり、例えば、同一粒内での同形鉱物種の共存を明らかにできるようになった。

2. 結晶学的データの重要性

鉱物は必ずしも構造解析に適した結晶として産出するとは限らない。したがって、すべての鉱物種の結晶構造がわかっている訳ではない。しかし、独自の回折パターンは既知の鉱物とは違う結晶構造をもつことを示唆する。そこで、新種の申請には、地質学的背景を示す産状と、定量分析に基づく実験式に加え、粉末回折値と格子定数が必須となっている。

種(相)の独立性、すなわち既知物質との同一・相違の判定では、正確に指数付けされた粉末回折データとそこか

ら精密化された格子定数は基本的な記載データである。特に、回折データにおける正当な指数付けと、慎重な超格子の判定や空間群の決定は重大である。結晶格子の倍加や結晶構造における対称性の低下は、原子配列の秩序化・無秩序化の結果の現れで、温度や圧力などの重要な結晶生成環境の指標を誤認しないためになるからである。

結晶構造解析では、原子配列の秩序化・無秩序化に留意して精密化が進められるので、X線回折データの質の良否が確認できる。単結晶構造解析から得られた原子座標などから理論的計算した粉末回折値は、実測粉末回折値の検証に大きく役立つ。特に、リートベルト解析法は回折パターンの理論値と実測値の差異を明瞭に示すので、単結晶回折データが得られない場合には、リートベルト解析で結晶構造モデルの正当性を証明することが、鉱物記載のうえできわめて重要となっている。

模式標本の回折データには、強度・角度ともに原記載データに相応の精度が要求されるが、一方で、回折データの測定に消耗する結晶の量を厳しく限定して、可能な限り多くを模式標本として温存し登録・收藏する義務も課せられる。化学組成と結晶学データを同一の単結晶で測定し、それをホロタイプ標本と指定することは理想的な記載であり、EPMAで分析する結晶粒と回折データを測定する結晶粒が同じであることが望ましい。このような理由から、新種として認定された鉱物の回折データのほとんどは粉末回折計ではなく、旧式のガンドルフィーカメラやデバイシェラーカメラで記録されている。近年、ダイナミックレンジが狭いX線フィルムに代わり、イメージングプレートを適用する手法²⁾により、鉱物の記載に革新がもたらされた。

3. 単結晶データの必要性

前述のように、正当な単位格子の選択と空間群の決定は、相の同定に重要である。しかし、原子位置の偏位や席占有の偏りなど、わずかな原子配列の秩序化・無秩序化が引き起こす対称性の低下は、三次元空間の情報を一次元の回折角度情報にたたみ込んでしまった粉末回折パターンでは判別できないことがある。対称性の低下がわずかであっても、空間群が異なれば別の相であり、したがって独立の鉱物種とみなすことができる。種の定義に微妙な問題が付帯するこのような場合には、正確な単結晶データが解決の鍵となる。

独立した鉱物種の間でも明瞭な粉末回折パターンの違いが現れない例として、 $\text{Ce}_4\text{Fe}(\text{Ti}_3\text{Fe})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ の多形であるチェフキン石とペリエル石が挙げられる。これらの粉末

回折パターンは酷似しており、判別は困難を極める。しかし、単結晶の回折データからはチェフキン石型構造とペリエル石型構造を明瞭に区別でき、さらに、それぞれの結晶構造の型で対称性の異なる空間群 $C2/m$ と $P2_1/a$ への区分の判別も可能である。

4. 結晶構造解析の優位性

結晶構造の決定は新種鉱物認定の必須項目ではないが、近年承認された新種については、その結晶構造が解析されていることが多い。これは、結晶構造解析のプログラムの発展により、結晶構造解析は特殊な分析方法ではなくなったことや、単結晶の回折強度データの測定がIPやCCDのような二次元検出器の導入で簡便になってきたことと関連している。鉱物標本に回折強度測定に適した単結晶が見つからない時には、その鉱物種に相当する合成物の単結晶を代用して結晶構造を明らかにすることがある。新種の申請に合わせて合成物で解析を行う場合のほか、既報の合成物の結晶構造解析結果を引用する場合もある。また、新種の記載論文が発表された後、良質な結晶の産出や合成により結晶構造が解析される場合も少なくない。

複数種の元素の原子が複数の独立な結晶学的席にどのように配分されているか、すなわち、統計的に(ほぼ)均等に配分されている(無秩序化)のか、特徴的な傾向をもって配分されている(秩序化)のか、により相の定義が異なってくる。したがって、鉱物の種の定義でも重要な問題となる。

例えば、緑簾石族の鉱物は $A_2M_3(Si_2O_7)(SiO_4)X_2$ の一般式をもつが、2種類のA席、3種類のM席への陽イオンの配分により種が決まる(図1)。実際の解析では、それぞれの席での占有率が精査され、それぞれの席での最卓越陽イオンを理想組成として区分するのが基本となる。そのため、化学分析の結果のみでは種の決定に至らず、結晶構造解析による席占有率の情報が鍵となることも少なくない。

蓮華石と松原石はペリエル石型構造の同形で、化学組成

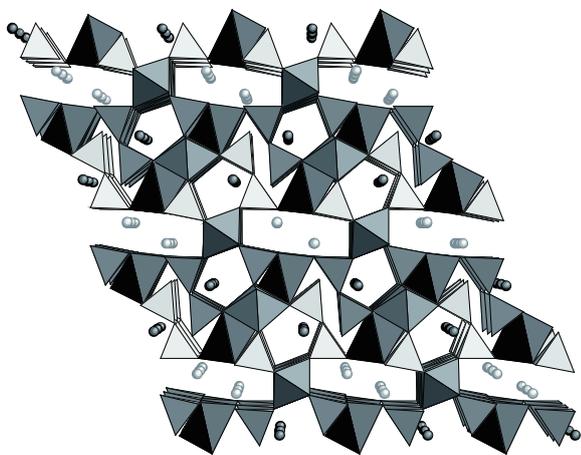


図1 上田石 $[MnCeAl_2Fe^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)]$ の結晶構造。³⁾ 緑簾石族の鉱物は同形の結晶構造をもつ。

の相違はZrが必須元素か否かにある。化学分析だけでは、3種の八面体席でZrが微量置換成分としてTiを部分置換している松原石 $Sr_4(Ti,Zr)_5(Si_2O_7)_2O$ なのか、いずれかの席でZrが必須元素として卓越している蓮華石 $Sr_4ZrTi_4(Si_2O_7)_2O_8$ であるのかの判別は付かない。このようなZrの秩序化・無秩序化は、精密な構造解析によって初めて解明されるため、鉱物種の判定に結晶構造解析はきわめて重要である。

それぞれの鉱物のデータはIMA Database of Mineral Properties (<http://rruff.info/ima/>) で閲覧できる。結晶構造が明らかなものについては、American Mineralogist Crystal Structure Databaseへリンクしており、cifデータや結晶構造から計算した粉末回折データも入手できる。

5. 鉱物記載の意義

鉱物は、晶出した履歴を、時には相転移などの変遷を、その結晶の中に記録している。そのため、直接観察することのできない、地球の誕生からその進化など過去の事象や、地球深部の様子を伝える「地球の履歴書」あるいは「地底からの手紙」に書かれている「ことば」とも比喩される。鉱物が“地球語”の「単語」ならば、岩石は“地球語”の「文章」である。1つ1つの「単語」を取り上げてその意味を解き明かし「辞書」を作れば、地質学の「文法」に基づいて「文章」の連なった「手紙」の内容が理解できる。

鉱物という「単語」は原子という「文字」から構成されている。「単語」を構成している「文字」の種類とその比率は化学組成に相当し、「文字」の並び、つまり綴り(スペル)が結晶構造である。「文字」の配列の相違が些細でも異なれば別の「単語」であり、その意味も違ってくるので、文章の内容に影響する。「地球語」の辞書に記載されている「単語」はまだ4800に過ぎないが、毎年100種近くの「単語」、すなわち新種鉱物が発見・記載され、さらに既知の「単語」についても新たな意味が解明されて辞書に書き加えられている。鉱物の記載には、「文字」の配列の精査、すなわち結晶構造の精密化は重大である。中性子回折や電子線回折に加えて、XAFSやラマン分光法などの発達により、惑星物質の分析・評価はさらに進み、極小結晶や低結晶質物質のみならず非晶質の結合状態もわかるようになってきている。しかし、結晶構造解析は、未知の結晶構造が鉱物にある限り、鉱物の記載には欠かせない研究手段であり続けるものである。

文 献

- 1) E. H. Nickel and J. D. Grice: *Can. Mineral.* **36**, 913 (1988).
- 2) Y. Nakamuta: *J. Mineral. Soc. Jpn.* **28**, 117 (1999).
- 3) R. Miyawaki, K. Yokoyama, S. Matsubara, Y. Tsutsumi and A. Goto: *Eur. J. Mineral.* **20**, 261 (2008).

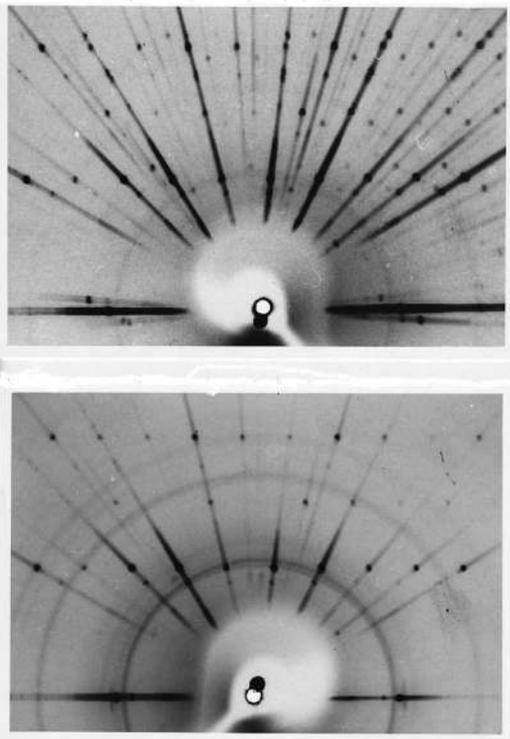


図3 常温におけるX線写真(上), 1200°CにおけるX線写真(下). いずれも(a*O c*)面であり, プリセッションカメラに小型ヒーターを装着して撮影.

弱い反射 (=これが基本構造の6倍のM1相の格子を形成する)が, 1200°CでのX線写真では消滅しているのが観察される. 結局(a*O c*)面以外の面も撮影して解析した結果, M1相が1200°Cで菱面体相に転移したと結論するに至った. なお, M1相での解析で見出されたSiO₄四面体の上向き, 下向きのdisorderという現象は, この菱面体相でも存在していることがわかった. さらに本来ならば3回軸上にあるべきSiO₄四面体の頂上にある酸素が3回軸上から少しずれることにより, いわゆる1/3ずつの存在確率で統計分布していることも判明した. この現象はM1相では観察されなかった新しい現象であった.

2. C3A-Na₂O固溶体について

C3A結晶は少量のNa₂Oが一種の構造安定剤として働いているが, その含有量により3種類の相について結晶構造を解明した. Na₂Oの量の少ないほうから列挙すると, 2.4 wt%, 3.8 wt%, 5.7 wt%の各結晶は, 空間群でそれぞれPa3, Pbca, P2₁/aを有している. これらのすべての結晶では典型的な超構造をもつ, すなわち縦, 横, 高さ方向に4個ずつの副格子をもち合計で64個の副格子で真の結晶格子を形成する. この副格子の一边は約3.8 Åの立方体であり, その各頂点および体心の位置にCa原子またはAl原子が存在している. そしてこのAlを中心としてAlO₄四面体を形成しており, これらのAlO₄四面体が6個連結して六員環を形成している. さらにAl原子が占位していない副格子の残りのすべての頂点と, リングを形成していない副

子のすべての体心の位置にCa原子が占位している. さてNa原子の位置であるが, すべての相に共通して2とおりの入り方があり, まずは特定のCa原子を統計的に置換して入るか, またはリングの中心に存在するかである. これらのNa原子の分布を構造解析の結果から眺めると, まずは特定のCa原子を統計的に置換して入るNa原子の量はPbca相では最大30%であり, P2₁/a相では最大50%止まりであり, Ca原子全部をNa原子で置換することはなく半分までしか置換しないことが判明した. その一方, リング中に入るNa原子は, この位置はほかの原子と置換する必要がないので100%まで入れると思われたが, 最大で75%までしか占有していなかった. 構造解析の結果得られたNa-O結合距離を検討したところ, Na原子がリングの中心に入ることによりリングの収縮が存在し, しかもNaが50%までは比較的容易に収縮するがその後は収縮せず, 今度は逆にNa原子の増加することを妨げる役目に転じNa原子が75%の占有率までしか許容しなくなると解釈できた.

P2₁/a相の結晶(Na₂Oを5.7 wt%含むもの)を使用して800°Cでの加熱転移実験を行った. 単斜相では独立なブラッグ反射である8 1 0と8 1 0の2つの反射を選んで常温および800°Cで撮影し, それぞれの反射の黒化度をデンストメーターで測定した. 図4にそれらを示す.

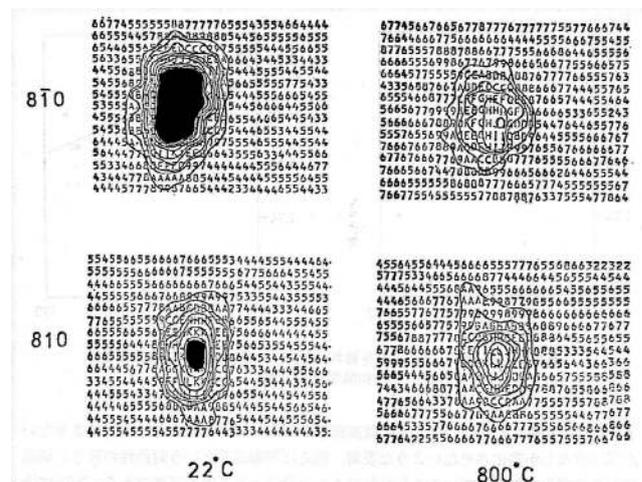


図4 22°Cおよび800°Cで8 1 0および8 1 0反射をX線カメラで撮影後, デンストメーターで黒化度を測定

これらのデータの観察の結果, この結晶はP2₁/a相からPbca相へと転移したと結論づけることができたが, 温度を下げると両者の強度差が再び顕著になることからこの転移は可逆的であることが判明した.

文 献

- 1) F. Nishi, Y. Takeuchi and I. Maki: *Z. Kristallogr.* **172**, 297 (1985).
- 2) F. Nishi and Y. Takeuchi: *Z. Kristallogr.* **168**, 197 (1984).
- 3) Y. Takeuchi, F. Nishi and I. Maki: *Z. Kristallogr.* **152**, 259 (1980).

ポータブルX線分析装置による古文化財のその場分析

中井 泉

古文化財は人類の貴重な遺産であり、われわれは保存し後世に伝える責任がある。古文化財の研究に、近年自然科学的分析手法が広く応用されるようになってきた。古文化財は一般の市民の関心も高く、自然科学の研究成果を社会に示すことも可能である。文化財の分析に要求される点は、非破壊であることで、幸い、X線分析はその要求を満たすことが可能である。本稿では、結晶学の発展という見地から、この20年で格段に進歩した古文化財の分析に利用される、粉末回折法と蛍光X線分析法について述べたい。

文化財の分析の特殊性は、貴重な文化財を保管場所から分析装置のある施設に持ち出すことは容易ではないことである。特に、国宝の場合は持ち出しは、不可能と言ってよい。その解決策として、ポータブル分析装置の利用が挙げられる。近年のX線源、検出器などの要素技術の進歩により、小型化がはかられ蛍光X線分析装置(XRF)は、「ハンドヘルド・タイプ」と言われる、片手で気軽に持ち運べるサイズのものもある。われわれが開発したポータブル粉末回折計(p-XRD)は、15 kgしかない。20年前には、蛍光X線分析装置は、畳一畳分の大きさのものも珍しくなく、粉末回折計は数百kgが当たり前であったので、隔世の感がある。

小型化によって、文化財の保存している施設でその場分析することができるので、ポータブル化は決定的なメリットがある。例えば、エジプトでは出土遺物はいっさい持ち出しが禁止されている。このような、国ではポータブル分析装置を持ちこむ以外に文化財の分析を行うことができない。発掘現場で分析ができると、考古学者達と一緒に議論して分析ができ、結果をすぐ評価できることも、大きなメリットである。発掘調査隊施設では、滞在日数分だけ分析ができるので、多数の統計的にも意味のあるデータが得られる点も大きなメリットである。

私が開発を始めた2001年頃は、ポータブル化するだけで価値があり、データの質はポータブルだからあきらめるような状態であった。しかし、考古遺物の産地推定などでは、

主成分から微量成分までできるだけ多くの情報を得ることが必要なので、分析装置はできるだけ高感度のものを用いる必要がある。そこで筆者は、据え置き型の装置と同程度、もしくはそれ以上の性能のポータブル装置の開発をめざした。図1に装置メーカーと共同で開発した装置の初代モデルと、現行モデルを比較して示した。p-XRDは(株)テクノエクスとp-XRFはアワーズテック(株)との共同開発である。回折計は、元大阪電通大の谷口一雄教授と前尾修司氏を中心にプロトタイプ(図1(a))が完成した。¹⁾世界的にみてもp-XRDの開発例は少なく、主要な装置は6種程度で、検出器はSi-PINのほか、CCD、IPが用いられている。²⁾そしてさらに改良を加え実用性の高い回折計(図1(b))が完成した。²⁾開発した装置は、ゴニオ型では世界最軽量(ゴニオ重量11.5 kg)で、すでに多くの成果が得られている。

p-XRFでは2002年に3励起源をもつOURSTEX140(図1(c))³⁾を開発した。その後2002年に大型試料用装置100FA IIを、2006年にはSDD検出器の窓材を高分子とし、軽元素のNaとMgを分析できる世界初のp-XRF(100FA II-L)を開発し、それを軽量化し、CMOSカメラで試料観察ができるように改良した(図1(d))。さらに、2011年ポリキャピラリの導入により0.2 mmφの微小領域の分析を可能にした(図1(e))。

文化財分析への実際の応用例として、尾形光琳の「紅白梅図屏風」(国宝)の分析調査について紹介する。尾形光琳は、江戸時代中期を代表する画家であり、紅白梅図屏風は光琳

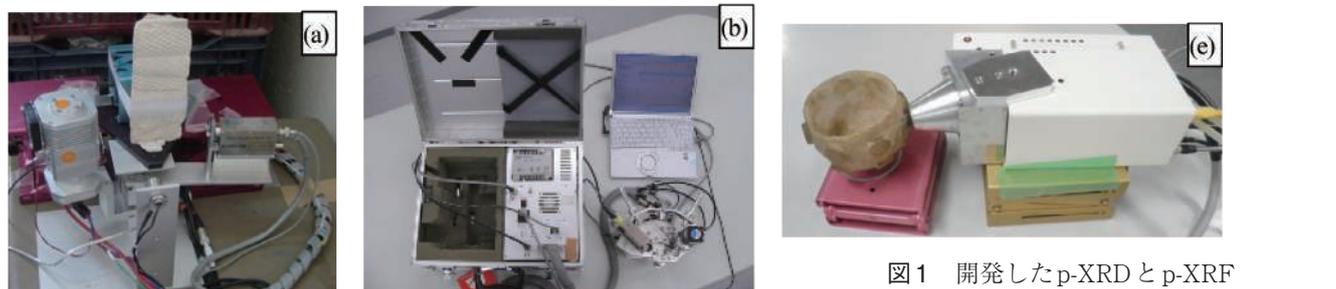


図1 開発したp-XRDとp-XRF

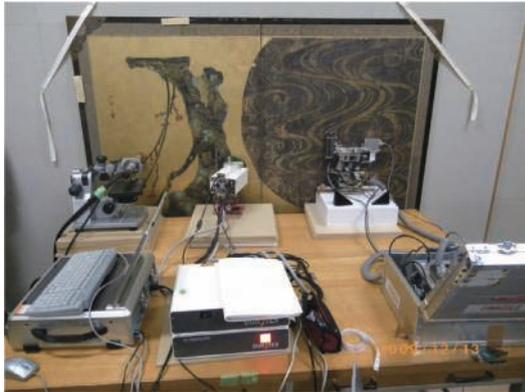


図2 屏風を分析中のデジタル顕微鏡, p-XRF, p-XRD

の作品の中でも特に優れた作品として知られている。ただ、近年の科学調査で、金屏風であるのに、金箔を使わずに金泥が使われたとか、中央の黒い川から金属が検出されなかったなど、従来の説と大きく異なる結果が報告されていたので、再調査を行った。国宝では、非破壊分析は当然のこと、非接触で分析せねばならない。そこで、p-XRFの先端を屏風から5 mm離れた一定の距離において分析した。図1(b)のp-XRDによる測定は、試料回転軸(θ軸)が装置の外にあるので、非接触の測定が可能である。試料観察はデジタル顕微鏡を用いた。3台の装置が屏風の前に勢揃いしている様子を図2に示した。

金地が金箔か金泥かを明らかにするには、粉末X線回折法が決定的に重要な役割を果たした。金箔は、薄い金属板をたたいて薄くのばしたものであり、その結果金箔は選択配向し(111)面に平行に延伸していることがわかった。したがって、図3に示すように粉末X線回折計で測定すると、111反射がきわめて強く検出され、ほかの反射は弱い。紅白梅図屏風の金地部分と金泥画の金地を比較すると、前者が選択配向により111反射が著しく強くなっていることがわかる。したがって、紅白梅図屏風の金地は金箔であることを、粉末回折パターンを選択配向を利用して結晶学的に示すことができた。さらに、この見解を補強するデータとして、蛍光X線分析法も有用であった。金箔を貼

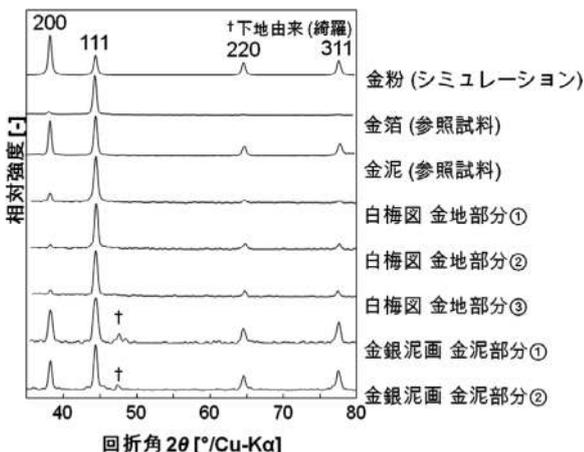


図3 金地の粉末X線回折パターンと選択配向

るとき、箔どうしを若干重ねて貼っていく。この重なった部分を箔足と言ひ、重なった部分は当然、金の厚みが重なってないところと比べて

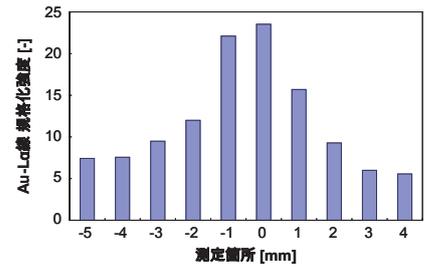


図4 白梅図, 箔足付近の線分析結果

で、箔足とおぼしきところを、箔足をまたいで、1 mmずつp-XRF装置の高さを変化させていき、その時の金の蛍光X線強度を測定した。その結果、図4に示すように箔足とおぼしき図4中央で、確かに金の強度が2倍以上になることを確認した。また、デジタルマイクロSCOPEによる高分解能像観察でも、紙の繊維を覆うように、均一にひろがる金地が確認でき、箔と考えられる外観であった。以上の3つの知見から、金地は金箔であって、金泥でないことを科学的に実証することができた。

中央の川については、蛍光X線分析を行うと、いたるところに銀が存在し、硫黄も検出された。次に、黒色の川の部分の粉末X線回折法による測定では、Ag₂S(針銀鉱)の回折パターンが得られた。これにより、中央の川の黒色は、銀を硫化させて作られたものであることがわかった。さらに、川の一部に銀白色の部分があり、そこで粉末回折パターンを測定したところ、金属銀が存在し、しかも選択配向していることがわかった。銀箔の粉末回折パターンとの比較から、銀粉の場合111が最強となるが、銀箔は220反射が最強で、選択配向していることがわかった。すなわち、銀箔が残存していることが明らかになった。さらに、金箔と同様に、黒い線にみえたところを、1 mm間隔で銀の蛍光X線強度を測定すると、黒い線のところで、銀の強度は2倍以上となり、黒い線が箔足であることもわかった。すなわち、川の全面に銀箔が貼られていたことが推察され、一部を硫化することで黒い流れを描き、背景は銀色に輝く水流であった。この結果より、300年前の制作当初の姿がCGで再現された。現在の姿より、遙かにダイナミックで、光琳の高いデザイン性がきわだった作品となった。CGは高等学校日本史の副教材(2社)でも紹介されている。粉末X線回折法という結晶学の手法を用いることで、絵画の300年前の姿を再現した本研究は、青少年にもその意義と社会とのかわり合いをアピールすることができた。

文献

- 1) 前尾修司, 中井泉, 野村恵章, 山尾博行, 谷口一雄: X線分析の進歩 34, 125 (2003).
- 2) I. Nakai and Y. Abe: *Appl. Phys. A* 106, 279 (2012).
- 3) 中井泉, 山田祥子, 寺田靖子, 中嶋佳秀, 高村浩太郎, 椎野博, 宇高忠: X線分析の進歩 33, 331 (2002).

第3章

鈷物・極端環境結晶学

4. 対称性

数理結晶対称理論

松本崧生

平成元年(1989)に出版された「日本の結晶学」において、松本崧生は、第1部、結晶学の発展に数理結晶学を執筆した。その続編もかねて、数理結晶、対称理論を簡略に記す。回折対称の上昇、準結晶、高次元結晶の理論、実験は、他部を参照されたい。ここでは狭分野に限られる。

1. TCT機構, Tropochemical cell-twinning

故東京大学名誉教授竹内慶夫が、長年研究し続けた広義の双晶の研究の集大成したのが「Tropochemical cell-twinning (1997)」なる書物である。伊藤貞市の単位胞単位の双晶研究にはじまり、定永両一の「双晶空間群論」にも関与してきた竹内は、化学組成変化に伴う結晶構造変化には、単位胞単位の双晶、すなわち、cell-twinningが関係しているとの考察のもとに、複雑な無機結晶を作り出す「TCT機構」の実験、構造解析、機構理論について詳細に解説している。「TCT機構」は、竹内の研究書を読むのがよいが、佐々木聡の新刊紹介「Tropochemical cell-twinning (1997)」が、結晶学会誌40巻6号(1998)に出ている。参照されたい。これは「化学組成の変化を伴う単位胞レベルでの双晶機構(佐々木訳)で、2つの物質の中間相として、ある相から別の相への結晶構造変化を考察するとき、単位胞レベルでの双晶を媒介として、化学組成変化を誘発する機構として特徴づけられる。また「TCT機構」は、相転移、不定比化合物、ホモロガスシリーズにおける原子の価数、電子の過不足、欠陥構造、キャリア濃度などにも関係する。相変化や、近似的化学組成をもつ結晶構造が、ある基本単位胞の双晶関係で説明できることを示す。ケイ酸塩、硫化物硫酸塩、ホウ酸塩鉱物のみならず、多くの無機結晶ら広範囲に適用できる機構である。竹内と多くの共同研究者は、長年にわたり実例を提出してきた。これは、東大伊藤貞市教室の偉大な成果と言えよう(佐々木による)。

Massimo Nespoloは定永両一、武田弘とMicaの複雑な双晶を解明し、その後merohedral, pseudomerohedral, Hemihedral twinningを考察、Ferraris, Durovicらとさらに新知見を提出している(2000, 2009, 2004)。

最近Nespolo(Universite de Lorraine ナンシー大)は、杉山和正らと andorite homologous seriesの構造関係と pseudosymmetriesにつき興味深い発表をした。これは、従来の双晶研究の成果にBärnighausenの群-部分群関係、Aroyoらの Bilbao Crystallographic Serverの結晶軌道も加味した論文である(Nespolo, *et al.*: *J. Mineral. Petrological Sciences*, 2012)。

2. 結晶軌道

対称は結晶学における重要な基本概念の1つである。対称の等価性はよく用いられてきた。点群における等価面の集合の種類は47結晶形(crystal form)であり、等価の方向は等価の稜で、物性の異方性を考察する基本となる。

結晶化学、構造解析で、空間群における等価点は、等価分子の中心、同じ状況を示す空隙、等価対称の位置として考察される。

1つの空間群の対称操作で等価な点の集合は、結晶軌道(crystallographic orbits)と言われる。IT(International Tables for Crystallography) Vol. A(1983, 1995)には、各空間群ごとに結晶軌道がワイコフ位置に従って、これらの点の位置と席対称に従って分類記載されている。ここで、結晶軌道自身の対称が、これを生成した元の対称と同じであればcharacteristic orbit CO、もし元の対称より高い対称であれば、non-characteristic orbit, NCOと言う。1930年代 P. NiggliはNCO導出の問題提起をし、60年後、NCOの表は、ITを補うものとして、単行本(Engel, Matsumoto, Steinmann, Wondratschek, 1984)が出版された。各空間群で、NCOは同一のcrystal family内のみの解が記載されている。Matsumoto, Wondratschek(1987)は、平面群について、NCOの一般解、すなわち結晶系に制限されない、完全解を導き、そのリストを記載した。現在、Spain, Bilbaoの結晶学計算センター(Bilbao Crystallographic Server)では、結晶群のデータ(IT Tables, Vol. A)を整備しているのみならず、NCOも導けるようになっている(Mois Aroyo, Vasco大学)。

空間群Gと席対称群 $S_G(y)$ の対G($S_G(y)$)を生成アスペクト、固有対称の対を固有対称アスペクトと言う。写像で同タイプのをまとめると、平面では51種類となる。少なくとも1固有アスペクトを含むアスペクトタイプは3アスペクトと言われ、平面では30の3アスペクトがあり、その相互関係は興味深く、Matsumoto, Wondratschek(1987)によって導かれた。これを用いて、結晶構造関係、相転移、群-部分群関係を詳細に検討できる。三次元の3アスペクト相互関係は、いまだ導かれていない。この三次元の3アスペクト相互関係を導くことは、数理結晶学の未解決の重要問題の1つである。

三次元NCO応用例として、 CaF_2 typeのcubic, hexagonal familyにおける構造型導出が示される(Matsumoto: Cambridge Univ. Press. 2000)。

3. 楕円, 楕円体 (円, 球) の充填構造

楕円, 楕円体のパッキングは, 円, 球のパッキングと関係深い. 球のccp, hcpの充填構造は, Kepler' conjectureとして400年来の問題であり, 1900年David Hilbertは20世紀の未解決23問題中, 第18問題の一部にした. T. Haleのccpの密度 $\pi/\sqrt{18} = 0.7408$ が最大である証明は, 99%正しいと言われている.

松本崧生, Werner Nowackiは「楕円体の最密充填構造は球の最密充填構造ccp, hcpを, また楕円の最密充填構造は円の最密充填構造をアフィン変換したものに限る」の仮説(松本, ノワッキイの仮説, MN仮説, 1966)をたてた. それに基づき, 2種の楕円, 13種の楕円体最密充填構造を導出した. 楕円体のパッキングの密度と配位数は, 球のccp, hcpと同じ密度 $\rho = \pi/\sqrt{18} = 0.7408$ をもち, 配位数は $N = 12$ である. 楕円パッキングの密度と配位数は円の六方最密パッキングと同じく, $\rho = \pi/\sqrt{12} = 0.90689$, $N = 6$ である. これらの空間群, 平面群は, 元のパッキングの空間群, 平面群の部分群となる(Matsumoto, Nowacki, 1966).

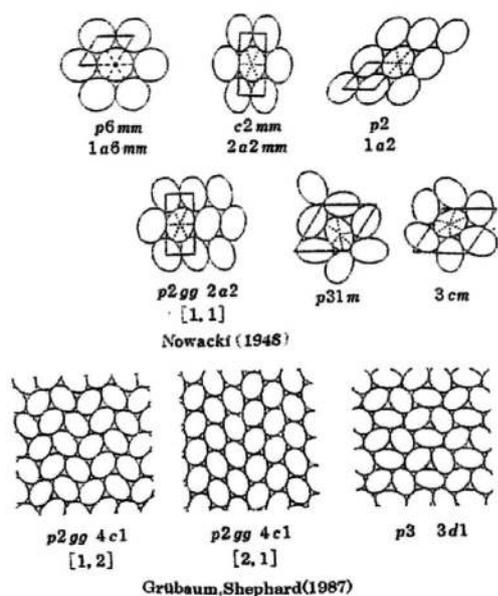


図 円と楕円の6配位等質パッキング. 上部 $p6mm$ (円)と $c2mm$, $p2$ (楕円)は等質最密. 中下部は最密でない.

楕円のhomogeneous packings (すべての楕円が, 平面群の対称操作のもと, 等価なもの)で, 接点が3~6のものは, Nowacki (1948)により54タイプ, Grünbaum, Shephard (1987)により4タイプ, 合計58タイプに導かれていて, 7タイプが6配位パッキングである. このうち $c2mm$ $2a$ $2mm$ と $p2$ $1a$ 2 の2タイプは, 円の最密パッキング $p6mm$ $1a$ $6mm$ からアフィン変換で導かれ, 最密 $\rho = \pi/\sqrt{12} = 0.906899$ パッキングである. ほかの5タイプは種村正美, 松本によって, 楕円長短軸比と軸の傾きによる密度計算がされ, 各タイプにつき最密にならぬことが導かれている(Tanemura, Matsumoto 1992, 1995, 1997, 2013 in prep. + 松本, 結晶解析ハンドブック, 1999).

最近, 三次元楕円体超密superdense packingが報告された(Denov 2004, Pflleiderer 2007). MN仮説は, 三次元では成立しないことになり, 最密充填構造は不明ということになり, パッキング問題の奥深さを感じる. 一方二次元では, 現時点, MN仮説に反する例は見出せない. すなわち, MN仮説は二次元では成立する.

基本的なことだが, 球のfcc, simple cubic, bcc-latticeの3種は, 剛体球の連続変形として, 統一的に考察できる.

6方3方の球の層(必ずしも接触しない)をABCABCに積層した構造を考察する. 積層方向をbody diagonalとする菱面体格子 $R\bar{3}m$ の軸角を順次変化させると, 60° (fcc: $Fm\bar{3}m$, $N = 12$, $\rho = 0.74$), 90° (sc: $Pm\bar{3}m$, $N = 6$, $\rho = 0.52$), 120° (bcc: $Im\bar{3}m$, $N = 8$, $\rho = 0.68$)では立方晶系となり, ほかの角度では三方晶系となる(Teshima, Matsumoto, 2012).

4. 円柱パッキング, Cylinder (Rod) packings

合同な円柱の周期構造パッキングは, 理学工学分野で注目されてきた. 複雑なザクロ石結晶構造に, 立方体心のシリンダーパッキング(Cylinder (rod) packing)が応用され《Anderson, O'Keffe, 1977》, fiber packingsにも研究応用され, 結晶化学分野へ利用されてきた. その後, シリンダーパッキングは, 立方晶系を中心に研究されてきた《1例. O'Keffe, etc, 1992》. 立方晶系の[100]の3方向と, [111]の4方向のシリンダーパッキングの存在は衆知のことだが, [110]の6方向のものは存在しない. 立方晶系の全空間群では[110]の6方向の直線は, 必ずいずれかの直線に交わる. ところが小川泰, 手嶋吉法, 渡辺慶規ら(1995)は6方向の円柱パッキング3種類(密度: I型0.494, II型0.247, III型0.376)を見出し, 対称性が問題となった. 松本も加わり, III型の空間群を決定した. 立方晶系でなく, 正方晶系に属し, heterogeneous (non-homogeneous packing)となる. 空間群は $I4_122$ (No.98)で2つの部分構造からなる. 正方晶系主軸に直交する2方向の部分構造と, それに斜交する4方向の部分構造から成りたつ. なおこの構造は対掌体構造が存在する(Teshima Matsumoto, 2012).

文 献

- 1) Y. Takeuchi: Tropochemical cell-twinning, A Structure Building Mechanism in Crystal Solids. Material Science of Minerals and Rock, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo (1997).
- 2) P. Engel, T. Matsumoto, G. Steinmann and H. Wondratschek: *Zeit. Kristallogr.*, Suppl. No.1. [The non-characteristic orbits of the space groups] (1984).
- 3) T. Matsumoto and H. Wondratschek: *Zeit. Kristallogr.* **179**, 7 (1987).
- 4) T. Matsumoto and W. Nowacki: *Zeit. Kristallogr.* **123**, 401 (1966).
- 5) Y. Teshima and T. Matsumoto: *Glass Physics Chemistry* **38** 1, 41 (2012).

準結晶の構造解析

山本昭二

準結晶の発見で2011年のノーベル化学賞がイスラエルのShechtmanに与えられたことは記憶に新しいが、その発見は1984年に遡り、受賞までに25年以上を要している。X線でその特異な構造が確認されるまで、信じてもらえなかったとは氏の繰り返し述べていることであるが、構造が結晶と同じレベルで決定できるようになったのは、2000年代に入ってからである。

準結晶は周期をもたない構造で、回折図形が点の集合となる、いわゆる非周期結晶の1種である。非周期結晶にはその他に変調構造(変調結晶)、複合結晶、結晶学的剪断構造がある。後者は1974年にde Wolffが変調構造を高次元の周期構造として解析できることを示して以来、この方法による解析法が1990年代はじめには確立し普及した。一方準結晶はこれとは異なり、回折図形の対称性が結晶学的点群では表せない。このためその他の非周期結晶で用いられる平均構造のような三次元周期構造を基にしてそれからの変調振幅を決める手法が使えない。構造決定が遅れた原因はそれまでに知られていた解析手法が使えなかったことに加え、データ測定にも問題があったからである。新しい解析理論、解析ソフト、データ収集ソフトを要した。今日では解析ソフトはインターネットで公開され、ダウンロードできる。またCCDカメラの普及でデータ測定はまがりなりにも商用のソフトで行うことができるようになった。指数付けには5本あるいは6本のベクトルを用いるが、これが行えるCCDカメラが販売されている。解析ソフトやカメラに付属のデータ処理ソフトは結晶用のソフトにくらべ、格段に使いにくいのが、解析、データ収集ソフトなどを開発しないで済むメリットは大きい。

現在分類によっては100を超える準結晶が発見されているが、構造が決定されたのは数例である。同形のものも多いと推測されるが、構造の解明はこれからである。準結晶の構造解析に成功したのはわれわれのグループが最初なので、まずわれわれが準結晶を解析できるようになるまでの回想を述べ、その後これまでの解析の成果について記す。

筆者がこの研究に取りかかったのは、1986年である。当時は単結晶ができなかったため、電子顕微鏡による観察が構造解明の主な手段であった。つくばで開かれた結晶学会で東北大学平賀賢二による高分解能電子顕微鏡写真を目にし、その複雑さと奇麗さに衝撃を受けたのが、これに興味をもったきっかけであった。1980年代のX線構造解析に向けた試みは、可能と思われる構造を理論的に考えることであった。しかし考えた構造の回折強度を計算するため

には、構造因子の式が必要である。これは1988年に筆者らによって導かれた。この式では電子顕微鏡観察の成果である、原子クラスターを構造単位とする解析を最初から念頭に置いており、最終的にこれが解析の成功をもたらした。解析に必要な対称性の理論は1986年にはJanssenによってほぼ主要な問題が解決されていた。

1985～1995年は多くの構造モデルの提案がなされたが、図1に示すような占有領域で構造を記述するモデルのみが構造解析に用いることができた。この間に準結晶の解析に必要な理論的な枠組みがほぼ完成した。¹⁾その後構造解析を試みたのは日本とスイスのグループだけである。また解析ソフトの開発に成功したのはわれわれのグループのみである。このことがソフト開発の困難さを象徴している。

解析ソフトの開発はデータ収集ソフトの開発より先行して1980年代の後半から行われた。最初に構造因子から、粉末X線図形をシミュレーションするソフトを開発した。これは単結晶データがなかったためである。しかし暫く後にはKEKの高分解能粉末回折計でも十分な数の回折線を分離して測定するのが困難であることが判明した。それ以後は単結晶法による解析に勢力を集中することになった。

解析には最小2乗法のソフト以外に多くのソフトが必要である。まずモデルを作るために、二次元あるいは三次元の占有領域の表示ソフトが必要である。また準結晶の高次元空間での電子密度の表示プログラム、準結晶の三次元空間の原子位置の表示プログラム、さらには直接法による、占有領域の決定プログラムなどである。直接法のプログラムの開発には既存の理論の拡張と大きなメモリーを使用できるコンピュータの出現が必要であった。一通りのプログラムが使えるまでには、構造因子の式の提唱以来12年以上を要した。筆者は以前にその他の非周期結晶解析のための同様なプログラムを開発したが、それに要したのは準結晶のソフトの開発期間の約1/3である。

単結晶構造解析に向けた大きな進展が1987年の蔡安邦らによる正20面体対称Al-Cu-Fe準結晶(i-Al-Cu-Fe)の単結晶化の成功によってもたらされた。以来多くの準結晶が見出され、単結晶を用いた構造解析が可能な状態となった。最初の単結晶データは4軸回折計で3つの実数を用いて指数付けし、それを高次元の整数指数に変換することで得られた。Nonius CAD4ではこれが可能であった。最初の関門はいかにして準結晶の方位を決定するかであった。これは最強線の指数と回折角がわかっているので、この4軸角を用いて方位を決定するプログラムを書いて切り抜

けた。方位を決定した後、反射が出る位置の実数の指数をコンピュータで発生し、データ収集を行うことができた。最初の10回対称Al-Mn-Pd準結晶(d-Al-Mn-Pd)の構造精密化はこうして行われた。

しかし4軸回折計では測定に時間を要し、高効率の測定法の必要性を痛感した。そこで二次元検出器のIP Weissenbergカメラを使うことにした。すぐに準結晶を測定するソフトの開発に取りかかり、1990年代後半にはこれでデータが取れ出した。測定プロセスにおける最大の問題は精度よくIP上のピークの位置をシミュレーションできるようにすることであった。準結晶は1つの反射の近くに別の反射が密に存在するため、精度が悪いと間違った指数付けとなり、解析が不可能なデータが得られるためである。カメラの角度距離などの設定値からのわずかなずれの精密化が必要であった。このためIP上のピークの計算位置と実測位置の差が1ピクセル以内になるよう、ずれのパラメータを決定することができるソフトを開発した。

次に問題となったのは、回折点をできるだけ多く測定することであった。複雑な準結晶の構造を精度よく解析するためにはこれが最も重要である。準結晶は強い反射がわずかで、ほとんどが弱いため、これには実験室系のWeissenbergカメラでは限界があった。そこでKEK PFの当時のBL1Bのカメラを使うことになった。しかしこのカメラは不調で結果的に使えるデータの収集ができなかった。そこでSPRING-8のBL02-B1, BL04-B1のカメラを使わせていただいた。このような訳で解析できるデータが取れ始めたのは2000年代に入ってからである。

さて構造解析の話に移ろう。準結晶の解析にはモデルの構築がまず必要である。2000年に直接法のプログラムが完成する以前は、モデルの構築には思考錯誤法しかなかった。まず電子顕微鏡像の原子クラスターの配列を参考にし、クラスターの構造は近似結晶の構造解析で求められたものを用い、それを高次元の周期構造から再現するモデルを考えるのである。まずクラスターの配列は知られている準周期タイリングを仮定する。その頂点にクラスターを置く。クラスターの隙間に糊付け原子を考えるとというのが最初の考え方であった。糊付け原子の位置は最終的には占有領域の形を仮定することによって決定した。この方法ではまずクラスターセンターの位置を決定する占有領域が必要である。これは既知の準周期タイリングについては知られているのでそれを利用する。それを用いてクラスター構成原子の占有領域を決定することができる。一般にこのようにして得られた占有領域は集合して大きな占有領域を構成するが、一部に穴が開く。これを糊付け原子の占有領域と考えることができる。これが準結晶のモデリングの考え方である。図1はこのようにして得られた占有領域である。現在では最初に直接法で大きな占有領域のおおまかな形を決定することができるので、作製したモデルを精密化する前

にこれと比較してその妥当性をチェックできる。また大きな占有領域の位置と大きさから、考えるモデルに制限が加わり、余計なモデルを考える必要性がなくなった。

最後にこれまでに行われた準結晶の構造解析について述べる。最初の構造解析はわれわれの行ったd-Al-Mn-Pdである。これは10回軸方向に周期がある。これと次に行われたd-Al-Ni-Coの解析は前述の4軸回折計のデータを用いて行った。続いてi-Al-Pd-Mnの解析が実験室系IP Weissenbergカメラのデータを用いて行われた。その後はKEK, SPRING-8, ESRFの放射光のデータを用いる解析に移行した。d-Al-Ni-Coの解析の直後にスイスのグループの同じ準結晶についての解析が続いた。

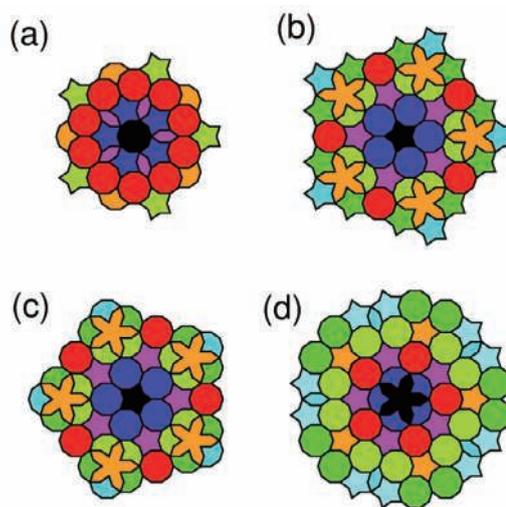


図1 d-Al-Mn-Pdの構造モデルの基となった理論的に得られた占有領域 (*Acta Crystallogr A* から転載¹⁾)

SPRING-8の放射光データを用いたi-Al-Pd-Reの解析はこれがi-Al-Pd-Mnと同形であることを証明し、実験室系の解析の妥当性が確認された。i-Cd-YbではESRFの多軸回折計が用いられた。これは5,000以上の独立な反射を用い現在までに得られた最高精度の解析例となっている。²⁾ 最近ではd-Al-Ni-CoのCo rich相の超構造の弱い衛星反射の解析が行えるまでになった。³⁾

以上これまでの準結晶の構造解析の進展の日本と世界における状況の概略を記した。まだ解明された準結晶の構造はわずかであり、今後多くの準結晶構造が解明されることが期待される。

文献

- 1) A. Yamamoto: *Acta Crystallogr. A* **52**, 509 (1996).
- 2) H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, M. de Boisseau, and A. P. Tsai: *Nature Materials*, **6**, 58 (2007).
- 3) A. Strutz, A. Yamamoto and W. Steurer: *Phys. Rev.* **B82**, 064107 (2010).

メリライト族鉱物の二次元変調構造

萩谷健治

結晶の中には原子変位や占有率の周期的な変動により、単位格子の周期(基本周期)よりも長い周期をもつ構造が存在する。特にその周期が基本周期の無理数倍である構造は変調構造(modulated structure)または不整合構造(incommensurate structure)と呼ばれている。このような構造の解析は、変調周期が基本格子の整数倍に近い場合については超構造(super structure)または整合構造(commensurate structure)と近似し、大きな単位格子を考えることにより可能であった。しかしながら不必要に多すぎるパラメータを決定する必要があり、解析できない場合が多かった。また、この周期は結晶の組成や温度などで変わるため、系統的な解析がなされていなかった。

1970年代から1980年代にかけて、de Wolfによる方法を拡張し発展することにより、変調構造の解析方法は目覚ましい進歩を遂げた。基本的な考え方としては、三次元では周期性をもたない変調構造を高次元空間に拡張すると周期的な高次元結晶構造と見なすことができる、というものである。これにより1(2, 3)方向に構造変調をもつ1(2, 3)次元変調構造は4(5, 6)次元の超空間群により記述される。この考えに基づいて、さまざまな鉱物の変調構造が解析されてきた。一次元変調構造よりも高次元空間群の面白さが伝わるという期待と、三次元変調構造では複雑過ぎるという理由から、ここでは解析例として二次元変調構造をもつメリライト(melilite)族鉱物について述べることにする。

メリライトは、オケルマナイト(åkermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)とゲーレンナイト(gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)を端成分とする連続固溶体である。天然には不純物を含む石灰岩が高温接触変成を受けた接触鉱物または隕石中に見出される。同構造のメリライト族鉱物の一般化学式は $\text{X}_2\text{ZT}_2\text{O}_7$ と表され、XはCa, Na, Sr, Pb, Ba, Laなど、ZはBe, Mg, Cu, Co, Zn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd, Al, Gaなど、TはSi, Ge, Al, Fe^{3+} , Ga, Beなどの陽イオンによって構成される。オケルマナイト属鉱物は正方晶系(空間群 $P\bar{4}2_1m$)に属し、その結晶構造は T_2O_7 二量体がZイオンによって結び付けられ(001)に平行な層構造を形成し、この層同士がXイオンによりc軸方向に結び付けられたものである(図1)。

1986年Hemingwayらは、合成されたオケルマナイトに二次元変調構造を見出した。この構造は相転移点358 Kで変調のないノーマル相(normal phase)へ転移する。同時期の1987年SeifertらはFeを含有したオケルマナイト($\text{Ca}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}_2\text{O}_7$)を合成し、同じく変調構造を見出した。

ノーマル相への転移温度はFeの量により358 K ($x=0.0$)

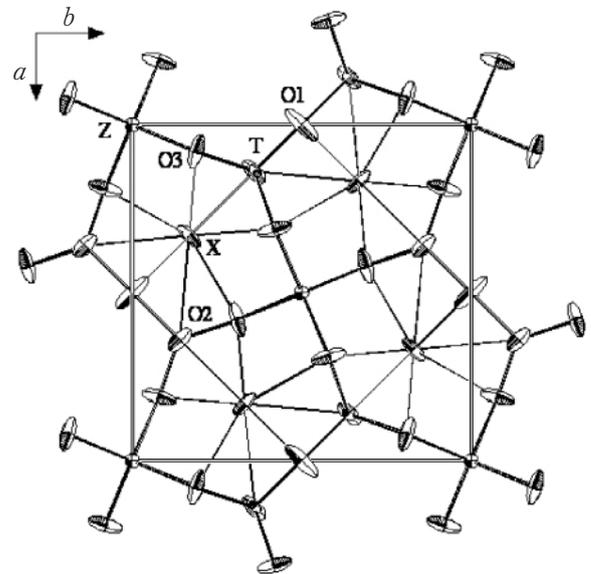


図1 メリライト族鉱物 $\text{X}_2\text{ZT}_2\text{O}_7$ の平均構造, c軸投影図

から523 K($x=0.7$)まで変化する。1989年に飯石一明らはCoを含有したオケルマナイト($\text{Ca}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$)を合成し、1990年にRöthlisbergerらならびにArmbrusterらはそれぞれさまざまな組成のメリライト族鉱物を合成して同様の変調構造を見出したが、その構造は解明されていなかった。その回折図形の例としてCoオケルマナイト($\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$)のプリセッション写真を図2に示す。回折点はCoオケルマナイトの基本周期に基づく主反射(main reflection)と変調周期に基づく衛星反射(satellite reflection)とに分けられる。後者は主反射を取り囲むように出現している。逆格子ベクトル $\mathbf{k}_1 = q(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$, $\mathbf{k}_2 = q(-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ を導入することで、すべての回折点について5つの整数 $hklmn$ で指数付けすることができる。すなわち逆格子点ベクトル \mathbf{h} に対し

$$\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{k}_1 + n\mathbf{k}_2$$

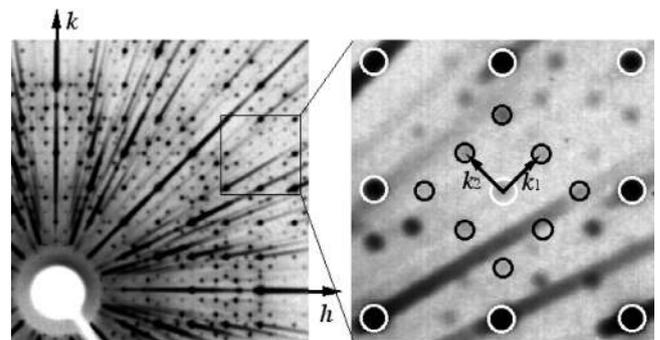


図2 Coオケルマナイトの0層プリセッション写真。右図は左四角内の拡大図。白丸は主反射を黒丸は衛星反射を表す。

である。二次元変調構造であるために2つのベクトルを追加する必要が生じている。ここで、 \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* は基本格子の逆格子ベクトルである。 q は室温では0.2913であるが、この値は温度によって変化する。これについての詳細は後で述べる。

de Wolfの考えでは主反射の逆格子点はすべて三次元空間内に存在し、衛星反射は新たに導入した2つの次元方向にシフトしていると考えられる。ここで主反射の回折強度のみを用いて構造解析を行うと、五次元空間に拡張された単位格子を三次元空間に投影した構造が得られることとなり、平均構造と呼ばれている。これは、通常の構造解析で $hk0$ の反射のみを用いて構造解析した場合に c 軸投影の構造が得られるのと同じ理屈である。さらに言う、衛星反射の逆格子点を三次元逆空間上に投影したものが実際に観測されている回折図形と考えると、五次元空間に拡張された結晶構造の三次元空間での断面が求めるべき変調構造ということになる。ここで注意すべきは、 q の値が無理数であればすべての断面が出現するので問題はないが、有理数の場合にはある限られたとびとびの断面しか現れないということである。このことは低温で見られる整合相(commensurate phase)の解析のところで述べる。

変調構造解析にあたり高次元空間群の決定が必要である。ただし平均構造の三次元空間群に二次元分付け加えられたものと考えられるので、五次元空間群であるが正確には(3+2)次元空間群である。この三次元分のところは格子の取り方を変えない限り平均構造の空間群と同じである。空間群の導出方法は、三次元空間群の場合と同様ラウエ群を決定した後、衛星反射も含めた消滅則も考慮して対称要素を決定していく。今回の例では $h00m\bar{m}$ (h は偶数)、 $hhl0$ (l は偶数)の消滅則から $P\bar{4}2_1m(p\bar{p}0, p\bar{p}0)0gg$ となった。Coオケルマナイトは変位変調であるので原子変位は二次元の変調波で表現され、その振幅と位相が構造パラメータとして加えられる。この際、衛星反射の回数に従って変調波の回数を制限するだけでなく、特殊点にある原子の変調波にはその対称操作によって制限が加えられる。これらが無駄にパラメータを増やさないことに役立っている。この解析例では、衛星反射も含めた3915の回折強度で85のパラメータを精密化し、 $R = 0.098$, $wR = 0.065$ となった。¹⁾ 変調構造を解析した結果、その特徴は(001)に平行な層構造を c 軸方向に結び付けているCaイオンの大きさとそれらの位置する8配位のサイトの大きさのミスマッチにより、6配位になっている部分が生じていることである。さらにその6配位の部分は4つが集まって束のような構造を形成している。これらの束は8つが隣接して八角形に配置している(図3)。

変調波の周期に関係する q の値は温度により変化することが報告された(Riester & Böhm, 1997)。その値は高温では減少し、低温になるに従い増加する。特に約160 Kでほぼ整合相と見なせる相($q = 0.324$)に転移することを見

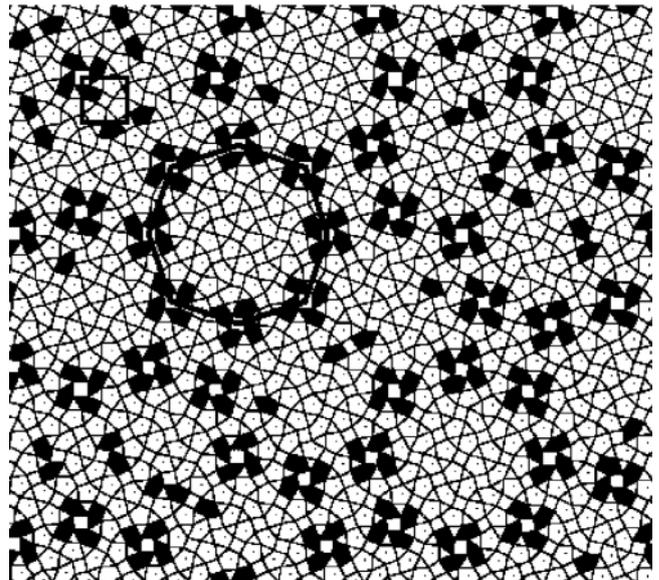


図3 Coオケルマナイトの変調構造、 c 軸投影図。三角形はSi四面体、四角形はCo四面体、五角形はCaの多面体を示す。左上の太線の四角形は基本周期を示している。黒で塗りつぶされた五角形は6配位のCaの位置を示している。これらが4つ集まった束になり、それらが八角形に分布している。

出した。この相についてRiesterら(2000)は空間群 $P\bar{4}$ を用い、 $q = 1/3$ の整合相として構造解析を行った。Kusaka(1999)も同様の測定を行い、242.3 Kで完全な整合相($q = 1/3$)に転移することを報告した。彼はこの q の変化による変調構造の変化をシミュレーションする方法を開発し、468 Kでの構造やこの整合相の構造を精度よく再現できることを示した。²⁾ 整合相のシミュレーションをする場合には、五次元空間をどの位置で切断するかが重要となってくる。周期に対して有理数倍の間隔で切断するために、特定の断面しか出現しないのである。切断位置を変えることにより、 $P\bar{4}$ のほかに $P1$, $P2_1$, $P2_12_12$ の構造が現れることがわかった。観測された消滅則から $P\bar{4}$ ではなく $P2_12_12$ (斜方晶系)の結晶が双晶しているものとして解析を行い、低温整合相の構造解析に成功した。³⁾ この時の構造パラメータの初期値にはシミュレーションで求めた値を用いたが、その解析結果とシミュレーションで得られた構造は非常に類似した構造となった。このように、高次元空間群に基づいた構造解析を行うことで、変調波周期の変化に対応した構造を導くことができる。特に整合相への転移についても、切断位置を選ぶことにより、非常に精度よく再現できることが多いと期待される。

文 献

- 1) K. Hagiya, M. Ohmasa and K. Iishi: *Acta Cryst.* B49, 172 (1993).
- 2) K. Kusaka: *Ph. D. thesis, Himeji Inst. of Tech.* (1999).
- 3) K. Hagiya, K. Kusaka, M. Ohmasa and K. Iishi: *Acta Cryst.* B57, 271 (2001).

超空間群と変調構造, 複合結晶の解析

小野田みつ子

結晶中に基本周期と非整合(インコメンシュレート)の変位や密度の波が立つ変調構造の高次元表現はde Wolffにより提案され, その一般化と最初の解析は山本昭二(無機材質研究所, 現在の物質・材料研究機構(NIMS))により1980年頃に報告された。変調構造を高次元空間に移せば周期性のある仮的高次元結晶とみなすことができる。その対称性は超空間群により記述できる。高次元構造因子の表現の導出と最小二乗法プログラムの整備により構造解析が可能となった。数式を用いた表現や概念図はすでに和文の解説に掲載されたので詳しくは省くが図1のように一次変調では波打つ線で原子が表現され非整合では第4の座標値すべてに存在密度をもつのでフーリエ和に相当する積分を波打つ線に沿って一周期だけ行った結果が回折強度を与える。¹⁾⁻⁴⁾波打つ様子は基本(平均)構造からのずれを表す変調関数として波数ベクトルについての複素フーリエ振幅(cosine項Aとsine項B)で記述された。山本による一般的な構造因子の表現が論文に掲載されたのが1982年, 仮的高次元結晶の対称性を表現する四次元超空間群775個すべてのリストが山本とオランダの研究者により報告されたのが1985年であった。プログラムREMOS(Yamamoto)とX線単結晶回折データを使い山本により解析された代表的な変調構造の物質として一次変位変調をもつチオ尿素SC(NH₂)₂(1980), 一次元密度変調で表現できるCuAuの反位相分域構造(1982), 一次元密度変調の磁硫鉄鉱Fe_{1-x}S(1982), 三次元密度変調をもつウスタイトFe_{1-x}O(1982), ab面内二次元非整合とc方向整合の変位変調をもつ1T-TaS₂の分域様構造(電荷密度波)(1983), 距離罰則関数の導入により低対称一次元変調が解析された斜長石Ca_xNa_{1-x}Al_{1+x}Si_{3-x}O₈(1984), 物性を考慮して対称を判断し一次元変調が解析されたNaNO₃(1985)などが挙げられる。

さらにBi系高Tc超伝導体で強い衛星反射がX線粉末回折でも観測されたのがきっかけとなり(1988), 超空間群利用のリートベルト解析プログラムPREMOS(Yamamoto)が開発された。山本らは80 K相と呼ばれたBi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_{8+x}の中性子粉末回折とX線粉末回折のデータを同時に用いて一次元変位変調とBi位置付近に余分の酸素が入っている特徴を見出した(1990)。三次元基本格子と波数ベクトルが決まり4個の整数 h, k, l, m を用いて粉末回折データを指数付けできれば初期モデルを基に主反射 $hkl0$ と衛星反射 $hklm$ ($m \neq 0$)が一部重なる場合でも平均構造の精密化と波打つ線状原子の振幅形状の精密化を一度に行うことができる。最近になってNIMSの竹村謙一らはヨウ

素の高圧X線粉末回折データを解析し分子性結晶から原子の結晶に移る中間状態である非整合変位変調構造が25 GPa付近で現われることを報告した(2003)。ひきつづき産業総合研究所(AIST)でのP, Scの解析をはじめ多くの元素が高圧下で非整合相となることが報告された。

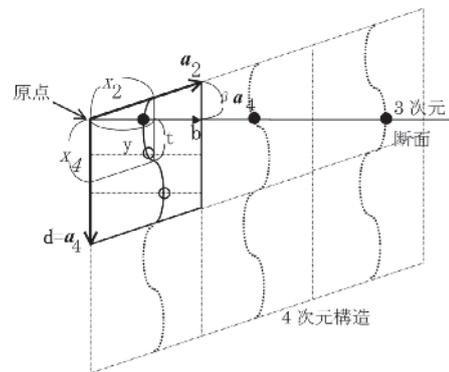


図1 高次元空間での並進の繰り返しにより変位変調原子の波打つ線状点集合としての像ができる

基本周期と対称性が異なる2種以上の部分構造が相互に貫入した結晶は複合結晶と呼ばれチムニーラダー型金属間化合物などが知られていたが1988年頃に三元系カルコゲン化合物で(PbS)₁₁₂VS₂などのミスフィット層状化合物(層状複合結晶)が多種存在することが現在の産業総合研究所(AIST)の後藤義人らやオランダ, フランスの大学により見出されて注目を集めた。すでに1970年代に(現)NIMSの加藤克夫により通常の単結晶構造解析法で(LaS)₁₂CrS₂が解析されていたが複数の部分構造の周期が非整合であれば構造全体に三次元周期はなく部分構造間相互作用のために変調が生じるのが一般的であり構造全体の記述には超空間群を用いるのが適当となる。⁵⁾(LaS)₁₂CrS₂と超伝導関連のラダーと呼ばれた(Ca,Sr)-Cu-O系化合物について, 超空間群利用の複合結晶単結晶構造解析プログラムFMLSM(Kato)を用いた加藤による解析が報告されたのが1990年である。1991年にはREMOS, PREMOSでも複合結晶の解析が可能となり多くの新規化合物が複合結晶であることが明らかにされ超空間群を用いて変調波の情報を含む構造パラメータが求められた。概念の理解がやさしくなく教科書もなかった事情から同じ研究所にいて山本や加藤の研究を見聞きする機会があった(現)NIMSのメンバーとAISTや東北大学のメンバーの協力により多くの解析が行われた(図2)。

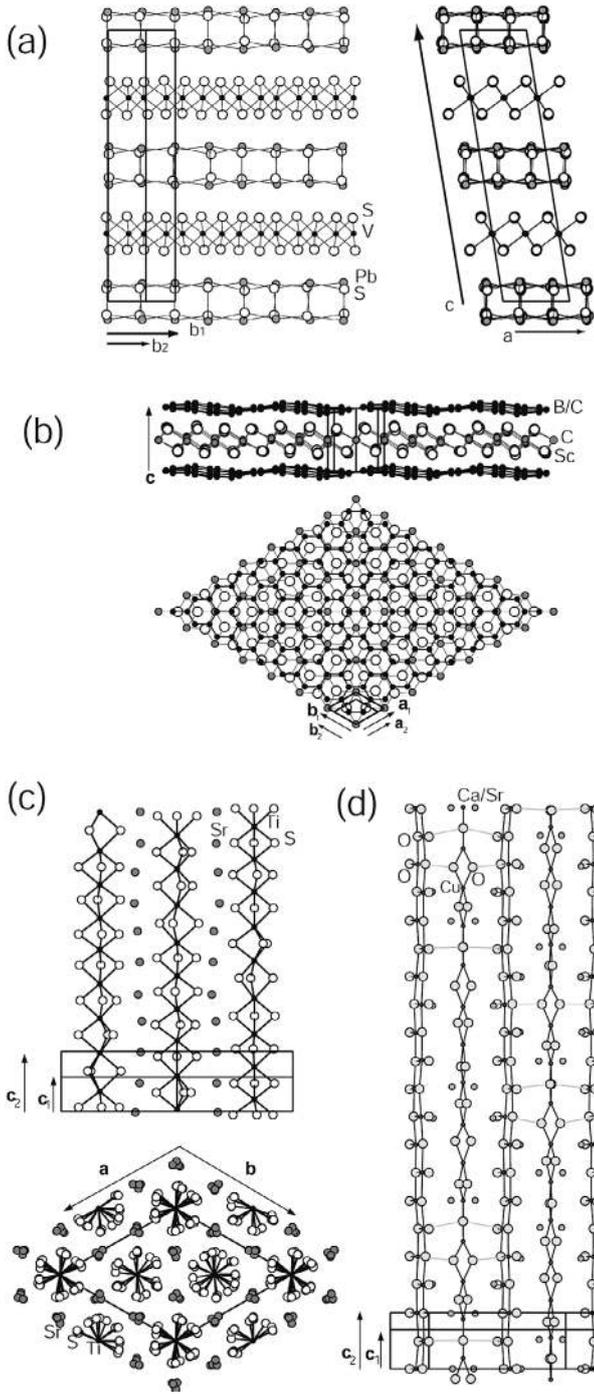


図2 複合結晶の例. (a) $(\text{PbS})_{112}\text{VS}_2$ (b) $\text{Sc}_2\text{B}_{11}\text{C}_{32}$ (c) Sr_xTiS_3 ($x = 1.145$) (d) $\text{Ca}_{13.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$.

後藤らが見出してFMLSMを使って解析した $(\text{PbS})_{112}\text{VS}_2$, $(\text{BiS})_{107}\text{TaS}_2$ などは岩塩型2原子層のPbSやBiSとCdI₂型(稜共有八面体層)のVS₂や三角柱配位層のTaS₂のスラブとが交互に積み重なった構造をもつ(1990). 非整合な回折のうち強い回折斑点は偽正方と三方とみられる2種の格子と判断され、*a*, *c*が共通で*b*が異なる2つの単位格子で指数付けできるが、弱い反射も含めてすべての斑点は4個の整数*h, k, l, m*を用いて $h = ha^* + kb_1^* + lc^* + mb_2^*$ で指数付けできる. 各部分の基本構造の対称操作をベクトルの組 $\{a^*, b_1^*, c^*, b_2^*\}$ が四次元逆格子の基本ベクトルの三次元へ

の投影であることを考慮して合体させれば四次元対称操作が得られる. 超空間群の表にそのまま載っているとは限らないが基底を選びなおすことにより775個の四次元超空間群の1つと等価であることを確認できる. 波数ベクトルを相手周期の逆数にとることになり反射 $hk0l$ には第1部分の平均構造の主反射と第2部分の*k*次衛星反射の両方が寄与して反射 $h0lm$ についても同様である. $h0l0$ は第2部分の共通の投影に対応するのに対し, $hklm$ ($k \neq 0, m \neq 0$)には第1部分の*m*次と第2部分の*k*次の衛星反射が寄与して回折斑点の構造因子は複数部分からの寄与の合計である.

ミスフィット層状化合物は硫化物やセレン化物で見出された物質群であるが後に熱電材料や超伝導関連の物質探索の過程で酸化物の中にも見出された. 東北大学の宮崎譲らは優れた熱電特性をもつCa-Co-O系化合物が岩塩型3層構造のCaO-CoO-CaO層とCdI₂型のCoO₂からなる複合結晶 $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.62}\text{CoO}_2$ であることを見出し, その中性子粉末回折データをPREMOSを用いて解析した(2002). 宮崎らは岩塩型4層構造とCoO₂からなる $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.63}\text{CoO}_2$ も見出して解析した(2003). NIMSの磯部雅昭らは岩塩型2原子層に水素を含むCa-Co-O(H)系の複合結晶を見出し $(\text{PbS})_{118}\text{TiS}_2$ の多形に似た斜方晶系の $(\text{CaOH})_{114}\text{CoO}_2$ と単斜晶系の $(\text{Ca}_{0.85}\text{OH})_{116}\text{CoO}_2$ の解析を行った(2007).

東北大学の請井一利らは $\text{Ba}_x(\text{Pt,Cu})\text{O}_3$ の単結晶回折データをREMOSを用いて解析しBaと $(\text{Pt,Cu})\text{O}_3$ の2つの部分がab面内は共通の周期をもち基本構造の*c*₁, *c*₂は互いに非整合なカラム状複合結晶であることを見出した(1992). 各部分は相手の*c*を周期とする変調を受けるが変位変調の振幅は大きい. (現)NIMSの佐伯昌宣, 小野田みつらは新規化合物 Sr_xTiS_3 ($x = 1.1-1.2$)のX線粉末回折データをPREMOSを用いて $\text{Ba}_x(\text{Pt,Cu})\text{O}_3$ と同様のカラム状複合結晶として解析し, $x = 1.145$ について詳細な構造パラメータを得た(1993). TiとSrの*z*座標をプロットして四次元表示の図を描くと*c*₁, *c*₂が非整合なのでTiとSrは

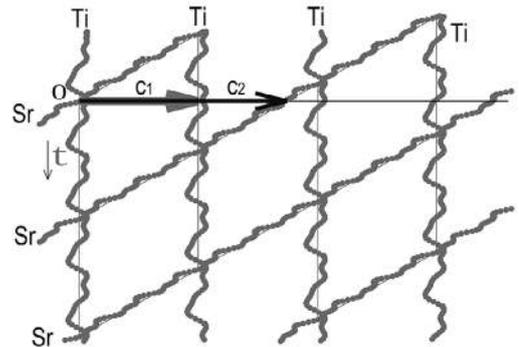


図3 非整合複合結晶の四次元表現. 水平な線は*c*₁軸または*c*₂軸に沿った座標を表し, *t*はそれに直交する第4方向の座標になる. 原子は*z*座標の揺らぎに応じた波うつ線で表される.

それぞれ四次元の第4軸と第3軸の方向に引き伸ばされて交差する線状点集合となる(図3)。水平線との交点が三次元での原子位置をしめすことから四次元パラメータを用いて三次元空間での原子配列を導ける。出発物質のSr/Ti比を変えると組成の変化に合わせた三次元構造ができる無限合致構造と呼ばれたが四次元表示では同じ超空間群、同じ一組の構造パラメータで記述でき1つの相とみなせる。

山本らがBi系7K相に属する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ の粉末回折データを解析した際、Bi層に余分の酸素が入ればその酸素の平均周期が短くなることを考慮して複合結晶と考えるモデルが検討された。Bi層の酸素が第2部分を、それ以外の原子が第1部分を構成すれば変調の波数ベクトルは組成の酸素量 $6+x$ の x の値と関係があるであろう。実際に複合結晶としての解析により妥当な酸素位置が求まり波数ベクトルは化学式と一致する値で表現された(1992)。少量の軽い元素が第2部分を構成するモデルはNIMSの道上勇一らによる $\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ ($x = 0.61$)や $\text{InCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ ($x = 2/3$)の解析でも用いられた(2001, 2004)。第1部分は稜共有の八面体層 InO_2 とその層を c 方向には直線型2配位によって結び付けている(Fe,Ti)または(Cr,Ti)からなり第2部分は遷移金属と同じ平面(c 軸に垂直)上にある酸素である。斜方晶系の(Fe,Ti)の場合はX線単結晶回折データを用い単斜晶系の(Cr,Ti)の場合はX線粉末回折データを用いて複合結晶として解析され妥当な構造パラメータが求められた。いずれも第2部分の散乱能が小さいため主反射と思われる強い反射は1組しか見られず通常の変調構造のように見えたが酸素位置や配位を理解するためには複合結晶としての解析が有効であった。

高圧誘起の超伝導の見出された $\text{Ca}_{13.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$ の解析が中性子とX線の粉末回折データを用いて(現)NIMSの太田智子らにより行われラダーを含む $(\text{Ca,Sr})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ と鎖状の CuO_2 の複合結晶(c 方向に非整合)が詳細に記述された例(1997)や五次元超空間群を用いてNIMSの小野田らに解析された層状複合結晶の $\text{Sc}_2\text{B}_{11}\text{C}_{32}$ (2001)、 $\text{CuV}_4\text{O}_{11}$ とCu鎖の複合結晶として筑波大学の小野田雅重らに解析された多様な物性を示す $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x = 2.2$)(2006)など特徴のある構造が多数明らかにされた。

変調構造に話題を戻すと道上勇一らは $\text{Ba}_x\text{Bi}_{2-2x}\text{Ti}_{4-x}\text{O}_{11-4x}$ ($x = 0.2747$)を不連続な変調関数を導入して解析し非整合シア構造であることを明らかにした(2005)。⁴⁾ 回折パターンは典型的な変調構造(例えば図1)の逆格子とは様子が異なっていて一次元変調であっても衛星反射と変調波の関係は容易には推定できない。直接法(九州大学の塩野正明らのLDEM法)を高倉洋礼ら(2001)と山本ら(2004)が高次元空間に拡張した方法が初期モデルを導くために使われた。四次元構造では線状の各原子は第4座標方向の限られ

た領域で存在し第4軸と一定角度で傾いた鋸波状の変調関数を基本としている。精密化には鋸波やクレネル関数も組み込まれているPetricekらのJANA2000が使われその結果を基に三次元構造が導かれた。 $\beta\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ を母構造としてゲストのBiを含む層を非周期的に取り除きホストの構造ブロックをシフトさせてTi-O豊富な層をドメイン境界として導入した構造になる。組成を書き直せば $\text{BaBi}_{2n-2}\text{Ti}_{4n-1}\text{O}_{11n-4}$ ($n = 3.640$)となり任意の値 n に対応した三次元構造を四次元のパラメータから系統的に導き出せる。続いてシア構造であるホモログス相 $\text{Ga}_4\text{Ti}_{m-4}\text{O}_{2m-2}$ の $m = 17$ の試料の回折データを用いて不連続な変調関数を導入した四次元構造の解析も行われた(2006)。ホモログス相 $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ の $m = 6$, $m = 9$ の試料と $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_2(\text{ZnO})_{2m+1}$ の $m = 6$ の試料について金属イオンを第1部分、酸素を第2部分とした複合結晶モデルで振幅の大きいジグザグ波変調関数を使った四次元構造の解析も行われた(2010, 2012)。

上に挙げた各ホモログス系で m や n が整数か有理数のときに三次元周期の相を考えると組成の変化に応じて格子定数や空間群の異なる多種類の相が存在することになるが、四次元表示では m , n が有理数か無理数かにはよらず系のタイプごとに存在する組成範囲の結晶について同じ超空間群を使って記述できる。各系ごとに同一の超空間群、同一の構造パラメータ(変調振幅を含む)で記述できるので1つの相とみなすことができ、組成に応じて変化するのは波数ベクトルの大きさであり、これは三次元結晶では分域様構造の境界の入る密度が組成によって変わると解釈されることが多い。高次元対称を用いて初めてホモログス系の相としての統一的理解が可能になったと言える。

超空間群の利用は先駆的な仕事が日本で行われた分野であり山本のプログラム各種と四次元-六次元の超空間群の表はウェブサイトから入手できる(<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/remos/yamamoto/>)。ヨーロッパでよく使われるJANA2000, JANA2006は多機能で単結晶と粉末データの両方に使えるしJANA2006では磁気散乱も含めて計算できる(<http://jana.fzu.cz/>)。マニュアルなど充分でない点もあるがユーザー支援の機能があり、これから始める人には入門しやすい。これらを有効に利用して適切な非整合相、整合相の解析が日本で広く行われることを期待する。

文 献

- 1) 山本昭二：固体物理 19, 781 (1984)。
- 2) 小野田みつ子：日本結晶学会誌 40, 161 (1998)。
- 3) 山本昭二：日本結晶学会誌 40, 367 (1998)。
- 4) 道上勇一：日本結晶学会誌 48, 54 (2006)。
- 5) 小野田みつ子：日本結晶学会誌 40, 202 (1998)。

誘電体の結晶学

大里 齊

日本の誘電体の研究は、主に強誘電体応用会議でなされてきた。毎年京都で開催され、外国からの参加も多く International session も設けられた。この会議は、諸外国からも注目され、予稿集が直ぐ世界に流れると聞いている。また、研究内容の速報性も求められ、日本応用物理学会誌に4ヶ月後には掲載される。この会議では、結晶学の発展に寄与することは少ないが、結晶学の貢献には大きなものがある。

著者は、1980年代後半から現在まで鉱物学・結晶学に基づいてエレクトロセラミックスの研究を続けてきた。主にマイクロ波誘電体にかかわるものである。1987年マイクロ波誘電体の利用により、自動車電話が小型化され、携帯電話が出現した。ちょうど『日本の結晶学—その歴史的展望—』が出版された頃にあたるので、“輝かしき発展”の一翼を担う材料かと信じる。マイクロ波誘電体は、誘電損失の少ない常誘電体が主体である。エレクトロセラミックスは、誘電率の高い強誘電体が主体で会議名も“強”が付けられている場合が多く、マイクロ波誘電体はその世界では異端児である。その異端ぶりは、あまりにも端正な構造であり、欠陥がなく、ほかのエレクトロセラミックスから超越しているからである。本稿では、そんなマイクロ波誘電体とエレクトロセラミックスのもう一方の雄である圧電体に触れ、機器の進歩がこの世界でも多大な影響を与えているので、それに基づくこの分野の展望を述べてみたい。

マイクロ波誘電体には、次の3つの特性が求められている。(1) 誘電損失 ($\tan\delta$) が小さい、(2) 目的に応じた誘電率、(3) 共振周波数の温度係数(温特)がゼロ ppm/°C に近い。(1) は、イオンの動きが電磁波に追従して動く時に発生する損失で、その逆数を品質係数 Q と呼ぶ。(2) は、電磁波の波長が誘電率のルートに比例して短くなるので、機器の小型化には誘電率の大きい材料、ミリ波のように波長が短く、短縮を要しない場合は、誘電率が小さい材料が利用される。(3) は、携帯電話を使用するどんな温度環境に対しても共振周波数が変化しないこと。

マイクロ波誘電体は、インドの M. Sebastian¹⁾ によって2,200種以上リストアップされているが、ここでは、次の3種類について報告する。(1) 擬似タングステンブロンズ²⁾: $Ba_{6-3x}R_{3+2x}Ti_{18}O_{54}$, (2) 複合ペロブスカイト: $Ba(Mg_{1/2}Ta_{2/3})O_3$ (BMT), $Ba(Zn_{1/2}Ta_{2/3})O_3$ (BZT), $Ba(Zn_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ (BZN) など(3) インディアライト/コーディエライト ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) 結晶化ガラス、(1) は誘電率が80-90と高く、移動体通信機器の小型化に貢献した。

(2) は、誘電率は24と中庸であるが、 Qf (f : 周波数) が240,000 GHzと高く、かつ温特ゼロの優れた材料である。(3) は、誘電率が4.7ときわめて小さく、次世代を担う高速・大容量無線通信用ミリ波誘電体として期待されている。

図1は、擬似タングステンブロンズ²⁾ の c -軸に伸長した単結晶のX線振動写真である。これによって c -軸方向に2倍の長周期の存在を著者らが発見し、強誘電体応用会議(1992)で発表した。強誘電体結晶物性を専門とする北大の沢口悦郎先生の特別講演の中で、このような基礎的研究が重要であるとお褒めにあずかった。図2は、基本周期 ($Pbam$) で構造解析した電子密度分布である。TiO₆八面体の頂点の酸素原子がスプリットしていることから八面体のチルトを見出し、長周期の結晶構造 ($Pbnm$) を報告した。この擬似タングステンブロンズは、ペロブスカイトブロックと五角形のサイトから構成され(図3)、固溶体を形成する。 $x = 2/3$ 組成でペロブスカイトブロックと五角形サイトで棲み分けが生じ、結晶構造が端正に ordering すると特性が良くなる例である。

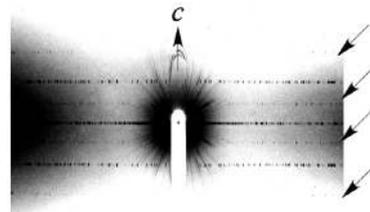


図1 2倍の長周期線を発見

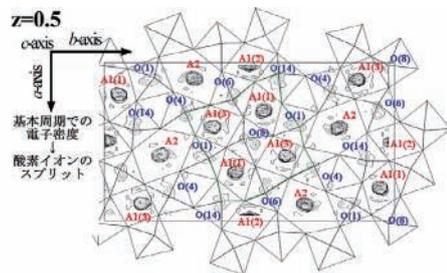


図2 長周期構造による酸素イオンのスプリット

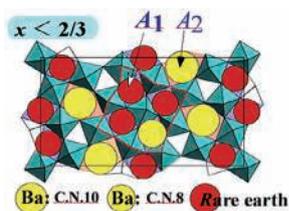


図3 擬似タングステンブロンズの結晶構造

次に、非常に高い Q を示す複合ペロブスカイトについて述べる。前項で触れた擬似タングステンブロンズは、相転

移をもたず、組成のオーダーリングにより高 Q を呈すが、複合ペロブスカイトのBMT, BZTなどは、order-disorder転移をもち、orderした構造が高 Q をもつとされている。その根拠は、1983年松下電気産業の川島俊一郎らによりBサイトを占めるイオンのorderingによるとされた。これに対して、古賀英一らはいくつかの例を示してorderingよりも組織の因子が効いているとした。著者らは、転移の伴わないすなわち対称性の変わらないorderingは高 Q を呈するが、order-disorder転移をもつ場合はorderingより対称性が効くとして検証を進めている。

第3の材料は、インディアライト/コーディエライトガラスセラミックスである。ミリ波は、誘電分極の反転に伴うロスが大きくなるので、 Qf が高く、かつ誘電率の小さい材料が求められている。コーディエライトとインディアライトは多形関係にあり、四面体を占めるSiとAlがorderしたものがコーディエライトで、disorderしたものがインディアライトである。一般にorderしたものが低温形で、disorderしたものが高温系であるが、この系はorder-disorder転移の前に分解溶解が起り、通常、固相反応ではインディアライトは得られない。通常、インディアライトは、ガラスがコーディエライトへ結晶化する途中に中間生成物として生成する。筆者らは、結晶化ガラスを製作し、インディアライトの多いものできわめて高い $Qf=220,000$ GHzを得た。従来、固相反応で得られたコーディエライトでは、 $Qf=40,000$ GHzであったので、実に5倍近い高 Q が得られた。インディアライトは対称性の高いdisorder型であるので、前述したorderingよりも対称性の高い相のほうが高 Q であることを裏付ける例である。さらに、四面体を占めるSiとAlのordering率とその四面体の体積・共有結合性との間に相関があることを明らかにした。

以上見てきたようにマイクロ波誘電体は、対称中心をもつ常誘電体のうちでも、対称性の高い材料が特性が良い。ここでは述べなかったが、高純度で欠陥のない材料が高 Q をもたらす。不純物や酸素欠陥のような結晶構造の乱れは、その近傍に分極を発生させ、品質係数 Q 値を悪くする。このようにマイクロ波誘電体は、純粋で欠陥がなく、高潔(高対称性)であり、ほかのエレクトロセラミックスとは一線を画す材料である。

次に、マイクロ波誘電体とは正反対な、大きな歪みを生み出すことを特徴とする圧電体について述べたい。最もホットで活発な研究は、環境に優しい鉛フリー材料の開発である。BaTiO₃系、(Na,K)NbO₃(NKN)系やタングステンブロンズ系などの材料研究が強力に進められ、著者らのグループのY. Guoら、および豊田中研の齋藤康善らは、Liをドーブしたニオブ酸カリウムナトリウム((Li,K,Na)NbO₃(LNK N))を同時に発見した(2004)。この材料は、圧電特性が高くなるモルフォトピック相境界(MPB)に存在し、高い圧電常数を示したのでその後の研究におおい

に貢献している。PbZr_{1-x}Ti_xO₃(PZT)のMPBにおける高い圧電常数の発現機構の解明が次世代鉛フリー圧電体の創製に欠かせないとして、さまざまなアプローチで研究が進められている。中でも結晶構造解析の果たす役割は高く、リートベルト解析でMPBに単斜晶が介在することが明らかにされた。詳細な結晶構造は、MPBなどにおける特性発現機構の解明に資し、圧電材料の設計指針に貢献するであろう。

著者らは、鉛フリー圧電体でもあるランガサイトの圧電発現機構を解明したので報告する。ランガサイト(La₃GaSiO₁₄)は、電気機械結合係数、 Q 値、温度特性に優れるので、表面弾性波(SAW)フィルターとして開発が進められ、現在は高温まで転移点がないので高温での燃焼圧センサーなどに利用されている。この結晶は、四面体の骨格がフレームワークを形作るケイ酸塩である。 a 軸方向に並ぶ八面体席とdecahedronの間にイオンの占めないオープンスペースが存在する。 a 軸方向に圧力を印加した場合、酸素のケージは歪むがその中の陽イオンはオープンスペースの存在により、その原子間距離は変わらず、歪みを発生させる。今後、シリカ四面体のフレームワークを形成するケイ酸塩において新圧電体材料の探索が期待される。

最後に、1960年代にコンピュータが出現、その発展を牽引したのが鈹物学・結晶学であった。1世紀前にX線解析が始まると同時に開発されたワイセンベルグおよびプレセッションカメラを用いた研究から、4軸型自動単結晶X線回折装置へ、1960年代には多くの構造解析ソフトが開発され、その恩恵に授かってきた。1980年代に入ると強力なX線発生装置フォトンファクトリーが建設され、精密な結晶構造解析が可能となった。顧みれば、筆者らも、逆格子の写真撮影から始まり、4軸自動回折計、フォトンファクトリーの利用と時代の流れの中で研究を進めてきたと感じる。現在は、回折線構造解析が装置の発展とともにRietveldや最大エントロピー法による電子密度解析(MEM)などの解析手法がおおいに発展し、諸科学との領域を超え、結晶構造と特性の相関から材料の機能発現機構の解明に基づき新材料の設計を目指す構造物性研究分野が発展段階にある。冒頭に強誘電体応用会議について書いたのは、誘電体研究で結晶学の果たす役割は大きく、結晶学を学んだ多くの若い研究者に基礎的かつ応用に直結する構造物性研究に挑んでいただきたいからである。

文 献

- 1) M. T. Sebastian: Dielectric Materials for Wireless Communication, Elsevier, Amsterdam (2008).
- 2) H. Ohsato: *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 2703 (2001).
- 3) H. Ohsato: Materials Science and Technology, Ed. by S. D. Hutagalung, p.15, Intech, Rijeka, Croatia (2012).

粉末回折図形と Laue Class

大政正明

結晶からの回折像を視覚的にわかりやすく取り扱うために、各逆格子点にそれぞれの回折強度 $I(hkl)$ を重みとして付した重み付き逆格子 (Weighted Reciprocal Lattice: 以下 WRL と略称) を考える。単結晶試料の回折では WRL に対応する回折斑点を分離して直接観測することができる (例えば X 線プリセッション写真)。粉末試料の場合は無数の結晶粒子の方位がばらばらであることにより、それぞれの粒子に対応する逆格子点は原点を中心とした同心球上に分布することにより、孤立した回折斑点ではなく同心球として観測される (いわゆる Debye-Scherrer 環)。それゆえ粉末回折で得られる情報は各逆格子点の原点からの距離のみであり、逆格子点間の角度の情報は失われる (一次元の情報になる)。また原点からの距離が等しい逆格子点は重なり、回折強度は重なった逆格子点の強度の和になる。この事実により、粉末試料を用いる結晶構造の研究では単結晶試料の場合に直接観測できる情報が得られず、次の2つの過程が必要になる。

1. 一次元の情報から三次元の格子の復元 (格子定数の決定)。
2. 「重なった強度」から Laue class (WRL の示す対称性) の決定。

第1の過程は「指数付け」の問題として古くから研究者の興味を引き、多くの研究がなされた。とりわけ伊藤貞市¹⁾ はすべての回折線を三斜晶系として指数付けを行って格子定数を導き、格子の規約化により正しい格子を求めるという卓抜した方法を提案し広く用いられた。2番目の Laue class の決定については、観測される「重なった強度」の分離が困難なことが理由で顧みられなかった。筆者らは Laue class の決定に必要な情報を粉末回折の測定から取り出すことが可能なことを見出した²⁾ のでその概略を以下に示す。

1. 強度分布の対称性 (Laue class)

単結晶試料の WRL の示す対称性から導かれるのが Laue class であり表1の11種類に分類されている。

表1 11の Laue class

三斜晶系	単斜晶系	斜方晶系	三方晶系	正方晶系	六方晶系	立方晶系
$\bar{1}$	$2/m$	mmm	$\bar{3}$ $\bar{3}/m$	$4/m$ $4/mmm$	$6/m$ $6/mmm$	$m\bar{3}$ $m\bar{3}/m$

三方晶系から立方晶系までの4つの晶系に属する結晶には、表の下段に示す対称性の高い class (holohedral class) に属するものと、上段の対称性の低い class (hemihedral class) がある。三方晶系より高い対称性の場合には2本あるいは3本の逆格子軸は等しい長さである。長さの等しい2軸の間の角度を2分しほかの1軸を含む平面を考えると、WRL の示す強度分布がこの平面に関して鏡面对称を示せば Laue class は holohedry (完面像) であり、鏡面对称を示さなければ hemihedry (半面像) である。例として正方晶系の結晶を考える。Laue class が4回回転軸を含む鏡面对称をもつ $4/mmm$ の場合には $I(hkl)$ と $I(khl)$ は等しく等価であり、鏡面对称のない $4/m$ の場合には両者は等しくなく等価ではない。

いま完面像の対称性を G で表し半面像の対称性を L で表すと、 L は G の部分群になる。 G には L に含まれない n 個の対称操作 g_n が含まれ、 n は通常1である。三方晶系と六方晶系の場合は同じ座標系が設定できるので、6回回転軸を3回回転軸と2回回転軸の組み合わせと考えると共通に取り扱うことができ、 $6/mmm$ を完面像、 $6/m$ と $\bar{3}/m$ を半面像 ($n=1$)、 $\bar{3}$ を tetertohedry (四半面像、 $n=2$) と見なすことができる。

2. Laue class の決定

粉末回折で得られる強度をそのまま用いて WRL を構築すると、各逆格子点は $I_1(hkl) + \dots + I_{2n}(hkl)$ (n は対称操作の数) の重みをもつ。Laue class が完面像の場合には各逆格子点は強度の等しい等価なものが重なるので $2nI(hkl)$ の重みをもち、半面像や四半面像の場合には対称操作 g_n で結ばれる $2n$ 組の WRL が重なり強度が異なり等価でない逆格子点が重なる (複合 WRL)。この場合、WRL の対称性が示す「完面像」は見掛けの対称性である。

Laue class の決定には結晶構造の (示す対称性の) 情報の抽出が必要であり、そのために複合 WRL のフーリエ変換 (パターン関数) を求めることが必要である。複合 WRL では構成する WRL 同士の干渉はなく、複合 WRL から求めたパターン関数は単独のパターン関数が対称操作 g_n により重なったものとして扱うことができる。パターン関数は原子間ベクトルの集合であり、位置と位置同士を結ぶベクトルの集合で置き換えて考える。もし試料が完面像の対称 G をもつならば、粉末回折データから導かれるベクトル集合は $2n$ 個のベクトル集合の単なる重ね合わせ

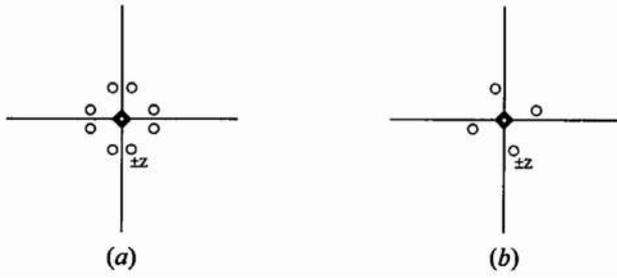


図1 一般同価点の分布. (a) 4/mmm (b) 4/m.

せである. 一方半面像・四半面像の対称 L をもつ試料では導かれるベクトル集合は n 個の対称要素 g_n で関係づけられる $2n$ 個のベクトル集合の重ね合わせになる. 重ね合わせたベクトル集合は複合ベクトル集合と呼べる. また対称操作 g_n は G に対しては内在的な性質として働き, L に対しては付帯的な性質として働く. それゆえ G のベクトル集合に存在する g_n で関係付けられるベクトルは L のベクトル集合には存在しない.

図1に4/mmmと4/mの一般等価点の基本集合を示す. 図2の(a)と(b)に図1の基本集合から導かれたベクトル集合をそれぞれ示す. 図2(c)には図2(b)に示したベクトル集合に c 軸を含む対称操作 m で変換したもう1つのベクトル集合を重ね合わせた複合ベクトル集合を示す. 4/mmmには4回回転軸を含む鏡面があり, この鏡面で結ばれる点の間のベクトルは鏡面に垂直な方向すなわち $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ に沿った方向に現われる. 一方の複合ベクトル集合にはこの方向のベクトルは存在しない. それゆえパターン関数の $P(u00)$ と $P(uu0)$ を求めると試料のLaue classが4/mmmか4/mかを決定できる.

六方晶系と三方晶系に属する4つのLaue classおよび立方晶系の2つのLaue classも同様に特定の方向のベクトルの集中で識別が可能である.

三方晶系以上の高対称の物質の粉末回折では対称性ではなく幾何学的な原因により回折の重なりが生ずる. 逆格子の原点から逆格子点 hkl までの距離は次式で与えられる.

$$Q^{1/2} = 1/d = (Na^{*2} + l^2c^{*2})$$

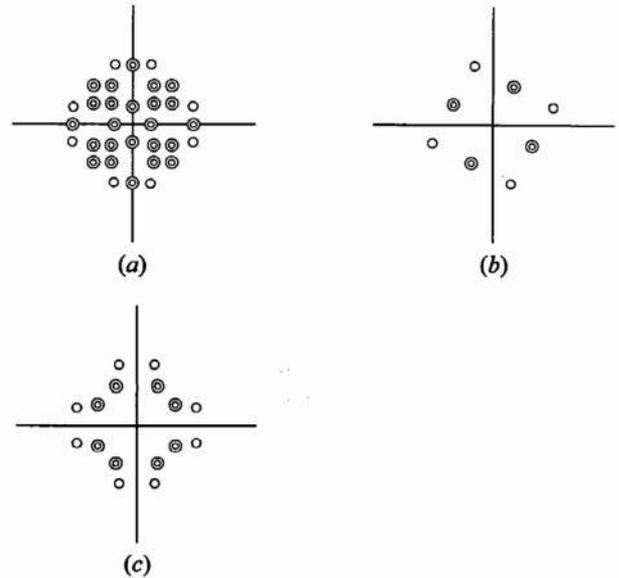


図2 c 軸に垂直なベクトルを示す. 一重および二重の円はそれぞれベクトルの重複が二重および四重であることを示す, 原点の表示は省略.

(a) 4/mmmのベクトル集合 (b) 4/mのベクトル集合 (c) 複合ベクトル集合. 4/mのベクトル集合に同じものに m の操作を施したものを重ねた.

N は正方晶系では $h^2 + k^2$, 三方晶系と六方晶系では $h^2 + hk + k^2$ で与えられる. 立方晶系の場合は l^2c^{*2} はなく N は $h^2 + k^2 + l^2$ である. h, k, l は皆整数なので, これらの組み合わせが同じ値を与える場合があり, 粉末回折は重なる. 例えば立方晶系の333と511は両者とも N が27になる. Laue classの決定ではこのような回折をパターン関数の計算から除外して構わない.

文 献

- 1) T. Ito: *X-ray Studies on Polymorphism*, Maruzen, Tokyo (1950).
- 2) M. Ohmasa and K. Ohsumi: *Acta Cryst. A* **51**, 87 (1995).

Masaaki Ohmasa

第4章

構造化学・材料化学

1. 構造化学

金属錯体の光励起結晶構造解析

小澤芳樹

分子あるいは固体が、光照射など外場からの物理的な摂動によって、励起状態あるいは準安定状態を生じるとき、その立体構造変化を直接観測することができれば、励起状態の電子状態など、有益な情報が得られる。結晶中で過渡的な構造を結晶を破壊せずに生じさせることができれば、結晶構造解析の手法で立体構造変化の情報を定量的に得ることが可能となる。

単結晶に光を照射して構造変化をX線回折法により検出する実験は、1970年代頃から光化学反応を起こす固体試料に対して行われたのを始めとして、タンパク結晶内での小分子の光解離や、光誘起構造相転移現象、低温での有機ラジカル種の捕捉など、さまざまな結晶試料に対して試みられてきた。1990年代後半からは、第三世代放射光実験施設の高輝度でピコ秒レベルの時間構造をもつパルスX線の利用とIP、CCD、半導体検出器による迅速な回折計の開発で、より短い寿命の構造変化に起因するX線回折強度の微小変化を、短時間の計測で検出することが可能となった。現在ではPhotocrystallographyと呼ばれる結晶学の一分野を占めるまでに至っている。

遷移金属錯体は、金属と配位子間の電荷移動遷移や、スピントスオーバー錯体を代表とする、温度や光照射に伴うd電子のスピン状態の変化など、光照射に伴う構造と物性変化の相関を研究する手段として単結晶構造解析が注目されてきた。光照射による金属錯体の結晶中での構造変化を直接観察した代表的な研究例として、大橋裕らのコバロキシム錯体の光反応、Philip Coppensらのニトロプロシド錯体のニトロシル基の光構造異性化反応の直接検出などが挙げられる。いずれも光照射により構造変化を起こした分子の寿命は非常に長く、結晶を暗所や低温で、結晶を破壊しないように光を照射して反応生成物を蓄積し、光生成物の濃度をできるだけ高めた状態を保つ工夫をしてX線回折測定が行われた。

一方、化学反応を伴わない光励起状態では、いったん生じた励起種の寿命が短く、低温でも蓄積することなく基底状態に戻ってしまう。しかもその構造変化はわずかであり、従来の結晶構造解析の手法をそのまま適用することは非常に困難である。分光測定の場合は、励起種の濃度が0.1%程度であっても、励起種固有からの信号があれば、そのみを精度よく直接検出することはそれほど難しくない。ところが周期的構造から起こるX線回折は、必ず基底状態の分子と励起状態の分子が乱れた(disordered)構造の情報しか得ることができず、わずかに構造変化した0.1%の励起

分子を99.9%の基底分子から分離することは難しい。光照射時と非照射時の構造変化を精度良くとらえるには、新しい実験手法と構造解析手法が必要と考えた。

筆者が1992年に姫路工業大学(現兵庫県立大学)鳥海幸四郎教授の研究室に助手として着任したとき、兵庫県西播磨地区に建設予定のSPring-8の放射光X線を利用した最先端の研究として光励起構造を単結晶X線回折法で説明するというテーマが教授より提案された。筆者自身、光励起結晶構造解析の経験はまったくなかったので、1995年より1年間、ニューヨーク州立大学のCoppens教授の研究室に滞在し、そこで光励起構造解析法について学び、実験室系で光照射X線回折装置と解析手法の開発研究を行った。

光照射下でのX線回折強度変化を高精度で検出するには、分光測定と同じように、光照射時(光-ON)と非照射時(光-OFF)のX線回折強度変化を時間分割で繰り返し測定し、その差を増幅して取り出す方法が有効と思われた。X線検出器として時分割が可能なシンチレーションカウンター(SC)を用いた。励起光は連続発振レーザーを機械的なチョッパーによりミリ秒程度の周期で断続して照射する。それに同期して、SCからの信号を光-ONと光-OFFに分離し、強度差を検出することにした。励起寿命より長い期間光を連続照射する条件下では、結晶中の光励起種はランダムに生成し、その濃度は一定の「擬定常状態」と見なせる。励起分子は基底分子とほぼ完全に「乱れた結晶構造」として取り扱うことが可能である。単結晶試料は4軸回折計に取り付け、 ω -2 θ スキャン法を用いたが、光のON-OFFの間に軸が移動しないように、2 θ のスキャン範囲を96ヶ所に分割して、計測時には軸を静止するステップスキャン方式をとった。例えば1つの回折点の強度が1万カウントあるとすると、この強度の自然の揺らぎはほぼ平方根の100カウント程度になる。光ON-OFFの強度差が1%程度なら、計数誤差と同等になる。したがって1つの回折点の積分強度としては十分でも、光照射に伴う回折強度差を高精度で測定するには、通常よりもはるかに高いカウント数が要求され、1つの回折点の測定時間は、通常の10倍から100倍近く必要であった。計測された光-ON、-OFFの回折強度の変化から構造変化を定量的に計量するため、構造因子の代わりに、その変化率(response ratio)を直接用いて原子パラメータを最小二乗法で精密化するプログラムを新たに作製した。

物質が光励起過程で大きく分子構造が変化するのは、電子励起(励起一重項状態)の後、構造が変化してエネルギー

ギー準位が安定化する励起三重項状態と考えられる。励起三重項が基底状態に戻るときにリン光を発すれば、分光測定より励起種の寿命や結晶中での濃度も推定できる。励起三重項状態からの発光寿命が比較的長いとされる重水素化したロジウム(III)ピリジン錯体 $[\text{RhBr}_2(\text{py}-d_5)_4]\text{Br}\cdot 6\text{D}_2\text{O}$ を対象試料とした。この錯体の発光はd-d遷移に帰属され、液体窒素温度以下で発光寿命がミリ秒に達する。単結晶をHe冷凍機のクールドヘッドに取り付け、40 KでArレーザー(488 nm)を照射し、約1ヶ月かけて50点程度の指数について回折強度変化を測定した。測定結果から構造変化の精密化も行った。¹⁾

帰国後まもなくSPring-8が完成し、1999年に鳥海教授が低温でバックグラウンドの低いX線回折像を得る目的で、試料とIP検出器を一体で真空槽内に入れた「低温真空カメラ」を開発し、BL02B1ビームラインに設置した。この装置を用いて光照射X線回折実験を行った。IPはSCと異なり時間分解能がないので、光-ON、光-OFFの回折を別々に測定し、個々の指数ごとに回折強度の差を求めるしかない。強度の差を精密に測定するには、IPの読み取り誤差を低減させる必要があった。そこで、光ON-OFFの回折点を同一のIPに、位置を少しずつずらして記録し、1回で読み取りを行う「多重露光法」を考案した。すなわち光-OFF状態でのX線露光後、読み取りをせずにIPを円筒に沿った方向に回折点が重ならない程度(1~2 mm)程度移動させ、そのまま光-ONの露光をする。この動作を数回繰り返した後に読み取りを行う。この方式で、光-ON、-OFF時の回折像を同じ条件でほぼ同時に読み取ることができる。IP上に最初に記録された回折点は時間経過による強度の減衰が避けられないが、解析時の尺度因子で補正が可能であった。

励起三重項状態で、電子数の多い金属原子の原子座標が大きく変化すれば回折強度変化も大きいと考え、測定対象試料として、フォトルミネッセンスを示す二核白金(II)錯体 $(\text{nBu}_4\text{N})_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ を選んだ。錯体中の2つのPt原子は4つのホスホン酸で架橋され、Pt...Pt原子間距離は、2.92 Åで直接相互作用はない。光励起状態では、Pt...Pt方向の結合性非占有 σ 軌道に電子が入り、金属原子間距離が短縮するとされる。励起光はHe-Cdレーザー(442 nm, 0.1 W)を用い、He冷凍機で30 Kに保った結晶試料に導入した(図1)。構造解析の結果、Pt-Pt距離が励起状態で約0.23 Å短縮される様子を、光差フーリエ図と励起構造の最小二乗法による精密化で定量的に明らかにした(図2)。²⁾論文発表は、同様の化合物についてCCD検出器を用いたCoppensらのグループに先を越されてしまったが、低温真空カメラを用いたIP多重露光法は、広い検出面を利用して、逆格子空間の90%近くの領域の多数の回折点を短時間で測定できる点で有利であった。東京工業大学の星野学らはこの装置を用い、発光性金錯体の多形結晶において、光照射時の電子密度分布変化の違いを検出し、発光挙動と

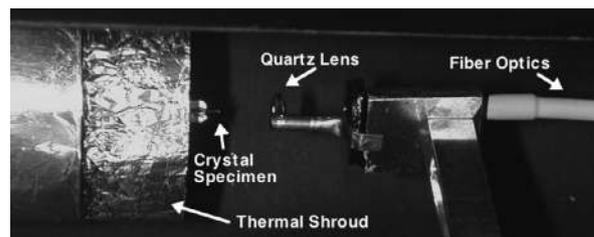


図1 真空カメラ内部のクールドヘッドに取り付けた結晶と励起光照射装置

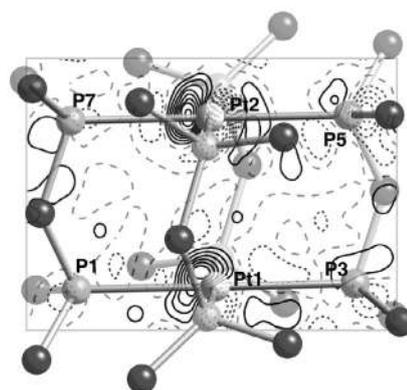


図2 $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4+}$ の光照射時の光差フーリエ図。分子構造と重ね合わせて描いてある。実線と点線がそれぞれ正、負の電子密度分布の等高線($0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$)を表す。

励起状態の電子構造の相関について考察している。³⁾

短寿命種の単結晶X線回折強度測定法は、その後、放射光のパルスX線とパルスレーザー光を同期させることにより、蓄積型のCCD検出器でもpump-probe法による測定が実現し、現在では発光寿命かそれ以下の時間分解能で測定可能となった。さらに、エネルギー幅のあるX線(pink-beam)を用いた疑似ラウエ法によるサブナノ秒の時間分解回折実験がKEK-ARで足立伸一らにより行われており、擬平衡状態の励起構造から、より短い時間での励起構造とその減衰過程などの変化も追跡可能となってきている。

一方、発光性多核金属錯体の励起構造解析の研究は、前述のPt二核錯体のほかには、同様の電子状態をとるRhの二核錯体や、配位子の結合角の変化を起こす銅錯体などを対象化合物とする数例にとどまり、研究分野としてはなかなか発展していない。筆者らも、いくつかの多核金属錯体を対象に実験を行ったが、大部分は構造変化が検出できない、検出できても光照射による結晶の熱膨張と区別が付きにくい、構造変化と励起状態の電子構造との対応の解釈が困難など、非常に難しい実験であることを痛感している。

文 献

- 1) Y. Ozawa, M. R. Pressprich and P. Coppens: *J. Appl. Cryst.* **31**, 128 (1998).
- 2) Y. Ozawa, M. Terashima, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Chem. Lett.* **32**, 62 (2003).
- 3) M. Hoshino, H. Uekusa, S. Ishii, T. Otsuka, Y. Kaizu, Y. Ozawa and K. Toriumi: *Inorg. Chem.* **49**, 7257 (2010).

放射光による極微小単結晶構造解析

安田伸広

放射光を利用した数ミクロンからサブミクロンサイズの極微小単結晶構造解析は、海外では第2世代放射光施設を利用して1980年代初めにスタートした。日本では1980年代後半から活発に研究がなされ、第2世代放射光施設である高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリー(PF)では、1991年に大隅一政らが白色X線を使用して0.8 μm 径のモリブデン単結晶からのラウエ回折像の測定に成功している。その後、惑星間塵や隕石中の化合物などの解析が行われた。

PFよりさらに高強度なX線が得られる第3世代放射光源を極微小単結晶の構造解析に利用するために、ヨーロッパの放射光施設であるESRFでは、集光X線利用ビームラインであるID13が1990年代中頃から稼働を開始し、日本では1997年にSPring-8の偏向電磁石を光源とするBL02B1ビームラインが単結晶構造解析ビームラインとして共用化されている。BL02B1ビームラインでは、溝付シリコン単結晶モノクロメータによるサジタル集光を利用して、2005年に兵庫県立大の鳥海幸四郎らにより $100 \times 75 \times 2 \mu\text{m}^3$ のフラーレン誘導体結晶の構造解析が行われた。¹⁾ 現在、BL02B1ビームラインでは溝なしシリコン単結晶モノクロメータがサジタル集光に導入され、より集光度の高いX線を利用した数ミクロンサイズの無機微小結晶の構造解析が可能になっている。

一方、2000年代になると、実験室系においてもX線発生装置に集光装置を導入することで高輝度化が進み、現在では測定可能な単結晶のサイズは10 μm 程度になっている。また、X線回折計や構造解析ソフトウェアの自動化も進み、結晶学以外の分野の研究者も実験室系だけでなく放射光施設を利用して構造解析を行えるようになってきた。このような状況下で放射光施設を利用する理由は大きく2つあると考えられる。1つは複雑な構造に対して高精度な構造解析をする場合であり、もう1つは実験室系での構造解析に必要な大きさの結晶が得られない場合である。どちらも放射光の特徴である高輝度性を利用しようというものである。

特に、後者のように再結晶を試みても大きな単結晶が得られない場合や、合成直後の混合物中に結晶が析出した場合、そのまま微小結晶1粒を取り出して単結晶構造解析ができれば、これまで構造決定が不可能であった結晶の構造解析が大幅に進むと期待できる。また、触媒や誘電体材料のように粒子サイズが機能発現に直接関係する系では、任意の粒子サイズでの構造解析が機能解明に有効である。こ

れまでは、このような試料は放射光粉末X線回折測定によって構造解析されてきたが、多数の結晶粒子の平均構造を測定していることや、多成分試料などの場合の解析の困難さを考えると、極微小単結晶構造解析は非常に魅力的な手法である。そのためには、より小さな結晶の構造解析法の実現が期待され、放射光の効率的な集光技術の利用が必須になる。

このような状況の中、2005年から高輝度光科学研究センター(JASRI)の高田昌樹を代表とするCREST研究がSPring-8 BL40XUビームラインにて始まり、木村滋(JASRI)らとともに筆者も研究チームの一員として精密X線回折計(ピンポイント構造計測装置: 図1)の開発に携わった。このX線回折計は、BL40XUのヘリカルアンジュレータからの高強度X線とゾンプレート集光光学系を組み合わせ、微小領域で起こる反応現象を時間分解測定することを主目的に設計されたが、その高強度X線を使った1 μm 以下の単結晶構造解析法の開発も並行して進められた。²⁾

BL40XUのヘリカルアンジュレータから放射される 10^{15} photons/secの円偏光準単色X線はシリコン(111)チャンネルカットモノクロメータで単色化され、X線回折計に設置されたゾンプレートによって、縦横のビームサイズは $1.4 \times 2.9 \mu\text{m}^2$ 、フォトンフラックスは 1.25×10^{10} photons/sec程度に集光される。これはBL02B1の集光X線の約3000倍

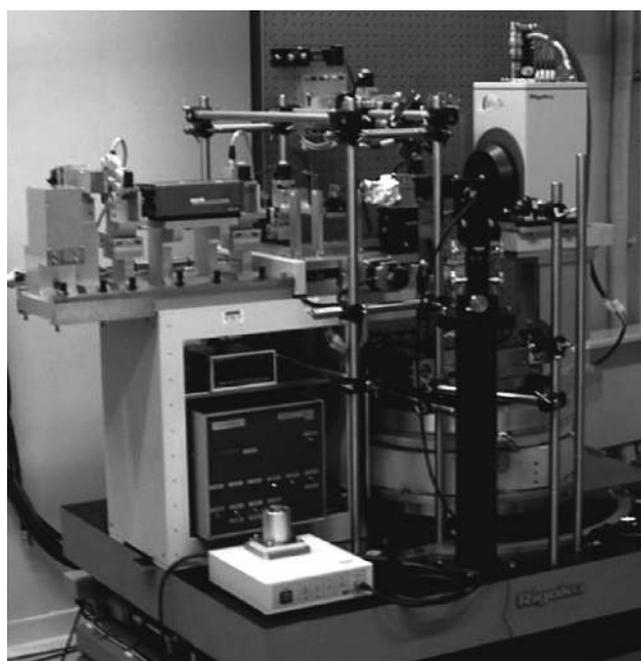


図1 SPring-8 BL40XUビームラインに設置されているピンポイント構造計測装置

の明るさである。集光X線はピンホールによる微小X線束と異なり、多くのX線を試料に照射できるとともに、試料に照射されないX線による散乱を低減し、シグナルバックグラウンド比を向上させる。単色X線を使うため、回折強度測定は ω 軸の振動写真法で行うが、数ミクロンの集光X線を数ミクロン以下の結晶に常に照射するため、 ω 軸にはエアベアリングを使用した高精度ゴニオメータを採用し、試料位置での偏芯誤差は $\pm 250 \text{ nm}/360^\circ$ になっている。また、X線の上流側から試料を観察できるように試料観察用の顕微鏡を設置し、あらかじめ決めておいたX線ビーム位置で結晶を回転させればX線が必ず照射できるようになっている。検出器は(株)リガクのSaturn724 CCD検出器を採用し、制御やデータ処理のためのソフトウェアも市販のものとはほぼ同等のインターフェースと機能をもつようにした。

この精密X線回折計を利用して、2006年には $600 \times 600 \times 300 \text{ nm}^3$ のBaTiO₃サブミクロン単結晶の構造解析に成功した。図2(a)は測定されたBaTiO₃結晶の電子顕微鏡写真であるが、粒子サイズが光学顕微鏡の分解能のほぼ限界であり、マニピュレータを使用しても1つの単結晶を取り出すことができなかつたため、複数の結晶がガラス針の先端についている。実際に測定された回折像には複数の結晶からの回折点が観測されているが、その中から1つの結晶粒子の回折点の組を抽出して構造解析した結果、 R 因子($I > 2\sigma(I)$)が5.24%で結晶構造が得られた(図2(b))^{2),3)}

その後、有機化合物として2 μm 角のシチジン単結晶を測定し、さらに、NISTの粉末X線回折用のシリコン標準試料から10 μm と1 μm 角の粒を取り出して単結晶構造解析を行い、測定精度の比較も行った³⁾。この集光X線を使用した極微小単結晶用のX線構造解析装置は2010年から共同利用に供されている。そして、数ミクロン角の無機触媒試料や有機金属錯体、有機化合物、数百nm角の誘電体材料などの回折実験に利用され、実験室系はもちろん偏向電磁石からの放射光X線では観察することができなかつた詳細な分子構造や結晶構造に関する議論が行われている。

しかし、上に述べたように単結晶1粒だけを取り出して針先に取り付ける技術は、PFでの研究が始まった頃から

の懸案であるにもかかわらず一般的な手法は確立していない。もし、構造解析のみが目的であればBaTiO₃の例のように数粒の回折像から1つの結晶方位のデータを抽出して解析することは十分可能である。しかし、機能と構造の関係を研究する場合には、どの粒子が機能を発現しているのかを1対1で対応づけることが重要であり、そのための結晶ハンドリング技術の開発が必要である。1996年にドイツのグループが電子顕微鏡下で結晶を取り扱う装置を開発している。筆者も2010年に収束イオンビーム装置(FIB)を結晶探索に利用して取り付けられた250 nm粒子の回折測定を行っている。

また、数ミクロンまで集光した高強度X線ビームによる結晶試料へのダメージは有機化合物や有機金属錯体においても顕著に見られるようになり、ビームサイズに対して結晶が大きい場合には、結晶が劣化したらビーム照射位置をずらして新しい部分を使って測定するようなタンパク質構造解析で使われる手法が有効であることが示されている。

現在の装置でも100 nm角程度までの単結晶構造解析が可能であるが、SPring-8ではさらなる高輝度化を実施する計画が進められており、X線の強度は今後も向上すると期待できる。さらに、高輝度なX線自由電子レーザー(X-FEL)も2012年に利用を開始している。他方で集光素子の加工技術も着実に向上し、より高効率な集光が可能になっている。これらの動きはSPring-8だけでなく、ほかの放射光施設でも同様である。

放射光の高輝度化と集光技術の発展はX線回折測定のはほぼ限界と思われる数十nm(数百Å)角の結晶解析をさほど遠くない将来可能にすると見込まれる。放射光を用いた極微小単結晶の構造解析を広く研究者に提供して、これまで見ることができなかつた分子構造や結晶構造を見られるようにすることで、新しい研究分野を開拓したいと考えている。しかし、さらに微小な試料の取り扱いにはサブミクロン結晶までに使われたハンドリング技術では確実に対応できなくなると予想され、大きな課題である。この問題を克服するための極微小単結晶を取り扱うハンドリング技術を開発することが今後の放射光極微小単結晶構造解析を行う上では必要になる。

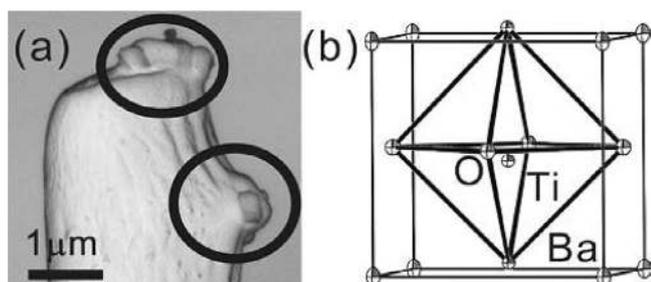


図2 (a) $600 \times 600 \times 300 \text{ nm}^3$ BaTiO₃試料の電子顕微鏡写真。黒丸中がBaTiO₃試料。(b)解析された結晶構造。

文献

- 1) S. Kuwahara, K. Obata, K. Yoshida, T. Matsumoto, N. Harada, N. Yasuda, Y. Ozawa and K. Toriumi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2262 (2005).
- 2) N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama, J. Kim, S. Kimura, K. Toriumi, Y. Tanaka, Y. Moritomo, Y. Kuroiwa, K. Kato, H. Tanaka and M. Takata: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 352 (2009).
- 3) N. Yasuda, Y. Fukuyama, K. Toriumi, S. Kimura and M. Takata: *AIP Conference Proceedings* **1234**, 147 (2010).

低温結晶解析と不安定化合物の構造解析

鳥海幸四郎

合成化学者が自分で合成した有機・無機化合物の分子構造・結晶構造を知りたい時、自分で低温でX線構造解析を行うのは今日では日常的になっている。これは、二次元検出器を利用したX線解析装置の開発や解析ソフトの整備により構造解析が短時間に終了すること、さらに液体窒素を利用しない窒素冷氣吹き付け型の低温装置が開発され、1995年に理学電機(株)(現在は株リガク)から発売されたことによると思われる。この低温装置は、液体窒素を補給する必要がなく、使い勝手の悪さが大幅に改善されたため、発売から6年間で200台以上が販売されたそうである。この低温装置の利用により、低温で単結晶構造解析することが誰でも日常的に行えるようになった。一方、それ以前の低温装置の利用は、多大な労力と多くのノウハウを必要とするきわめて特殊な実験であり、国内で継続して低温装置が利用された例は稀であった。しかし、筆者が所属した分子科学研究所では1981年頃から低温装置を含めたX線構造解析装置の利用が所内外の研究者に解放され、多くの興味深い化合物について低温でX線構造解析が行われた。この一連の低温での構造解析例は、低温で結晶構造解析する利点を広く宣伝するのに役立ったと思われる。ここではその辺の歴史を振り返ってみたい。

単結晶X線構造解析用の低温装置としては、冷たい窒素ガスを吹き付けて試料を冷却する窒素冷氣吹き付け型装置と、熱伝導で試料を冷却するクライオスタット型のものがある。後者は、10 K以下での利用も可能なため、物性物理の分野で利用される。一方、窒素冷氣吹き付け型低温装置は、90 K以上に限られるが、試料の交換が容易であること、試料が直接見えるため試料のセンタリングが容易で、試料の状態を確認しながら実験できるなどの利点がある。もちろん、結晶内の分子の振動や運動が低減されて高分解能の回折強度測定が可能になり、固体物性が変化し、固相中での化学反応が抑えられる点が重要である。このため、試料の劣化や崩壊を防ぎたい不安定化合物の構造解析など、低分子結晶解析の分野で広く利用されている。また、フラッシュ冷却により結晶水を凍結させて構造解析するタンパク質構造解析においてもこの低温装置が活躍している。

低温でX線回折実験を行おうとする努力は1920年代から始まっていたようで、吹き付け型低温装置の原型は1951年にPostらによって開発されている。1971年にVerschoorとKeulenは実用的な吹き付け低温装置を製作し、Cyanuric Acidについて100 Kで精密構造解析を行い、差フーリエ図から結合電子を解析している。またCoppensとVosはすぐ

次の論文でこのデータを用いてX-Nマップを初めて描き、詳細な電子密度解析を行っている。

日本における低温装置を利用した低分子結晶の構造解析の例としては、1973年に理研の伊藤徹三、桜井敏雄によるエチレンイミノキノンについてのCryo-Tip refrigeratorを用いた110 Kと240 Kでの構造解析がある。差フーリエ電子密度の解析から結合電子が高歪み三員環の外側にあることを初めて示した。1976年に1-Benzothiepinの低温構造解析が阪大の安岡則武、甲斐泰、笠井暢民らにより報告され、1978年にコバロキシム錯体の173 Kの構造解析が東工大の大橋裕二、笹田義夫、新潟薬科大の大胡恵明により報告されている。また、1979年には物性研の見上真美、今野美智子、齊藤喜彦は四軸型X線回折計用の窒素冷氣吹き付け型低温装置を製作し、スピントロスオーバー現象を示す鉄(III)錯体について90, 150, 298 Kで構造解析を行い、スピン転移に伴う構造変化を明らかにした。さらに、1980年に大橋らはコバロキシム錯体の173 Kの構造解析、1981年に阪大の三木邦夫、甲斐、安岡、笠井はパラジウム錯体の-160℃の構造解析を発表した。また1982年に大阪市大の福代誠、広津建、樋口泰一は、室温で液体のアニンについて252 Kで結晶構造解析を行っている。

筆者は、1978年に分子科学研究所の伊藤翼グループに助手として着任し、その翌年に理学電機製AFC-5型単結晶X線回折計が機器センターに設置され、分子研における結晶構造解析をスタートさせた。物性研の齊藤喜彦研究室の経験から、低温で結晶構造解析する必要性を痛感し、1979年から2年間、100 K程度までの低温でX線構造解析をルーチン的に行うことを目的に、窒素冷氣吹き付け型低温装置の開発に関して共同研究を行った。この共同研究には、低



図1 分子科学研究所にて1980年代に活躍した単結晶X線構造解析用の窒素冷氣吹き付け型低温装置

温装置の開発・利用経験のある伊藤徹三(理研), 今野美智子(物性研), 甲斐泰(阪大), 三木邦夫(阪大)らに参加いただいた。また, 安岡則武(蛋白研)には手紙にて詳細な情報をいただいた。理学電機とEnraf-Nonius社製の低温装置の利用経験を踏まえて, 新しい低温装置(図1)を製作した。伊藤徹三には低温装置の試運転に参加いただき, 低温実験のノウハウを伝授いただいた。

分子研の窒素冷氣吹き付け型低温装置では, 100 Lの液体窒素補給用タンクを附属させて, 液体窒素補給を1日1回, 測定を止めることなく, 容易に行えるようにした。また, 窒素冷気の吹き出し口に極薄いマイラを貼り, 試料の取り替えを容易にするとともに, 試料まわりに氷がつくのを防いだ。これらの工夫により, 数週間の連続使用が容易になった。また, 分子研の液体窒素の汲み出し口が室内(渡り廊下)にあったことも, 低温実験に大きく貢献した。

次に, 分子研での低温構造解析のいくつかの成果を紹介する。東北大の櫻井英樹らによって合成された高歪み化合物Tetrakis(trimethylsilyl)ethyleneは室温でX線照射するとすみやかに昇華して構造解析できないため, 筆者らは -70°C で構造解析を行い, 中心の炭素間の2重結合距離が $1.368(3)\text{ \AA}$ と通常の $1.337(6)\text{ \AA}$ より伸びていることを1982年に発表した。東大の小川桂一郎らはスチルベン誘導体の中心の2重結合距離がX線構造解析では異常に短く報告されていることに着目し, 桜井(理研)の勧めもあって, 分子研にて118 Kで構造解析を行い, $1.325(2)\text{ \AA}$ と予想値に近づくことを1988年に発表した。小川らは, さらに詳細な解析を行い, ペダル型分子運動と呼ばれる2重結合のまわりの大きな熱振動が原因であることを明らかにして1992年に発表した。東工大資源研の北島信正と諸岡良彦は, 酸素運搬体のヘモシアニンのモデル錯体として, 高い三脚型ピラゾール誘導体配位子を用いて二核銅酸素錯体の単離に成功し, -75°C でX線構造解析することによりperoxoイオンが特異な配位モード($\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$)で2つの銅原子間を架橋していることを明らかにし1989年に報告した。¹⁾さらに北島らは, この酸素錯体がヘモシアニンの酸素付加体の特徴をすべて満たすことを確認し1992年に報告している。また, 筆者と山下正廣(当時名大)らは一次元鎖状構造をもつNi(III)-Br-Ni(III)錯体の合成に成功し, -152°C で構造解析することにより, ハロゲン架橋一次元金属錯体としては初めてパイエルズ歪みのないモットハバード型の一次元錯体であることを明らかにし1989年に発表した。²⁾このほか, 御厨正博(関西学院大)は複核銅錯体について, 大塩寛紀(分子研)はスピネロスオーバー鉄錯体について, 結晶構造の温度変化と磁気的性質との関係を明らかにしている。また, 森岡義幸(東北大)は $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の130 Kでの二次相転移に関係してラマン散乱で観測されるソフトフォノンの特徴を相転移前後の構造解析から明らかにし1985年に発表している。

筆者は, 1991年に姫路工業大学(現兵庫県立大学)に助教として着任した。姫路工大理学部が立地する播磨科学公園都市内に第3世代大型放射光施設SPring-8の建設が1991年に始まり, 化学結晶学の研究者グループも田中清明(名工大)を代表として, SPring-8利用者懇談会に「化学反応」サブグループを立ち上げ, 利用研究の準備に取りかかった。1997年にSPring-8の供用が開始され, 最初に供用が開始されたBL02B1ビームラインにおいて, 野田幸男(千葉大, 後東北大)らの構造相転移サブグループなどと相乗りの形で多軸回折計の利用を開始した。その後, 大橋裕二(東工大)のCRESTプロジェクトの一環で低温真空X線カメラ(基本設計:鳥海, 製作:(株)マックサイエンス)(図2)を製作し, 1999年にBL02B1での利用を開始した。このX線カメラは, ヘリウム循環型冷凍機を備え, イメージングプレート(IP)読み取り装置を真空チャンバー内にもつため, 20 Kまでの低温でのX線回折実験を長時間連続して行うことができた。また, IPと結晶試料が同じ真空チャンバー内にあるため, きわめてバックグラウンドの低いX線回折像を極低温で測定できるという特徴をもつ。この低温真空X線カメラを利用して, 河野正規(東工大, 現POSTECH)らと光誘起反応活性種の光誘起ナイトレンの構造解析,³⁾また小澤芳樹(姫路工大)らと $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ の光励起状態の構造解析にも成功した。

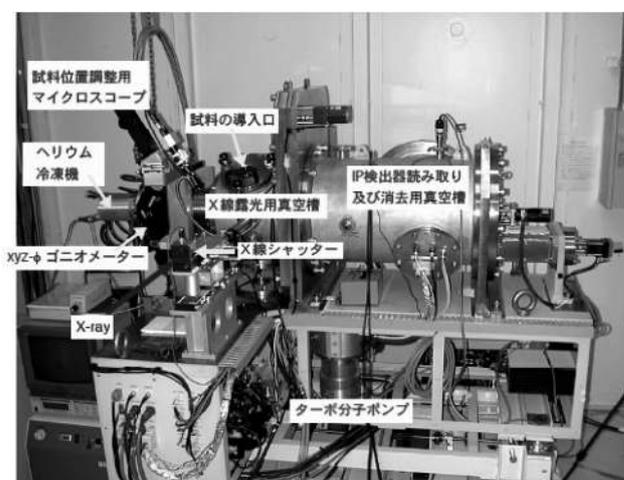


図2 SPring-8 BL02B1 ビームラインで1999～2009年に利用された低温真空X線カメラ

文献

- 1) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka and K. Toriumi: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8975 (1989).
- 2) K. Toriumi, Y. Wada, T. Mitani, S. Bandow, M. Yamashita and Y. Fujii: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2341 (1989).
- 3) M. Kawano, T. Takayama, H. Uekusa, Y. Ohashi, Y. Ozawa, K. Matsubara, H. Imabayashi, M. Mitsumi and K. Toriumi: *Chem. Lett.* **32**, 922 (2003).

多核金属錯体と発光性錯体

馬越啓介

筆者が大阪市立大学理学部化学科無機化学第一研究室に卒業研究のために配属されたのは、昭和57年のことである。黒谷寿雄先生が定年退官され、大井俊一郎先生が研究室を主宰されて間もなくのことである。黒谷研究室では、金属錯体のX線構造解析に関する顕著な業績をあげてきたが、大井は、将来の錯体化学が、新奇な金属錯体の合成、構造決定、物性、反応性を包括した研究スタイルに変わると予見し、木下勇を助手に迎えて研究室をスタートさせていた。結晶が得られると、ワイセンベルグカメラで結晶性を確認し、4軸で測定した回折データは紙テープに出力された。FORTRANで書かれたプログラムを用いて大型計算機センターで原子座標の精密化を行い、フーリエマップに電子密度の等高線を手で書き込んでいた。まだ、多くの研究室で、単核錯体を研究していた頃である。

当時は、錯体合成を行う研究室で、独自に単結晶X線構造解析ができる研究室は余り多くなかった。筆者が与えられたテーマは、ピリジン-2-チオール (pytH) を架橋配位子にもつ二核白金(III)錯体を合成し、分子構造と白金(III)錯体の性質を明らかにすることであった。単核白金錯体で一般的な酸化状態は+2価(d^8)と+4価(d^6)であり、+3価(d^7)は異常原子価と呼ばれ、二核錯体を形成することで安定化する酸化状態である。やっとの思いで合成に成功した二核白金(III)錯体 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{pyt})_4]$ を構造解析してみると、この錯体は2つの白金原子間に単結合 ($\text{Pt-Pt} = 2.532(1) \text{ \AA}$) をもつランタン型(酢酸銅型)構造を取っていることがわかった。¹⁾ このランタン型二核白金錯体は、早大の松本和子、酒井健らが合成した二架橋型の α -ピロリドン錯体、Lippardらの α -ピロリドン錯体、Lippertらのピリミジン錯体のように、二核錯体の二量体を形成して(II,II)-(II,III)の混合原子価状態を取ることはできなかった。

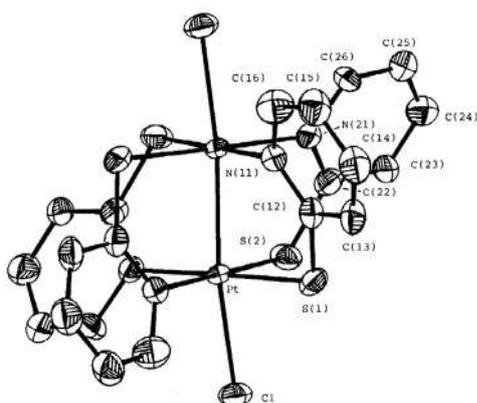


図1 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{pyt})_4]$ の分子構造

ピリジン-2-チオラトが架橋した二核白金錯体は、+2価の状態(黄色)で生成し、クロロホルムから再結晶する際に、クロロホルムが酸化剤として作用して+3価(赤色)に変化していた。このような特異な性質を解明する鍵は2価錯体の構造にあると直感し、ピリジン-2-チオールやその誘導体の2価錯体を合成し、結晶化を何度も試みた。そして、4-メチルピリジン-2-チオールを用いることでランタン型二核白金(II)錯体の結晶化に成功した。この錯体のPt⋯Pt距離は $2.680(2) \text{ \AA}$ と3価の $[\text{Pt}_2\text{Cl}_2(\text{pyt})_4]$ に比べてわずか 0.15 \AA 長いだけであり、二核白金(II)錯体としては非常に短いことがX線構造解析により明らかになった。ランタン型二核白金錯体は、ジチオ酢酸、ピロ垂リン酸、ピリジン-2-チオール、チオウラシル、リン酸、硫酸、酢酸などの陰イオンを架橋配位子に用いた場合に生成する。これらの二核白金錯体のPt-Pt距離と架橋配位子のbite distance(配位子内の配位原子間距離)、合成時に優先的に生成する酸化状態の関係を調べたところ、架橋配位子のbite distanceが 2.7 \AA より長い場合は二核白金(II)錯体が優先的に生成し、二核白金(III)錯体を得るためには、適当な酸化剤で酸化する必要がある。一方、bite distanceが 2.7 \AA より短い場合は、二核白金(III)錯体が優先的に生成し、対応する二核白金(II)錯体は得られていない。²⁾ 興味深いことに、 2.7 \AA のbite distanceをもつピリジン-2-チオラト架橋二核白金(II)錯体は、上述したようにクロロホルムに溶解するだけで酸化されて二核白金(III)錯体に変化する特異な性質を示した。

ランタン型は、Cu, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Ptなど、多くの金属イオンで見られる二核錯体の基本構造の1つである。中心金属イオンのもつd電子数の違いにより、金属原子間の結合次数が通常0~4まで変化する。ランタン型錯体では、Pt(II)およびPt(III)の結合次数はそれぞれ0と1であり、Pt原子間距離は架橋配位子のbite distanceの影響を受けて変化しやすい。このことは、四重結合をもつMo(II)錯体では、架橋配位子のbite distanceが変化してもMo-Mo距離が大きく変化しないことと対照的である。ほかの金属イオンでは、岐阜大の川村尚、海老原昌弘らが、Ru, Rh, Irなどを用いてランタン型錯体の電子状態を明らかにしている。

酢酸イオンは、bite distanceが短く、多様な配位様式をとることができるので、酢酸イオンが架橋した多核錯体の構造は多岐にわたる。Pd(CH₃COO)₂の組成をもつ酢酸パラジウムが、環状三核構造の $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ であることはよく知られている。東北大の山口正、佐々木陽一、伊藤

多孔性高分子錯体の発見と発展

森 和亮

われわれは1970年代の初めに磁化率の温度変化の測定中、テレフタル酸銅(II)が N_2 ガスや O_2 ガスなどの気体を大量に吸蔵することを見つけた。^{1),2)}メタノール溶媒で合成したテレフタル酸銅(II)を加熱乾燥後、Cahn社の真空用電気天秤を用いて制作した磁気天秤に吊り下げた。天秤内をいったん真空にした後、約100 mmHgの N_2 ガスで満たし、低温での磁化率を測定するために液体窒素を入れたジュア瓶で冷却した。すると天秤が試料側に傾いたまままったく動かなくなった。そこで中の様子を見るためにジュア瓶を取り外したところ、突然テレフタル酸銅(II)の粉末が天秤全体に飛び散ってしまった。一年以上掛けて作った測定装置が台なしになった。恥ずかしいことに同じ失敗を三度も繰り返した後、キャリアーガスとして入れていた「 N_2 ガスが試料に吸蔵された」との考えに達した。 N_2 ガスを入れずに行ったところ、何事もなく磁化率の温度変化が測定でき、同時に気体の吸蔵が証明できた。早速、天秤の測定域を広げ、あらためて気体の吸蔵量を測定した結果、100 mgの試料に20 mg以上もの N_2 ガスが取り込まれることがわかった。その量は常に一定で、銅(II)イオン1 mol当たり、2 molの N_2 に相当する。磁化率の温度変化から銅(II)イオンまわりの構造は酢酸銅(II)一水合物と同じ二核構造であることがわかったので、テレフタル酸の結晶構造と合わせて図1左の構造を推定した。この構造には細孔があり、1つの細孔単位にちょうど4個の N_2 分子が収まる。これは実験結果とぴったり一致し、 N_2 ガスは図1右の平面構造が積層してできた一次元細孔に吸蔵されるとの確信を得た。^{1),2)}

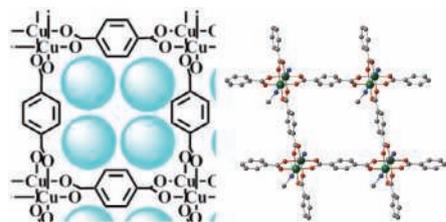


図1 テレフタル酸銅(II)の推定構造(左)と結晶構造(右)

その後、テレフタル酸と似た直線型構造のジカルボン酸、トランス-1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、フマル酸などの銅塩が同様の気体吸蔵を示すことがわかった。

トランス-1,4-シクロヘキサジカルボン酸銅(II)の構造は粉末X線パターンのリートベルト解析により推定構造と同じであることを明らかにした(*J. Catalysis* **230**, 226

(2005))。テレフタル酸銅(II)は単結晶として得られていた。われわれの未熟さから構造解析がおくれていたが、後の解析により(図1右)推定構造が正しかったことがわかった(*J. Solid State Chemistry* **178**, 2555 (2005))。

高見沢聡らは、安息香酸金属錯体をピラジンなどで架橋した一次元錯体が、 N_2 などの気体を吸蔵することを見つけた。そのころ安息香酸銅(II)ピリジン付加物について御厨正博、半田真らが結晶構造解析を行っていた。そこで細孔構造の確認を依頼したところ、細孔があることがわかった(*Chem. Lett.* **28**, 367 (1999))。高見沢らが発展させたその後の研究の一部を以下に述べる。

安息香酸金属錯体のピラジン付加物(M(II) = Rh, Cu)は、結晶構造変化によってガス吸着状態を安定化できる単結晶ホストである。ガス吸着を何度繰り返しても結晶の粉碎は見られない。一次元鎖状配位高分子錯体が芳香環のスタックによって束ねられて分子性結晶を形成し、結晶中にはベンゼン環とピラジン間に囲まれた4 Å程度の分子捕捉可能な空間が生成しており、そこへガスが吸着される。その際に、ガス吸着誘起相変化が生ずる。二酸化炭素ガス雰囲気下での単結晶X線構造解析の結果、結晶内へのゲストの侵入によって単斜晶(α -相)から低対称の三斜晶(β -相)へ結晶相が変化する(図2)(*Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4331 (2003))。結晶内部に取り込まれたガス分子は一次的に配列して分子鎖を形成する。

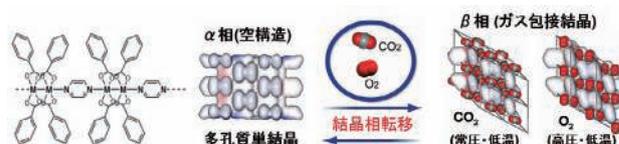


図2 安息香酸金属錯体のピリジン付加物(M = Rh, Cu)における一次元構造(左)、ガス包摂結晶生成における結晶構造変化(右)

ポルフィリン環に4個の安息香酸が付いた形の H_2 TCPPは細孔を形成するのに適した配位子であると考え、金属錯体を合成して、 $Rh_2[MTCPP]$ (ここでM = Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+})などの細孔物質を得た。²⁾ポルフィリンはその広い π 共役系に由来する興味深い光学特性や電子物性を示し、機能性分子の鍵ユニットとして知られている。松永諭らは H_2 TPPのポルフィリンと安息香酸の間にアセチレンを入れて拡張したTCPEPで可視光領域に非常に大きな吸収をもつ細孔錯体を合成し、構造解析に成功している(*Eur. J. Inorg. Chem.* 4550 (2011))。また、ポルフィリ

ンにイソフタル酸が2個付いたDDCPPを用いた細孔錯体 $[\text{Cu}_2(\text{MDDCPP})]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Mn}^{3+}(\text{NO}_3), \text{Ru}^{2+}(\text{CO})$) は、内部に直径20 Å程度の球状空隙が存在し(図3),³⁾ 配位不飽和金属部位に囲まれた反応空間として不均一触媒への展開が期待できる。

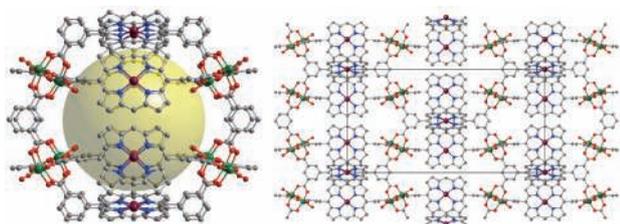


図3 $[\text{Cu}_2(\text{MDDCPP})]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Mn}^{3+}(\text{NO}_3), \text{Ru}^{2+}(\text{CO})$) の結晶構造

テレフタル酸銅(II)をはじめわれわれが見つけた細孔錯体はいずれも300°Cあるいはそれ以上の高温まで安定で、活性炭やゼオライトにも劣らぬ機能を発揮する。その1つが気体の貯蔵である。天然ガスを貯蔵する目的で、関が中心となって、それに適した細孔銅錯体を開発した。その構造は粉末X線パターンの解析により明らかにした(*J. Phys. Chem. B* **106**, 1380 (2002))。

細孔をもつ配位高分子錯体は、触媒活性の中心となる金属イオンがすべて表面に存在でき、不均一触媒として理想的な構造をしている。加藤知香らはトランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸銅(II)がアルコール類の酸化触媒として優れていることを明らかにし、結晶構造に基づいてその反応機構を解明した(*J. Catalysis* **230**, 226 (2005))。

ポルフィリンを含むカルボン酸金属錯体はポルフィリン中心とカルボン酸部分とに二種類の金属イオンがあり、バイメタリック効果を示す。片岡祐介らは光触媒として用いて水の分解に成功している。⁴⁾

多孔性高分子錯体の研究は京都大学の北川進研究室で勢力的に進められ、世界的な広がりを見せるようになった。以下に膨大な業績の一端を述べる。

北川らは、減圧下で100°C以上加熱し細孔内の脱溶媒を行っても、安定な細孔構造を保つ $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]$ を報告した。⁵⁾ この錯体は、方向の異なる2種類の一次元鎖 $[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ が4,4'-bpyで連結されたさね継ぎ構造を有しており、 CH_4 , N_2 , O_2 などを吸着する。298 K, 30気圧における細孔錯体1 g当たりの CH_4 吸着量は、約2.3 mmolであり、細孔錯体が CH_4 や H_2 など次世代エネルギーキャリアの貯蔵技術として有望であることを示した。

また、安定な細孔構造を有する $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate, pyz = pyrazine) に O_2 を吸蔵し、放射光を用いた*in-situ*粉末X線測定およびMEM (maximum entropy method)/Rietveld法により、細孔内における O_2 分子の配列構造を決定している。⁵⁾ この錯体は、 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2]$ からなる二次元シート構造をピラー配位

子pyzが架橋した安定な構造で、 4×6 Åの小さな一次元チャンネルを有している。一次元チャンネル内で O_2 分子は梯子状に配列しており、ラマン測定から細孔内の O_2 分子は固体 O_2 に約2 GPaもの巨大圧力を加えたのと同程度の圧力を受けていることが示唆され、細孔内が特異な化学空間であることが明らかとなった。さらに、この細孔錯体がアセチレンガスを高選択で吸蔵することも報告している(*Nature* **436**, 238 (2005))。一次元チャンネルの細孔表面には配位子由来の塩基性酸素原子が露出しており、両末端に酸性度の高い水素原子をもつアセチレン分子と相互作用することによって選択性が発現する。分子サイズがよく似た CO_2 と比較すると、約26倍の吸着量と10 kJ mol⁻¹大きい吸着熱が観測された。細孔1個につきアセチレン1分子が整然と配列し、細孔表面の酸素原子とアセチレンの末端水素原子との間に0.21 eÅ⁻³の電子密度が存在する。その結果、細孔内のアセチレン密度は加圧限界における体積の約200倍にも及び、細孔表面の機能化が選択的なガス吸着に有望であることが明らかにされた。

従来の多孔性物質とは異なる細孔錯体ならではの特徴として、構造が非常に柔軟であることが挙げられる。例えば $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]$ (dpyg = 1,2-dipyridylglycol) や $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dhbc = 2,5-dihydroxybenzoate) は、ゲスト分子の吸脱着に伴い構造変化を示すことが報告されている。⁵⁾ これらはゲスト分子の圧力を上昇させると、ある圧力で構造変化により吸着量が増大し、ヒステリシスを有する等温吸脱着曲線が観測される。 $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ は、Cuイオンと4,4'-bpyからなる一次元ユニットがdhbcで架橋された二次元シート構造であり、これがπ-πスタックにより積層した弱い(柔軟な)構造を有している。そのため CH_4 , N_2 , O_2 によってそれぞれ異なる圧力で構造変化を示す。北川らはこれをゲートオープン現象と名付け、ゲスト分子の吸脱着に起因して細孔錯体の物性を制御することが可能になってきた。これらは、ゼオライトなどの従来の無機多孔性材料を単純に模倣するのではなく、細孔錯体特有の設計性や構造柔軟性を取り入れた新しい多孔性材料への可能性を示した研究である。

文献

- 1) W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa and M. Kishita: *Chem. Lett.* **26**, 1219 (1997).
- 2) W. Mori, T. Sato, C. N. Kato, T. Takei and T. Ohmura: *Chemical Record* **5**, 336 (2005).
- 3) S. Matsunaga, N. Endo and W. Mori: *Eur. Inorg. Chem.* 4885 (2012).
- 4) K. Sato, Y. Kataoka and W. Mori: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 1 (2011).
- 5) S. Kitagawa, R. Kitaura and S-i Noro: *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).

高圧力下の金属錯体

松下信之

中心金属と配位子によって構成される金属錯体は、「配位子場によって電子物性が支配される」物質群ととらえることができる。また、「配位構造と物性の相関が高い」物質群とも言える。ある条件で金属と配位子の配位構造が決まると、その配位構造に伴う配位子場でその金属錯体の色や磁性など性質が決まってくる。しかし、温度や圧力、湿度などの条件を変化させると、配位構造が摂動を受け配位子場が変化、あるいは、配位構造そのものが変換することで、徐々に、あるいは、劇的に金属錯体の性質が変化することが期待できる。温度によって磁性が大きく変化するスピントロニクス錯体などはその典型例である。

温度に比べて圧力の効果は直感的で理解しやすい。金属錯体に圧力(静水圧)を印加していくことにより、中心金属と配位子間の距離が短縮し配位子場が強くなったり、錯体分子間が接近し配位数・配位構造が変化、分子間相互作用が強化されたりと、原子間距離依存で物性を変化させ得る。金属錯体結晶において、「高圧力」と「単結晶構造解析」は興味深い知見を得る手法の組み合わせであるが、錯体結晶に圧力を印加する圧力セルを回折計のゴニオメータに装着すること、セル中に結晶が置かれることにより測定できる逆格子空間が著しく制限されるなど、回折データ測定に大きな困難を伴う。そのため、報告例が多くはない。

筆者らは、ヘリウムを圧力媒体に使い、ダイヤモンド・アンビル・セルを使用して混合原子価金錯体の高圧力下での単結晶構造解析を行った。¹⁾ ダイヤモンド・アンビル・セルは、試料容積については小容量だがセル自身はコンパクトでかなり大きな高圧力(～20 GPa)を発生させることが可能で、ヘリウムは静水圧を印加するのに理想的な圧力媒体である。報告した実験では18 GPaまでの測定を行うことができた。静水圧性が低く一軸圧的な圧力が作用した場合は結晶が崩れやすく高圧力までの測定が困難であったり、静水圧下とは異なる圧力挙動を示したりなどが心配される。

測定対象の金属錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ は、大気圧下では、塩化物イオンを架橋配位子として、Au(I)錯体の縮んだ八面体とAu(III)錯体の伸びた八面体が交互に三次元的に連なった構造をとっている(図1(a))。Au(I)とAu(III)のサイトの区別がなくなり、すなわち架橋配位子が金原子間の中点に位置し、八面体の伸び縮みがなく正八面体であったならば、構造はペロブスカイト型構造である。Au(I)とAu(III)間には電荷移動相互作用が働いており、原子価間電荷移動(IVCT)遷移に基づく強い吸収帯を有し粉末固体の色はほぼ黒色である。高圧力下ではAu(I)とAu(III)

の接近に伴い、電荷移動相互作用が大きな摂動を受け、絶縁体から高伝導性状態へ変化し、金属伝導性状態へ転移する興味深い挙動をとる。²⁾ 高圧力印加に伴う伝導物性の変化や金の原子価の変化などを構造的に理解するために、金錯体の八面体の伸縮、すなわち、架橋塩化物イオンの原子座標情報が必要で高圧力下での単結晶構造解析が行われた。

高圧力印加に伴う八面体構造の変化を図1に示した。大気圧下図1(a)では、Au(I)錯体の八面体とAu(III)錯体の八面体の伸縮の差は大きい、11.25 GPaに達すると見た目にはその差はほぼなくなる図1(c)。しかし、結晶学的には空間群は大気圧下と同じ $I4/mmm$ のままである。12.5 GPaで c 軸が縮み、 a 軸が伸びる相転移が起こった。15.00 GPaの解析の結果、空間群は $Pm3m$ で、Au(I)とAu(III)のサイトの区別はなく、Au周りは正八面体であった図1(d)。非常に明解な結果が得られた。ヘリウムを圧力媒体に用いたことにより、金属錯体にとってかなりの高圧力を理想的な静水圧として印加できたことが、この解析の成因と言えよう。

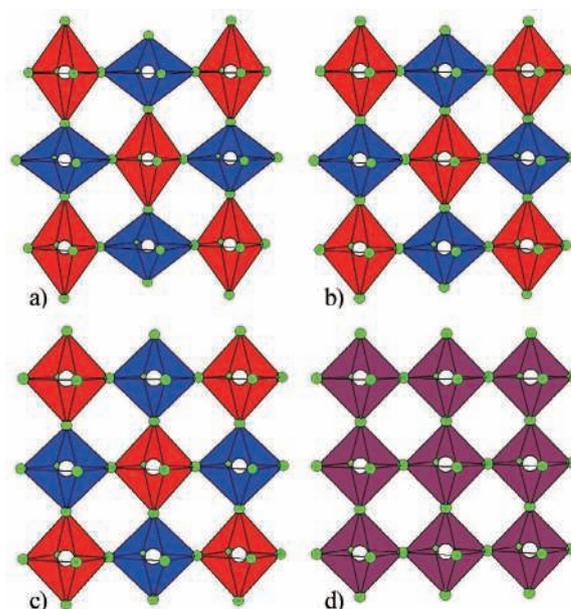


図1 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ 結晶の各圧力下での八面体 (a) 大気圧 (10^{-4} GPa), (b) 6.09 GPa, (c) 11.25 GPa, (d) 15.00 GPa.

文献

- 1) N. Matsushita, H. Ahsbabs, S. S. Hafner and N. Kojima: *J. Solid State Chem.* **180**, 1353 (2007).
- 2) N. Kojima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1445 (2000).

Nobuyuki Matsushita, 立教大学(教授)

ポリ酸の結晶化学

尾関智二

モリブデン、タングステン、バナジウムなど、前周期遷移金属元素の酸素酸塩水溶液を酸性にすると、酸素酸アニオンの脱水縮合反応が進行し、金属原子数個～数百個とその三倍程度の酸素原子などからなる分子性の酸化物イオンが生成する。適切な条件で溶液中に典型元素の酸素酸や金属カチオンを共存させると、それらの元素も酸化物イオンに化学量論的に取り込まれる。このようにして得られる分子性酸化物イオンおよびその塩をポリ酸と呼ぶ。ポリ酸は、金属原子に酸素原子が結合した配位多面体が基本構造となり、それらが酸素原子を共有することによって組み上がっている。例えばモリブデンが作るポリ酸の構造を概観すると、モリブデン-酸素原子間距離は1.7～2.5 Åと幅広い分布を示すとともに、配位数は4～7とさまざまな値をとり、配位多面体の連結様式も頂点共有・稜共有・面共有と多彩である。そのため、組成や分光学的データのみからポリ酸の構造を決定することは不可能であり、回折法による構造決定が不可欠となる。当然の帰結として、結晶学がポリ酸の化学に与えた影響は計り知れないほど大きい。

日本におけるポリ酸の結晶化学は、無機化合物・金属錯体研究における構造に立脚した議論の重要性を認識した東大理学部化学教室の佐佐木行美が、物性研斎藤喜彦研究室から小林昭子を迎え、始まった。当時は直接法がまだまだ発展途上であり、構造決定のためにはPatterson関数を解釈する必要があったが、独立な金属原子数が多い上、似たような長さの原子間ベクトルが多数あるため、解釈は困難を極めた。そのような状況の中でも、裏返しKeggin型ポリ酸や白金を含むポリ酸など、それまでの常識を破る化合物が合成され、構造が解明された。また、結晶構造解析の普及という観点から重要な出来事として、佐佐木研の市田光が、理研の桜井敏雄らが開発したUNICS IIIを東京大学大型計算機センターのライブラリプログラムとして整備したことが挙げられる。¹⁾ 全国共同利用施設の同センターでは、東大以外からも多くの研究者がこのシステムを利用していた。

その後、装置およびソフトウェアの進歩とともに、結晶構造解析は容易になり、ルーチンワークと見なされるようになってきた。それでもなお、ポリ酸の中には結晶構造解析が困難であり続けるものが残されていた。具体的には、試料によるX線の吸収が非常に大きいポリタングステン酸と、2～3 nmに及ぶ巨大な分子を作る混合原子価ポリモリブデン酸である。筆者は放射光の特長を利用することにより、これらの問題点を克服してきた。²⁾

タングステン原子はX線吸収断面積が非常に大きいた

め、ポリタングステン酸の結晶には、MoK α 線に対する線吸収係数が20 mm⁻¹を超えるものも少なくない。そのような試料を解析する際に吸収効果を適切に補正しないと、重原子の異方性温度因子がきわめていびつになり、酸素原子の座標すら求められない状況に陥る場合がある。結晶外形を正確に記述できる場合には数値積分による吸収補正が有効だが、ポリ酸の結晶には強い風解性を示すものが多く、オイルなどで覆った上で低温にしたり、ガラスキャピラリーに封入して測定する必要があるため、正確な外形の測定が可能な場合は限られている。

筆者は1999年に、MAC Science社に製作を依頼したイメージングプレート回折計DIP-Laboを、37.8 keVのX線が可能なSPring-8 BL04B2ビームラインに設置する機会を得た。MoK α 線(17.4 keV)の倍以上のエネルギーをもつX線を用いることにより、試料の線吸収係数がおよそ1/7程度に軽減され、等価反射を用いた吸収補正のみでも十分な精度のデータを得ることが可能となった。この回折計を利用して、欠損Keggin型ポリタングステン酸などの詳細な構造解析を行った。この回折計は κ 軸をもつゴニオメータを採用していたが、いく度かの不慮の事故を経て軸の交差精度が悪くなり、 κ および ϕ 軸を固定して ω 軸のみの一軸回転で測定を行うことを余儀なくされた。しかし、短波長ゆえに反射球の半径が大きく、回転軸周りのブラインド領域が狭いため、コンプリートネスの極端な低下を回避することができた。このことは当初は念頭になかったが、短波長X線を用いた単結晶回折のメリットの1つと言えるだろう。

この頃から、分子のサイズが30 Åを超えるような巨大なポリ酸が次々と合成され、独立な空間の体積が3万Å³を超えるような結晶の解析が必要となってきた。そのような巨大な構造に対応するため、2003年にカメラ長可変のCCD検出器を搭載した回折計の製作をリガクに依頼し、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設ARリングのNW2Aビームラインに設置することとなった。巨大ポリ酸の結晶においては、激しくディスオーダーしている溶媒(主に水)分子の占める体積が大きいため、高角領域での回折線強度の減衰が著しいことが解析を困難にしている。この装置では、読み取り時間の短いCCD検出器を利用したファインスライス測定、150 mmまで対応可能なカメラ長可変システム、0.689 Åの波長と、アンジュレーターからの大強度X線の相乗効果で、格子定数が50 Åを超え、サイズが数十 μ m程度の結晶に対しても、高角まで十分な精度の回折データが得られるようになった。

この装置を利用して、pHを系統的に変化させて結晶化した環状混合原子価ポリモリブデン酸の結晶8種の構造を解析した。その結果、pHが4前後の領域ではモリブデン原子138個からなるポリ酸が結晶化するのに対し、母液のpHを下げていくにつれて、析出する結晶中に含まれるポリ酸のモリブデン原子数が142個、148個、150個、152個と系統的に増加することを見出した。このことから、一連のポリ酸の核数成長反応が H^+ を消費する可逆な脱水縮合反応であると結論づけた。また、ポリ酸分子間に H^+ を消費する脱水縮合反応の結果生じるMo-O-Mo結合が見られたが、アニオン一分子当たりの分子間結合の本数(すなわち H^+ 消費量)と、母液のpHの間には相関が見られなかった。結晶構造を検討した結果、構成要素となるポリ酸の構造に最適化された形に分子間結合が形成されていたことから、プロトンの消費量よりも、構造の整合性が優先されることが明らかになった。その他、この回折計を用ることによって、図1に示すように、独立な原子数が1500を超えるポリ酸の解析にも成功している。

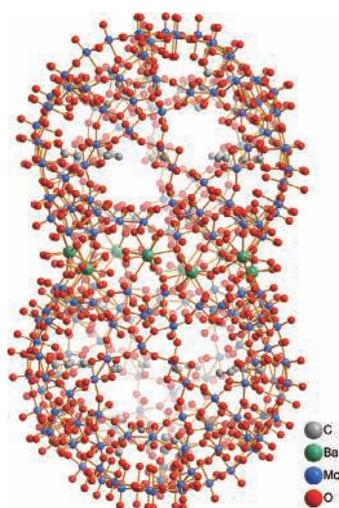


図1 KEK-PF AR-NW2Aの回折計で測定・解析したポリ酸の例。化学式は $[Ba_{10}(H_2O)_{50}[Mo^{VI}_{71}Mo^V_{50}O_{351}-(CH_3COO)_{20}(H_2O)_{61}]_2^{72-}$ 。この図に示されている1266個の原子はすべて結晶学的に独立である。

もちろん、実験室系の回折計を用いた研究も多数行われてきた。以下に筆者の研究を中心にいくつかの例を紹介する。

ポリ酸は表面が酸素原子で覆われているため、陽イオンに対する多座配位子として機能するが、有機多座配位子と異なり剛直な構造をもつため、中心金属原子の構造を分子構造・結晶構造に直に伝達する。筆者らは4座配位子となるポリタングステン酸 $[W_5O_{18}]^{6-}$ が2個希土類原子に配位したヘテロポリ酸 $[Ln(W_5O_{18})_2]^{9-}$ について、 $Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ の6種の希土類元素を用いた同形結晶の合成・構造解析の結果、ランタノイド収縮が分子構造および結晶構造に系統的な変化を及ぼしていることを明らかにした。³⁾

これら格子定数や構造の変化を、母液からの析出物のうちただ一粒の結晶(多くの場合「結晶選び」によって選ば

れた、見た目が例外的に美しい結晶)のみではなく、析出物全体について追跡するためには、粉末回折測定が必須である。しかし、現時点ではポリ酸の構造を粉末回折のみで決定することは不可能であるため、単結晶による構造決定と組み合わせなければ、構造に基づいた議論を行うことができない。ここで問題になるのが、先にも挙げたポリ酸の風解性である。粉末は比表面積が大きいために風解速度が速い。風解しやすい試料では、粉末を母液から取り出すと速やかに大半が風解してしまい、通常の方法では風解後の回折パターンしか測定できない。一方、単結晶構造解析では、風解後の試料は結晶性が悪いために構造を決定することはほぼ不可能であり、決定できるのは(キャピラリーへの封入や急冷などにより保持した)風解前の構造のみである。したがって、単結晶回折と粉末回折のデータを比較するためには、風解前、すなわち母液と共存した状態でサンプルの粉末回折パターンを測定することが必須である。

母液と共存したサンプルの測定には透過法が適しているが、現実的な時間で測定が可能な国内の装置は、放物線ミラーと平行スリットの組み合わせによる平行光学系のものに限られていた。しかし、それではポリ酸のように単位胞体積が数千 \AA^3 を超えるものに対しては分解能がいかにも不十分であった。そこで楕円ミラーによる集光光学系の装置をリガクに提案したところ、同社から販売されたSmartLabに搭載されるはこびとなった。それを用いることにより、希土類を含むポリ酸の相図作成や、多形の確認が容易になり、多形の生成条件の解明やその作り分けなどが可能になった。楕円ミラーを用いた透過法測定は、Bragg-Brentano法に比べて試料作製が簡便な上、高分解能のデータが容易に得られるので、通常の粉末試料を測定する筆者の周囲の研究室でも最近では専らこちらの方法を利用している。

その他、関西学院大学の矢ヶ崎篤と兵庫県立大学の小澤芳樹のグループが、世界で初めてポリアンチモン酸の合成に成功し、それまで前周期遷移金属元素に限られていたポリ酸の化学を後周期典型元素に拡張するとともに、ポリニオブ酸など5族元素のポリ酸の構造化学を展開している。また、和歌山大学の橋本正人によるポリ酸のペルオキシ種、東京大学の水野哲孝と内田さやかによるポリ酸とマクロカチオンの組み合わせによる多孔性物質の設計など、さまざまな研究が展開されている。

文献

- 1) 市田光：結晶構造解析ユニバーサルプログラムシステム UNICS III利用の手引き，東京大学大型計算機センター(1984)。
- 2) 尾関智二：日本結晶学会誌 **53**, 371 (2011)。
- 3) T. Ozeki and T. Yamase: *Acta Cryst.* **B50**, 128 (1994)。

生物無機化学領域，機能性物質開発における構造解析

大胡恵樹

生体内には、その進化の過程で生き残ってきた、精巧にコントロールされた優れたメカニズムが数多く存在する。その中で、ヘムタンパク質はポルフィリンを補欠分子としてもち、そのヘムの構造はほぼ同じにもかかわらず、その機能は非常に多岐にわたり、酸素の運搬や貯蔵、さまざまな基質の酸化、電子伝達、ヘム自身の酸化的分解などにかかわっている。炭化水素の酸化反応は重要であるが、化学的合成では環境負荷が高く、過酷な反応条件が必要である。しかし、生体分子は非常にマイルドな条件でいとも簡単に行っている。同じ構造の補欠分子が多様かつ優れた反応を行える理由は、ヘムがもつテラーモードな外場環境を利用して、多彩な電子状態変換を行うからである。この電子状態を理解するには実験化学と計算化学の同時進行的な発展が必須である。このような相補的進化はコストの安い計算化学の精度を飛躍的に向上させることに繋がる。しかし、“百聞は一見にしかず”というように電子状態変化と構造変化の相関を直接的に明らかにすることは非常に重要であり、究極的には実験的に電子状態を直接可視化することが望まれる。

1. 生体内における電子状態のスイッチング

ヘムタンパク質の活性中心に存在するポルフィリン鉄錯体は生体の多様な機能発現に関与している。この機能発現の過程の中でヘムタンパク質は、スピン状態や電子配置のスイッチングを行っている。実際の生体の中での例を挙げると、ヘモグロビンの酸素着脱の過程ではこれらのスイッチングが起こっている。

1960年にPerutzらによってヘモグロビンの詳細な構造が報告され、2つの α サブユニットと2つの β サブユニットの4量体構造であることが示された。¹⁾ 今後の研究でさらにヘモグロビンは酸素結合曲線がシグモイド状になる理由が4つのサブユニット間の“協同効果”に起因することが明らかになり、さらに現在では放射光結晶構造解析を用いて、足立伸一、城宜嗣らに代表されるグループの尽力によって、その詳細な過程が明らかになっている。デオキシ型のヘムは近位にヒスチジン残基を結合した5配位型であり、鉄はポルフィリン平面より約0.5 Å程面外に変位している。酸素結合とともに6配位型になり、鉄はポルフィリンの面内に入るため、ヒスチジン残基の結合しているFヘリックスはそれに伴い鉄の方向に引き寄せられることになる。この際、鉄のスピン状態は高スピンから低スピンへとスピントロオーバー(SCO)を起こす。このヘム中心で起こるSCOはポルフィリン環の構造変化、および、ヘム

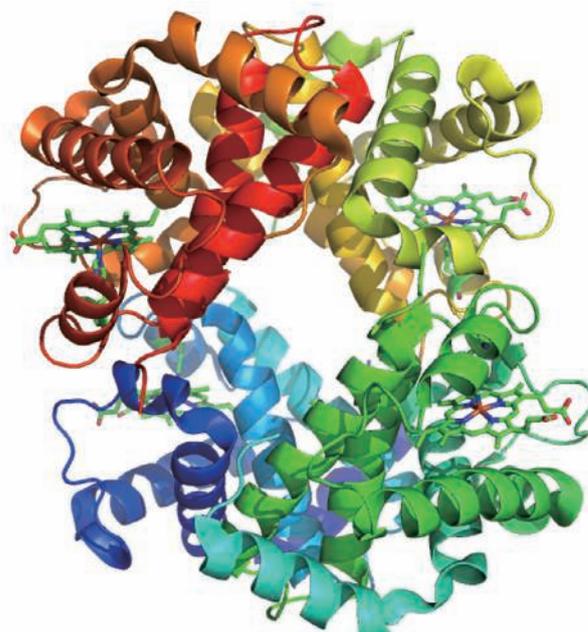


図1 ヘモグロビンの四量体構造(2HHB)

近傍のアミノ酸残基に影響を与え、最終的にはタンパク質の三次構造、四次構造変化まで引き起こす。この構造変化によって酸素結合能が逐次変化することが前述の“協同効果”である。また、ミオグロビン、ヘモグロビン、シトクロムP-450、シトクロムcペルオキシダーゼ中に含まれる鉄(III)は高スピン($S = 5/2$)と低スピン($S = 1/2$)の熱平衡にあることが知られている。このように、生体の中のSCOは軸配位子、周辺の置換基による電子的な効果、中心金属、ポルフィリン環の変形など、さまざまな要因の協同的働きにより創出されている。

2. 新規スピントロオーバーの発見とその応用

スピントロオーバー(SCO)の歴史は意外にも古く、最初の報告は1931年のCambiらによるものである。以来、多くの研究者らにより精力的に研究がされているが、主に第1遷移金属イオンを含む錯体に温度、圧力、光などの外部刺激を与え、この異なるスピン状態の間でスピンが転移、もしくは平衡状態になるものである。すべてを挙げることはできないが、Gütlich, Hauserらなど、多くのグループによってその詳細なメカニズムが検討されてきた。SCO錯体は外部応答性の次世代機能性物質として近年注目を浴びているが、これはフォトクロミズム、サーモクロミズム、外部磁場応答性、相転移などの性質を利用し、液晶、導電性スイッチ、記録媒体などのさまざまな用途が期待できるからである。通常、鉄(III)錯体は高スピン($S = 5/2$)、

中間スピン ($S = 3/2$), 低スピン ($S = 1/2$) の3つのスピン状態をとることが可能であり, 鉄(III) 錯体におけるSCOには次の3つの種類が存在し得る. (i) $S = 5/2 \rightleftharpoons S = 1/2$, (ii) $S = 3/2 \rightleftharpoons S = 1/2$, および (iii) $S = 5/2 \rightleftharpoons S = 3/2$ の3種類である. (i) の系はヘム関連における最初の報告例は1964年のBeetlestoneらによるものである.²⁾ 以降, さまざまな研究が行われているが, 鉄(III)におけるSCOの系のうちほとんどが(i)の系である. ほかの非常に珍しい(ii)と(iii)の系は最近になるまで報告例がなかったが, ポルフィリン錯体としては, 筆者らが初めて明らかにすることができた.^{3),5)}

3. 非平面ヘムモデルとポルフィリン類縁体を用いた外部刺激応答型新規機能性物質の開発

通常, ポルフィリンは強い配位子を用いると5配位系では高スピンを, 6配位系では低スピンを与えるが条件を整えると中間スピンを与える場合がある. モデル錯体の中間スピンに関しては, 生越久靖, Dolphinらが, 先駆的な研究を行っている. また, Reedらは, 軸配位子場のマグネトケミカルシリーズを報告し, 軸配位子場を変化させることにより, $S = 5/2$, $3/2$ の混合スピン系における $S = 3/2$ の寄与を調節できることを報告した. 筆者らは非平面性のポルフィリン, すなわちラッフル変形やサドル変形をしたポルフィリン鉄(III)錯体が構造上, 鉄とピロール窒素の距離が非常に短いことに注目し, この強いequatorial配位子と弱いaxial配位子の組み合わせが珍しい中間スピンを安定化することを見出した. さらにaxial軸配位子場を適切に調節することによって, 温度によってスピン状態が変化する, すなわちSCO錯体を創り出すことに成功した. このSCO錯体は中間スピンを基軸として設計されたため, これまで広く知られている $S = 5/2 \rightleftharpoons S = 1/2$ のSCOではなく, $S = 3/2 \rightleftharpoons S = 1/2$, および $S = 5/2 \rightleftharpoons S = 3/2$ の珍しいSCOであった. SCOのメカニズムを詳細に明らかにするためには, その過程における構造変化を追跡し, 物性との相関を検証することが必須である. しかしながら, SCOにおける構造変化を結晶学的に明らかにした

例はそれほど多くない. これはSCOに伴う構造変化によって, 結晶が崩壊してしまうことが多いからである. 幸運にも筆者らが最初に遭遇した系では, 単結晶において温度可変の構造解析を行うことにより, その詳細な構造変化と物性の変化の相関を捉えることができた(図2).

4. 今後の展望

前述のように相転移を伴うものや構造変化の大きい系においては, 単結晶構造解析において追跡できないことが多い. 筆者らが扱った錯体においても, そのような系が多数見つかった. 溶液における物性と固体もしくは結晶における物性が大きく異なることも多数見つかった. これら, 多形を含むパッキングの違いによりその物質の性質が異なることを示している. 筆者らのようにバルクのサンプルを用いて, 物性測定を行うことが多い場合, この多形に関する注意が非常に重要である. これらは, 粉末構造解析の装置, 技術の発展に伴い, 今日では粉末パターンから分子構造, 結晶構造を精密に求めることが可能になり, 解決しつつある. 実際, ここでは紙面の都合上, 詳細には述べないが, 筆者らのような, 比較的大きな分子においても, SPring-8で測定した粉末パターンのRietveld解析によってその構造を詳細に決定することができた. この*ab initio*構造解析の分野ではネットワーク錯体分子などで, 河野正規らが非常に大きい格子においても解析に成功している. また, 医薬品の有機粉末構造解析では, 藤井孝太郎, 植草秀裕らが成果を挙げている. 一方, 1980年代にCoppensらによって先駆的な研究が行われたポルフィリンの実験的電子密度分布解析は, 今日では飛躍的に性能が高くなった放射光施設と回折装置を用いて, 非常に精密に行えるようになった. 実際, ヘムの鉄(III)のd軌道電子とポルフィリンのp軌道, および軸配位子との間の電子的な相互作用を直接かつ定量的に観測できるようになっている. この電子密度解析に関しては, 橋爪大輔らがさまざまな金属錯体において, 非常に大きな成果を挙げている. 今後, 前述の放射光粉末構造解析と電子密度分布解析は生命科学の分野や物質開発において, 非常に重要な役割を果たすであろう.

文 献

- 1) M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will and A. C. T. North: *Nature* **185**, 416 (1960).
- 2) J. Beetlestone and P. George: *Biochemistry* **3**, 707 (1964).
- 3) Y. Ohgo, T. Ikeue and M. Nakamura: *Inorg. Chem.* **41**, 1698 (2002).
- 4) Y. Ohgo, Y. Chiba, D. Hashizume, H. Uekusa, T. Ozeki and M. Nakamura: *Chem. Commun.* 1935 (2006).
- 5) Y. Ohgo, M. Takahashi, K. Takahashi, Y. Namatame, H. Konaka, H. Mori, S. Neyu, S. Hayami, D. Hashizume and M. Nakamura: *Hyperfine Interactions* **206**, 23 (2012).

Yoshiaki Ohgo, 帝京大学大学院医学研究科生命物質化学研究室

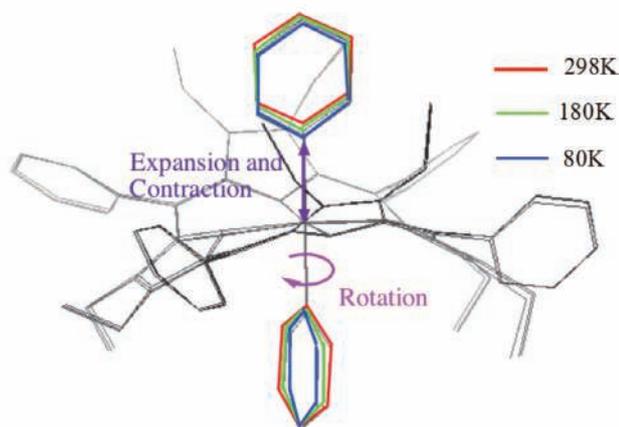


図2 非平面ポルフィリン錯体の $S = 3/2 \rightleftharpoons S = 1/2$ SCO過程における構造変化

金属錯体の構造と電子状態理論

秋津貴城

1980年代後半以降、自動四軸回折計や電子計算機の普及や迅速化に伴い、錯体化学の分野でも結晶構造解析だけでなく理論的な解釈や裏付けとしての量子化学計算の利用が進み、結晶スペクトルの解釈としての高対称配位構造を前提とした配位子場理論や、それから派生した経験的枠組みの理論を用いた構造-物性相関の議論¹⁾から脱皮して、新手法の特徴を活かした研究が展開されてきた。本稿では結晶構造解析や物性測定の実験と相補的に金属錯体に適用された計算化学および電子状態理論²⁾の観点から、研究の流れや具体例を日本結晶学会誌の総説・解説記事をもとに紹介する。

齊藤喜彦(30, 69 (1988))の精密構造解析による電子密度分布の測定は、X線が電子により回折され、配位結合や高低スピン状態を反映する三次元的な電子密度がフーリエ変換により直接表示できることから、d電子分布の異方性、Jahn-Teller歪み、四重結合、有機金属化合物の結合などを対象にして、化学結合の本質を明らかにする実測的な研究手段と位置づけられた。1980年代後半には、Hartree-Fock方程式を基礎とする*ab initio*分子軌道法が用いられ、原子散乱因子を計算する際の基底関数の選び方などが岩田末広(30, 129 (1988))により検討された。田中清明(30, 119 (1988); 37, 35 (1995))は、波動関数を求めるEPAを発展させ、Kamimura-Tanabe-Suganoポテンシャル、規格直交条件、非調和熱振動などの仮定や前提が要請される非球対称性散乱因子のASF解析による結晶場中のd電子分布を議論して、1990年代中盤に結晶相化学反応や励起分子の精密結晶解析に向けたX線分子軌道解析法へ展開させた。ここではidempotencyの条件やHartree-Fock近似の適用外など、理論の物理的意味づけが複雑である。

結晶構造と磁性では、1990年代中盤に大場茂(35, 334 (1993))が二核カルボン酸銅(II)錯体の金属イオン間の幾何学的構造とスピンハミルトニアンを用いた(超)交換相互作用定数(J)すなわち(反)強磁性の相関を議論した。分子構造に基づく分子軌道計算により、架橋配位子のHOMO軌道における原子軌道の有効電子数とJの相関、金属結合の電子分布との関連を議論した。大塩寛紀(44, 46 (2002))の金属イオン-金属イオンまたは有機ラジカルを有する結晶性分子磁性体では、電荷移動相互作用やSOMOを含むスピントポロジーが多核金属錯体合成の設計指針とされており、Anderson-Goodenough-Kanamoriの超交換相互作用を基盤にした、磁気軌道の重なり積分の大きさや直交性が強磁性

発現の条件となる。2000年代になると船橋靖博と増田秀樹(45, 328 (2003))は、酵素活性中心モデルの複核銅錯体で電子移動速度を高める状態に対応する配位構造歪みの効果として、密度汎関数法で計算されたスピン-スピン間相互作用や分子軌道エネルギー準位を議論した。2010年代に入り、崎山博史(54, 178 (2012))の偏極中性子回折によるコバルト(II)錯体の磁気異方性の局所磁化率テンソルによる解釈では、Figgisらの軌道角運動量に基づく磁気理論を進めて構造歪みと主軸の傾きを考慮した結果、分子構造由来の磁気異方性とした。しかし、佐伯正(46, 415 (2004))の²³⁷Npメスバウアー・パラメータとNp-O配位結合距離の実験的な相関の理論的裏付けなど、奥深い題材もまだある。

分子を超えた結晶中での分子配列をも考慮すると、菅野忠(37, 94 (1995))はスピン秩序配列に関する磁壁や磁区、ソリトン、スピン波のマグノン、スピングラスなどのダイナミクスとも関連して扱った。1990年代中盤には鳥海幸一郎(37, 36 (1995))がX線回折で散漫散乱を観測したハロゲン架橋一次元金属錯体では、tight-bindingモデルや電子相関を考慮した拡張パイエルス・ハバードモデルに基づき、SDWやCDW状態や物性の理論的な考察がなされた。1990年代後半には小林昭子(41, 236 (1999))、小林速男(37, 86 (1995))らの π 電子系を有する分子性伝導体の研究では、分子性金属のバンド計算に単純拡張ヒュッケル強結合近似バンドが採用され評価や設計に用いられた。これは金属錯体での初めてのバンド計算で、当初は非経験的密度汎関数法計算よりも良い精度で実験に一致した。澤博(41, 175 (1999))による金属-絶縁体転移を示す分子性伝導体銅錯体では、配位角度変化による結晶場d軌道分裂の温度依存性が、フェルミレベルと物性や結晶構造にも影響を与える。そして、2000年代中盤に井上克也と岸根順一郎(53, 339 (2011))らが報告したカイラル分子磁性体では、結晶構造だけでなく磁気的なカイラリティを有しており、Dzyaloshinsky-Moriya相互作用で記述される、インコメンシユレイトな磁気構造を特徴としている。

文 献

- 1) 秋津貴城：日本結晶学会誌 50, 201 (2008).
- 2) E. I. Solomon, R. A. Scott and R. B. King (Ed.): Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Wiley (2009).

結晶共粉碎によるユニークな立体化学

黒田玲子

1. はじめに

これまでは結晶は溶液から生成するのが当たり前であり、まれに結晶と蒸気の接触により新しい結晶が生成する例が報告されている程度であった。しかし、近年、結晶の共粉碎によっても、三次元の周期構造をとる結晶ができることが明らかとなった。

一般に固体中では、分子のコンフォメーション変化も拡散も制限されているが、共粉碎により意外にも拡散し、水素結合のつけ替えを行って再配列を起こし、ユニークな結晶を生成したり、また、異なった結晶間の分子で反応が起き、溶液からでは得られない化合物が生成したりすることが明らかになってきた。溶液では成分分子ないしイオンが溶媒中に分散し、溶媒との相互作用も含めて一番エネルギーが低い構造の結晶が生成してくる。しかし、固体の場合には、「元の結晶構造の記憶」をある程度もつために新規の立体化学が達成されると、筆者は考えている。¹⁾

分子が隣接している固体状態では反応が起こりやすく、副産物の生成も少ない。環境に悪影響を与える有機溶媒を使う必要もないことから、グリーンケミストリーとしても、期待がもたれている。この分野の研究者は近年急速に増え、最先端の研究テーマとなっている。結晶を接触させただけで再配列が起こることを初めて報告したのは1960年前半のRastogiらである(*J. Phys. Chem.* **66**, 2707 (1962))。本稿では溶媒をいっさい添加しないで共粉碎する筆者たちの研究成果を紹介する。kneading effect といって、数滴の溶媒を添加することでユニークな固相反応が加速化される面白い例を戸田美三夫、W. Jones先生のグループらが数多く報告している。

2. 溶媒なしの共粉碎結晶化の例

2.1 *rac*-1,1'-binaphtholとBQ (benzoquinone)

白色の*rac*-1,1'-bi-2-naphthol (*rac*-BN)と黄色のBQ結晶をメノウ乳鉢内でこすると、こすった部分が薄いピンク色になり、さらに共粉碎を続けると、粉末全体がピンク色、さらに赤色に変化する。驚くことに、この赤色粉末はシャープな粉末X線回折像(PXRD)を示す結晶(I)であった(図1(a)).¹⁾しかも、15分粉碎後放置し、PXRDを時間で追跡していくと、アモルファス状態を経ることなく、元の2つの結晶由来の回折ピークの強度が下がり、それと同時に、新しい電荷移動(CT)錯体の結晶Iの回折ピークの強度が増していくことがわかる。この変化は粉碎を止めた後、実に48時間後まで続いた(図1(b))。さらに、赤色結晶を空中に放置しておくと、BQが昇華して失われ白色粉

末になるが、それは三次元の周期構造をもった*rac*-BN結晶に戻ることも確認した(図1(a)).¹⁾

出発の*rac*-BN結晶では、*R*-BN同士が水素結合でつながった2₁らせんと、*S*-BN同士が同じく水素結合でつながったらせんが平行に並んでいる。BQ結晶ではC=O⋯H-C相互作用とπ電子のスタッキングからなる結晶構造をとる。この2つの結晶を共粉碎すると、*R*-BN間、*S*-BN間の水素結合が切断され、BQが2つのナフトール環に挟まれたCT錯体ができ、BQの2つのC=O基と、2個のナフトールの1つのOH基との間に新たに水素結合ができる。

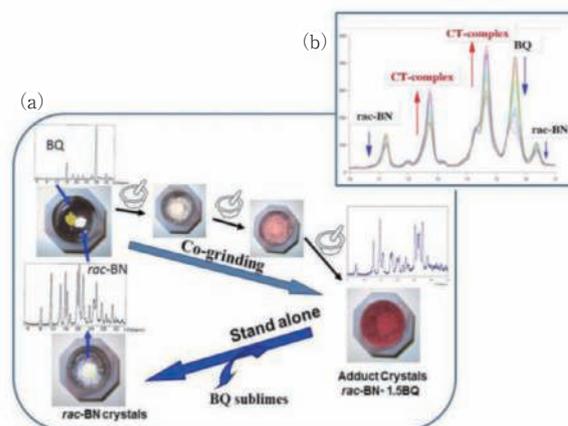


図1 BQと*rac*-BNの結晶の共粉碎で電荷移動錯体の結晶が生成 (a) 色とPXRD. (b) 粉碎48時間後までのPXRD経時変化. *Mendeleev Commun.* 2372 (2003), 日本結晶学会誌 **55**, 69 (2013) より転載.

このようにして固体状態で得られた結晶Iの構造は、溶液から得られた結晶IIの構造と異なる。結晶IIでは、BQを挟んでいるナフトール環がホモキラル、つまり*S*-BNと*S*-BN、あるいは*R*-BNと*R*-BNがBQをサンドイッチしているのに対し、結晶Iはヘテロキラルであり、*R*-BNと*S*-BNがBQをサンドイッチしている。元の*rac*-BN結晶の構造を記憶しているがゆえに、このような構造になったと思われる。

ball millを使って定量的粉碎を行った結果、元の結晶格子エネルギーに打ち克ち新しいCT錯体の結晶構造再編に必要な、閾値エネルギーがあることも明らかとなった。²⁾

2.2 三成分系複合体

BQと*rac*-BN誘導体の結晶にbiphenol, naphthalene, anthraceneなどの芳香族炭化水素を第3成分として加えて共粉碎すると、3成分の電荷移動錯体の結晶が生成する。³⁾溶液から生成させた結晶は*rac*-BNの場合は第3成分の種類によらず青黒い色を示すが、固体共粉碎では、

第3成分により大きく色が異なる(図2(a)). 第3成分が naphthalene の場合は溶液と固相の結晶化で同一の結晶が得られたが, ほかの2つの場合は反射スペクトルも PXRD も異なる.³⁾ anthracene の場合にはPXRDから構造を解くことができたが, **BQ**が2個, 2つのナフトール環によってサンドイッチされている予想外の構造であった.⁴⁾ 第3成分である anthracene はCT 錯体構造には直接関与せず, それと直行するかたちで配向して, 分子軌道のエネルギーレベルに影響を与えている.

BNの誘導体6,6'-dibromo-1,1'-bi-2-naphtholの場合には, 第3成分とした biphenol, naphthalene, anthracene のすべてで溶液と異なった結晶ができ, 色も赤と青のように結晶化条件で大きく異なっていた(図2(b)).³⁾ 3,3'-dibromo-1,1'

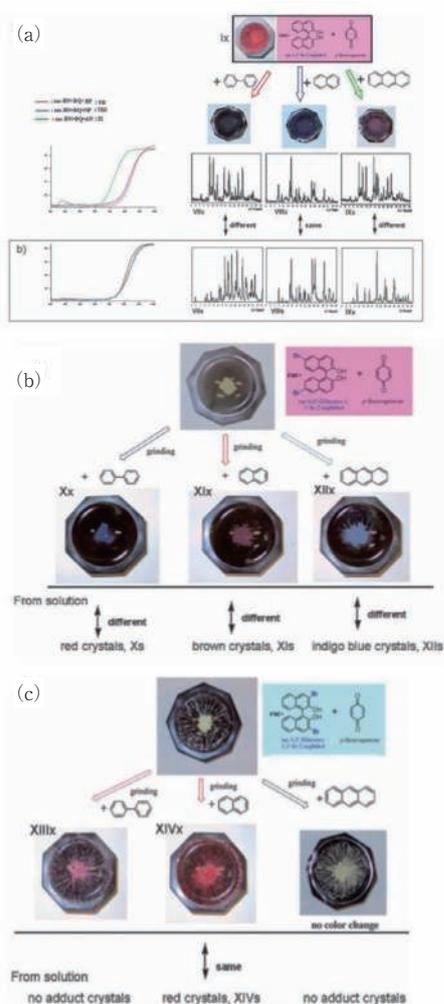


図2 結晶共粉碎により, 溶液からの結晶化とは異なった結晶が得られる. 3成分系: (a) *rac*-BN + BQ; (b) 6,6'-Br-BN + BQ; (c) 3,3'-Br-BN + BQ. 文献3)より許可を得て転載.

-bi-2-naphtholと biphenolの場合には, 溶液からは得られなかったが, 固相共粉碎ではCT結晶が得られた(図2(c)). PXRDからこれらの構造解析を現在進めているところである. このように, 元の結晶構造の記憶を保てる固相での結晶化は, 溶液からでは得られないユニークな結晶を作り, しかもそれが結晶の色の大きな違いとして可視化されている. 構造記憶の過程を分子レベルで詰めていきたいと考えている.

2.3 2-naphthalenecarboxylic acidと2-fluorobenzylamine

2-naphthalenecarboxylic acidは2-fluorobenzylamineと蛍光性の超分子結晶を作る. どちらの分子もキラルではないが, MeOH溶液より, 量比が1:3 = 1:1の場合には空間群が $P2_1$ のキラル結晶が, 2:1の場合には空間群が $P2_1/n$ のアキラル結晶が成長する. 2種の結晶を共粉碎しても, 溶液と同様に, 量比によってキラルないしアキラルな結晶ができてくる. 一方, 溶媒をジエチルエーテルにすると, キラルな結晶しか生じてこなくなる. また, フッ素の置換位置が変わった3-fluorobenzylamineに変えると, 結晶構造が変わり, 超分子結晶の蛍光のエミッション波長も変わる. このように, アキラルな成分の結晶構造, 量比, 結晶化方法を変えることで, 異なった光学的性質を示す超分子結晶を得ることも可能である.⁵⁾

なお, 金属の酢酸塩とリガンドCNacacH (CNacac = 3-cyano-pentane-2,4-dionato)の結晶を共粉碎することで, 単核錯体に対して, 一次元あるいは三次元ポリマーの生成, *cis*, *trans*の立体化学が溶液の場合とは異なるユニークな配位化合物ができることも見出し, 2008年, 2013年に *Chem Eur. J.*に, 2009年に *CrystEngComm.*に報告している.

文 献

- 1) R. Kuroda, Y. Imai and N. Tajima: *Chem. Commun.* 2848 (2002).
- 2) R. Kuroda, K. Higashiguchi, S. Hasebe and Y. Imai: *CrystEngComm.* **6**, 463 (2004).
- 3) R. Kuroda, T. Sato and Y. Imai; *CrystEngComm.* **10**, 1881 (2008).
- 4) E. Y. Cheung, S. J. Kitchin, K. D. M. Harris, Y. Imai, N. Tajima and R. Kuroda: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14658 (2003).
- 5) Y. Imai, K. Kamon, T. Kinuta, N. Tajima, T. Sato, R. Kuroda and Y. Matsubara: *Cryst. Growth Des.* **9**, 4096 (2009).

晶析法による光学分割

田村 類

19世紀半ばにPasteurにより、ラセミ体の酒石酸塩の水溶液から自然分割(分掌)が起こり、ホモキラル結晶が析出することが発見された。その後、晶析(結晶化)法を用いるラセミ体の光学分割は、中性化合物はもとより包接錯体や有機塩などの多成分化合物にも適用でき、経済的かつ大量に再現性高く両エナンチオマー(鏡像異性体)を分離できるため、実用的な光学分割法として発展した。晶析法によるラセミ体の光学分割は、キラル外部環境を必要とする場合と不要な場合とに大別される。前者の例として、1853年に、やはりPasteurにより開発された、ラセミ体の酸(または塩基)と純エナンチオマー体の塩基(または酸)性分割剤の酸塩基反応により生成する2種類のジアステレオマー塩結晶の安定性の差を利用した、ジアステレオマー塩形成法が知られており、今日でもラセミ体から純エナンチオマー体を手軽に得る方法として活用されている。1980年代には、ジアステレオマー塩形成法と同じ原理に基づく別法として、戸田美三夫らにより、分子間の弱い相互作用を利用した、純エナンチオマー体のホスト分子とラセミ体ゲスト分子間のジアステレオ選択的包接錯体法が考案され、中性の油状アルコール、アミド、ケトン、スルホキシド、ホスフィナートなどのラセミ体の光学分割も可能となった。

一方、キラル外部環境が不要な例として、唯一、冒頭で述べた、Pasteurが発見したホモキラル結晶の混合物であるラセミ混合物(Conglomerate)の優先晶出(Preferential Crystallization)法が知られている。しかし、ラセミ化合物(R分子とS分子が中心対称や面対称により対をなし、そのRS分子対が規則的に配列したラセミ結晶)やラセミ混晶(固溶体または擬似ラセミ体とも呼ばれ、結晶内の定まった位置にR分子とS分子がランダムに配列したラセミ結晶で、その配列のランダムさによって無秩序型、短秩序型、高秩序型に分類される)などのラセミ結晶(ヘテロキラル結晶)には、この方法を原理的に適用できないと長年考えられていた。しかし、この常識を覆す事例として、1996年に著者らは、単純な晶析によりラセミ結晶が示す自然光学分割現象を初めて報告し、この現象を優先富化現象(Preferential Enrichment)と命名した。¹⁾

優先富化現象のメカニズムを検討し、結晶化の際に起こる多形転移が引き金となって「キラル対称性の破れ」が発現する、ラセミ結晶の複雑系自然光学分割現象であることを明らかにした。最初に優先富化現象を示した一群の第一世代化合物**1**(図1)は、ラセミ化合物型のラセミ混晶であり、これらのラセミ体のアルコール過飽和溶液(過飽和度：

5～20倍)を加熱により調製し、攪拌せずに放冷して再結晶させるだけで、母液中で一方のエナンチオマー(R体またはS体)が著しく富化(最高100%ee)した。同時に、析出結晶中では他方のエナンチオマー(S体またはR体)が若干過剰(5%ee前後)となった。さらに興味深いことに、一方のエナンチオマー(例えばS体)が若干過剰(5%ee前後)な結晶を同様に再結晶すると、必ず同じエナンチオマー(S体)の著しい富化(最高100%ee)が母液中で起こり、同時に析出する結晶中では他方のエナンチオマー(R体)が若干過剰(5%ee前後)となった(図1)。この再現性は100%であった。したがって、ラセミ体の再結晶に続いて、析出結晶の再結晶とろ過を順次繰り返すことにより、母液中でR体とS体が交互に著しく富化することになる。最後に、R体とS体それぞれ大過剰の母液を集めて濃縮することにより、効率的な光学分割が達成された。

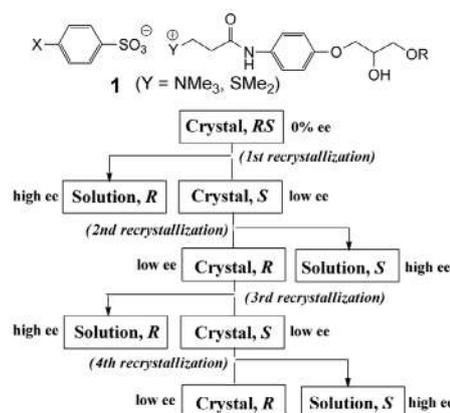


図1 優先富化現象の特徴と光学分割。R体が最初に溶液中で富化する場合。

第一世代化合物**1**を用いた一連の研究により、優先富化現象が発現するための4つの必要条件と、これと密接に関連するメカニズムがおおまかながら明らかとなった(図2)。²⁾ 必要条件1: 純エナンチオマー体の溶解度がラセミ体の溶解度より2倍以上高いこと。必要条件2: 結晶化中に最初に析出する準安定結晶相から安定結晶相への固相多形転移が起こること。必要条件3: 析出結晶の表面から部分的結晶崩壊が起こり、結晶中に過剰に存在したエナンチオマーが選択的に母液中に溶け出すこと。必要条件4: 最終的に析出結晶は、「キラル対称性の破れ」が保存される非ラセミ体の混晶として存在すること。

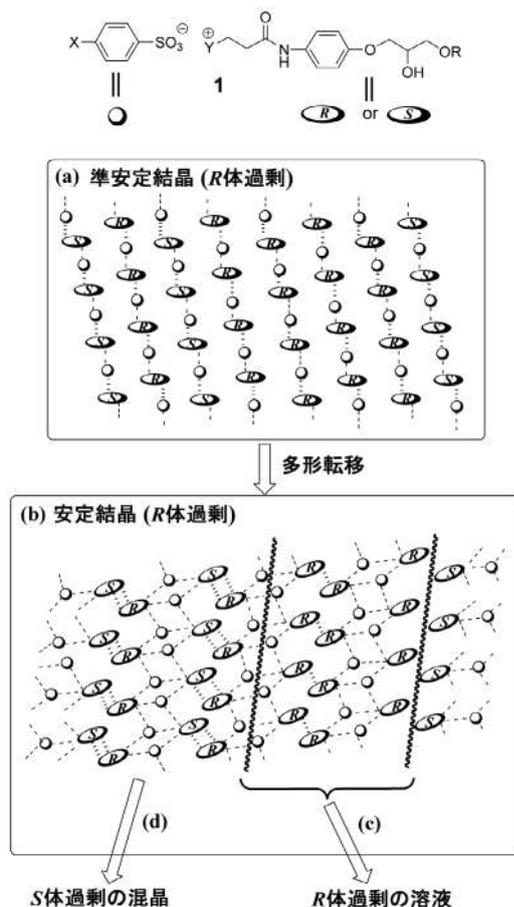


図2 優先富化現象のメカニズム. (a) 準安定結晶相. (b) 安定ヘテロキラル結晶相. (c) 結晶の部分崩壊と母液中への再溶解. (d) 非ラセミ体混晶の生成.

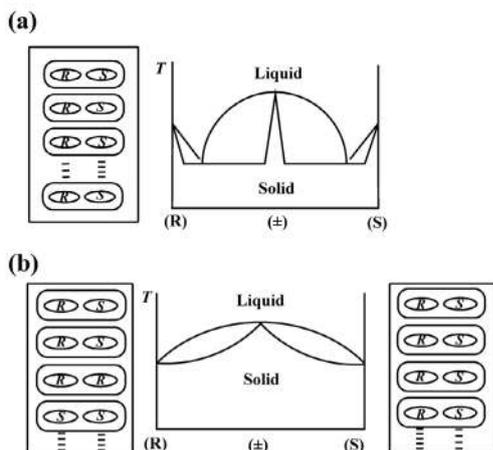


図3 (a) ラセミ化合物. (b) ラセミ化合物型ラセミ混晶.

ついで、優先富化現象のラセミ化合物への適用を検討した。ラセミ化合物とラセミ混晶(ラセミ化合物型)の融点相図(図3)には共通点が多く、いずれも溶け終わり曲線が凸形に湾曲し、0%eeで極大となっている。ラセミ化合物の場合は、さらにeeの高い領域では、V字形の溶け終わり線で表されるラセミ混合物の多形が出現するため、凸形の曲線は押し下げられ、その結果、全体として湾曲度はラセミ混晶の場合よりも大きくなる。このため、ラセミ化合物で

は0%eeの結晶が析出しやすいのに対して、ラセミ混晶の場合は湾曲の程度に応じて、0%ee近傍の非ラセミ結晶も容易に析出する。したがって、もし、ラセミ化合物の共融点eeを高くすることにより、凸形の湾曲をなだらかにすることができれば、ラセミ混晶に似た性質を示し、さらに結晶化の際に多形転移を伴うならば、優先富化現象が発現する可能性は高いと予想した。

そこで、CSD検索により、優先富化現象を示す可能性の高い結晶構造(空間群P-1)をもつラセミ体の候補化合物を探し出し、それらの中から上記の4つの必要条件を満たし、かつ共融点eeの高い化合物を探した。その結果、ラセミ化合物に分類されるアミノ酸のロイシン(共融点ee: 86%)、アラニン(56%)、ヒスチジン(90%)がすべての条件を満たすことが判明した。³⁾ 実際、これら3種類のアミノ酸は優先富化現象を示した。しかし、これらは単一成分結晶であるため、ラセミ化合物本来の性質が強く現れ、析出結晶は非ラセミ体であったが、そのeeは低く、優先富化現象の効率は低かった。

そこで、より効率的な優先富化現象を誘起させるために、高い共融点eeをもち、かつ多形転移の可能性が高い、アミノ酸とアキラルジカルボン酸の二成分共結晶について検討した。その結果、フェニルアラニンやアルギニン単独では優先富化現象を示さなかったが、それらとフマル酸の1対1共結晶(共融点ee: それぞれ99%と>99%)が、望ましい結晶構造(空間群P-1)をもち、かつ上記の4つの必要条件を満たした。事実、これらの共結晶は高効率的な優先富化現象を示した。³⁾

さらに予想外であったが、ラセミ化合物に分類される抗炎症剤のケトプロフェン(共融点ee: 82%)が、望ましい結晶構造(空間群P-1)をもち、かつ上記4つの必要条件を満たしたため検討したところ、やはり良好な優先富化現象を示した。⁴⁾

こうして、優先富化現象のおおまかなメカニズムと必要条件を明らかにした。さらに、単独では優先富化現象を示さないラセミ化合物の場合でも、それとアキラル化合物との共結晶を調製することにより、効率的な優先富化現象を誘起させることが可能であることを示すことができた。

文献

- 1) T. Ushio, R. Tamura, H. Takahashi and K. Yamamoto: *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 2372 (1996).
- 2) R. Tamura, D. Fujimoto, Z. Lepp, K. Misaki, H. Miura, H. Takahashi, T. Ushio, T. Nakai and K. Hirotsu: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13139 (2002).
- 3) R. Tamura, S. Iwama and R. G. Gonnade: *CrystEngComm* **13**, 5269 (2011).
- 4) R. G. Gonnade, S. Iwama, R. Sugiwake, K. Manoj, H. Takahashi, H. Tsue and R. Tamura: *Chem. Commun.* **48**, 2791 (2012).

結晶中の有機分子のねじれ運動

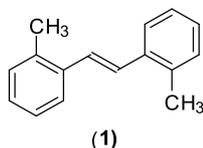
小川桂一郎

結晶中では、分子は規則正しく密に配列しているの、ともすると、ほとんど静止していると思われかねない。しかし、実際には、結晶中の分子は静止しているわけではない。もちろん、溶液や気相中の分子と比べれば、その並進運動の自由度は大きく制限されており、どのような運動でも起こるといわけではないが、ある種の運動ならば結晶中でも比較的容易に起こることが知られている。X線結晶解析を行えば、分子の形を結晶格子に対する相対的な向きも含めて決定できるので、分子中で結晶がどのように動いているかを見ることも可能である。

筆者らは、X線結晶解析から、スチルベン型分子の結晶中では、C-Ph結合が固体中ならではの特異なねじれ振動を行っていることを見出し、それが中央の二重結合に見かけ上の短縮を引き起こすことを明らかにした。さらに、C-Ph結合が回転すると分子が自転車のペダルのような運動を行い、結晶中で配座変換が引き起こされることを明らかにした。本稿では、結合のねじれ運動がもたらすこれら2つの現象を紹介する。

1. 結合長の見かけの短縮

スチルベン類のX線結晶解析は、すでに多数行われていたが、その結果をよく見ると、中央のC=C結合の長さは、ほとんどの場合、化学的に期待さ



れるよりも短いことに気がついた。とりわけ、筆者らの解析を行った(E)-2,2'-ジメチルスチルベン(1)では、中央のC=C結合の長さは1.283(3) Åと異常に短くなっていた。これはエチレンのC=C結合よりも0.05 Åも短い。この結合はベンゼン環と共役しているので、エチレンよりも長くなるはずなのに、逆に短くなっているのである。

X線結晶解析は、結合長を決定するための最も信頼性の高い方法であるが、今の場合にはそのまま受け入れることはできない。本当に1.283 Åであれば、この共役二重結合の結合次数は2よりも大きくなってしまいが、そのようなことはあり得ないからである。したがって、この異常な結合長はあくまでも見かけ上の結果であって、本当はまともな長さになっているはずであると考えた。

結合長の異常な短縮が見かけ上の結果ならば、その原因は原子の熱振動に関係があると考え、低温(118 K)での測定を行ったところ、中央のC=C結合長は118 Kでは1.321(2) Åとなり、室温に比べて0.04 Åも増大した。しかし、ほかの結合長には変化がなかった。

X線結晶解析によって得られる結合距離が見かけ上短く

なる現象はよくみられ、その補正法も知られている。それは、ふつうは分子全体が重心の周りで剛体的な回転振動を行うモデル(剛体振動モデル)に基づいて行われる。しかし、いまの場合にこのモデルを機械的に当てはめることはできない。このモデルによれば結合距離の異常はすべての結合に現れるはずであるが、実際には中央のC=C結合だけにしか現れなかったからである。

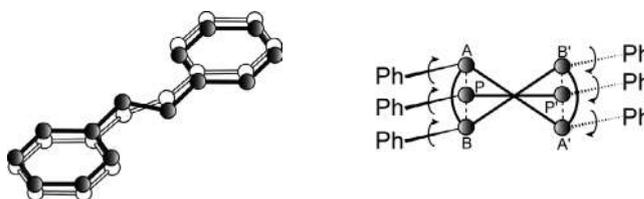


図1 結晶中における(E)-スチルベン類のC-Ph結合のねじれ振動。左図は分子全体の動きを示し、右図は中央のC=C結合の動きだけを拡大表示したもの。

今回の観測結果は、C-Ph結合のねじれ振動を考えれば説明できることがわかった。¹⁾ 結晶中では分子が密に詰まっているので、その中でC-Ph結合のねじれ振動は、ベンゼン環の動きを最小に保ちながら起こると考えられる。その場合、結晶格子に対して、2つのベンゼン環の向きは変化せずに、エチレン結合の向きのみが変化する(図1)。その結果、中央のC=C結合は、その中心の周りで回転振動を起こすことになり、エチレン炭素は円弧上を動く。ところが、X線回折によって観測されるエチレン炭素の位置は、円弧上ではなく、それよりも内側の点Pになる。このため、観測されるC=C結合の長さ(PP'間距離)は、本当の長さ(AA'ないしBB'間距離)よりも短くなる。振動の振幅が大きいほど、観測位置は円弧の内側にずれるので、温度が高いほど観測される結合距離は短くなる。図1からわかるように、このような回転振動はほかの結合には起こらない。したがって、中央のC=C結合だけが外見上短く観測されるのである。結合長の温度依存性から、中央のC=C結合の長さは約1.35 Åであると推定した。

このような結合長のみかけの短縮は、スチルベン類のほか、アゾベンゼン類、N-ベンジリデンアニリン類、1,2-ジフェニルエタン類の結晶でも見られ、一般的な現象であることがわかった。

2. 結晶中のペダル運動

スチルベン型分子の結晶中では、C-Ph結合のねじれ振動に加えて、ペダル運動も起こっていることがわかった。ここでは、アゾベンゼンを例にとって説明する(図2)。ア

ゾベンゼンの分子骨格は、自転車のペダル部分とよく似ており、2つのフェニル基がペダル部分に、N=N結合が軸の部分に対応している。そして、自転車ペダルと形が似ているだけでなく、動き方も似ていることが、X線結晶解析からわかった。^{2),4)}

アゾベンゼンの結晶中には図3に示すような構造の乱れ(ディスオーダー)が観測されることが古くから知られており、結晶中で分子は長軸の周りに180度回転したような関係にある2つの配向のいずれかをとっている。この2つの配向の分子は、孤立分子としては同じエネルギーをもっているが、結晶中では2つの配向は結晶学的に等価ではないので、周りの分子との異方的な相互作用のために安定性が異なっている。このため、2つの配向の割合は、50:50ではなくなっている。

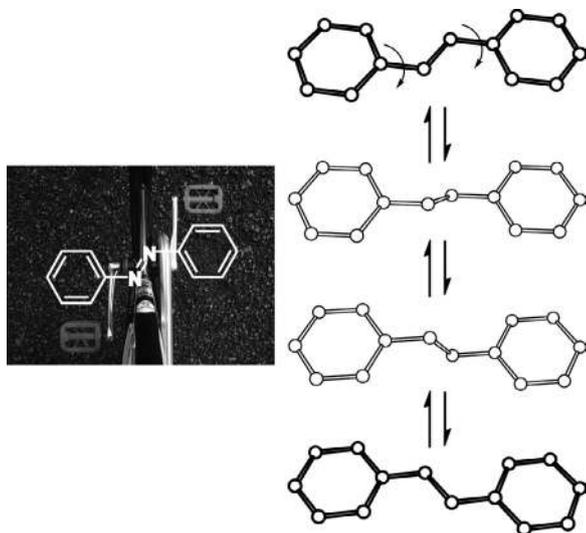


図2 アゾベンゼンのペダル運動

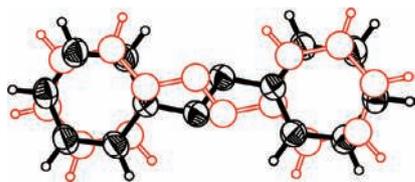


図3 アゾベンゼンのディスオーダー

アゾベンゼンの同一の単結晶を用いてさまざまな温度でX線結晶解析を行うと、2つの配向の比率が温度によって変化することがわかった。室温では2つの配向の割合が81.5(9):18.5(9)であったのに対し、82 Kではディスオーダーは消失し、室温で優勢であった配向のみが観測された。この結果は、結晶中でこの2つの配向が相互に配座変換している、両者の間には平衡が成り立っていることを示している。そのために、両者の存在比が温度によって変化したと理解できる。

このアゾベンゼン類の配座変換は、結晶中で分子が自転車のペダルのような運動を行うことで起こっていると解釈できる(図2)。ペダル運動は基本的にはフェニル基の回転であるが、それに伴って分子全体も回転している。つまり、

2つのフェニル基が平行を保ったままN-Ph結合の周りに同時に回転し、N-Ph結合のねじれ角を大きくしていく。それと同時に、このフェニル基の回転とは逆向きに分子全体が長軸の周りに回転する。それによって、フェニル基の結晶格子に対する向きの変化を打ち消している。結果として、周辺分子に対してN=N結合の向きのみが変化するよう運動して配座変換が起こることになる。

この結晶中でのペダル運動とそれによる配座変換は、アゾベンゼン類に限らず、スチルベン類、ベンジリデンアニリン類、1,2-ジフェニルエタン、ニトロスチレンなど多くの有機分子で見られる一般的な現象であることがわかった。ペダル運動が起こるのは、孤立分子におけるフェニル基の回転障壁が低く、しかも、フェニル基のフリップ運動が結晶中では抑制されているためであり、ペダル運動は結晶中など分子の形状変化が抑制された系に特有の現象であると推測できる。

ペダル運動を検出する鍵となったのは結晶構造のディスオーダーであった。このことから、ペダル運動はディスオーダーがある結晶でのみ起こる特殊な現象であって、ディスオーダーのない結晶では起こらないのではないかと考えられる。しかし、決してそうではなく、ペダル運動は結晶構造にディスオーダーが観測されないような結晶でも起こっていることがわかった。アゾベンゼン誘導体の結晶について、室温ではディスオーダーがないのに、高温ではペダル運動に由来するディスオーダーが観測できたからである。すなわち、ペダル運動による配座変換が起こっていても、室温では不安定配向の存在割合が小さくて検出できなかったのに対して、高温では割合が増大し検出できるようになったのである。したがって、結晶構造にディスオーダーがないからといってペダル運動が起こっていないということにはならず、逆に、ペダル運動は結晶構造にディスオーダーが観測できるかどうかとは関係なく起こっている一般的な現象であることがわかった。³⁾

この研究を始めたころは、スチルベン類のエチレン結合長は報告されていたが、異常な短縮は気づかれていなかった。アゾベンゼンのディスオーダーも、知られてはいたが、それがダイナミックであるか否かは問題とされたことはなかった。現在では、結合の見かけの短縮もペダル運動も広く認知され、とくにペダル運動は、結晶中の光反応に重要な役割を果たすこともわかっている。

文献

- 1) K. Ogawa, T. Sano, S. Yoshimura, Y. Takeuchi and K. Toriumi: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1041 (1992).
- 2) J. Harada, K. Ogawa and S. Tomoda: *Acta Crystallogr. Sect. B* **53**, 662 (1997).
- 3) J. Harada and K. Ogawa: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10884 (2001).
- 4) J. Harada and K. Ogawa: *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2244 (2009).

有機結晶中の分子内・分子間相互作用の解析

安井正憲

分子内に通常の共有結合距離よりも長い結合が存在したり、あるいは逆に非常に短い非結合接触距離を有する例は少なくない。その中で有機硫黄化合物は原子価拡張性(異常原子価)結合による特異な構造をもつ σ -スルフランやチアチオフテンなどが古くから知られていた。これらの化合物では硫黄原子を中心とした直線状X-S-X結合の距離が、通常の単結合距離より10%程度長く、これはPaulingのBond orderに換算すると0.5に相当し、かなり弱い結合である。このような異常原子価結合は理論的にも関心がもたれ、 σ -スルフラン型結合は直線状の3原子それぞれのp軌道による3中心4電子結合、すなわち分極性が大きく結合力の弱い結合として記述され、またチアチオフテン型結合も3中心4電子型結合によって分極した骨格の上に π 共役系を形成した π -スルフラン型として考えられていた。筆者と岩崎不二らは硫黄原子の関与する原子価拡張性結合の本質を解明するために、チアチオフテン型化合物であるテトラアザチアペンタレン誘導体(化合物I, II)についてX線回折により実験的な電子密度分布を求めることを試みた。¹⁾ 当時の解析プログラムの関係で、電子密度分布の定量的な解析までには至らなかったものの、いわゆる3中心4電子系を基にした、 π -スルフラン型構造の特徴を明確に表す電子密度分布を実験的に示すことができた。その後、ホウ素、炭素の超原子価化合物も合成され、橋爪大輔らにより超原子価5配位炭素化合物(III)や6配位炭素化合物(IV)について、結晶構造解析と電子密度分布解析が行われている。²⁾ 一方、分子内の短い非結合接触を示す化合物は、硫黄原子が関与するものについて多く構造研究を行ってきた。一例を示すと、ジベンゾチアゾシン誘導体(V)において、渡環型S \cdots N相互作用が見出され、S原子上の置換基Xの電子吸引性が大きくなるにつれて相互作用距離が短くなる傾向が、X線結晶構造解析により明らかとなった。この接触はX-S \cdots Nの σ -スルフラン型とみなすことができる。筆者らは最近になって、この化合物の電子密度分布解析を行うことに成功し、N原子の孤立電子対がS原子に向かっており、弱い水素結合と同等の強さの静電的相互作用であることを見出した。

分子間相互作用の解析は、機能的な材料の機能・構造関連研究の一環として広く行われている。筆者らが行った例を紹介する。有機磁性体材料の開発研究が電気通信大学の野上隆、石田尚行らによって精力的に行われてきた。その中で、世界で3番目に純粋な有機化合物として強磁性体となったのが、ニトロキシド(N-O \cdot)ラジカルを有

するTEMPOラジカル誘導体(化合物VI: Ar = ph)である。筆者らは磁氣的相互作用の解明を目的として、一連のTEMPOラジカル誘導体の結晶構造解析を行った。強磁性的相互作用を示す結晶は、結晶中でN-Oラジカルが二次元のシート状に配列しており、シート内ではラジカル中のO原子が隣接分子のTEMPO環の側鎖と接触して磁氣的相互作用を伝えていると考えられる。ラジカル結晶における分子間相互作用を詳細に検討するために電子密度分布解析を行うと、ラジカルO原子の孤立電子対が観測され、不対電子はN-O結合の π^* 軌道に使われていることが示唆された。N-Oラジカルに関与する分子間相互作用は、隣接分子のH原子が π^* 軌道に向かうような方向からの水素結合であり、この接触が分子磁性を示す要因であることを示唆している。³⁾

通常より長く弱い結合や、短い分子内接触あるいは分子間接触の解析には電子密度分布解析が強力なツールとなることがこれらの研究から示唆される。今後も、電子密度分布解析を組み合わせた研究が行われるものと考えられる。

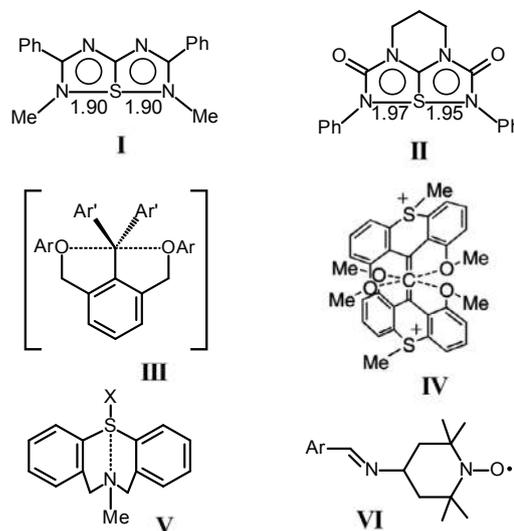


図1 超原子価化合物類とTEMPOラジカル誘導体

文献

- 1) F. Iwasaki, S. Yoshida, S. Kakuma, T. Watanabe and M. Yasui: *J. Mol. Struct.* **352/353**, 203 (1995).
- 2) T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, D. Kinoshita, K. Akiba, Yun Zhang, C.A. Reed, D. Hashizume and F. Iwasaki: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6894 (2008).
- 3) M. Yasui, E. Kan-nari, T. Ishida, T. Nogami and F. Iwasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1333 (2000).

色素結晶の色に影響する分子間相互作用

松本真哉

有機色素に代表される色素材料は、着色材料や光電子材料として利用されている。有機色素(以降、色素とする)と結晶学のかかわりは古く、単結晶構造解析が分子性結晶に適用され始めた1930年代にいくつかの色素の解析結果が報告されている。色素材料におけるX線回折測定の目的の1つは、ほかの分析手法では困難な分子構造の同定である。溶解性がさわめて低い色素や、安定性向上のために水素原子をハロゲン原子で置換した色素などは、有機化合物の同定で一般的な核磁気共鳴法の活用が難しい。例えば、初期に構造が報告された色素の代表例は難溶性のフタロシアニンであり、そのほかにもインジゴやキナクリドン、ピロロピロールなどの色素の歴史を彩る難溶性色素の多くは、単結晶構造解析により最終的な分子構造の同定が行われている。粉末X線回折も、主に有機顔料の分野で結晶多形の同定を目的に活用されている。これは、同一色素の結晶多形が、色調の異なる顔料として製品化されていることに関係する。

色素は主に着色材料として利用されてきたが、1980年代頃から、非着色用途、中でも光電子材料と呼ばれる光や電子に対する応答性能に着目した材料用途で脚光を浴びるようになった。潜在性も含めて、このような非着色用途で用いられる色素のことを、機能性色素(functional dye)と呼んでいる。さまざまな光技術や電子技術の発展に伴い機能性色素の可能性が検討され、いくつかの分野で実用化されている。代表例は、コピー機やレーザープリンター用の感光材料である。利用する光源の分光特性に適した吸収特性と優れた素子特性を兼ね備えた固体色素材料の研究開発が活発に行われた。その他、電界発光材料や光電変換(太陽電池)材料としての研究や開発も進められ現在に至っている。実用化されている機能性色素には、このほかに感熱・感圧記録材料や、トナーやカラーフィルターなどの表示用材料、蛍光プローブなどの特殊な分析用色素が含まれる。

色素固体の光電子応答の研究が始まると、色素の固体構造と固体物性の関係に興味をもたれるようになった。固体物性が異なる結晶多形が多く見出されたためである。それまでも、結晶構造の違いによって同じ色素の固体の色調が異なる現象は顔料の分野で知られていたが、その原因について具体的な検討が始まったのは比較的最近である。色素の色や光電子応答には分子や固体の電子状態が関係している。そのため色素固体の構造と物性の研究では、分子そのものの構造と電子状態に加え、結晶中の分子構造や分子配列を調べる必要がある。低分子の単結晶構造解析と統合

化された分子軌道計算ソフトウェアが実験室で利用できるようになった頃から、このような研究が盛んになり、同時に色素の結晶構造の報告数も飛躍的に増加した。

色素固体の構造と物性の研究では、分子間の相互作用の役割に焦点が当たることが多い。本稿では、汎用的な計算手法で検討できる色素固体の色に影響を及ぼす2つの分子間相互作用を紹介する。1つは、結晶化に伴って生じる分子構造の変化に起因する“分子の”電子状態の変化であり、もう1つは結晶中で分子が集合化して生じる“固体の”電子状態の変化である。筆者は前者を分子変形の寄与と呼んでおり、後者には励起子相互作用などの表現が用いられている。色の変化は多くの場合電子状態の変化を反映しているため、固体の色の研究は光電子応答などの固体物性研究の基盤的な位置付けと言える。

まず分子変形の寄与について述べる。結晶中の分子の構造が、分子軌道計算の対象となる真空中の分子や希薄溶液中の分子と顕著に異なる場合がある。これは、結晶中の分子構造が、真空中のように分子の電子状態の安定性のみで決まらないためである。分子の構造が異なれば、その吸収特性つまり色にも違いが生じる。この効果が分子変形の寄与であり、分子軌道計算による定性的な検討が可能である。計算で求めた、溶液中の構造とみなすことのできる最適化構造と、結晶構造解析から得られた結晶中の分子構造を用いて、吸収スペクトルの計算を行い比較する。最適化構造の計算が困難な場合でも、類似の誘導体間や多形間の構造解析結果の比較は可能である。検討例を図1に示す。¹⁾ 図1

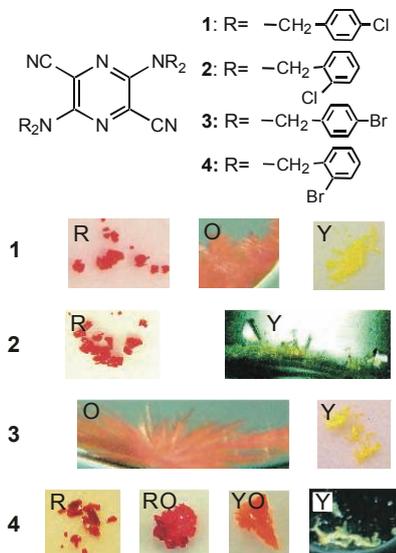


図1 4つのピラジン色素と結晶多形

はアミノ基とシアノ基をもつピラジン色素の結晶多形の写真である。これらの誘導体はベンジル基のハロゲン原子の種類と置換位置が異なるが、この構造差異は可視域の分子の電子状態にはほとんど影響しない。これらの誘導体は、赤 (R) - 橙 (O) - 黄 (Y) の範囲で色調の異なる結晶多形を示す。この色の領域で色調の異なる結晶多形の例は割合に報告されており、英語では R-O-Y 系などと呼ばれている。得られた結晶多形の単結晶構造解析を行い、結晶中の分子座標を基に吸収スペクトルの計算を行った。構造解析の結果、誘導体に関係なく黄色多形と赤色系多形のそれぞれで分子の立体構造に類似性があることが見出された。多形間の構造の違いはアミノ基の窒素原子に由来しており、窒素原子の構造が黄色多形では sp^3 混成状態に近く、赤色系多形では sp^2 混成状態に近いことがわかった。この構造の違いは発色系におけるアミノ基の電子的な役割に影響し、黄色多形ではアミノ基の電子供与性が赤色系多形よりも低下し分子の吸収域が短波長化していることが示された。

もう1つの相互作用は、分子の集合に伴う固体の電子状態の変化である。これは凝集した分子間における励起状態の量子共鳴効果で説明され、励起子相互作用と呼ばれることが多い。この相互作用は分子性結晶の吸収特性を説明するために導入されたが、色素の分野では、単分子と比較して長波長化した鋭い吸収スペクトルを示す J 会合体と呼ばれる色素会合体の分光特性の理解に大きく貢献した。この相互作用は励起電子準位を変化させ、その結果スペクトルのシフトや分裂をもたらす。励起準位のエネルギー変化は双極子近似により算出することができる。以下の式は二量体に対する最も簡単な計算式で、分子の遷移双極子モーメントを点双極子とみなしている。 ΔE は相互作用により生じる励起準位のエネルギー変化、 μ は遷移双極子モーメント、 θ と r は2つの双極子モーメント間の角度と距離である。エネルギー変化は遷移モーメントの二乗に比例するため、一般に、遷移モーメントが大きい、つまりモル吸光係数が大きい分子が計算の主な対象であることがわかる。遷移モーメントが大きい場合でも、エネルギー変化は遷移モーメントの空間配置、すなわち分子配列に大きく左右される。

$$\Delta E = \frac{|\mu|^2(1 - 3\cos^2\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

遷移モーメントは、結晶中の分子構造を基に分子軌道計算で求めることが多い。角度と距離は、算出した遷移モーメントを実際の結晶構造に反映して求める。遷移双極子長を反映して ΔE を計算する方法が拡張双極子近似であり、その適用例を次に述べる。²⁾ 図2は図中に示すピラジン色素の溶液とクロロフォルムを含む溶媒和結晶の吸収および蛍光スペクトルを示す。溶媒和結晶では、吸収、蛍光ともに長波長化していることがわかる。溶液の色は橙色で溶媒和結晶は赤色を呈する。溶媒和結晶の蛍光スペクトルはピーク状の成分と長波長側の幅広い成分を含む。この鋭い蛍光

ピークは、溶媒が脱離し色素のみの結晶に転移が進むにつれて減少し、同時に長波長側の幅広い成分の強度が増加する。そのため620 nm付近の蛍光極大がこの溶媒和結晶の蛍光バンドであると判断した。構造解析と分子軌道計算の結果、この溶媒和結晶では前述した分子変形の寄与はきわめて小さい一方で、結晶中の分子が J 会合体に特徴的な分子配列であるレンガを積み上げたような二次元積層構造を形成していたため、スペクトルの長波長化には励起子相互作用の寄与が大きいと考えた。拡張双極子モデルで最近接の8分子対について計算し、 836 cm^{-1} の長波長化に寄与する結果が得られた。特に二次元積層構造中の6分子対の寄与が 991 cm^{-1} であり、レンガ状の積層構造が長波長化に大きく寄与していることがわかった。このように定性的ではあるが、この相互作用を検討することで、スペクトル変化の程度や関係する構造的要因を解釈することができる。

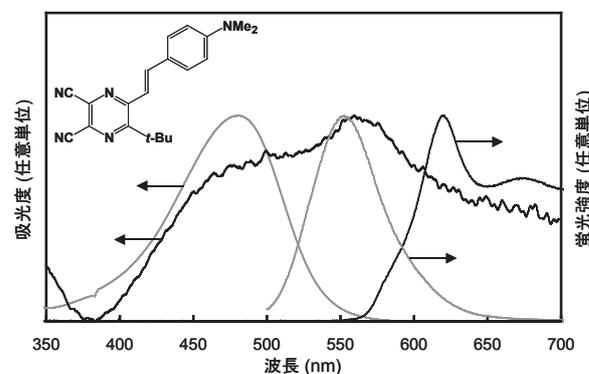


図2 ピラジン色素のトルエン溶液(グレー)と溶媒和結晶(黒)の吸収および蛍光スペクトル

モル吸光係数の大きな色素の場合は、結晶性固体の色調にこれらの2つの相互作用を考慮する必要があると考えている。そのほかにも、光と物質の相互作用によるポラリトンの効果や電荷移動遷移なども影響することがある。また、大きなスペクトル変化ではなく、吸収端や結合する振動状態のわずかな変化で色調変化が生じている場合もある。そのため固体の色の検討では、分光特性と結晶構造解析を行い適切な解釈の道筋を検討する必要がある。

分子科学の発展に伴って色素の科学は20世紀に大きく進展した。21世紀には、このような特徴ある電子状態をもつ有機分子の結晶化と固体の構造物性相関について、より進んだ理解や予測ができるようになることを期待したい。

文献

- 1) S. Matsumoto, Y. Uchida and M. Yanagita: *Chem. Lett.* **35**, 654 (2006).
- 2) S. Matsumoto, E. Horiguchi-Babamoto, R. Eto, S. Sato, T. Kobayashi, H. Naito, M. Shiro and H. Takahashi: *Dyes Pigm.* **95**, 431 (2012).

包接化合物と空間効果

宮田幹二

包接化合物は、ホスト分子の作る空間にゲスト分子が非共有結合で取り込まれている複合体である。このような複合体は、結晶に限らず、溶液、生体高分子などに広く存在し、その発見は19世紀にまで遡る。イギリスのPowellは β -キノール複合体のX線結晶構造解析により立体構造を確定し、1947年 clathrate と命名した。¹⁾ 別に、inclusion compoundとも呼ばれ、日本では1955年関修三により包接化合物と命名され、竹本喜一の著書によりこの名が広まった。1980年前後から分子設計が世界的に活発となり、²⁾ 日本では戸田英三夫らが中心となり新規ホストが作られた。³⁾ 結晶構造の解析数は年々増加し膨大な数になる。今では、包接化合物は普遍的なホストゲスト複合体として理解され、⁴⁾ 物質世界での位置や意義も確立している。⁵⁾ 近年は応用研究も非常に盛んになってきた。ここでは、個々の研究例よりも一般的な考え方を中心に述べる。

1つの成分(ホスト)がほかの成分(ゲスト)を取り囲む立体構造は、基本的には次元性に基づいて分類できる(図1)。ゲストがホストに四方を取り囲まれて孤立したものを零次元かご状構造(図1(a))、ゲストが一方向に連なる一次元筒状構造(図1(b))、二方向に連なる二次元層状構造(図1(c))、三方向に連なる三次元格子状構造(図1(d))などである。このような基本構造は、有機物から無機物、低分子から高分子、天然物から合成物、生体高分子から日常の人工建築物にまで広範囲の物質に存在する。ホストゲストの単位領域の大きさを、nmから μm 、mm、mのレベルまで広げれば、包接化合物の普遍性が実感できる。

これらの基本構造では、ホストが器あるいは入れ物となり、ゲストが中身あるいは内容物になっていると考えられる(図1)。入れ物にはゲストを捕捉する内部空間(包接空間)があり、包接空間と外部空間とで異なる現象がゲストに起これば、空間効果があるということになる。この効果を考えるには、ゲストと包接空間の相対的大きさが重要である。空間がずっと大きい場合、空間効果は無視できるが、空間とゲストが同じくらいであれば、空間効果は無視できなくなる。要は、非共有結合と呼ばれる電磁気力が、ホストとゲストの間でどの程度作用するかである。常に考慮すべき空間効果として、3つある。第1に、ホストは包接空間にゲストを選択的に捕捉する。大きさ、形、極性、キラリティなどを識別する能力は、分子認識と呼ばれている。第2に、包接空間にあるゲストの分子運動は外部空間より抑えられている。室温でも低温の状態に近くなることもあり、しかも異方的である。第3に、ゲスト分子の配列制御

である。単体の結晶にはない分子配列が包接空間では存在する。

原子からこのような分子レベルの入れ物を作る方法は、幾何学的に考えると理解しやすい(図2)。炭素原子だけを用いて入れ物を作ると、フラーレン(図2(a))、ナノチューブ(図2(b))、グラファイト(図2(c))が生まれ、それぞれ零、一、二次元の空間をもつ。ダイヤモンド(図2(d))の三次元格子ではすき間は小さ過ぎる。次に水素を入れて炭化水素の鎖にし、輪(図2(e))、らせん(図2(f))、糸まり(図2(g))となれば、内部や表面にゲストの入るすき間ができる。これらの鎖に、窒素や酸素、多重結合、ケイ素などを入れ、複数の非共有結合が効果的に働くようにすれば、分子運動が抑えられ、ホストゲスト集合体は室温ぐらいいも安定に存在するようになる。例えば、クラウンエーテルやシクロデキストリンなどの環状化合物、アミロースらせんのヨウ素錯体、高分子鎖の折りたたまれたタンパク質などがある。これらは、分子のホストでゲストを包接するので、単分子系包接化合物と呼ばれる。

一方、多くの分子が集合して初めてゲストを取り込む多分子系包接化合物(図2(h))がある。水が最も簡単なホストとして知られ、水素結合で正十二面体などを形成し、内部のかご状空間にメタンなどの気体分子を取り込む。有機ホスト分子は溶媒和結晶を含めると数えきれないほどである。例えば、ヒドロキノンは、かご状空間を作り、尿素とチオ尿素は筒状空間を作る。トリ-*o*-チモチド、ペルヒドロトリフェニレン、シクロホスファゼンなどは、ファンデルワールス力のみでゲストを包接する。分子設計されたジアセチレンジオール、酒石酸誘導体、レゾルシン誘導体などは、水素結合でゲストを包接する。天然物のコール酸をはじめとする胆汁酸ステロイド誘導体は、各種の空間をもつ包接結晶を形成する。有機塩には包接結晶となるものがか

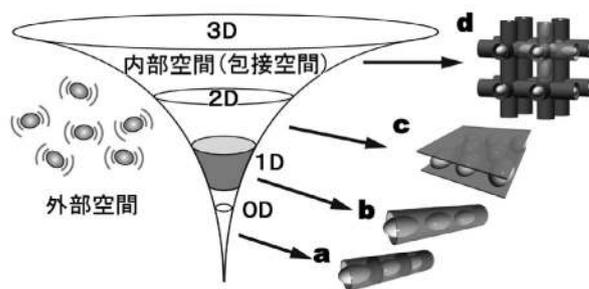


図1 包接化合物における空間効果のモデル図：捕捉、運動、配列などが入れ物とゲストとの相対性により決まる

なりあり、アルカロイドのブルシンなどは筒状空間を作る。

近年、複数の異種部品を集合させて、従来よりもずっと大きい包接空間をもつ多孔性物質を作る研究が活発になってきた。金属錯体が有機配位子に依存して多様なホストになることは古くから知られていたが、さらに有機配位子を大きく複雑化した有機金属系ホスト(略称MOF)が数多く合成されている(図2(i))。一方、炭素-炭素結合を作る合成技術の発展で、共有結合で有機部品をつなげた有機高分子系ホスト(略称COF)の合成研究も活発である(図2(j))。有機塩では、非常に幅広く組み合わせを変えられるので多種多様なホストを簡易に合成できる。各種有機塩を使ってまず中間的なモジュールを作り、次にこれを組み立てる方法もある。例えば、四面体状クラスターを水素結合で組み立てたホストがある(図2(k))。有機結晶には2回らせんをもつものが多いので、このらせんを柱として階層的に組み合わせることでホスト結晶を作ることもできる(図2(l))。

上述のように、部品を集合させて包接化合物を作るとき、集合方法は1つになるとは限らない。ホスト間、ゲスト間、ホストゲスト間のエネルギーのバランスにより、ホストの有利な集合方法はゲストに依存して変化する。例えば、一定範囲のゲストはホスト分子の集合様式が同じである結晶を作るが、別な範囲のゲストは集合様式が異なる結晶を作る。ゲストに依存して、同じホストから複数の入れ物ができることは包接結晶の特性の1つである。この特性を使えば、ホストあるいはゲストの分子配列を広く変化させることが可能になる。つまり、単体の結晶では観測できない分子配列を実現できる。

分子認識、分子運動、分子配列などの空間効果を意識して分子設計を巧みにを行い、ゲストの分離、反応、物性などを制御すれば、包接化合物は高度機能材料となる。ゲストの挿入・脱離・交換の際に、包接化合物が維持されるか、壊れても復元するか、という問題が生じる。小分子の包接結晶では維持できないの多いが、ゼオライトや粘土などの無機高分子では維持される。ホスト間の結合を強くすれば、合成ゼオライトや合成粘土となり、高性能な有機無機複合材料を開発できる。薬剤や食品の安定化や徐放化などはよく知られているが、不安定な活性種を長寿命にすることも可能である。運動性が大きく抑えられると自己分解や周囲との反応性が低下し、熱的に安定化する。しかも、反応活性種は包接空間のなかで異方的運動をするので、高度な反応規制が起こることになる。さらに、物理的性質の制御を目指した研究も多い。例えば、青色のアミロース・ヨウ素包接化合物のように、電荷移動が起こり、着色や変色がおこる。絶縁体のホストに共役系高分子が包接されれば、分子電線になる。

包接化合物は宇宙の物質のなかでどのように位置づけられるのだろうか。宇宙における物質創造の基本は、異なる物質を集めて新しい物質を作ることである。つまり、陽

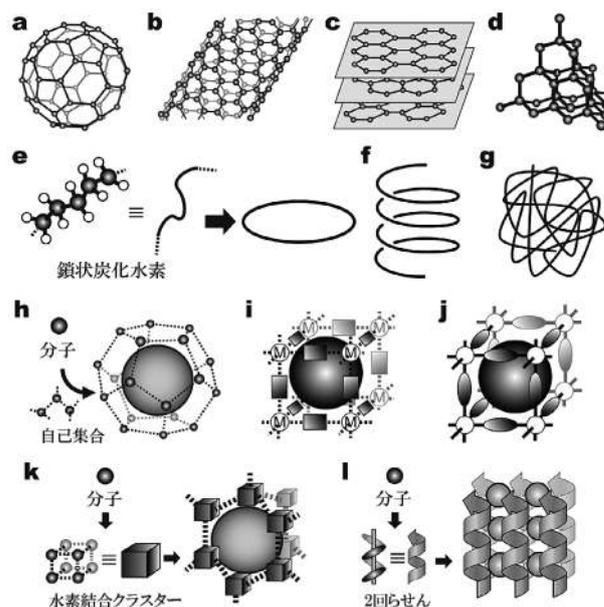


図2 包接化合物の作り方：炭素原子のみの集合(a)-(d)、水素、窒素、酸素などを含む炭素鎖の折り曲げ(e)-(g)、非共有結合による有機分子部品の集合(h)、金属による有機分子部品の集合(i)、共有結合による有機分子部品の集合(j)、モジュールの集合(k)、らせんの束集合(l)

子と中性子で原子核、原子核と電子で原子、原子をつないで分子、という物質の階層構造のなかで、包接化合物は、まさに、異なる分子から分子集合体を生成する段階に相当する。生体系の核酸やタンパク質では、ヌクレオチドやアミノ酸の一次元配列が分子情報となっている。したがって、なんらかの共有結合による配列情報をもつ分子が建築物を作り、そのすき間や凹凸に、ほかの限られた分子が捕捉され、分子の複合体が形成される。その後、反応に進む場合もある。このように、分子集合や分子複合を情報表現と考えれば、「共有結合を用いて分子情報を作り、非共有結合を用いてこの情報を表現する」という基本原理が成立している。したがって包接化合物は、ホスト分子が共有結合による分子情報を、非共有結合を用いて表現した物質と、解釈できる。

文献

- 1) J. E. D. Davies, W. Kemura, H. M. Powell and N. O. Smith: *J. Inclusion Phenomena* **1**, 3 (1983).
- 2) J. L. Atwood, J. E. D. Davies and D. D. MacNicol, Eds.: *Inclusion Compounds*, Academic Press (London), Vol.1-3 (1984), 4-5 (1991).
- 3) D. D. MacNicol, F. Toda and R. Bishop, Eds.: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon (Oxford), Vol.6 (1996).
- 4) F. H. Herbstein: *Crystalline Molecular Complexes and Compounds*, Oxford University Press (New York), Vol.1-2 (2005).
- 5) M. Miyata, N. Tohna and I. Hisaki: *Acc. Chem. Res.* **40**, 694 (2007).

水和物・溶媒和物結晶の擬似多形間における構造転移

菅原洋子

美しい青色の硫酸銅結晶は、5水和物であり、乾燥した環境下では水が抜けて白色となり結晶が崩れる。この例に代表されるように結晶化に際して、溶媒が結晶内に取り込まれ、環境条件によりこれが失われるとともに結晶性を失う現象は広く知られている。水に限らず、ベンゼンやアルコールなどの有機溶媒もしばしば結晶中に取り込まれるが、空気中では容易に離脱して結晶性が失われるため、結晶をガラスのキャピラリーへ封入する、もしくは結晶をパラフィンオイルでくるみ、100~150 K程度の低温に急冷して測定を行うことも多いと思う。構成要素が同じでありながら、構造の異なる結晶は結晶多形 (polymorphism) と呼ばれるのに対し、結晶溶媒の量 (数) のみが異なる結晶には、擬似多形 (pseudopolymorphism) という名称がつけられている。結晶化条件に依存して擬似多形が得られる、例えば、高温では無水物が、低温では水和物が得られることもあるが、溶媒和物が段階的に結晶溶媒を失うことにより擬似多形間の構造転移が起こることも多い。

筆者らは、アデノシン5'-三リン酸二ナトリウム三水和物 ($\text{Na}_2\text{ATP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造精密化の過程で、この結晶が単結晶性を保持したまま、二水和物へと構造転移する現象を見出した。¹⁾ 構造転移は可逆的で、加湿すれば三水和物に戻る (図1)。筆者がこの現象に出会った時点では、単結晶性を保って擬似多形間の構造転移が進行する例はあまり知られておらず、特に、構造転移が可逆的であるということは、予想外のことであった。

A-DNAとB-DNAの構造転移で代表されるように、核酸が水和状態に依存して構造変化することはよく知られている。DNAとともに、核酸の構成単位であるヌクレオシドやヌクレオチドの結晶についても、等温吸着線の測定が行われ、可逆的に水を吸脱着することが1965年にM. Folkにより報告されている。また、1980年代に永島伸也がイノシン酸二ナトリウムの水和物結晶について脱水転移を報告し

ているので、われわれのヌクレオチド水和物結晶における擬似多形間の相転移の発見は厳密には再発見という位置づけになる。

単結晶性が保たれない事例も含め、粉末回折図形変化、ラマン分光法によるフォノン測定、熱測定などの手法を組み合わせ、ヌクレオシドおよびヌクレオチド水和物結晶の擬多形間の相転移について、一連の解析を行った。²⁾ NaCl や NaBr など、塩の飽和水溶液は一定の水蒸気圧を示すことが知られており、核酸構造の水和数依存性の研究などにおいて、相対湿度の制御に用いられてきた。しかし、この方法では断続的な湿度しか得られない。そこで、湿度センサー校正用の湿度発生装置で用いられている湿り空気 (相対湿度100%) と乾燥空気 (相対湿度0%) を任意の比率で混合する方法を採用し、連続的な相対湿度制御を行った。温度および湿度制御下で粉末回折法により構造転移の概要を明らかにし、各相が安定な条件下で単結晶構造解析を試みた。また、熱重量分析により水和数を決定した。結晶構造解析により決定された水和数と熱重量分析からの水和数には良い一致がみられた。

このような構造転移を起こすヌクレオシドやヌクレオチドの結晶では、分子の塩基部分の積層構造と分子間水素結合により分子の層状構造が形成されている。結晶水は対イオンとともに分子層間に存在する。結晶水数の増減に伴い、分子層間距離が変化する。分子層がスライドするなどの大きな変化が起こる場合もあるが、層状構造自身は保持される。水素結合網の再構成には、分子のコンフォメーション変化を伴う例も多く、剛の要素 (層状構造) と柔の要素 (水素結合の組み替えと分子のコンフォメーション変化) のバランスが単結晶性を保持した可逆的な変化をもたらしている要因であると推察された (図2)。

固体からの物質の出入りは、ゼオライトや金属有機構造

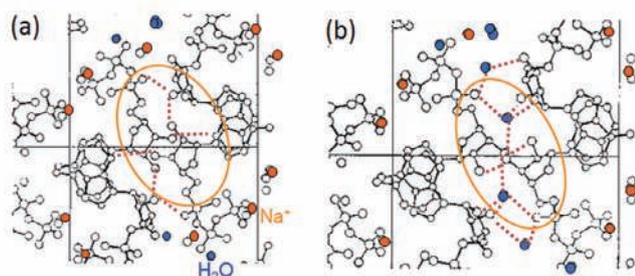


図1 アデノシン三リン酸二ナトリウム結晶の相転移における結晶構造変化。(a)二水和物 (b)三水和物。

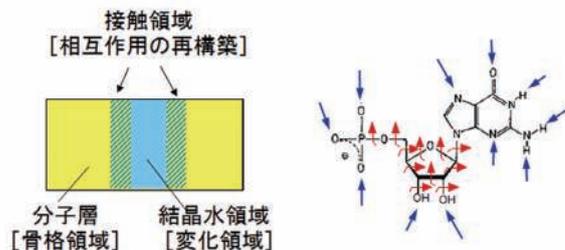


図2 単結晶性を保持した擬似多形間の構造転移をもたらすヌクレオチド結晶構造の特性。(a)層状構造における各部位の役割、(b)ヌクレオチド分子の水素結合部位 (青色矢印) と内部回転角自由度 (赤色矢印)。

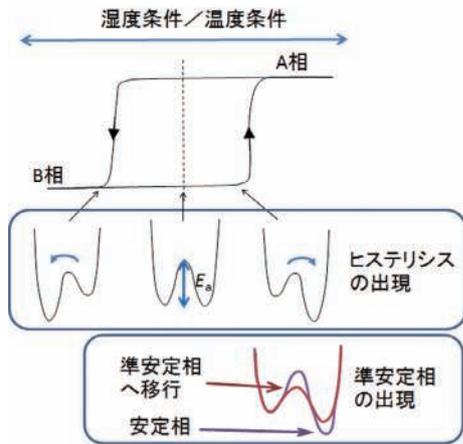


図3 ヒステリシスおよび準安定相が出現する条件

体(MOF)がよく知られている。ゼオライトは、堅固な枠組みをもち、中にイオンや水などの分子が取り込まれているか否かにかかわらず、一定の体積の空孔が保持されている。一方、ヌクレオチドの擬似多形間の相転移では、分子層間に水の領域があって、この部分から水が出入りし、層間距離が伸び縮みするので、むしろ粘土鉱物や、グラファイトなどでみられるインターカレーションに近い振る舞いといえる。なお、MOFや、有機化合物のみからなるホスト-ゲスト化合物でも、チャンネル状の空間にアルコールなどのゲスト分子が単結晶性を保って出入りし、ホストの構造が変形するケースが知られている。

擬似多形間の構造転移は、一次相転移に分類される。相転移点においてはエネルギー障壁(E_a)が存在し、これに起因してヒステリシスが観測されることが多い。ヌクレオチドの擬似多形間の相転移においては、10%程度の格子定数の変化が起こり、場合によっては晶系の変化を伴うこともあることから、エネルギー障壁が高く、顕著なヒステリシスが観測されることが多い(図3)。また、単にヒステリシスが起こるに留まらず、A相からB相への転移とB相からA相への逆転移とは異なる中間相(準安定相)を経由したり、温度と湿度の条件に依存して相転移の分岐が観測されたりするという事例も存在する。デオキシグアノシン5'-リン酸二ナトリウム四水和物の構造転移の概要を図4に示す。低湿度条件では40℃近傍で無水物(A型)へ移行する。一方、高湿度条件で昇温すると、80℃近傍で構造の異なる無水物(B型)へ移行する。また、無水物B型から四水和物への湿潤過程でのみ、二水和物が中間状態として出現するという複雑な転移を示す。詳細は省略するが、いずれの現象も相転移点において、安定構造へのエネルギー障壁に比べ、準安定構造へのエネルギー障壁が低く、このため、準安定相への転移が優先するという考え方(図3)で理解することができる。

研究を開始した1980年頃は、四軸回折計を用いた測定が

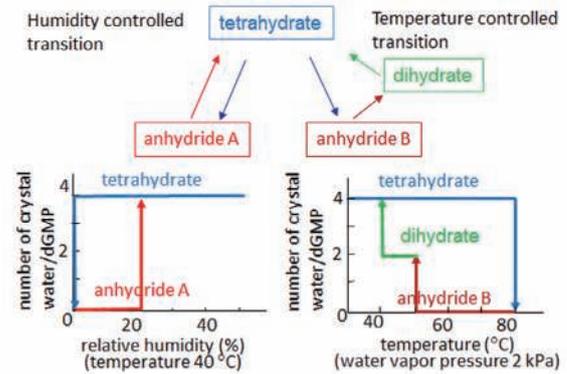


図4 デオキシグアノシン5'-リン酸二ナトリウム結晶における擬似多形間の構造転移

普通で、転移過程の追跡は困難であったが、現在では、イメージングプレートやCCD検出器などの二次元検出器が発達したため、相転移の過程の詳細を追跡することが可能になった。相転移の過程で、単位格子が2倍、もしくは3倍の相を経由する事例も見出されている。

われわれがヌクレオチドの擬似多形間の相転移の解析を進めた時期は、戸田美美夫や大橋裕二らによる固相反応の研究が大きく進展した時期にあたる。それまで、結晶状態は静的なイメージでとらえられていたが、実は、有機分子は固相においても予想外に動くことができ、外場へ応答し、または、反応の進行に対応して再配置する事例が次々と明らかになり、結晶状態という概念の転換期となった³⁾

医薬品の製品化過程において、安定な結晶形を選別することは1つの要件となっており、X線粉末回折測定、熱分析、赤外吸収スペクトルなどを用いて多形および擬似多形の分析が行われている。しかし、結晶溶媒が抜けると結晶性が劣化することが多いことから、転移前の構造に基づいて構造変化を推論するに留まる事例が過半を占めてきた。単結晶状態を保って擬似多形間の相転移が進行するヌクレオチドの構造転移の解析は、したがって、転移機構の理解に不可欠な情報を提供した。しかし、この数年来の粉末構造解析法の発達は、粉末回折図形からの構造の決定を可能にした。粉末回折計に示差走査熱量計(DSC)を組み合わせた装置も市販され、擬似多形間の相転移は、単結晶性を保持するという枠にとらわれず、ルーティーンに解析できる時代に今や足を踏み入れている。

文献

- 1) Y. Sugawara, N. Kamiya, H. Iwasaki, T. Ito and Y. Sato: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5440 (1991).
- 2) 菅原洋子: 日本結晶学会誌 **45**, 103 (2003).
- 3) 第12回「大学と化学」公開シンポジウム組織委員会編: 固体の分子も動き、化学反応を起こす, グバプロ, 東京 (1998).

DNAの特異な構造

茶竹俊行

1953年にJ. WatsonとF. Crickが提案したDNAの二重らせんモデルを実証するために種々の実験が行われたが、ヘモグロビンやミオグロビンのような単結晶による確定的な実証は、均一な試料の調製法が確立する約30年後まで遅れた。しかし、彼らの成果は生命現象を説明でき、分子生物学を飛躍的に発展させたため、この構造を疑う余地はなかった。その後有機化学の発展に伴って、ヌクレオチドを1残基単位で連結していく核酸合成技術（現在は自動化）が開発されると、DNAの単結晶を用いた構造研究が一挙に開花し、A型およびB型DNAの原子構造が解明され、新たにZ型DNAの構造も発見された。その詳細については、1988年に出版された「日本の結晶学」に解説されている。

1990年代になるとDNAの多様な構造が新しい展開を迎えた。日本では仁田勇先生最後の門下生である竹中章郎（東工大）が特異なDNA構造の研究を精力的に進めた。¹⁾ 重要課題として、まず、DNAが損傷を受けると突然変異が起こり、ガン化につながる問題についての研究が行われた。竹中グループの茶竹俊行は北大の松田彰と共同して、突然変異誘発剤として知られているメトキシアミンで損傷を受けたDNAのX線解析を行い、アデニン塩基はメトキシ化されるとアミノ型からイミノ型に変化しやすくなり、そのイミノ型アデニンがシトシンとWatson-Crick様の塩基対を形成することを見出した。この損傷したDNAを鋳型としてDNAの複製を行うとシトシンからチミンへのpyrimidine transition型突然変異が起こる機構を明らかにした。同様に、シトシンがメトキシ化された場合でもイミノ型に変化しやすくなり、アデニンとのWatson-Crick様の対合形成によってpurine transition型突然変異が起こることをT. Hossainと引間孝明らが明らかにした。これらはDNAの特異構造研究の画期的な成功例であった。2000年代になると、角田大、坂上剛士らが活性酸素ラジカルによる突然変異機構を明らかにした。さらに、内藤聡子はウラシル塩基のシュード化が及ぼす構造安定化について、木村康生はシトシン塩基のホルミル化が及ぼす塩基対合様式への影響を明らかにした。2010年代になると同グループの張放はSheffield大(英)のD. M. Williamsと共同して、赤肉摂取過多で損傷を受けたDNAのカルボキシメチルグアニンがチミンと形成するWatson-Crick様の対合が胃腸ガンを引き起こす原因となる突然変異機構を解明した。²⁾ この成果は新聞紙上やインターネット上で報道された。一方、核酸分子を種々の薬剤として改変する応用研究も進められた。標的遺伝子の発現を抑制するために、あるいは

遺伝情報の流れを追跡するためには、薬剤がDNAやRNAの特定の配列に強く結合できる必要があるからである。E. C. M. Juanはチミンのメチル基の代わりに長鎖アミンを結合させることによる、馬嘔はシトシンのN⁴原子とC⁶原子間を炭素鎖で架橋することによる二重らせん構造の安定化へ寄与する要因を明らかにした。

2000年代にはゲノム解析がタンパク質はもちろん核酸の構造研究も大きく変えた。2001年の*Nature*誌に掲載されたヒトゲノムの内訳を見て驚かされたのは、タンパク質をコードしている領域がゲノム全体のわずか1.5%に過ぎないという点であった。タンパク質3000プロジェクトはこの1.5%を探究することであったが、では残りの98%は何をしているのかという疑問が生じる。その中で24%を占めるイントロンの役割についても興味があるが、各種反復配列は50%以上も占めている。これらは無駄ではなく何らかの役割を担っていると考えられるので、その未知の機能を解明しなければならず、これこそ新しいサイエンスの始まりであると誰しもが奮い立ったと思われる。

しかし、DNAの二重らせん構造をいくら眺めても、これは遺伝情報を記録保存した状態(stationary stateあるいはsleeping state)であるから、DNAの機能について情報を示唆するものではないことはわかる。DNAもRNAのように一本鎖になったとき、単に情報を提供するだけでなく、自ら独自の立体構造を装って何かをするはずである。なぜならば、構成単位のヌクレオチドは、塩基の両面上下が疎水性で、側面は水素結合形成能が非常に強い。そしてイオン性のリン酸基である。したがって、柔軟な一本鎖のDNAが構造をもたない無秩序な状態であるとは考えにくい。つまり、部分構造同士の相互作用によってタンパク質のように特異な立体構造を保持するはずである。したがって、DNAの隠れた機能を理解するためには、特異な配列のDNAの立体構造を明らかにする必要がある。

ゲノム解析の結果が出る前から、平尾一郎と三浦謹一郎らが生化学的および物理化学的に特異な性質を示すDNA配列をいくつか発見していた。竹中グループはその配列のX線結晶解析を行うことにより、DNAの新規立体構造を次々と発見した。2002年に同グループの角南智子、小鮎智典、清水了らはGCGAAAGCTのCGAA部分が平行型二重らせん構造を形成することを見出した。これは従来の二重らせん構造とはDNA鎖の方向も塩基対形成もまったく異なる。さらにCGAAとCGAAGCでも同様の平行型二重らせん構造を形成する特異な配列であることを示した。

溶液中では一本鎖でミニヘアピン構造をとると考えられていた配列GCGAXAGC(X = A, G, T)は結晶状態では二本鎖が会合する。いずれもWatson-Crick型とは異なる二重鎖構造をとるので、base-intercalated duplexと命名された。これを発端に、配列GCGA[G]_nAGC(n = 1, 4)の構造研究から近藤次郎、安達渉らが発見したDNAの八重らせん構造³⁾は特筆すべきである。

n = 1のDNA構造は、図1に示すように、K⁺イオン存在下では8本のDNA鎖が寄り集まってらせんを形成している。その中央部分では2枚のG-quartetモチーフに分かれてスタックしている。このモチーフでは、同一平面内に4つのグアニン塩基が4回回転対称的に配置している。K⁺イオンは2つのG-quartet間に挟まれて、8個のグアニン塩基のO⁶原子によって取り込まれている。一方、K⁺イオン濃度が少し高い条件では、八重らせん構造は2個の四重鎖構造に開裂し、G-quartetもG-duetとなり、それぞれにK⁺イオンが結合する。これにより、四重鎖体構造と八重らせん構造は可逆的に変化し得ることが明らかになった。ヒト・テロメアに隣接するVNTRでは、八重らせん構造を作るGCGA[G]₁AGCに類似したCCGA[G]₄AGGがスペーサー配列を介して8回反復しており、これを単位としてさらに反復が繰り返される。この1単位が八重らせんのよう折りたたまれてクラスターを形成すると、図2に示すように、DNA合成酵素がこれをslippageすることによってVNTR配列の反復回数が増減すると考えられる。このようにして、テロメアに隣接するVNTR反復の多形が拡大することになる。このVNTRは組み換えが起こりやすい部位でもあり、八重らせんが組み換えの開始点として働く可能性もある。

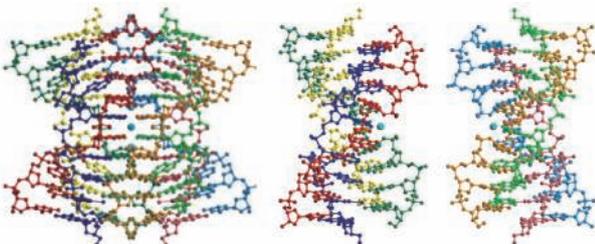


図1 DNA八重らせん構造(左)と2つに開裂した四重鎖構造(右)(近藤次郎氏より提供)

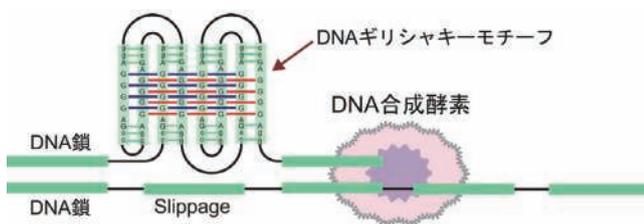


図2 配列の反復を増減させるslippage機構。DNA合成酵素をスリップさせる八重らせん構造クラスター。

竹中グループの角南、佐藤秀輝らは、反復配列GCGA[A]₁AGCも八重らせん構造を形成し、5番目のAが欠落したGCGAACGではG:A×A:Gクロス構造を形成することを見出した。近藤らは、結晶化条件を変えると配列GCGAXAGCは六重らせん構造を形成し、6番目をCに変えた配列GCGAACGCが作る二量体では中央にA:A対が形成され、残りのAが外部と内部間を往復する分子スイッチ構造を形成することを見出した。

上記の多重鎖構造の変化のように、陽イオンはDNAの二重らせん構造にも影響を与えることが知られていた。溶液中では高イオン濃度で形成されるZ型DNAが、超高分解能X線結晶解析による陽イオン効果の研究対象となった。大阪薬科大の石田寿昌と大石宏文らはZ型DNA結晶に与えるポリアミン類の影響を調べた。茶竹(京大)と角南(JAEA)は、500 mM Mg²⁺の高濃度下で得た配列CGCGCG結晶では、Mg²⁺イオンの結合部位がグアニン塩基のO⁶とN⁷からリン酸基間の架橋に変化するという、Z型DNAの高Mg²⁺イオン下凝集モチーフを見出した。一方、低イオン濃度(40 mM Na⁺)での解析から、リン酸基の運動モードが2種類あることも明らかにした。

線源としてX線ではなく中性子線を用いれば、DNAを取り巻く陽イオンや水と構造を違う観点から観察することができる。原研の新村信雄は中性子結晶解析によるDNAの構造研究を推進した。中性子は水素原子や重水素原子に対する散乱長が酸素原子や炭素原子と同程度であるため、X線では難しい水素原子の観測が中程度の分解能(1.5-2.5 Å)でも可能である。田中伊知朗、栗原和男、A. Ostermannが開発した中性子回折計BIX-3とBIX-4を用いて、茶竹と新井栄揮はB型DNA(GCGAATTCGC)とZ型DNA(CGCGCG)結晶の中性子解析に世界で初めて成功した⁴⁾。水素原子および重水素原子を観測し、水和水の配向の多様性を見出した。その後、V. T. Forsythのグループ(仏)によりA型DNAの中性子構造が報告され、DNA二重らせんの基本三型の中性子構造が出揃った。

生命体ではDNAから生命情報の取り出しと格納が絶え間なく続く、つまり一本鎖と二本鎖の状態を往復する。この動的な状態では構造がさまざまに変化する。ゲノムに潜在する未知の領域の役割を解明するためには、DNAの多様な構造を重点的に明らかにすることが次世代の結晶学に課せられた1つの課題となるであろう。

文 献

- 1) 竹中章郎, 近藤次郎: 構造生物 9, 1 (2003).
- 2) F. Zhang, *et al.*: *Nucleic Acids Res.* 40, 5524 (2013).
- 3) 近藤次郎, 竹中章郎: 日本結晶学会誌 46, 345 (2004).
- 4) 茶竹俊行, 新井栄揮, 新村信雄: 現代化学 10, 50 (2005).

RNAの機能構造

近藤次郎

RNAは単にDNAに書かれた遺伝情報のコピーであり、タンパク質のアミノ酸配列へと情報伝達する媒介としてのみ働くと考えられてきた。しかし、1965年のR. W. HolleyによるtRNAの二次構造の解明(1968年ノーベル生理学・医学賞)、1980年代のT. CechとS. Altmanによるリボザイムの発見(1989年ノーベル化学賞)、1998年のA. Z. FireとC. C. MelloによるRNA干渉の発見(2006年ノーベル生理学・医学賞)、1998年からのV. Ramakrishnan, T. A. Steitz, A. Yonathによるリボソームの結晶構造の解明(2009年ノーベル化学賞)などにより、RNAはタンパク質と同様に複雑な立体構造をとって高度な機能をもつことが明らかになった。さらに、2003年に完了したヒトゲノム配列の解析とそれに続く哺乳類トランスクリプトーム解析によって、細胞内にはタンパク質をコードしない「ノンコーディングRNA」が無数に存在し、それらがさまざまな生命現象に積極的に関与していることが明らかになった。このような発見と歩調を合わせるようにRNAの構造研究も進展してきた。国内では富田研一(大阪大学)による相補的RNA鎖のX線構造解析、竹中章郎(東京工業大学)によるRNA塩基とアミノ酸の素子の相互作用の研究(1990年日本結晶学会賞)¹⁾など(本書上村みどり氏執筆の項を参照)から始まり、現在では数多くのRNA-タンパク質複合体の結晶構造が報告されるまでになったが、本稿ではRNA単独、またはRNAを主役とする構造研究に焦点を当ててその歴史を振り返る。

日本国内における機能性RNAの構造研究は、1990年代前半にリボザイムを対象として始まった。リボザイムは自己切断活性をもつノンコーディングRNAで、その結晶構造は1994~1995年にD. B. McKayやW. G. Scottらによって明らかにされた。しかし、これらの構造はリボザイムのRNA自己切断反応の機構を説明できなかった。そこで、竹中グループはこのリボザイムを3つのRNA鎖に分断したうえで共結晶化・X線解析を行った。その結果、リボザイムの酵素部分を構成する2本のRNA鎖が独立に立体構造を保持し、これに基質となるもう1本のRNA鎖が結合することで反応が起こることを見出した。つまりリボザイムもタンパク質酵素と同じように、「酵素」と「基質」という概念で記述できることが明らかになった。この発見は、リボザイムの核酸医薬品としての応用の可能性を大きく広げた。

リボザイムと同様に医薬品としての応用が期待されているのがアンチセンス核酸である。これは、疾病に関連するRNAの一部領域に対して相補的な塩基配列をもつ一本鎖

核酸分子であり、細胞中のRNase HによるRNA分解を誘導したりすることで翻訳などの過程を阻害する。アンチセンス核酸の構造研究は1990年代後半から主に竹中グループとM. Egliのグループによって進められた。竹中グループはウラシル誘導体を含むアンチセンス人工核酸とRNAのハイブリッド二本鎖構造を解析し、その優れたmRNA親和性とRNase H活性誘導能の構造基盤を明らかにした。

リボザイムやアンチセンス核酸の構造が明らかになると、その標的となる疾病関連RNAの構造研究も進展していった。その代表的なものが、ウイルスがもつRNAゲノム中に存在する機能性ノンコーディングRNAである。後天性免疫不全症候群(AIDS)を引き起こすHIV-1ウイルスは1本鎖RNAゲノムをもっているが、ウイルスが十分な感染力をもつにはゲノムRNA同士が5'側非翻訳領域に存在するDIS(Dimerization Initiation Site)を介して二量体を形成する必要がある。竹中グループは、DISのRNA配列が2種類の異なる二量体構造を形成することを電気泳動法と結晶化法で明らかにした。その後、河合剛太(千葉工業大学)らがそれらの立体構造をNMR法で解析した。その結果、ステムループ構造をとった2つのDISが先端のループ部分で塩基対合してKissing-loop Dimerを形成し、続いてExtended-duplex Dimerと呼ばれる二重らせん構造へと変化することがHIV-1の感染力維持に不可欠であることが明らかになった。この成果は、DISを標的とする抗HIVアンチセンス核酸の開発研究の基盤となっている。

21世紀に入りヒトゲノムの配列解析が完了すると、RNA構造研究の対象は各種反復配列へとシフトしていった。ヒトゲノム全体のうち、タンパク質をコードするエクソンはわずか2%以下にすぎず、それに対して50%以上もの領域が種々の反復配列によって埋められている。反復配列にはさまざまな種類があるが、数塩基からなる配列単位が縦列に反復した配列(縦列反復配列)はその反復数に個人差があり、さまざまな遺伝病に関連している。竹中グループは筋強直性ジストロフィーを引き起こす(CUG)_nのX線解析を行い、その特異な構造を明らかにした。この研究成果はその後のRNA縦列反復配列の構造研究に拍車をかけ、脆弱X症候群やハンチントン病などの原因となる(CAG)_n、(CGG)_n、(CCG)_nなどの立体構造が次々と報告されるようになった。

2000年代にノンコーディングRNA研究が進んでいくと、リボスイッチと呼ばれる新しいタイプの機能性RNAが発見された。ある種のmRNAは5'側の非翻訳領域にア

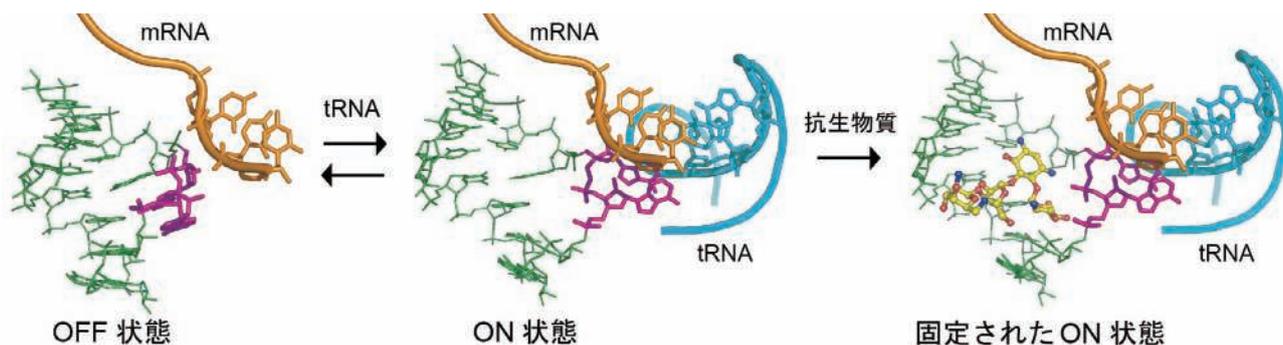


図1 リボソームの活性部位Aサイトに存在するRNA分子スイッチの働きと抗生物質の作用モデル分子を用いて解析したRNAの構造を細菌リボソームの活性部位に重ね合わせて作図した

プタマードメインをもっており、自身がコードするタンパク質やその代謝産物がそこに結合することによって構造を変化させ、転写や翻訳を自己制御している。それまで遺伝子発現の調節はタンパク質によって行われると考えられてきたため、この発見は生命科学に大きな衝撃を与えた。当然、リボスイッチの構造研究は世界中で熾烈な競争となり、2004年からR. T. Batey, D. J. Patel, N. Ban, A. R. Ferré-D'Amaréなどのグループによって結晶構造が次々と報告された。これらはいずれも低分子リガンドと結合するタイプのリボスイッチであるが、国内では竹中グループがタンパク質と結合するタイプのリボスイッチの構造研究を行った。

リボスイッチのアプタマードメインに見られる低分子化合物やタンパク質との高い親和性は、抗体医薬に替わる次世代医薬品としてのRNAの可能性を示した。例えば、血管内皮細胞増殖因子に作用するPegaptanib (商品名Macugen[®])は2004年にFDAに認可された世界初のRNAアプタマー医薬品で、加齢性黄斑変性症の治療に用いられている。国内でもさまざまなRNAアプタマーが創製されており、河合グループや松村浩由(創品・大阪大学)のグループによって構造研究が行われた。塩基配列相補性に基づいたアンチセンス核酸医薬品とは異なり、アプタマー医薬品は立体構造の特異性に依存するため、現在のところSELEX法と呼ばれる進化分子工学的手法によって開発されているが、今後は構造情報を基盤とした設計(Structure-Based Aptamer Design)も可能になるだろう。

以上で述べた機能性ノンコーディングRNAの触媒活性、薬剤標的としての性質、リボスイッチ機能、そしてアプタマー活性のすべてが集約された分子がリボソームである。リボソームはノンコーディングRNAの一種であるrRNAと種々のタンパク質からなる巨大分子複合体であるが、この15年間で解明された結晶構造から明らかになったのは、リボソームにおけるタンパク質合成の各反応がrRNAを主役として行われており、種々の抗生物質はrRNAの立体構造を特異的に認識・結合してその働きを阻害するという驚きの事実である。では、翻訳におけるrRNAの働きが完全に解明されたかということ、そうではない。なぜなら、リ

ボソームの結晶構造はあくまでも動きのある生命現象の一場面をとらえたスナップショットにすぎず、分解能も低いために情報が不足しているからである。そこで筆者はE. Westhof (フランス・ストラスブール大学)と共同で、rRNAの活性部位Aサイトに存在する機能構造単位を二本鎖RNA中に導入したモデル分子を用いる戦略をとった。この利点は、巨大なリボソームよりも分子構造の均一性が高くなるために高分解能の構造が得られやすく、さらには原核生物から真核生物までのあらゆるrRNAの構造を解析できることである。しかもこのモデル分子は結晶多形性を示す(細菌rRNAモデル分子については13種類の結晶形が得られた)ので、結晶化条件を工夫すればrRNAがとりうるいくつかの準安定状態を観察できる。そしてそれらを補完計算でつなぎ合わせれば、rRNAの動きを動画として見ることがができる。筆者らはこの「動画X線結晶解析」という独自の手法によって、rRNAが構造をダイナミックに変化させることで分子スイッチとして働いていること、そしてその動きの違いが生物種による翻訳の速度や正確性の違いを生み出していること、さらには抗生物質がrRNAのスイッチングの動きを止めることで殺菌効果や人体への副作用を引き起こすこと(図1)を見出した(2008年日本結晶学会進歩賞)^{2),3)}

機能性ノンコーディングRNAは無数に存在し、これまでにその機能が明らかになっているものは氷山の一角にすぎない。しかもRNAは、正確にフォールディングされて単一の構造をとることで特定の機能をもつタンパク質とは異なり、環境の変化に応じて構造をダイナミックに変化させることで機能するため、立体構造だけではなくその動きも詳しく観察しなければならない。RNAが主役となる生命科学において、結晶学が果たす役割は今後ますます大きくなっていくだろう。

文 献

- 1) 竹中章郎：日本結晶学会誌 34, 339 (1992).
- 2) 近藤次郎：日本結晶学会誌 51, 145 (2009).
- 3) 近藤次郎：実験医学増刊号 31, 1011 (2013).

核酸タンパク質素子的相互作用

上村(滝本)みどり

核酸とタンパク質の相互作用は、生命のセントラルドグマにおいて遺伝情報の転写と翻訳にかかわる重要な相互作用である。2009年にリボゾームの構造決定の功績に対してノーベル化学賞が授与されたのは記憶に新しい。近年、遺伝子工学や放射光などの進歩により巨大な核酸とタンパク質との複合体の構造解析ができるようになった。しかし、生理活性相互作用機序を原子レベルで解明するには、マクロの相互作用機構のほとんどがダイナミックな構造変化を伴っている。その現象の引き金となるアミノ酸側鎖のプロトン化などの原子レベルの相互作用を解明する際には、水素原子の実験的同定がX線解析では困難であるために、仮説に頼らねばならないことになる。将来においても、低分子解析情報は結合モードといった定性的な同定だけでなく、水素結合距離やプロトンの位置の同定などきめ細かな定量的情報でタンパク質構造解析の弱点を補完し、「見えないものを見せる」という命題を解決し、結晶構造解析の限界を超えたダイナミックな動きをも予測できるであろう。その意味では、核酸タンパク質相互作用について40年前から竹中・笹田のグループ¹⁾が開拓してきた低分子解析手法による素子的相互作用様式のカatalogを作成しようとした試みは、まさに独創的で画期的な研究手法であったと評価できる。

実験的には、アミノ酸側鎖と核酸塩基誘導体を同一結晶内に複合体として共存させ、両分子間の相互作用を調べるのが最も簡単な方法であると思えるが、両者の溶解度など物理化学的性質が極端に異なるために共結晶化が困難で、可能なのはカルボキシル基に限られた。この問題を打開する便法として、アミノ酸側鎖と核酸塩基を有機化学的に連結し、結晶内での両官能基の相互作用を解析することになった。その合成法も簡単ではなかったが、試行錯誤の末に合成法および精製法を確立することができた。このようにして合成した化合物は自らの構造研究に用いるだけでなく、生理活性物としても脚光を浴び、海外からのサンプル提供に応じることもあった。

核酸塩基として、アデニン(A)、グアニン(G)、シトシン(C)、チミン(T)あるいはウラシル(U)の5種類に対して、疎水性を除く7種類のアミノ酸側鎖(水酸基、カルボキシル基、カルバモイル基、イミダゾール基、インドール基、グアニジル基、フェニル基)を種々のリンカーで連結させることにより結晶化に成功した。また、二重らせん構造をもつ核酸分子の塩基配列に結合する場合の素子的相互作用を調べるために、合成した連結化合物に核酸塩基をも

う1種類加えて結晶化させ、塩基対に対するアミノ酸側鎖の相互作用様式も明らかにした。

本稿では3種類のアミノ酸側鎖(1)カルボキシル基と核酸塩基(2)イミダゾール基と核酸塩基(3)水酸基と核酸塩基の素子的相互作用の応用例について説明する。前者2つはドラッグデザインにおいて量子化学計算で最も悩ましい側鎖である。これらは中性近傍でプロトンの着脱が可能で、それがタンパク質の機能にかかわっているからである。

素子的相互作用の研究から、カルボキシル基はG、C、A、T/U塩基それぞれのWatson-Crick型塩基対合部位と二重の水素結合を形成することを見出し、その結合力は $G > C \approx A > U \approx T$ であると計算され、その傾向がNMR実験からも確認された。これら結果はタバコモザイクウイルス(TMV)の形態形成における特異性を説明するのに適用された²⁾。

TMVに取り込まれるRNAの形態形成開始部位にはAAGAAGUUGという特異配列が存在する。一方、TMVのコートタンパク質のRNA結合部位にはAsp115とAsp116が存在し、特にAsp115が異常に高いpKa値を示すことが知られている。図1に示すように、これらのカルボキシル基は4種類の塩基いずれにも結合できるが、特にAsp115は解離したカルボキシル基をGと強く結合させることがで

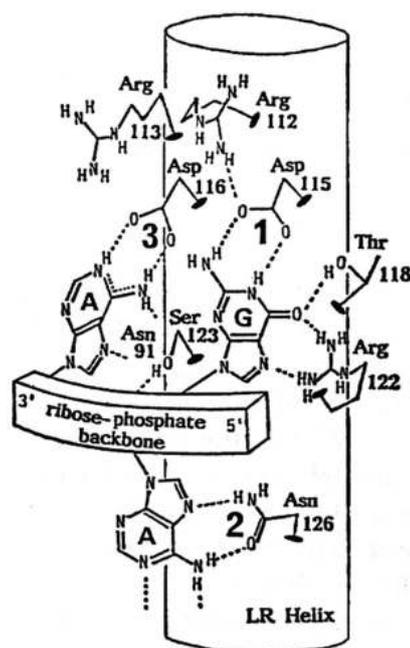


図1 TMVのコートタンパク質の α ヘリックスに結合するAAG配列

きるので、AAGAAGUUGという開始配列は3個のトリプレットそれぞれが環状に並んだ3個のコートタンパク質にまたがって強く結合することにより、開始から効率的な伸長への移行が進行するものと解釈できる。この結合モデルの妥当性はジヌクレオチドGAとAGを用いたコートタンパク質の棒状伸張らせんを超速心分離解析と電子顕微鏡観察によって確認された。

His残基のイミダゾール基は生理的条件下でプロトンの着脱が容易である。イミダゾール基とA、CあるいはGが共存する系のX線解析³⁾から、AとCは図2に示すように、プロトン化したイミダゾール基とスタッキング相互作用するが、中性ではスタッキングしないという興味深い事実が見出された。このような挙動は4種類の塩基についてUV吸収スペクトルやNMRの測定でも確認され、その傾向はC > A > G > Uであることが判明した。His残基がRNAとの相互作用にかかわるタンパク質の例として、リボヌクレアーゼA (図3)を説明する。この酵素にはRNAを取り込むために2個のジヌクレオチド結合部位B1とB2が存在する。B2部位には塩基が結合する窪みがあり、その底部に存在するHis119が隣接するAsp121と水素結合を形成している。このHis119はAsp121を介してプロトン化していると考えられている。まさにプロトン化イミダゾール基である。塩基はスタッキングによりここに取り込まれる(図3のI)。環状中間体ができるときにプロトンを失って

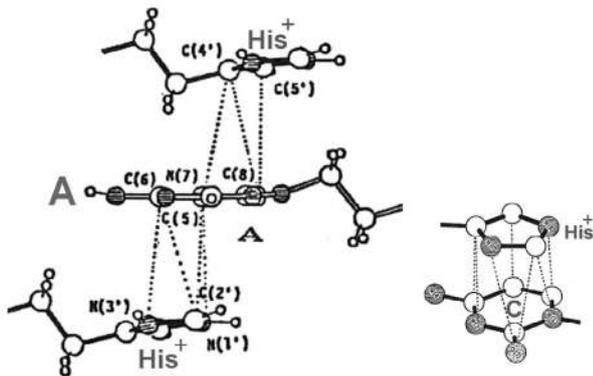


図2 プロトン化したイミダゾール環にスタックするアデニン塩基とシトシン塩基

(図3のII)分解物を放出すると考えられる。このようにHis119のプロトン化の有無が基質の結合および生成物の放出に寄与していることが、素子的相互作用の知見によって明らかになった。このB2部位の塩基優先順位はスタッキングの強さと正相関することもわかった。以上の考察はリボヌクレアーゼの著名な研究者W. Saengerを驚かせた。一方、B1部位にはピリミジン塩基が優先的に結合することが知られている。塩基に水酸基を結合させた化合物のX線解析で得た水素結合様式を用いて、B1部位の塩基選択性を説明することができた。

上記の例は核酸：タンパク質の相互作用機序解明の例であるが、創薬において核酸塩基ミメティック構造を母核としている薬剤はかなり多く、核酸：タンパク質間の素子的相互作用は物理化学的な相互作用の本質を示しており、このような知見は阻害活性だけでなく活性部位に安定に結合する拮抗型害剤をデザインする上でもきわめて有用である。

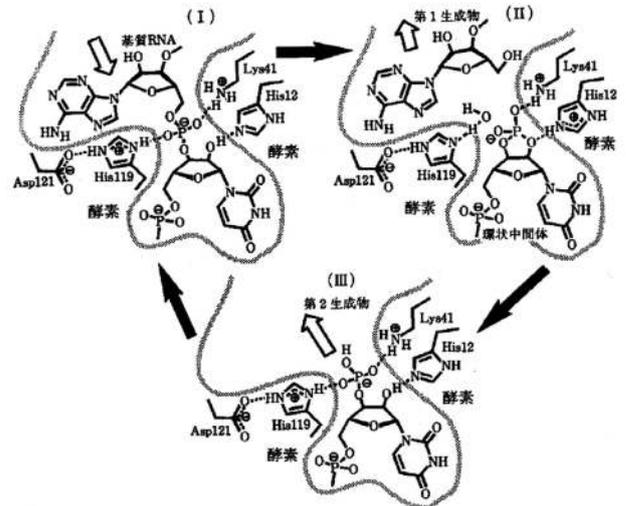


図3 リボヌクレアーゼAのHis残基による基質の取り込みと反応物の放出機構

文献

- 1) Y. Sasada and A. Takénaka: *Adv. Biophys.* **24**, 57 (1988).
- 2) 竹中章郎: *日本結晶学会誌* **34**, 339 (1992).
- 3) A. Takénaka, M. Takimoto and Y. Sasada: *Biochem. Biophys. Acta* **797**, 239 (1984).

核酸塩基認識機能をもつ金属錯体とその認識機構

青木克之

1869年にMiescherが、白血球の核から「ヌクレイン」を発見し(後にDNAと塩基性タンパク質との複合体であることが判明)、1944年にAveryらは、DNAが遺伝情報物質であることを示した。その当時、DNAの構造についてはほとんど不明であったが、その強い酸性は当初から注目され(「核酸」と命名の由来)、1924年にはHammarstenが「Na⁺などの金属イオンが細胞核の核酸の負電荷を中和するのに必要である」ことを報告している。1953年にWatsonとCrickがDNAの二本鎖構造を提唱したが、糖-リン酸基骨格を分子の外側に配置した根拠の1つは、金属イオンによる核酸の負電荷の中和であった(この構造モデルは、1980年Dickersonらによる合成B型DNA12量体Na塩のX線結晶構造解析によりその正しさが最終的に確認された)。一方、Wernerにより1890年代には配位化学の基礎が築かれていた背景のもと、1960年代以降、核酸と金属イオンとの相互作用に関する研究は、生体内の無機物(主に金属イオン)の役割を研究する生物無機化学の一分野として主要な位置を占めてきた。特に1969年Rosenbergによる抗がん剤「シスプラチン」(*cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂])の発見は、この分野の研究を大きく発展させた。

生物無機化学の研究分野において、金属イオン結合部位や配位子間相互作用の立体情報の詳細を得ることができる単結晶によるX線結晶構造解析は、最も強力な研究手段の1つである。核酸と金属イオンとの相互作用に関する単結晶X線構造解析による研究は、1948年Broomheadによるadenine・HClの結晶構造の報告に始まる核酸の構造研究とともにあって、当初(1960~1970年代)は構成成分である低分子のbase, nucleoside, mononucleotideを主に、例外的にtRNAを対象とし、1980年代には核酸の化学合成技術の進歩とともに任意の塩基配列をもつoligonucleotideが、また2000年代にはX線光源として強力な放射光の出現によりribozyme, ribosome, nucleosomeなどの巨大分子が対象となってきている。ちなみに金属錯体(または塩)の最初の構造解析例は、baseでは1967年Slettenによる[Cu₂(adeninato)₄(H₂O)₂], nucleosideでは1974年Richらによる[Os(pyridine)₂O₂(adenosinato)], nucleotideでは1961年Truebloodらによる[Ca(thymidine 5'-phosphate)], tRNAでは1973年Richらによるyeast tRNA^{phe}, ribosomeでは2000年Steitzによる50S, Yonathによる30S, 2006年Ramakrishnanによる全体構造の決定, nucleosomal DNAでは2002年RichmondらによるMn²⁺錯体である。

筆者は、1970年代前半に東大薬学部の飯高洋一教授の指

導の下で、mononucleotide-遷移金属イオン錯体の体系的な構造研究を行う機会を得た。その当時、mononucleotideの遷移金属錯体の結晶構造がなぜか突如として数多く報告され始め、最初の報告は、1974年Goodgameらの[Mn(5'-GMP)(H₂O)₅], Clarkらの[Ni(5'-IMP)(H₂O)₅]であった。ちなみに、2010年末時点で、69個のmononucleotide-alkali, -alkaline earth metal塩、99個のmononucleotide-transition, -heavy metal錯体の結晶構造が報告されている。¹⁾生体中で多くの金属イオンは、通常、水和された状態で存在すると考えられる。このような水和した金属イオンは、特に、強固な6配位構造をもつ遷移金属イオン(M)は、adenine, guanine, cytosine, thymine(uracil)の核酸塩基のうちpurine塩基、特にguanineなどの6-oxo-purineに対して高い親和性を示す。例えば、purine nucleotide(XMP)に特徴的な[M(5'-XMP)(H₂O)₅]錯体は、数多くのGMP, dGMP, IMP錯体(M = Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺)が報告されているのに対して、AMP錯体は一例のみ(M = Ni²⁺)である。図1に筆者の[Co(5'-IMP)(H₂O)₅]の結晶構造²⁾を示す。核酸塩基上には金属イオンが結合可能な多くの部位があるが、いずれの塩基も配位能は環内窒素原子が高く、N(9)-blocked purine塩基ではN(7)部位、N(1)-blocked cytosine塩基ではN(3)部位である(ただし、thymine(uracil)はN(3)位がプロトン付加しているため配位能は低い)。上記の6-oxo-purine nucleotide錯体では、配位水と塩基のO(6)ケト基との水素結合が金属イオンのN(7)位での結合を有利にしている(図1)。一方、[Ni(5'-AMP)(H₂O)₅]錯体では、塩基のN(6)アミノ基が水素結合の供与体で、水配位子が受容体となったきわめて稀な例である(ほかにこのような例は、[Cu(9-Me-adenine)₂(H₂O)₄]Cl₂, [Cu(glygly)(9-Me-adenine)(H₂O)]のみ)。また、6配位金属

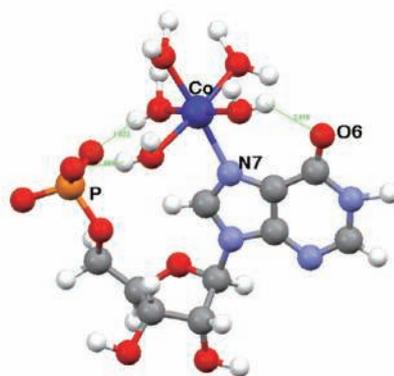


図1 [Co(5'-IMP)(H₂O)₅]錯体²⁾(緑色線:水素結合)

イオンの cytosine の N(3) 位への結合は、配位水と N(3) の両隣の O(2) および N(4) 置換基との立体障害のため不利である。この $[M(5\text{-XMP})(H_2O)_5]$ 構造は、oligonucleotide-金属錯体の結晶構造においても度々観測され、金属イオンは例外なく guanine 塩基に結合している。¹⁾

1972年 Bearらは、抗腫瘍活性をもつ6配位Rh(II)錯体の $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$ が polyadenylic acid と反応するが、polyguanylic acid とは反応しないことを報告した。筆者らは、各種核酸塩基との反応を行い、反応生成物の結晶構造解析から、塩基認識機構として、錯体分子内の配位子間相互作用(水素結合、八面体配位構造に基づく静電的反発と立体障害)を提案した(1980年)。すなわち、 $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$ 錯体の acetato 配位子は、水素結合に関与する場合は受容体としてのみ働くので、adenine 塩基は N(6)-H \cdots O(acetato) 水素結合を伴って $[Rh_2]$ 骨格の axial 位に N(7) 位で結合するのに対して、guanine 塩基では、N(7) 位で結合したとすると、嵩高い Rh 原子周りで guanine の O(6) ケト基と acetato 配位子の酸素原子との間に静電的反発が生じるため、反応性は低い。一方、cytosine の場合、N(3) 位で結合したとすると、N(4)-H \cdots O(acetato) 水素結合は可能であるが、O(2) ケト基と acetato 配位子の酸素原子との静電的反発のため、反応性は低い。他方、水素結合の供与能および受容能の両方をもつ amidato 配位子を含む $[Rh_2(\mu-NHCOCF_3)_4]$ 錯体は、各種核酸塩基と非特異的に反応して、adenine 塩基では N(6)-H \cdots O(amidato) 水素結合を、guanine 塩基では N-H(amidato) \cdots O(6) 水素結合を伴っていずれも N(7) 位で Rh 原子に結合する。cytosine 塩基では N(4)-H \cdots O(amidato) および N-H(amidato) \cdots O(2) 水素結合を伴って N(3) 位で結合する。図2は、N(6)-H \cdots O(acetato) 水素結合を示す adenine 錯体の例である。amidinato 配位子(水素結合供与能のみをもつ)錯体 $[Rh_2(\mu-NHNHCR)_4]$ は guanine 塩基特異的に反応することが期待されるが、残念ながら本錯体の合成に至っていない。1994年 Dumbarらは、guanine 塩基が axial 位ではなく、equatorial 位で $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$ の acetato 配位子と置換した $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu-9\text{-Et-guanine})_2(\text{MeOH})_2]$ 錯体を報告した。それゆえ、 $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$ 錯体は、厳密な意味では adenine 塩基に特異的ではない。しかし、guanine 塩基を含む各種核酸塩基共存下で $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_4]$ との

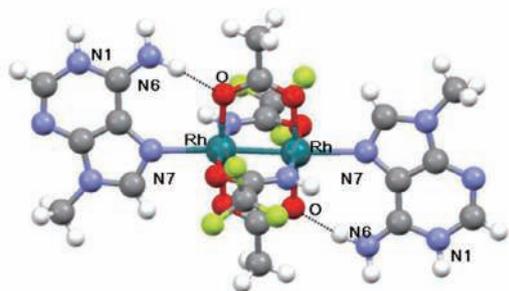


図2 $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_2(\mu-NHCOCF_3)_2(9\text{-Me-adeninium})_2]^{2+}$ 錯体(破線: 水素結合)

競争的反応を行うと、adenine 錯体のみを与える(adenine 錯体の紫色結晶が瞬時かつ定量的に析出し、反応溶液は反応前の緑色(Rh 錯体の色)から無色透明になる)ことから、反応速度論的に adenine 塩基特異的と言える。Marzilli, Kistenmacher は、adenine 塩基と guanine 塩基を特異的に認識する錯体として、それぞれ acetylacetonato 配位子錯体と ethylenediamine 配位子錯体を報告し、核酸塩基認識における配位子間相互作用の重要性を初めて指摘した(1977年)。

その後、筆者らは、adenine 塩基特異的錯体として、三脚 nitrilotriacetato(nta) 配位子(水素結合受容能のみをもつ)錯体(図3左図)、guanine 塩基特異的錯体として、水素結合供与能のみをもつ三脚 tris(2-aminomethyl)amine(tren) 配位子(図3右図)あるいは12員環 cyclen 配位子錯体を報告し、核酸塩基特異的認識金属錯体の設計指針としての配位子間相互作用の有効性を明らかにした。ここで特に重要なのが金属イオン周りの立体的に込み入った配位環境である。このような環境でのみ、配位子間相互作用は最も有効に働くからである。例えば、平面4配位錯体 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ は、adenine(N(7)で結合)、guanine(N(7)結合)、cytosine(N(3)結合)のいずれとも反応する。

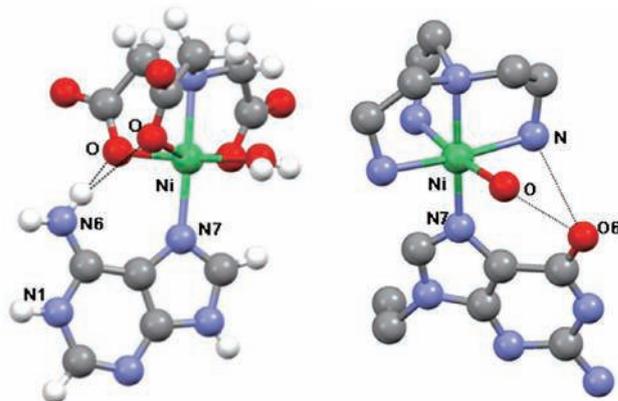


図3 $[Ni(nta)(adeninium)(H_2O)]$ 錯体(左図)と $[Ni(tren)-(9\text{-Et-guanine})(H_2O)]^{2+}$ 錯体(右図)(破線: 水素結合)

核酸塩基認識機能をもつ金属錯体は、遺伝情報発現の制御、抗がん剤、電子顕微鏡による塩基配列決定のための標識、特定塩基配列をもつ核酸試料の単離を含む多方面での応用が期待されるが、³⁾ そのような金属錯体の例はまだきわめて少なく、特に pyrimidine 塩基では広島大の木村栄一らの thymine(uracil) 塩基に特異的な $[Zn(cyclen)(H_2O)]^{2+}$ 錯体のみである。新たな発想による新規の核酸塩基特異的認識金属錯体の開発が望まれる。

文献

- 1) K. Aoki and K. Murayama: *Metal Ions in Life Sciences* 10, 43 (2012).
- 2) K. Aoki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 1260 (1975).
- 3) K. Aoki, I. Fujisawa, K. Murayama and N. H. Hu: *Coord. Chem. Rev.* 257, 2798 (2013).

生理活性ペプチド

石田寿昌

生理活性ペプチドとは、その受容体との“特異的”結合を介して生理的機能を発揮するものをいう。特異的であり得るのは、ペプチドがその受容体に結合できる独特な3D構造、すなわち活性コンフォメーションを形成できるからである。したがって、そのコンフォメーションを知ることは、それが関与する生理機構の原子レベルでの理解に、また、その機能を制御する新薬の設計に重要である。ここではペプチドのコンフォメーションと生理機能の関係を筆者の研究を例に紹介する。¹⁾

生理活性ペプチドには、①環状、②D-アミノ酸含有、③直鎖状のものがある。環状タイプでは、ホヤが産生するアシジアサイクラマイド類や微生物の代謝産物のオーレオバシジン類で明らかのように、安定な3D構造は結晶と溶液中でともに保持され、環状になることで大きなコンフォメーション変化は許されず、それ自体が活性コンフォメーションなのである。次に、D-アミノ酸含有ペプチドの例として、ニューロペプチドのアカチンIとIIを紹介する。アミノ酸配列は同じGLY-PHE-ALA-ASPであるが、ニューロンの興奮作用をもつIのPHE残基がD-体であるのに対し、L-体のIIにはその作用はない。結晶構造で、Iは分子内でβ-ターン構造を形成しているのに対し(図1(a))、IIは隣接分子が逆平行に配列したβ-シート構造を形成している(図1(b))。Iは単独分子での疑似的な環状の安定構造ゆえに受容体への結合のチャンスは高く、D/L-配座の立体構造への寄与と活性とが相関する好例である。

鎖状生理活性ペプチドの例として、オピオイドとタンパク質合成開始因子4Eの場合を紹介する。オピオイドペプチドは、その構造的自由度の高さから、環境条件に応じてさまざまなコンフォメーションを取り得るが、筆者らのμ/δ-受容体選択的ペプチドによる一連の構造解析によれば、安定構造としてFolded型を形成するものはμ受容体に、もう1つの安定構造であるExtended型を示すものはδ受容体に選択的に結合すると結論づけられる。そして、それを実証するためのμ選択的エンドモルヒンIIのμ受容体への結合モデルを図2に示す。このように、残基数が多くない鎖状ペプチドでは、その配列依存的な安定構造が存在する、逆にいえば、安定構造をもつことが生理活性ペプチドとしての必要条件と言えよう。

タンパク質合成開始因子4E(eIF4E)の生理機能は、タンパク質4EBPによって抑制され、eIF4Gによって促進されている。その機構の詳細を知るために、それらの機能発現領域の配列ペプチド(Peptide-Iと-II)のeIF4Eとの複合

体の結晶構造を解析した。

eIF4Eとの複合体では、Peptide-I, IIともに太字で示す結合部分4EBP Peptide-I

RIIYDRK**F**LLDRRNSPMAQT**P**PC**H**LPNIPGV**T**SPG**T**LIE
eIF4G Peptide-II

KKRYD**R**E**F**LLGFQ**F**IFASM**Q**K**P**E**G**LP**H**IS**D**V**V**L**D**K**A**N**K**T

はヘリックス構造を形成してeIF4Eと結合している(図3(a))。一方、Peptide-Iの下線領域はヘリックス構造を形成してeIF4E N-末端領域と結合するのにに対し(図3(b))、Peptide-IIは結合に関与していない。この違いとeIF4E機能に対する抑制と促進との相関が示唆される。両ペプチドとも単独では結晶しないし、溶液中ではランダム構造をとっていることから、重要なことは、ペプチドは結合相手によって態度(コンフォメーション)を変えることで生理活性機能を発揮することである。このような受容体誘導型のコンフォメーション変化の究明は生体メカニズムの原理を知るうえで重要な研究課題と言える。

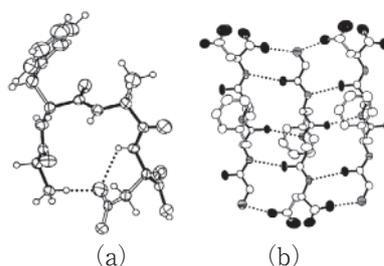


図1 アカチン-I(a)、アカチン-II (b)の立体構造

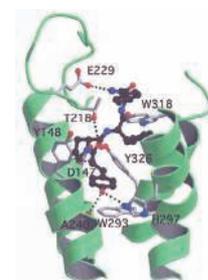


図2 エンドモルフィンIIのμ受容体結合モデル

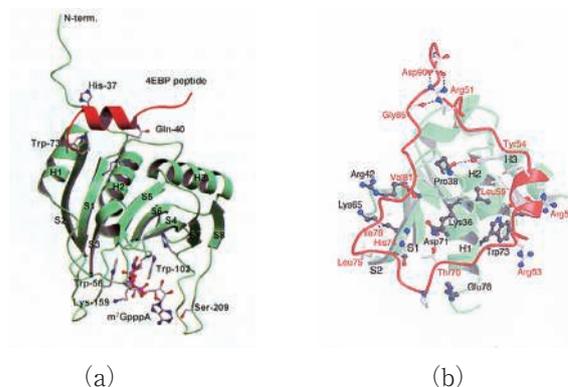


図3 Peptide-I(赤リボン)のヘリックス形成によるeIF4Eとの結合(a)と全体の結合様式(b)(eIF4E N末端サイドからの投影)

文献

1) 石田寿昌: YAKUGAKU ZASSHI 132, 785 (2012).

Toshimasa Ishida, 大阪薬科大学

コラーゲンモデルペプチド

奥山健二

コラーゲンはすべての多細胞生物に存在するタンパク質であり、動物の全タンパク質の20～30%はコラーゲンである。これまでに約30種類のコラーゲンが知られており、それらのアミノ酸配列には、Glyが3残基ごとに存在し、ほかのタンパク質に比べてイミノ酸が多く含まれる(約20%)という共通した特徴がある。最も多量に存在するI型コラーゲンでは、分子の両末端を除いたラセン領域が、連続した約340個のGly-Xaa-Yaa配列からできている。ここで、XaaとYaaには各種のアミノ酸が存在するが、動物のコラーゲンではX位にProが、Y位にHyp(4-hydroxyproline)が多く存在する。I型コラーゲンが最も構造研究が進んでいるが、配列の類似性からほかのコラーゲンも基本的には分子構造は同じであると考えられている。腱のような引っ張り強度が要求される部位では、コラーゲン分子は張力のかかる方向に配向しており、単結晶が得られなくてもX線繊維回折像から分子のとりラセン構造に関する情報が得られる。そのため、セルロースやシルクとともに、X線回折による構造研究の歴史は古い。しかし、セルロースやシルクと異なり、コラーゲンから得られる信頼できる回折データは少なく、繊維軸方向の繰り返し周期(繊維周期)すら一義的な決定は困難であった。1950年代中頃には、繊維回折像を基にして約20 Åの繊維周期中で、繰り返し単位7個が2回転する7/2-helix構造と、約30 Åの繊維周期で10単位が3回転する10/3-helix構造の2つの1本鎖モデルが提案されていた。この2つのモデルは、図1の(a)と(b)の動径投影において、繰り返し単位(○)を破線に沿ってたどったものに対応する。

これらの1本鎖モデルは、繊維回折像の特徴は説明できたが、当時明らかになってきたコラーゲンのアミノ酸配列の特徴を説明できなかった。Ramachandranらは、分子の基本骨格として繊維周期28.6 Åの3本鎖重ラセン構造(各鎖は、アミノ酸3残基を単位として10単位で1回転する10/1-helixで、図1(b)では実線に沿った3本)を提案し、この問題を解決した(1955)。ところが、彼らのモデルは、当時最も妥当であると考えられていたGly-Pro-Hypではなく、Gly-Xaa-Pro配列に基づいていたこと、鎖間に原子間接触があったことなどから、RichとCrickは、まったく同じ分子骨格をもつ修正モデルを発表した(1955)。その後、彼らが発表した詳細な分子構造は、Rich & Crickモデルと呼ばれ、約半世紀の間、コラーゲンの構造として引用されてきた。その後、このモデルはFraserらによりコラーゲン繊維からの回折強度データを使って精密化された(1977)。

一方、著者らは固相法で合成した(Pro-Pro-Gly)₁₀単結

晶から得た約800個の反射データを基に、この分子が繊維周期20 Åの3本鎖7/2-helix構造(各鎖は7/1-helixで、図1(a)では実線に沿った3本)であることを見つけ(1972)、新しいコラーゲンのモデル構造として提案した¹⁾しかし、この構造はコラーゲンの構造モデルとしては一向に認められず、その後中断していたコラーゲンの構造研究を1990年代に入って再開した。

(Pro-Pro-Gly)₁₀の構造解析では、得られた反射数が少なかったため、分子は無限ラセンであると仮定し、繰り返し単位であるPro-Pro-Glyの主鎖二面体角だけを繊維状高分子の構造解析手法により求めた。そこで、コラーゲンの配列中に含まれる特徴的なtripletの構造情報を蓄積すれば、コラーゲンの分子構造に関する一義的な知見がおのずと得られるものと考え、球状タンパク質単結晶に対する解析手法を用いて、モデルペプチドの高分解能解析を計画した。後に、アメリカのBermanら、イタリアのZagariらも、ほぼ同じ時期に同様の趣旨で高分解能解析を始めていたことを知り、非常に力付けられた。最初のtriple-helix構造の高分解能解析は、Bermanらが(Pro-Hyp-Gly)₁₀の15残基目のGlyをAlaに代えたペプチドで報告した(1994)。また、著者らと上記の2グループが、ほぼ同時期に(Pro-Pro-Gly)₁₀のラセン周期(20 Å)中における平均構造を発表した(1998)。Zagariらは後に、微重力下で結晶化した上質の単結晶を

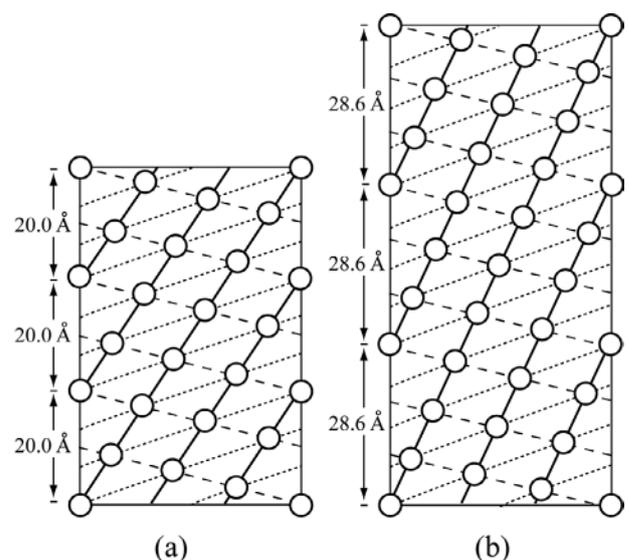


図1 7/2-helix (a)と10/3-helix (b)モデルの動径投影。コラーゲンの繊維回折像より推定された繰り返し単位(○)の配列は、破線をたどれば1本鎖モデル、点線をたどれば2本鎖モデル、実線をたどれば3本鎖モデルで説明できる。

使って全長解析に成功し(2002), 著者らは10量体を9量体に代えて全長解析に成功した(2005). (Pro-Hyp-Gly)_nペプチドの構造も, ラセン周期(20 Å)中における平均構造はわかったものの, 全長解析はどのグループも成功しなかったが, 最近になって著者らが(Gly-Pro-Hyp)₉の1.45 Å分解能の構造を報告した.²⁾ さらに, Pro-Hyp-GlyやPro-Pro-Glyのようなラセン形成能の強い配列をホストにし, ラセン形成能の弱いXaa-Yaa-Glyをゲストにしたホスト・ゲストペプチドの手法により, 高分解能のtriple-helix構造が数多く明らかになってきた. 3グループ以外からの発表も加わり, 現在では40以上のtriple-helix構造が解析され, 次のようなコラーゲンの構造に関する知見が得られた.

Rich & Crickモデルと著者らのモデルでは, 各ペプチド鎖のラセン対称は10/1と7/1であるので, 3残基当たりのラセン軸周りの回転角(θ)は36°と51.4°になる. 解析したペプチドの主鎖原子座標を基に計算した各tripletの θ の頻度分布を調べてみると, 7/2-helixモデルの $\theta = 51.4^\circ$ 付近にピークをもつ正規分布をしており, 10/3-helixモデルの $\theta = 36^\circ$ は分布の端であった(図2).³⁾ また, 解析されたすべてのモデルペプチドの平均構造は, 7/2-helixモデルを強く支持していることもわかった. (Pro-Pro-Gly)_n($n = 9, 10$)や(Gly-Pro-Hyp)₉のような, 同じtripletの繰り返しペプチドの場合には, 分子末端を除けば全tripletが同じ θ の値を取ることが予想される. しかし, 結晶中ではtripletごとに異なった分子間相互作用をしているために, 20 Åのラセン周期中で主鎖コンフォメーションが変化し, θ 値は35°~65°の範囲に幅広く分布していることを見つけた.³⁾

また, すべてのモデルペプチドでGlyのアミド基と隣接鎖のXaaのカルボニル基の間で, 系統的な分子内水素結合が見られ, 2つのコラーゲンモデルで提案されていた水素結合パターンが正しかったことが確認できた. GlyとYaaのカルボニル基は分子の外側を向いており, 多くのペプチドで共通した水和形態を取っていた. XaaやYaaがイミノ酸でない場合には, アミド基が水素結合のドナーとなり得るが, 主鎖のカルボニル基と直接には水素結合はできず, 水を介した鎖内や鎖間での水素結合ネットワークを形成していることも明らかになった. さらに, ゲスト部のアミノ酸を系統的に変えたホスト・ゲストペプチドの構造と, helix-coil転移温度の関係から, 配列に依存するtriple-helix構造の熱安定性が構造に立脚して議論できるようになった.

ヒトのI型コラーゲンで最も頻繁に存在するのはGly-Pro-Hyp配列(11%)であり, Gly-Pro-YaaとGly-Xaa-Hypの出現頻度はそれぞれ, 34%と32%である. そのため, Gly-Pro-Hyp配列はコラーゲンのアミノ酸配列の特徴を最もよく表すtripletであると見なされている. RichとCrickも, この配列をコラーゲンの基本的繰り返し単位と見なし, 分子の骨格構造はRamachandranらが提案した3本鎖10/3-helixであると考えて, 彼らのモデルを發

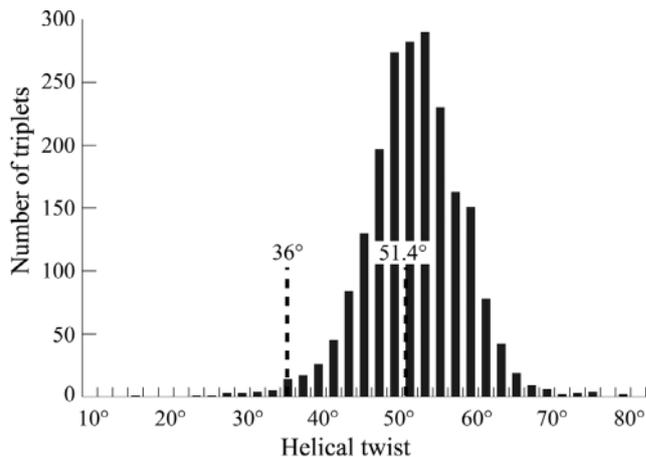


図2 単結晶解析で見つかったラセンの捩れの頻度分布

表した. ところが, 正にこの配列だけの繰り返しである(Gly-Pro-Hyp)₉ペプチド²⁾や, ほかのGly-Pro-Hyp配列を含むモデルペプチドの構造は, 例外なく7/2-helix構造であり, 10/3-helixを示す例はこれまで見つかっていない. それゆえ, 彼らは相反する2つの仮定に基づいてRich & Crickモデルを提案したことになる. 1960年頃には, Gly-Pro-Hyp配列に関する構造情報は少なく, 彼らの論文にも“The final proof of the collagen structure may have to await the production by the polymer chemist of *synthetic collagen* having a simplified amino acid sequence.”との記述もある(1961). Rich & Crickモデルは, 構造情報の乏しい時代に提案された間違った構造であると言わざるを得ない. また著者らは, 放射光とイメージングプレートを利用して, カンガルーの尻尾の腱からの繊維回折データを基にFraserらと同様の手法で2つのモデル構造を精密化した.⁴⁾ その結果, 7/2-helixモデルと10/3-helixモデルでは, R-因子がそれぞれ, 23%と26%になり, 著者らのモデルでも問題なく天然コラーゲンの繊維回折像を説明することも発表している.

このようにモデルペプチドの高分解能解析は, これまで天然コラーゲンの研究からだけでは得られなかった構造情報を提供し, コラーゲンの分子構造研究の進展に大きな貢献をしてきた.

文献

- 1) K. Okuyama, M. Takayanagi, T. Ashida and M. Kakudo: *Polymer J.* **9**, 341 (1977).
- 2) K. Okuyama, K. Miyama, K. Mizuno and H. P. Bachinger: *Biopolymers* **97**, 607 (2012).
- 3) K. Okuyama, G. Wu, N. Jiravanichanun, C. Hongo and K. Noguchi: *Biopolymers* **84**, 421 (2006).
- 4) K. Okuyama, X. Xu, M. Iguchi and K. Noguchi: *Biopolymers* **84**, 181 (2006).

cis-不飽和脂質の構造と相転移

金子文俊

cis-二重結合をもつ不飽和炭化水素鎖は動植物の組織に含まれる脂質の主要構成要素として広範に分布している。生体膜中のcis-不飽和炭化水素鎖の含有量と組成は、その流動性や機能の調節に密接に関係することが知られている。cis-不飽和脂質化合物は高い生理活性を示すものが多く、薬学、栄養学、生理学などの分野から注目されている。また天然油脂は食品、化粧品、医薬品を含めたさまざまな加工品の原料であり、油脂の飽和鎖および不飽和鎖の組成は、その用途と加工品の品質を決定する重要な要素の1つである。

脂質化合物の凝集状態においてcis-不飽和炭化水素鎖がとる構造(分子形態、パッキングなど)ならびに構造に依存した物性変化に関する知見は、基礎と応用の両分野においてcis-不飽和鎖脂質の基本的情報として重要である。結晶多形現象の構造化学的研究は、具体的に構造的特徴を明らかにし、物理化学的性質(結晶成長、熱力学的安定性、相転移現象など)と構造の相関についての情報を与えることができる。しかし1980年代初頭まではcis-不飽和脂質の結晶多形に関する研究は非常に少なく、既知の結晶構造はAbrahamsonが報告した代表的な一価不飽和脂肪酸であるオレイン酸の低融点相のみという状況であった。これは基礎研究に適した高純度試料の入手が当時まで困難であったことによる。脂質化合物が示す多形現象や物性はその純度に著しい影響を受けるため、X線構造解析に適した単結晶の育成や、信頼性の高い物性測定には、高純度試料が不可欠である。しかし類似した性質を示す脂質分子の混合物から特定の脂質分子のみ選別することは難しく、また不飽和炭化水素鎖は飽和鎖よりも不安定なため熱的・化学的処理の過程で化学変化が発生しやすいという問題点があった。

1980年代には脂質化合物の精製技術が飛躍的に発展し、高純度cis-不飽和脂肪酸の入手が可能になった。この状況を受けて、大阪大学の小林雅通と広島大学の佐藤清隆らのグループは、一連のcis-不飽和脂肪酸の結晶多形現象と結晶構造の研究に着手し、当時大学院学生として小林の指導を受けていた筆者もこの研究に携わるようになった。このグループの研究によって、cis-不飽和脂肪酸が豊かな結晶多形と固相相転移現象を示すこと、それは飽和脂肪酸とは大きく異なった特徴を有していることが明らかになっていった^{1),2)}以下、この研究グループにおけるオレイン酸の研究を中心に、cis-不飽和脂質の研究展開を振り返りたい。

オレイン酸は、炭素数18で中央にcis-二重結合を1つ含んでいる自然界に最も多く存在する脂肪酸である。高純度試料を用いて詳細に結晶化条件と結晶多形の関係が検討さ

れた結果、これまでに知られていた2つの結晶変態、高融点相(β 相)と低融点相(α 相)、に加えて低融点相を冷却した際に固相転移により可逆的に生じるもう1つの結晶相(γ 相)が存在することが明らかになった。この固相可逆相転移は -2.2°C において大きな転移エンタルピー変化(融解エンタルピーの約1/4)を伴うもので、cis-一価不飽和脂肪酸に特有なものであることから、cis-不飽和結合が炭化水素鎖に与える影響を知るための格好の素材と見なされた。

最初に相転移時の構造変化の特徴について、赤外・ラマン分光および粉末X線回折法を用いて検討された。まず低温側の γ 相の構造は本質的にAbrahamsonが報告した秩序的な結晶構造に対応し、二重結合両サイドの炭化水素鎖は伸びきり鎖形態、側面方向のパッキングは独特なO//型副格子構造、二重結合への接続するCC結合の内部回転角はほぼskewとskew'($\pm 120^{\circ}$)、であることが明らかになった。さらにラマンスペクトル変化より、 α 相では二重結合よりメチル基側の炭化水素鎖に選択的なコンフォメーションの乱れが発生することが示された。このような炭化水素鎖の部分融解現象は、cis-不飽和脂肪酸特有のものであり、cis-二重結合が炭化水素鎖を分断して、メチル基側とカルボキシ基側では異なった性質を賦与していることがわかる。

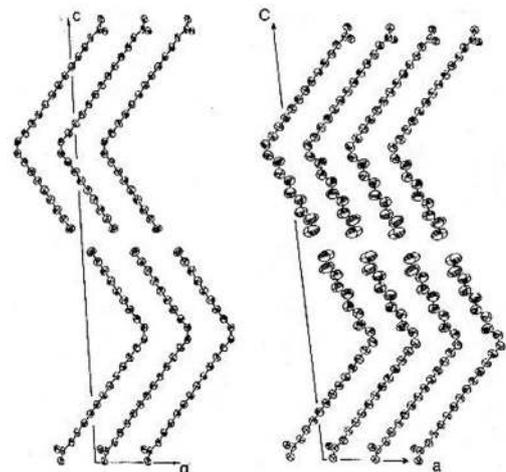


図1 エルカ酸 γ 相(左)と α 相(右)の結晶構造

オレイン酸よりカルボキシ基側鎖が炭素原子4個分長いエルカ酸においても、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移が見出されX線構造解析の結果(図1)、転移点における二重結合部分のコンフォメーション変化が重要で、メチル基側CC結合の内部回転角がskewからtransへと変化した結果、メチル基側の炭化水素鎖のパッキングがかなり緩くなるためコンフォメーションの乱れが発生することがわかった。また高温側の α

相では、二重結合からメチル基末端にかけて炭素原子の温度因子が著しく増大し、この領域の分子運動が活性化していることがわかる。これは、その後固体¹³C NMRによる緩和時間測定により確認された。

$\gamma \rightarrow \alpha$ 固相転移はパルミトレイン酸、ゴンドイン酸などの *cis*-一価不飽和脂肪酸にも存在する。リノール酸などの *cis*-多価不飽和脂肪酸にも固相可逆相転移は存在するが、異なった構造変化を示す。したがって、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 固相転移は、*cis*-一価不飽和脂肪酸の炭化水素鎖の性質を反映する現象と捉えることができる。

一方オレイン酸の高融点相である β 相は、特異な特徴を示す固相であることが明らかになった。³⁾ 過冷却融液からの発生頻度が非常に小さく、結晶が発生した場合でもその成長はきわめて遅い(成長速度は α 相や γ 相に比べて3桁程度小さい)。また α 相で見られた炭化水素鎖の部分融解現象はまったく生じない。何故これほど異なった性質が現れるか、その構造的要因を明らかにすることが望まれた。単結晶の育成は困難であったが、 β 相の発生および育成条件を探索して単結晶試料を得て結晶構造解析に成功した。その結果 β 相の特異な結晶構造が明らかになった(図2)。

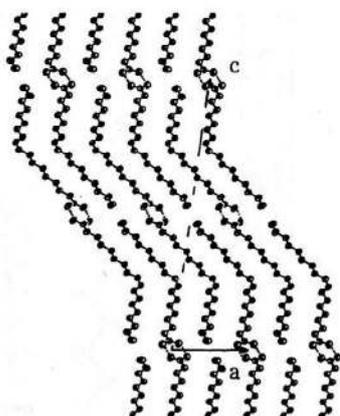


図2 オレイン酸 β 相の結晶構造

鎖状分子は通常炭化水素鎖が側面方向に集合してラメラ構造を形成し、分子末端基がラメラ界面を構成している。脂肪酸ではメチル基とカルボキシル基の両末端基が、それぞれ異なったラメラ界面を形成する(a)分離型か、同一ラメラ界面内に共存する(b)混在型、の二種類のラメラ界面構造を形成する可能性がある。飽和脂肪酸は炭化水素鎖が長い場合(炭素数 ≥ 16)には分離型構造を形成する。*cis*-不飽和脂肪酸では、その不飽和度を問わず通常図1の α 相や γ 相のように分離型構造が形成されるが、オレイン酸 β 相は混在型界面を形成している。非対称単位中に二分子が存在し、その一方のメチル基と他方のカルボキシル基が同一平面内にある。この場合メチル基側炭化水素鎖は、水素結合により安定化したカルボキシル基側炭化水素鎖により保持される。この構造が、メチル基側鎖の部分融解を抑制していると考えられる。

一方、水素結合した二量体を単位とした凝集プロセスを想定すると、分離型構造は二量体が両メチル末端を揃えて寄り集まることで容易に形成されていくのに対して、混在型構造では付着する際に分子鎖軸方向に一分子だけ高さを変える必要がある。この凝集プロセスでは付着した二量体が安定化され集合体に組み込まれていく場所が、分離型のと比べて非常に限られている。これが β 相では結晶成長が著しく遅くなる原因であると推測される。

分離型ラメラ構造形成には、分子鎖中の二重結合位置が特に重要であると考えられる。分子が“く”の字に曲がる二重結合部分はラメラ内においては高さ揃えて並んでいる。オレイン酸ではちょうど中央に*cis*-二重結合があるので、分離型と混在型のいずれの場合でも空隙が生じないが、中央からずれると、混在型では空隙が生じ結晶構造の安定性が低下する。したがって β 相の発生には、分子鎖の中心付近に二重結合があることが必須であると予測される。

以上、筆者が関わった小林と佐藤を中心とするグループの*cis*-不飽和脂肪酸、特にオレイン酸の研究の概要を述べた。この研究が行われた頃より、不飽和炭化水素鎖を含むアシルグリセロールなどのより複雑な脂質化合物についても、単結晶X線構造解析、振動分光などの手段も併用した構造解析が始まり、安定相や本質的に乱れを含む準安定相の構造情報が得られるようになった。単結晶構造解析の例を一例紹介したい。産業技術総合研究所の後藤みどりのグループは、飽和脂肪酸と*cis*-不飽和脂肪酸を一本ずつ含む混在型ジアシルグリセロール、1-ステアロイル-3-オレイル-ジアシルグリセロールの結晶構造を決定した。⁴⁾ これは飽和鎖と不飽和鎖の両方を含む脂質化合物では最初の結晶解析である。このジアシルグリセロールでは飽和鎖と不飽和鎖が分離した層状構造を形成し、二重結合部分は*cis*-一価不飽和脂肪酸とは異なる独特な形態を取ることが明らかになった。

以上のように、*cis*-一価不飽和脂肪酸については、その特性が構造を基に理解できるようになってきたが、多価不飽和脂肪酸、トリアシルグリセロール、リン脂質などのより複雑な脂質系では詳細な検討は、まだほとんど行われていない。今後この領域での研究の進展が望まれる。

文 献

- 1) F. Kaneko, J. Yano and K. Sato: *Curr. Opin. Struct. Biol.* **8**, 328 (1998).
- 2) F. Kaneko: in "Crystallization Phenomena in Fats and Lipids Systems" edited by N. Garti and K. Sato, pp.53-97, Marcel Dekker, New York (2001).
- 3) F. Kaneko, K. Yamazaki, K. Kitagawa, T. Kikyo, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsuura, K. Sato and M. Suzuki: *J. Phys. Chem.* **101**, 1803 (1997).
- 4) M. Goto, K. Honda, L. Di, and D. M. Small: *J. Lipid. Res.* **36**, 2185 (1995).

第4章

構造化学・材料化学

2. 結晶反応化学

結晶相反応と反応空間

大橋裕二

気体や溶媒中の反応に比べて、なぜ固体反応は複雑であり、反応の生成物すら予測できないのか、という問題は19世紀の近代化学の誕生から謎であった。そのため近代化学の誕生以来、化学合成は気相か溶媒相で行われることが常識となってきた。この固体反応の難問に最初に系統的な解決を与えたのは、イスラエルのWeizmann研究所のSchmidtらのグループである。彼らは光で二量化するケイ皮酸化合物をとりあげ、10個の誘導体の結晶構造を解析して、トポケミカル反応という概念を提唱した。この概念は、固体中では気体中や溶媒中に比べて原子や分子の動きが制限されているので、原子や分子の動きが最小ですむ反応が起こるというものである。そのため化合物としては同じでも結晶多形が存在すれば、結晶構造に依存した反応生成物が得られることになる。この論文は1964年の英国化学雑誌(*J. Chem. Soc.*)に100ページを費やして報告された。筆者がX線解析を始めた年であり、この論文が示すX線解析のもつ説得力に圧倒された。その後、筆者もX線解析を進めていくうちに、トポケミカル反応の概念では結晶多形によって異なる生成物が得られるという最大の難問は説明されたが、固体中で起こる多様な反応やその反応速度についての説明は何も解決していないことに気づき、自然はそれほど単純ではないと思い直した。

その後、筆者は不斉合成反応について共同研究する機会が得られ、不斉なアルキル基がコバルト原子に結合した反応中間体の結晶構造を解析した。そのとき不斉なアルキル基がデータ測定の際に室内光で半数が反転して、ラセミ体に変化していることを見つけた。これまでの固体化学の常識では、結晶中で反応が起こると結晶は必ず崩壊すると考えられてきたので、結晶作製直後には旋光度を示す不斉化合物の結晶がなぜラセミ体の構造をもつのかということは当初は説明ができなかった。当時は全データ測定に1ヶ月以上かかっていたが、4軸型自動回折装置を手元で自由に使えるようになって、ようやくデータ測定中に結晶格子を壊さずに反応が進行していることを証明できたのである。¹⁾ 変化の途中の段階で測定したデータから差電子密度の変化した図を示して、反応途中で実際に構造が変化することを眼で見えるように証明した最初の例になった。そして、結晶格子を保ったまま進行する固体反応を結晶相反応と名づけた。その特徴は反応の任意の段階で構造を解析して反応過程を追跡できることである。

類似化合物の結晶で結晶相反応を調べると、同じアルキル基をもつ錯体結晶でも結晶構造が異なるとラセミ化する

速度も大幅に異なっている。また同じ結晶でも低温では反応せず高温では非常に速く反応することも確かめられた。そのためラセミ化速度を結晶構造と定量的に関連させる必要性に迫られた。結晶内では分子を構成する原子はファンデルワールス半径をもつので、分子や置換基が接触できる距離は、接触する原子同士のファンデルワールス半径の和までに限られる。そこで、結晶内で反応するアルキル基の周辺を取り囲む隣接分子の原子をファンデルワールス球で表し、その球の集まりで囲まれる空間を作ると、アルキル基はその空間内で反転すると考えられる。その空間の体積を比較すればラセミ化速度と対応づけられると考えられた。しかしこの空間は一般的には閉じた空間にならない。最も小さな水素原子でも1.2 Åのファンデルワールス半径をもっているため、これ以下の隙間が結晶内に存在してもその隙間には残ることになる。そこで、周辺の原子からそのファンデルワールス半径に1.2 Åを足し合わせた球を描き、その球で囲まれた空間を反応空間と定義した。この反応空間の体積を使えば結晶構造の違いや温度変化によるラセミ化速度の違いを定量的に説明できた。²⁾

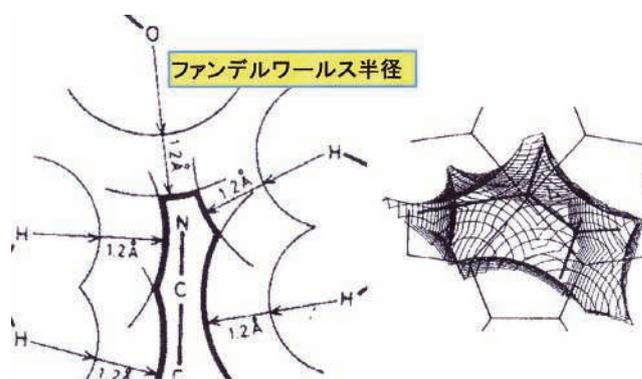


図1 反応空間の一断面(太い曲線で囲まれた部分)。この断面を積み重ねた右図が反応空間。この体積を計算する。

その後、種々の結晶相反応や固相反応で反応前の結晶構造の中で反応する置換基の反応空間を調べると、反応性や反応速度を説明することができるようになり、反応空間の概念はトポケミカル反応という抽象的な概念を越えた「定量的な指標」として使えることが明らかになった。

反応空間の体積は反応性や反応速度を説明する上で非常に役立つ指標であるが、反応空間の形も反応機構を解明する上で重要な指標となることが明らかとなった。ある種のコバルト錯体の結晶では、光照射するだけでその立体配置の大部分が反転するという珍しい現象が見つけた。反

応空間の形を見ると、反応前の非対称的な形から、反応後には対称的な形に変化している。この結果は周囲の原子からの立体反発が結晶内で空間的に均等になるような安定構造に変化したためであることが証明された。

筆者だけでなく、固相反応の機構を説明する上で、Arad-Yellinら、Gavezzotti, Arielら、Mcbride, Lutyら、Zimmermanらのグループも同様な反応空間の概念を提案している。しかし、固相反応全体を対象にしているため反応機構を説明することに成功していない。筆者らの経験では、結晶相反応には明確に適用できる。しかし一般の固相反応では主生成物の構造の推定や反応の初期速度の説明には適用できるが、副生成物の構造や反応の全過程の速度を説明することには成功していない。このことは固相反応といっても、結晶構造が崩壊した後のアモルファスな状態では反応の方向や反応速度を決める要因は一定ではないためである。

結晶相反応は単結晶-単結晶反応と同じものと主張する研究者も多い。しかしこの両者は本質的に異なっている。前者は反応の全過程で結晶格子を保っているが、後者は反応の前後がよく似た結晶格子をもっているだけである。反応の途中は結晶格子が壊れるため、回折斑点は消滅し、その後には反応後の結晶格子による回折斑点が現われる。要するに通常の固相反応であるが、たまたま反応後の結晶格子が反応前の結晶格子に酷似していたということである。結晶格子が崩壊してアモルファス状態での反応の進行には反応空間という概念は適用できない。単結晶-単結晶で進行する典型的な例は、高分子固相重合反応でよく知られている。1977年繊維高分子材料研究所の長谷川正木らのグループによって、2,5-ジスチリルピラジンの光重合反応で初めて見つけられた。その後、ドイツのWegnerらのグループによるジアセチレンの放射線重合や大阪市大の松本章一らのグループによるムコン酸の光重合でも見つけられている。これらの重合反応では、重合結晶の成長とともに単量体結晶の回折斑点の近くに新たな回折斑点が現われる。結晶全体のエネルギーが反応前後で似た構造を出現させたものであろう。

結晶相反応も反応途中の構造が反応前の構造と反応後の構造との足し合わせであるなら、単結晶-単結晶反応と本質的に変わらないように見える。しかし反応途中で反応前後の構造とは異なる新たな中間体の構造が見える点で両者は本質的に異なる現象である。典型的な一例として、4-シアノブチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 基、をもつコバルト錯体の結晶相反応を示す。反応前の構造は図2の黒色の4-シアノブチル基であるが、24時間可視光を照射すると、約40%の4-シアノブチル基は赤色で示す3-シアノブチル

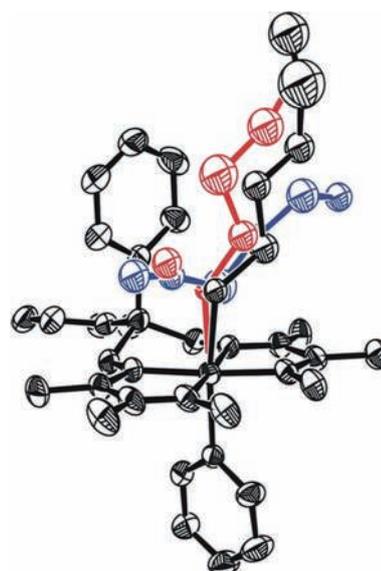


図2 72時間後の反応したコバルト錯体分子。4-シアノブチル基(黒)、3-シアノブチル基(赤)、1-シアノブチル基の存在確率は0.69 : 0.15 : 0.16である

基に異性化する。さらに光照射を続けると、72時間後には青色で示す1-シアノブチル基に一部が異性化する。結晶は崩壊するが最終的にはすべて1-シアノブチル基に変化する。この図は異性化反応が4-シアノブチル基から、3-シアノブチル基を経て、1-シアノブチル基に変化したことを明確に示している。途中で2-シアノブチル基も経由しているはずであるが、この構造は反応空間内にうまく収まらないので非常に不安定であり、X線解析では見つからない。³⁾

結晶相反応は筆者らが見つけて以来、国内外で数多く見つけられている。国内では、東北大の中西八郎らによる5-ベンジリデンシクロペンタノンの二量化反応、慶応大の大場茂らによるコバルト錯体の配位異性変化、九大の山田太郎らによるジアリールエテンのホトクロミズムにおける構造変化、金沢大の中井英隆らがロジウム錯体の配位異性化などが報告されている。しかし反応途中で反応前後の構造と異なる中間体の構造が解析された例は筆者らが報告した数例だけである。おそらく今後報告例が増えてくることが予想され、その結果は固相反応だけでなく、眼で見る化学反応ということが現実になるときであろう。

文 献

- 1) Y. Ohashi and Y. Sasada: *Nature* **267**, 142 (1977).
- 2) Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada and Y. Ohgo: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5805 (1981).
- 3) A. Hirano, A. Sekine, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 496 (2011).

光励起状態と反応中間体の構造

植草秀裕

光や熱などの外部エネルギーにより、基底状態よりも高いエネルギー状態に遷移したものが励起状態である。化学反応は励起状態を経て進行するため、反応を理解する上で励起状態を調べることは重要である。また、光機能性材料の展開のためにも励起状態の理解が欠かせない。しかし励起状態分子の寿命は非常に短いため、従来、構造研究は分光法に限られており、X線回折データを用いた結晶構造解析から構造を得ることは困難であると考えられていた。実際に、単結晶X線回折法は回折データを数時間かけて測定しなければ構造解析ができず、結晶中の短寿命の励起状態を調べる手法としては実現性が薄いと考えられてきた。この問題への挑戦は、二次元検出器による低温下での迅速な回折データ測定、ピコ秒のパルス性をもつ放射光とパルスレーザーによる測定、比較的励起寿命が長い分子・結晶状態の探索などにより21世紀に入ると成し遂げられた。

日本では結晶相反応の動的構造解析を推進してきた大橋裕二(東京工業大学, 当時)が1996年よりJST-CRESTのプロジェクトとして「X線解析による分子の励起構造の解明」を目標に掲げ、問題解決を先導した。¹⁾ プロジェクトでは、物質探索、測定手法開発、装置開発が並行して進められ、強い蛍光を発する白金二核錯体の光励起構造の解析として結実した。物質探索の結果、 $[\text{Pt}(\text{pop})_4]^{4+}$ イオン(pop = pyrophosphate, $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)^{2-}$)は光照射により三重項状態に励起し、しかも低温下で比較的長い励起寿命をもつことが分光学研究から知られていたため、結晶中の励起状態構造解析のターゲットとして選ばれた。測定装置としては、SPring-8の放射光を用い、極低温化の真空チャンバー内でイメージングプレートを用いたX線回折測定装置(低温真空カメラ)が鳥海幸四郎(姫路工業大学, 当時)らにより開発された。測定手法はIP多重露光法が開発された。この測定では結晶への励起光照射と、照射しない状態を数十秒間隔で繰り返し作り、それぞれの回折斑点をIPの並進を利用して1枚のIPに露光する。分子が励起状態になることによる回折強度変化はわずかであることが予想され、基底状態の結晶との回折強度差を、できるかぎり系統誤差を除いて測定するために考えだされた手法である。これらの装置・手法により最終的には $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]$ 錯体の光励起構造が2003年に小澤芳樹(姫路工業大学, 当時)らにより報告された。この構造は白金二核錯体のPt-Pt距離が 0.23 \AA 収縮しており、結晶中の励起分子の占有率は1.4%と決定された。Pt-Pt距離の収縮は分光研究からも示唆されており、また、同時期にP. Coppensが同じイオ

ンについて報告した構造とも同一であった。²⁾

この白金二核錯体の励起状態における大きな構造変化は、実験室系の測定でも確認することができた。結晶に励起光を照射したままX線回折測定を行うと、結晶内では分子は基底状態と励起状態の間を行き来し、最終的には結晶内に一定数の励起分子が定常的に存在する、光定常状態になる。励起分子の数が十分に大きく、励起による分子構造変化が大きければ、光定常状態の解析により励起状態の分子構造解析が可能だからである。実際に安田伸広(JASRI, 東京工業大学)らはカチオンを変えた5種類の上記白金錯体の励起構造を実験室系の低温測定により報告している(図1)。

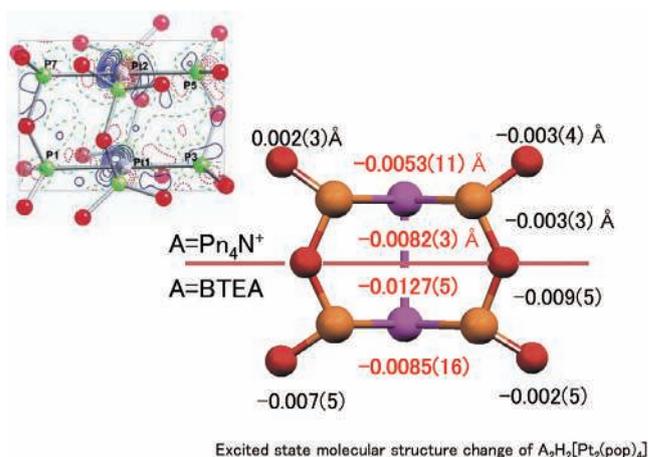


図1 白金二核錯体の励起構造と結合距離の変化

分光学分野で発展したポンプ-プローブ法は、パルス性の放射光とパルスレーザーを用いることで、無理なくX線回折分野に導入され、近年は放射光を使った励起構造研究が行われている。例えば、星野学(東京工業大学, JST-CREST)らは、KEK PF-AR NW14Aにて有機光触媒である9-メチル-10-メチルアクリジニウムイオンが光触媒として働く瞬間の分子構造を直接観察している(図2)。³⁾ 一方、加藤健一(理研)らは、粉末X線回折法による精密電子密度解析から光励起下電子密度解析を行い、光誘起相転移現象を調べている。⁴⁾ 粉末回折法はすべての回折点が一度に記録できること、励起光が微小な粉末結晶に十分透過することなどから、励起構造研究を有利に展開できる可能性がある。

光励起構造の解析は、微小な回折強度変化を扱うという点で精密構造解析と同様の注意深い測定が必須であり、また、熱などの影響も考慮する必要がある。このような最先

端の研究では、結晶学だけでなく分光学、理論計算との連携も重要である。

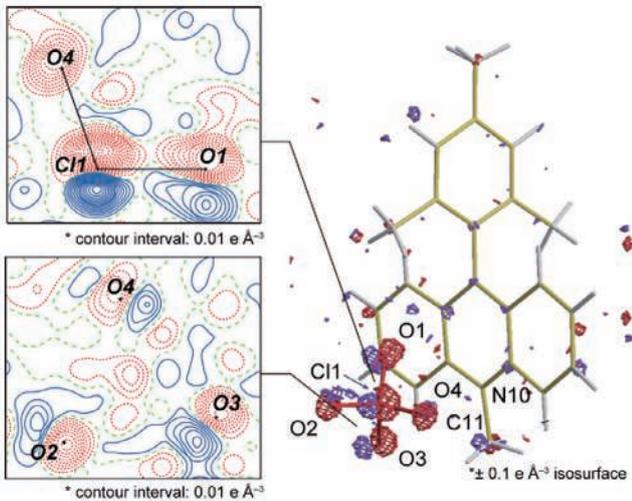


図2 Acr⁺·Mes (ClO₄⁻)の光誘起構造変化

X線結晶解析の利点は分子構造を三次元的に捉えることである。もし結晶中で化学反応や分子構造、結晶構造の変化が起きて、さらに反応前後の結晶構造解析が可能であれば、その反応の結果のみならず、反応前後の構造比較により、反応の進行について知見を得ることができる。実際にいくつかの結晶相反応(結晶状態を保ったまま反応が進行するもの)については、以前より、反応中にX線回折測定を行うことにより、生成物の構造とその結晶内の占有率(生成率)が増加する様子が結晶構造から明らかになっており、強いて言えば反応中間結晶構造とも言える。一方、もし結晶相化学反応が中間体を経て進行する場合、いくつかの条件を満たせば結晶構造から中間体の分子構造を明らかにすることができる。¹⁾すなわち、中間体が十分安定で、その生成した分子数が多く、周期性をもって格子構造中に存在することである。また、上記を満たした場合でも中間体は反応前後の分子構造との重ね合わせとして観測されるため、反応前後の分子構造との構造の違いが大きいほうが望ましい。そもそも結晶相を保って反応が進行する例は多くないが、さらに中間体をもつ系は少なく、例えば大橋裕二(東京工業大学、当時)が結晶相異性化反応として報告している4-シアノブチルコバロキシム錯体の異性化(結晶相反応と反応空間参照)、ジメトキシカルボニルエチルコバロキシム錯体のラセミ化が知られている。

一方、アジド化合物の光反応は、不安定中間体であるニ

トレンを経て二量化などの反応が進行する。結晶相でこの反応を行うと光反応で窒素分子が脱離するため直ちに結晶が崩壊する。反応中間体であるニトレンを結晶中で捉えるために、窒素分子をトラップするキャビティをもつ共結晶を設計し、さらに低温下でゆっくりと光反応を行うことにより、占有率22.6%でニトレンを観測することに成功し、反応条件の工夫により最終生成物も同時に観測している(図3)。低温下での反応性の制御によりこのような活性中間体を捉えることができることは重要であり、同様に三重項カルベンの構造が報告されている。

ホトクロミズム結晶では、光照射後の着色した結晶が波長の異なる光や熱によりもとに戻るため、着色した結晶の構造を解析し、着色種の分子構造を明らかにすることは反応中間体の構造決定に相当する。各種のサリチリデンアニリン誘導体のホトクロミズム、光誘起ラジカル対が観測されたヘキサアリルピイミダゾリルの例が知られている。

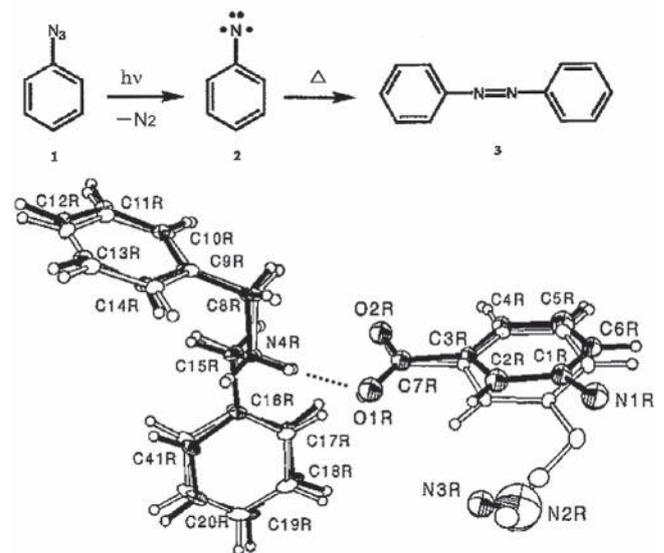


図3 ニトレンの生成過程とジベンジルアミンとの複合体結晶の光照射後の構造(黒い結合の分子)

文献

- 1) Y. Ohashi: *Chem. Rec.* **13**, 303 (2013).
- 2) P. Coppens, I. I. Vorontsov, T. Graber, M. Gembicky and A. Y. Kovalevsky: *Acta Cryst.* **A61**, 162 (2005).
- 3) 星野学: *日本結晶学会誌* **55**, 2 (2013).
- 4) 加藤健一, 守友浩: *日本結晶学会誌* **51**, 205 (2009).

Hidehiro Uekusa, 東京工業大学

包接錯体を利用した結晶化学

河野正規

物質科学において過去20年間で最もめざましい発展を遂げた研究分野の1つに自己集合性包接錯体やネットワーク錯体などの超分子科学が挙げられる。特に、日本はこの領域で世界を牽引してきた。1990年の藤田誠(東大)らは正方形型Pd四核錯体を選択的かつ定量的に合成し、かご状錯体そして巨大な球状錯体の構築に至っている。これらの自己集合性巨大分子は、これまでの有機化学的手法では合成が不可能な分子である。また、ネットワーク錯体の分野では、1997年に北川進(京大)らにより初めて高分子錯体によるガス吸着の報告がなされてから世界的な競争が始まり、その研究領域は多岐にわたっている。これらの研究において結晶学は多大なる貢献をしてきた。これらの化合物は、分光学的に構造を一義的に決めることは困難であり、X線結晶構造解析が唯一の直接的構造決定手段と言える。1990年代にイメージングプレートやCCDなどの二次元検出器の普及とともに、SPring-8やKEKなどの放射光施設がこの分野に貢献した役割は大きい。最近、北川宏(京大)らは、放射光を利用して自己集合により形成した表面のネットワーク構造解析に成功している。本節では、自己集合性巨大分子からネットワーク錯体の構造解析、それらのその場観察への応用、最近結晶学により新たに見出されてきた研究領域を紹介する。

1995年に藤田らは M_6L_4 型かご状錯体を合成して以来40報以上の論文を発表している。その特徴は、大きな疎水性の包接空間を有し、12+の電荷のために水溶性で結晶化が比較的容易なことである。さらに、水中で疎水性ゲストを容易に包接でき、結晶化によりホスト-ゲストの結晶構造を決定できる。それによりホスト-ゲスト間の重要な分子間相互作用に関して詳細な知見が得られ、包接空間内での特異なゲスト認識・不安定種の安定化・立体選択的の反応・基質の濃縮効果と反応の加速効果・電子間相互作用・触媒作用などの発見に至った。ここで特筆すべきことは、タンパク質などの包接空間で機能が発現されるように、かご状錯体内でも弱い分子間の相互作用と立体的規制による協同的な効果がX線構造解析で明らかになったことである。

2004年藤田らは配位子の結合角に着目し、12個のPdイオンと24個の二座架橋配位子からなる巨大球状中空錯体の自己集合に成功した。実験室系の回折装置では不十分な反射データ数のために骨格構造を決定することはできなかったが、KEK PF-AR NW2で測定したデータにより異方性温度因子を用いた球状骨格の構造決定に成功した。¹⁾

この分子設計に基づき、より大きなフッ素空間を有する

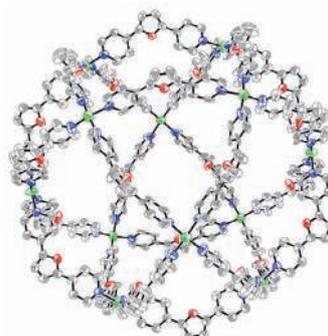


図1 $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の分子構造 (Angew. Chem, 2004)

$M_{12}L_{24}$ 球状中空錯体の構築・構造解析に成功し (Science, 2007), 内面・外面の修飾によりさまざまな機能の発見に至った。さらに、藤田らはより大きな $M_{24}L_{48}$ の構築・構造決定まで成功している (Science, 2010)。これらの結晶構造解析の難

しいところは、空隙率が80%以上ときわめて大きいためゲストや溶媒分子の構造を決定することが難しいことである。あたかも線の細い球状の骨格が溶媒の中に浮かんでいるように存在しているため、良質な反射点が得られない。また、まばらな金属イオンの配列は長周期構造を維持しているため、小分子・タンパク質結晶には見られない非常に異方性の強い回折分布を示し、測定条件の設定やデータ処理が難しい結晶である。

筆者は、包接結晶の設計および構造解析を行っただけでなく、包接空間を反応場とみなして不安定種のその場観察の研究を開拓した。従来、対象とする不安定中間体の前駆体結晶を用いて研究が行われてきたが、その手法には致命的な制約がある。それは、結晶にならない分子を扱うことができないのである。そこで、もし容易に結晶化するホストに対象分子を包接することができれば、原理的に結晶にならない分子でも構造解析が可能になる。しかも、結晶性はホストのパッキングにより安定化されるため、対象分子の100%の転換が可能になる。筆者は巨大中空錯体や細孔性ネットワーク錯体にゲストを包接することにより分子を可視化し、かつ結晶状態で反応を行い、X線構造解析により反応に伴う分子の動きを直接観察することに成功した。

一例として、 M_6L_4 型かご状錯体にアセナフチレンを包接し、結晶化・光照射を行ったところ、通常ではsyn体とanti体の混合物が生成するが、包接空間内ではsyn体のみが選択的に生成することを解明した。まさに孤立空間の形に応じた生成物が生じたのである。さらに重要なことは、固相状態で反応が進行するための条件として、Schmidtが定義した反応部位間距離の4.2 Åから大きく離れているにもかかわらず、速やかに二量化反応が進行したことである。これは、孤立空間内の環境が立体的に規制された空間にもかかわらず溶液様態の環境も有していることを示している

(*Chem. Commun.*, 2006). また, 本手法を利用して, 通常では観察が困難なマンガカルボニル錯体の配位不飽和種のその場観察に成功した(図2). いずれも立体選択的に100%の転換率で反応が進行している. 従来の結晶相反応の要素と溶液系の反応要素を併せもった結晶場と言える.²⁾

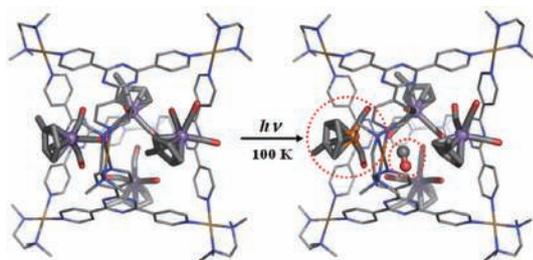


図2 かご状錯体中でのマンガカルボニル錯体の選択的結晶相光反応 (*JACS*, 2006)

筆者はより一般性のある手法を開発するために細孔性ネットワーク錯体の利用に至った. ネットワーク錯体であるため結晶性が比較的好く, 固液状態のゲスト交換により対象分子を包接することができる. 本手法の特徴は, 細孔を通していろいろな試薬を投入できるため, 対象とする反応系が格段に広がることである. 従来の結晶相反応はすべて光反応や熱反応であったが, 細孔性ネットワーク錯体を利用することで通常の化学反応の直接観察が可能になった. 一例として, アミノ基からヘミアミナルを経てイミンが生成する一連の反応の単結晶X線構造解析による直接観察に成功した(図3).³⁾

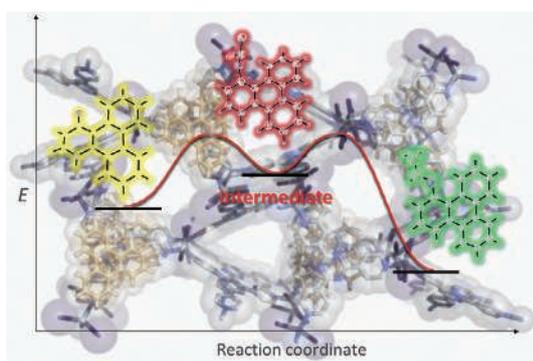


図3 細孔性ネットワーク錯体を利用した不安定種の直接観察. 左, アミノ体; 中央, ヘミアミナル; 右, イミン体.

自己集合性かご状錯体を「結晶性分子フラスコ」として用いることで100%の転換率が可能になり, 解析が改善された面もあるが, 技術的に難しくなった点もある. それは, 器を利用することでその分全体の電子数が増し, そのため対象とする分子の変化に対応する電子数の割合が相対的に小さくなるため, 解析精度を上げることが難しくなるのである. このような解析ではR因子は判断指標として無力である. そこで著者らは放射光を利用することで, このような技術的な問題点をクリアしてきた.⁴⁾

最後に自己集合性錯体の研究から見えてきた新しい展開

について述べたい. 自己集合の過程では, 結合の組み換えが頻繁に起こることで最終的に熱力学的に安定な構造体が得られる. その過程の中には, 速度論的に生成する準安定構造が複数存在する. しかし, これらの準安定な構造が単離・構造解析された例はきわめて稀である. なぜならば準安定構造は, 粉末結晶として得られることが多く, 未知構造解析が困難なためである. しかし, 準安定構造を単離することにより, 熱力学的な支配では形成できない構造があることが最近の筆者の研究により明らかになってきた.⁵⁾ さらに, 一度準安定な構造を単離し, 違う反応経路を経ることでまったく異なる構造を構築できる. これは新しい構造体を作るための新しい指針である. 最初に筆者らは, 同じ反応試料・条件にもかかわらず, 錯形成の速度を変えるだけで, まったく異なる準安定な速度論的生成物と熱力学的生成物ができることを報告した(*Angew. Chem.*, 2008). 準安定な構造は粉末未知構造解析を行うことにより決定した. さらに, それを加熱することにより, 初めの系で得られる熱力学的生成物とは異なる熱力学的生成物である細孔体を生成することに成功した(*JACS*, 2009 & 2011). この熱的に安定な細孔体を用いて初めて硫黄の不安定同素体である S_3 の選択的捕捉および S_3 から S_6 への可逆な二量化反応を粉末未知構造解析と分光学的手法により解明した(*JACS*, 2013). また, 溶液中で速度論的に不安定な Cu_4I_4 錯体と堅牢なメタン型配位子からの錯形成反応を検討したところ, 錯形成速度を制御することにより熱力学的生成物と速度論的生成物を選択的に合成した. これまで CuI ユニットをベースにした錯体が多数報告されているにもかかわらず, 興味深いことに速度論的反応からは前例のない次元らせん状 CuI 直鎖を有する細孔体が得られた. さらに, その細孔は銅網を架橋しているヨウ素が細孔表面に露出しており, I_2 を包接することにより I_2 と結合を形成し, 化学吸着が起きることをX線構造解析により明らかにした(*Angew. Chem.*, 2013). そのような相互作用部位を有する細孔体を熱力学的支配下で構築することはきわめて困難である.

以上のように, ネットワーク錯体の速度論的生成物を結晶学的に構造を明らかにすることにより新しい科学が見え始めている. 単結晶X線構造解析とともに粉末試料の未知構造解析は今後ますます重要になってくるだろう.⁵⁾

文 献

- 1) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusakawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi and M. Fujita: *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5621 (2004).
- 2) M. Kawano, Y. Kobayashi, T. Ozeki and M. Fujita: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6558 (2006).
- 3) T. Kawamichi, T. Haneda, M. Kawano and M. Fujita: *Nature* **461**, 633 (2009).
- 4) 河野正規: 日本結晶学会誌 **55**, 7 (2013).
- 5) J. Martí-Rujas and M. Kawano: *Acc. Chem. Res.* **46**, 493 (2013).

サリチリデンアニリン類のサーモクロミズムとフォトクロミズム

原田 潤

物質の色が外部刺激によって可逆的に変化する現象はクロミズムと呼ばれている。クロミズムは物質の色変化という、何の装置を使わなくても認識できる現象であり、その色彩変化の美しさが古くから人々の興味を引きつけてきた。クロミズムの中でも、特に、色変化が温度変化によって起こるサーモクロミズムと、光照射によって起こるフォトクロミズムは、物質の温度を変える、太陽光にあてる、といった非常に素朴な外部刺激によって起こるため、偶然に気がつくことも多く、それを示す非常に多くの物質が知られている。

クロミズムの色変化の原因にはさまざまなものがあるが、一般には化学反応によって起こる分子構造の変化とそれに伴う電子状態の変化によるものが多い。つまり、熱反応や光反応によって色の異なる化学種が発生し、それが色変化の原因となるものである。結晶がサーモクロミズムあるいはフォトクロミズムを示す場合は、結晶中に発生した化学種をX線結晶解析によって観測することができれば、色変化の原因解明に非常に有用な情報が得られることになる。しかしながら、後述のように、さまざまな要因によりクロミズムの結晶構造解析は容易でないことが多い。サリチリデンアニリン(SA)類のサーモクロミズムとフォトクロミズムもそのような例の1つとして挙げられる。

SA類の結晶がサーモクロミズムとフォトクロミズムを示すことは20世紀初頭に報告されている。¹⁾サーモクロミズムに関しては、結晶の色が赤(高温)から、オレンジ、黄色(低温)へと可逆的に変化し、フォトクロミズムに関しては、結晶が太陽光にあると薄黄色からオレンジ色に変化し、暗所に放置すると元の色に戻ると記述されている。

また、Schmidt, CohenらイスラエルのWeizmann研究所のグループによって1960年代から1970年代にかけて行われたトポケミストリーに関する一連の研究においても、SA類のクロミズムを中心的な研究対象の1つとして取り上げている。²⁾Cohenらは、SA類の結晶はサーモクロミズムかフォトクロミズムのどちらかを示し、どちらを示すかは置換基の違いなどの化学構造によって決まるのではなく、結晶構造によって決まることを見出している。そして、サーモクロミックな結晶の紫外可視吸収スペクトルの温度変化はエノール体とシス-ケト体との互変異性平衡(図1)の温度変化に由来し、フォトクロミックな結晶のスペクトル変化は紫外光照射によって着色体であるトランス-ケト体が発生することに由来すると解釈した(図2)。

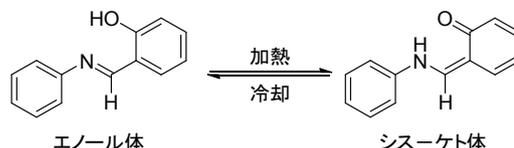


図1 サリチリデンアニリンの互変異性平衡



図2 サリチリデンアニリンの光反応

このCohenらの解釈は非常に合理的なものであったが、それがX線結晶解析による分子構造変化の観測によって裏付けられていた訳ではない。その意味では、この解釈は確定的なものとは言えなかった。SchmidtらはサーモクロミックなSA誘導体について室温と90 Kで結晶構造解析を行っているが、いずれの温度でもエノール体のみが観測され、結晶の色の違いに対応する結晶構造の違いは認められていない。このことはSA類のサーモクロミズムにおける着色体が、通常はエノール体に比べて不安定で、存在割合が非常に小さいことを意味している。

このSA類のクロミズムの解釈が正しいことは筆者らのX線結晶解析によって初めて証明された。化合物1のX線結晶解析を行ったところ、結晶中に確かにエノール体とシス-ケト体が共存しており、その割合は温度によって変化した(図3)。³⁾

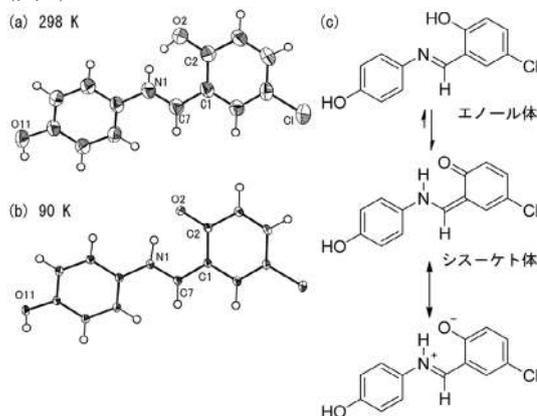


図3 サリチリデンアニリン誘導体1の分子構造図

化合物1では通常のSA類とは違い、結晶中でエノール体よりもシス-ケト体の方が安定となっている。これは、結晶中で隣接分子のOH(O11-H)とO2との間に分子間水素結合があるためであり、シス-ケト体には図3(c)に示し

たような双性イオンの寄与があるため、水素結合による安定化エネルギーが双性イオンの寄与のないエノール体よりも大きいことに起因していると解釈できる。互変異性に関与する水素原子を除いて計算した差電子密度図では、室温ではシス-ケト体のNHに対応する水素原子の大きなピークとエノール体のOHに対応する小さなピークがあり、90 Kではシス-ケト体のNHのピークのみとなっていた。また、観測されたO2-C2, C2-C1, C1-C7およびC7-N1の結合長の温度変化も、温度によって割合が変化するシス-ケト体とエノール体の加重平均として矛盾なく説明できた。これらX線結晶解析から得られた構造の温度変化(低温でシス-ケト体が増大)は、固体の紫外可視吸収スペクトルにおいて、シス-ケト体由来するとされる吸収帯の強度が低温で増大する結果と一致しており、サーモクロミックなSA類の互変異性平衡の温度変化を初めて証明するものであった。

一方、フォトクロミズムに伴う分子構造変化も筆者らの化合物**2**の結晶解析によって初めて明らかになった。⁴⁾ フォトクロミズムにおける光着色体をX線結晶解析で観測する際の一番大きな障害となるのは照射光が結晶の内部まで透過しないことである。結晶中の分子の濃度は溶液中に比べて遙かに高いため、強く吸収される波長の光(吸光度の大きな光)を用いて照射を行っても、結晶の表面でしか反応が進まない。これは結晶の光反応全般に当てはまることであり、この問題をうまく回避しないと光反応をX線結晶解析で追跡することはできない。この問題の解決策の1つとして知られているのは吸収の長波端に対応する波長の光を照射して反応を行うことである。吸収帯の裾では吸光度が非常に小さくなるので、その波長の光なら結晶内部まで透過する。しかし、SAのフォトクロミズムのように光反応によって長波長領域に新しい吸収帯が発生する場合は、長波長の光は逆反応を優先的に起こすことが多いので都合が悪い。

筆者らはこの問題を二光子励起を用いることによって解決した。SA類のフォトクロミズムを通常の一光子励起で起こす場合は、水銀ランプの365 nmの紫外光で照射を行うが、結晶内部まで光は透過せず、結晶表面だけが着色する。しかし、730 nmのパルスレーザー光を用いて光反応を行うと、結晶の中まで比較的均一に着色していることがわかった。730 nmの光は通常の一光子励起過程では、照射前から結晶中に存在するエノール体、光着色体のいずれにもまったく吸収されない。したがって、結晶内部まで容易に透過する。一方、二光子励起が起こると、1つの分子が2個の光子を同時に吸収するので、励起分子としては365 nmで一光子励起した場合と同じエネルギーをもつことになり、実際に同じ光反応が起こっていることがIRスペクトルで確認できている。二光子励起が起こる確率はパルス強度に依存するが、筆者の用いた条件では非常に低いので、結晶表

面のみで光が全部吸収されるのではなく、結晶内部まで比較的均一に光着色反応を進行させることができた。

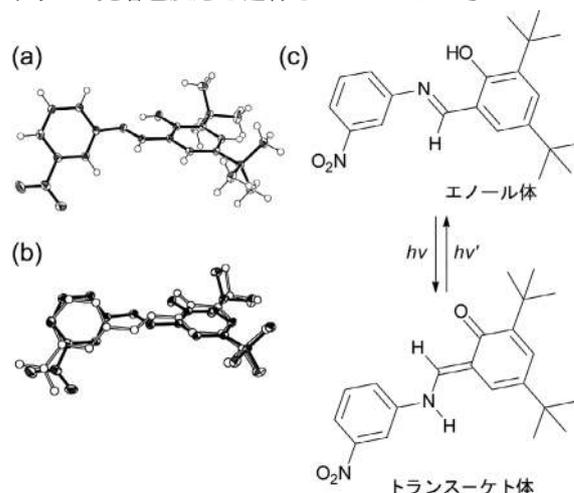


図4 サリチリデンアニリン誘導体**2**の分子構造図。(a) 照射前。(b) 照射後。(c) 構造変化に対応する反応式。

図4に示すように照射前の薄黄色の結晶にはエノール体のみが観測されたが、レーザー光を照射して赤黒くなった照射後の結晶では、エノール体に加えてトランス-ケト体が10%程度共存していることがわかった。照射後の結晶に可視光を照射すると結晶は元の薄黄色に戻り、その結晶構造ではトランス-ケト体は消失して、エノール体のみが観測された。この結果によって、SA類の結晶のフォトクロミズムにおける光着色体がトランス-ケト体であることが初めて証明された。また、この研究はフォトクロミズムに伴う分子構造の可逆的変化をX線結晶解析で観測した初めての例として知られている。

サーモクロミズムやフォトクロミズムは色変化が鮮やかなので、反応が起こったことが一目でわかる。しかし、それに伴う分子構造変化をX線結晶解析で観測するのは見た目ほどやさしくはない。現在では、数 μm 程度の大きさの微小結晶を用いて結晶解析を行うことが現実的なものとなっており、フォトクロミズムの光透過の問題は軽減されつつある。また、高温でも高精度の測定を行うことができれば、サーモクロミズムに伴う結晶構造変化の観測例も増えてくることが予想される。したがって、この分野におけるX線結晶解析の役割は、今後、これまで以上に大きくなることが期待される。

文献

- 1) A. Senier and F. G. Shephard: *J. Chem. Soc.* **95**, 441, 1943 (1909).
- 2) M. D. Cohen and G. M. J. Schmidt: *J. Phys. Chem.* **66**, 2442 (1962).
- 3) K. Ogawa, Y. Kasahara, Y. Ohtani and J. Harada: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7107 (1998).
- 4) J. Harada, H. Uekusa and Y. Ohashi: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5809 (1999).

コバロキシム錯体の光異性化反応

関根あき子

ビタミンB12のモデル化合物であるコバロキシム錯体の粉末に可視光を照射すると、コバルトと α 位の炭素の結合が切れ、隣の β 位の炭素と再結合することにより異性化するという固相光異性化反応が、1985年に大胡恵明らにより報告された。

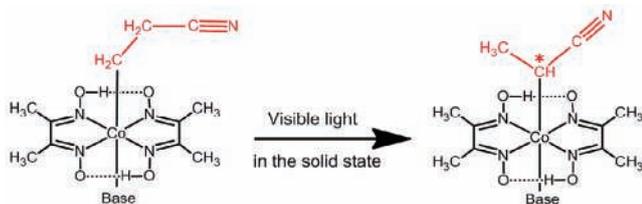


図1 コバロキシム錯体の β - α 固相光異性化反応

この当時、系統的に研究されている固相反応の例はほとんどなく、1964年にSchmidtらによる桂皮酸化合物の[2+2]固相環化付加反応の研究でトポケミカル則という画期的な概念が提唱されて以来約20年もの間、固相反応に関して特に進展がなかった。固体中で起こる興味深い反応は報告されても、反応機構や反応速度などの定量的な考察は未解決なままであったのである。

そこで、著者らは β -シアノエチルコバロキシム錯体の種々の軸配位子塩基に置き換えた誘導体結晶を作製し、X線結晶構造解析をすることにより、 β - α 固相光異性化反応速度と三次元構造の関係を調べた。結晶構造から反応空間cavityを計算することにより、定量的に考察することに成功した。その結果、 β -シアノエチルコバロキシム錯体の固相光異性化反応速度に及ぼす要因には、(1)反応基のコンホメーション、(2)反応空間の大きさ、(3)分子間水素結合の有無の3つがあることが解明された。¹⁾ すなわち、(1)では、生成物に近いコンホメーションをとっている反応物のほうが反応速度が速くなることがわかった。これは反応の際固相中での原子の動きが少なく済むためだと考えられる。(2)については、反応基周囲の反応空間が大きいほど反応速度が速いことが明らかとなった。これは異性化反応の際、反応基が動けるスペースが大きいほど反応基が動きやすいからであると考えられる。(3)については、反応基が隣接分子と分子間水素結合をしている錯体結晶の場合は、反応速度が促進されることがわかった。これは、反応の際Co-C結合が切れた後、 α -シアノエチルラジカルが、分子間水素結合により安定化するためと考えられる。これらの要因は、固体の反応では結晶内の反応空間に動きが制限されているがゆえみられる現象である。このように[2+2]

環化付加反応からさらに一歩進んだ一般の固相光異性化反応に及ぼす要因を系統的かつ定量的に解明できた。

ところで、一方では、1977年に大橋裕らによりコバロキシム錯体で結晶相ラセミ化反応という初めての“結晶相反応”が発見されて以来、一連のコバロキシム錯体についての結晶相ラセミ化反応が研究されていた(結晶相反応とは、単結晶状態を保持したまま進行する反応のことである)。その結果、ラセミ化反応速度は結晶中の反応空間の大きさと正の相関があることや異なるラセミ化反応の様式のあることが明らかになっていた。このようなラセミ化反応では、Co-C結合が切れてシアノエチルラジカルが反転した後Co-Cが再結合してラセミ化するのに対して、 β - α 固相光異性化反応では、ラセミ化反応とは異なりCo-C結合の組み換えが起こるので、原子の動きがずっと大きい。したがって、密にパッキングされた結晶内では原子が動くのは難しく、反応の進行とともに結晶格子が崩壊してしまい、単結晶状態を保持したまま反応が進行するのは無理であると当時は考えられていた。

しかし、筆者は、光反応条件などの条件を整えれば、単結晶状態を保ったまま反応させることが可能ではないかと思ひ、試行錯誤した結果、軸配位子塩基が3-メチルピリジンの錯体の結晶で、単結晶を保ったまま保持したまま異性化反応を起こすことに初めて成功した。²⁾ すなわち、“結晶相光異性化反応”に成功したのである。結晶相反応では、反応途中の任意の段階で反応している分子の構造変化が三次元で直接追跡できるので、結晶相光異性化反応に成功したことにより、 β - α 光異性化の反応前後の三次元構造を直接明らかにすることができ、この反応が直接証明された。これを機に、一般の固相反応への研究の発展が開けたと言ってもよいだろう。その後一連のコバロキシム錯体結晶について、結晶相光異性化反応を調べていったところ、反応機構などのさまざまなことが明らかになっていった。

反応基であるアルキル基として β -シアノエチル基をもち、軸配位子塩基として3-メチルピリジンをもつコバロキシム錯体結晶の結晶相光異性化反応の構造解析結果からは、異性化反応後の不斉発現が示唆された。反応物である β -シアノエチル錯体結晶はアキラルであるが、異性化後の α -シアノエチル錯体では、生成した α -シアノエチル基が不斉炭素をもち、R、S両方の立体配置が可能である。実際の生成物結晶のX線構造解析より、R:Sは1:1ではなく、一方に偏っているという結果が得られた。また、結晶構造解析結果より求めた β -シアノエチル基周囲のCavity

の形より、Cavityの非対称な形が不斉発現をもたらしていることが解明された。²⁾ 軸配位子塩基が3-クロピリジン、3-プロモピリジンをもつコバロキシム錯体結晶も同形で、同様の現象が見られた。4-メチルピリジンをもつコバロキシム錯体結晶では、R-体のみの生成物が構造解析によって得られた。これも、R-体の構造が反応空間cavityの形によく適合していることによると解明した(図2)。

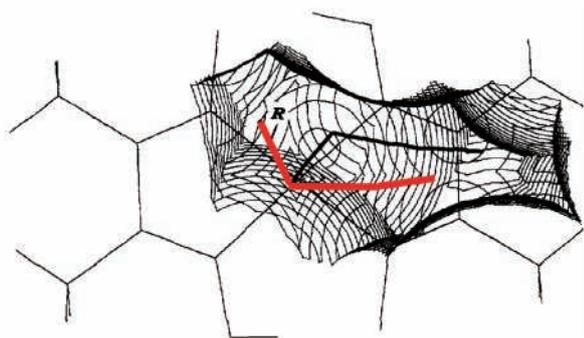


図2 シアノエチル基周囲の反応空間Cavity：赤線は生成したR- α -シアノエチル基

このように固体中では、反応基の周りの反応空間の形の非対称性によりそれに対応した不斉体が生成することが明らかとなり、絶対不斉合成へのメカニズムが解明された。逆に、反応物結晶の反応空間の形から生成物の不斉を予測することも可能になると言えるわけである。

アルキル鎖を伸ばした γ -シアノプロピル基をもつ錯体結晶でも結晶相光異性化反応が見つげられた。これまでの種々の β -シアノエチル基をもつ錯体結晶では、結晶格子を保ったままの異性化収率は最高で75%程度であり、80%を超えると結晶格子が崩壊し単結晶は保持できなかったが、この γ -シアノプロピル基をもつ錯体では、ついに γ -シアノプロピル基から α -シアノプロピル基に単結晶状態を保持したまま100%収率で結晶相光異性化反応させることに成功した。³⁾ 生成した α -シアノエチル基は不斉炭素を

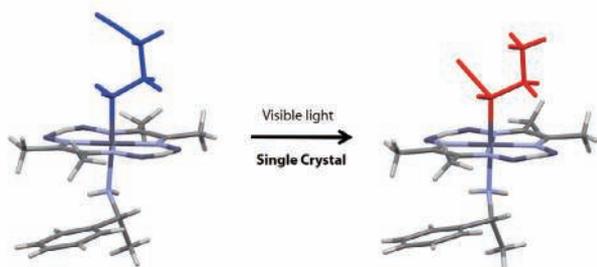


図3 コバロキシム錯体の $\gamma \rightarrow \alpha$ 結晶相光異性化反応
青色： γ -シアノプロピル基，赤色： α -シアノプロピル基

もち、RとSの立体配置が可能であるが、R:Sの比は7:93でS体がメインで生成した。この理由も前述同様にシアノプロピル基の反応空間の形にあった生成物が得られたことが明らかとなった。また、この異性化反応は、 γ -シアノプロピル基から β -シアノプロピル基を経由して α -シアノプロピル基へと2段階で異性化すると考えられるが、途中の β -シアノプロピル基の構造は観測されなかった。この理由としては、 β -シアノプロピル基は反応空間に収まらず立体反発のため安定に存在できずすぐに α -シアノプロピル基に異性化するためであると考えられる。次に、重水素化したこの錯体結晶を作り、中性子回折によりこの2段階反応の機構が証明された。

さらに、アルキル鎖をより嵩高くした δ -シアノブチル基をもつ錯体結晶でも、結晶相異性化反応が進行することが確かめられたので、今度は反応基の周囲の反応空間を変えるために平面配位子にジフェニルボロンを結合させた誘導体を作り、反応を試みた。軸配位子塩基がピリジンの錯体結晶では、結晶構造解析より、まず可視光照射24時間後には δ -シアノブチル基から γ -シアノブチル基へと異性化した構造が観測され、さらに48時間可視光照射後には、 α -シアノブチル基が生成していることが観測された。このように、段階的光異性化反応の中間体を観測することができたのは、結晶相光異性化反応であるからこそ可能になったわけである。また、この錯体結晶についても、中性子回折でも調べられたが、このような結晶相異性化反応を用いることで初めて水素の移動が証明でき、C-Hの組み換えを伴うこの反応の機構を直接解明できるわけである。

このように、X線結晶構造解析を用いてコバロキシム錯体の光異性化反応を研究することで、固相反応における上記のさまざまな反応機構が直接明らかとなったこと、反応速度に及ぼす要因や不斉発現機構等を定量的に解明できたことは大きな進歩である。最近では、さらに新しい展開として、この結晶相光異性化反応を利用した、反応性や物性の制御へ応用が始まっている。⁴⁾ 今後は、結晶相異性化反応を用いたその場反応機構解明からその活用へとさらに発展していくことが期待される。

文 献

- 1) A. Sekine and Y. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2183 (1991).
- 2) A. Sekine, H. Tatsuki and Y. Ohashi: *J. Organometallic Chem.* **636-637**, 389 (1997).
- 3) A. Sekine, M. Yoshiike and Y. Ohashi: *Mol. Cry. Liq. Cry.* **313**, 321 (1998).
- 4) H. Yamagiwa and A. Sekine: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 1028 (2013).

第4章

構造化学・材料化学

3. 物性化学

放射光を利用した分子性伝導体研究

小林昭子

近年、日本においては機能性分子性結晶の研究が非常に盛んであり、物質設計、合成、物性評価および理論的解析のそれぞれの領域で活発に研究が展開されると同時に、それらの有機的な連携体制が構築され、世界の研究を先導している。この発展の背景に構造解析手法の進歩と普及、特に近年わが国における放射光施設の整備と充実があると考えられる。粉末や微小結晶での構造、高圧・低温など特殊条件下での構造、表面構造、電子状態に関する情報などが、比較的容易に得られるようになってきたことが、最近の物性研究のレベルを飛躍的に高めることに貢献している。ここでは放射光により得られた構造情報が分子性伝導体研究の大きな進展をもたらした例を挙げ、それらにつき概説する。

1. 放射光粉末X線回折を用いた新規分子材料の構造決定

1990年代頃から日本における新物質開発の研究がそれまでにもまして活発化し、MgB₂、鉄系超伝導体など日本発の新材料が世界を席巻するようになってきた。分子性伝導体の分野では、2007年にPhysics Todayで“この10年間に発見された新物性を示す新物質”に選ばれた単成分からなる中性分子金属がある。この系の研究の進展に1997年に稼働したSPring-8を利用した放射光粉末法を用いた構造決定がいくつかの貢献を果たした。

SPring-8で得られるX線の粉末回折への利用は、既知物質の構造評価が中心だった粉末X線回折の分野拡大を促した。その大強度によりμグラムの微粉末からデータが得られるだけでなく、高い平行性とエネルギー分解能に微粉末でも実験室やそれまでの放射光源では決して得られない高角領域の回折ピークまで観測可能となったためである。名古屋大学の坂田誠グループはSPring-8での粉末回折装置の立ち上げを進めるとともに、分子性材料の構造決定

法の開発を進めた(図1)。この当時発見されたばかりの筆者らによる“単成分からなる中性分子金属”関連物質群は、この開発を進めるのに最も適した試料であり110 Kという高温で反強磁性転移をする金属性Au(tmdt)₂や[Co(dt)₂]₂、Zn(tmdt)₂など複数の構造が解明され、その物性が議論された(図2)¹⁾。構造決定法開発の中心メンバーの西堀英治は、手法の改良を推し進め、2008年には世界的に最高難度に分類される130原子からなる葉の構造決定に成功した²⁾。この成果は、海外の同種の研究を行う研究者に衝撃を与えた。例えば、日本でも利用者の多い単結晶構造解析の直接法ソフトウェアSIRの開発で知られているイタリアCNRのグループは自身の粉末構造決定ソフトウェアのベンチマークにこの葉の粉末回折データを2009年以来使い続けている。実験解析手法開発はさらに続けられており、最近では構造決定のために必要な独立パラメータ数が45であるリチウムイオン電池材料の構造決定など分子性伝導体分野を超えた幅広い分野に利用されている。

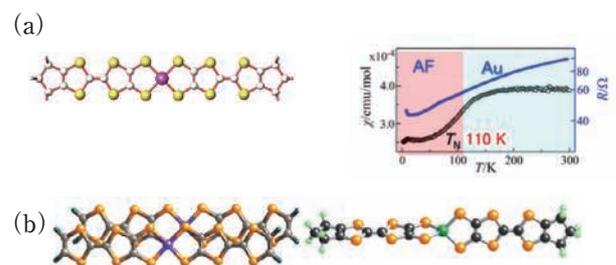


図2 (a) Au(tmdt)₂の構造(左)と伝導性と磁性(右)
(b) [Co(dt)₂]₂(左)とZn(tmdt)₂(右)の構造

名大澤 博グループは2008年3月末にSPring-8 BL02B1に納入された湾曲IP単結晶回折計の立ち上げ整備を進めてきた。さらに、低温下で質の高い回折データを測定するため、Heガス吹き付け装置の立ち上げ調整を進めた。これは、分子性伝導体の超伝導や金属絶縁体転移などの興味深い物性は、数K~数十Kの低温下で出現することがほとんどであるためである。α-NaV₂O₅の超格子反射を用いた性能評価により、T~20 K程度までの低温データ測定が行えることを確認している。また、回折装置とSPring-8の組み合わせにより、ほかの装置では決して測定し得ない10⁶のダイナミックレンジを有するd > 0.2 Åの超高分解能データを測定可能ことが判明したため、データ測定・処理・解析プロセスについても開発・高度化、改良を進めた。具体的には、検出器の線形性確保のための回折データ出力形式

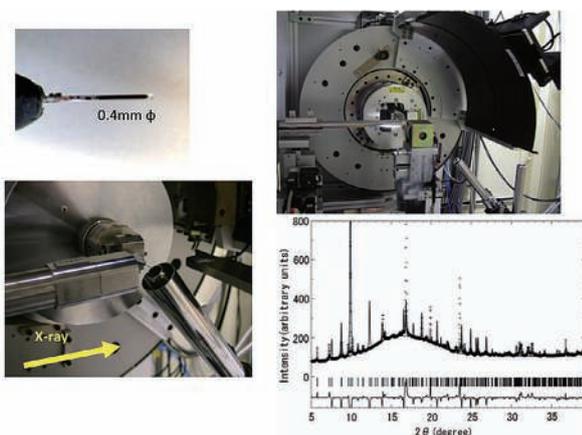


図1 SPring-8 BL02B2に設置された大型湾曲IP粉末回折計

の変更, 画像データ処理アルゴリズムの開発と処理ソフトウェアの作製などが挙げられる。これらにより, 系統誤差を極限まで絞り込んだ回折データの測定が可能となった。

2. 電子密度解析による分子軌道の分布の直接観測

物性を議論する際に最も基本となるのは結晶構造情報であるが, 例えば結合をもたないケージ中の軽元素のラットリング情報を得るためには, X線回折による電子密度解析を行うことが有効である。例えば, フラーレンC₆₀分子にLi⁺イオンを取り込んだLi@C₆₀の電子密度解析の結果, C₆₀に内包されたLi⁺イオンは中心から0.13 nmはずれた位置にあり, 今まで観測されていたH₂, Arなどの不活性なガス分子とはまったく異なる様相を呈している。電気的な極性をもったLi@C₆₀分子が結晶中に二次元的に配列していることから, 多くの理論的な予測によって期待されていたLi@C₆₀の単分子スイッチや強誘電薄膜などへの応用の可能性が強く示唆され, また, [Li@C₆₀](PF₆)の塩は立方晶の対称性を持ち, より等方的な結晶場をLi⁺イオンのサイトに与えて, そのLi⁺イオン運動の興味深さも確認された。³⁾

このように直接観測は, 内包証明だけでなく物性に関する重要な知見も与えてくれた。このような電子密度解析の高度化は, わが国の放射光X線がトップアップ運転などによりきわめて高品質となったこと, さまざまな解析手法の精度がこれらの測定データに追いついてきたためと考えられる。実際, 電子密度解析と多極展開による解析を組み合わせることによって, 低分子のフロンティア軌道の電子分布を抽出することも可能となってきた。この結果, 例えば遷移金属酸化物におけるd軌道電子の軌道自由度による磁性の解釈と同様に, 分子軌道の分布状態が伝導性, 磁性などの物性と密接に関係することがわかってきた。

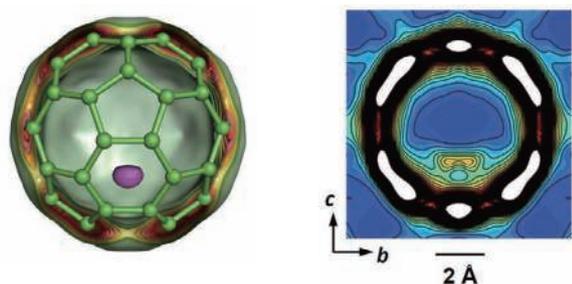


図3 C₆₀に内包されたLi⁺イオンの電子密度解析図

3. 電場下の超格子反射測定

分子性導体において, 伝導電子間のクーロン相互作用が重要な働きをする物質群は強相関電子系と呼ばれ, 広範な研究が行われている。特に, 分子の二量化が小さい系では, クーロン相互作用を回避するために電荷の不均化が起き, それが整列する電荷秩序が起きる。東大物性研の森果らにより開発された分子性導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo

(SCN)₄⁴⁾では, 分子が三角格子を組んでいるため, 電荷フラストレーションが効き, 120 K以下で, 遍歴性の3倍周期電荷秩序に起因した超格子(2/3, *k*, 1/3)と, 局在性の2倍周期電荷秩序による超格子(0, *k*, 1/2)の二者が共存, 競合しながら出現する。特に後者は20 K以下で(0, 0, 1/2)となり成長して, 系は絶縁化する。この絶縁相に4 Kで電場を印加すると, 直流電圧が40 Hzの交流電流に変換する「有機サイリスタ効果」が出現することが報告された。⁵⁾この発振の起源を調べるために, 電場下の超格子反射測定を行ったところ, 電流印加とともに, 絶縁化由来の2倍超格子(0, 0, 1/2)が消え, 電荷秩序が融解して, 伝導性が回復したことが明らかとなった(図4)。このように, 電場や光などの外場による励起, 非平衡状態について, 強度の強い放射光を用いた外場下X線測定と輸送特性などを同時に行うことにより, 外場応答の起源を明らかにすることが可能となってきている。

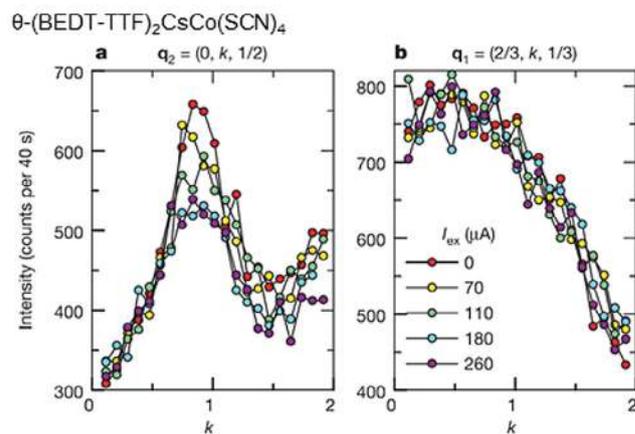


図4 θ -(BEDT-TTF)₂CsCo(SCN)₄において, 絶縁化の起源となる2倍周期超格子(0, *k*, 1/2)と, 3倍周期超格子(2/3, *k*, 1/3)の電流印可依存性。後者は電流印加で変化しないのに対し, 前者の強度は減少し, 伝導性が回復する。⁵⁾

文 献

- 1) A. Kobayashi, E. Fujiwara and H. Kobayashi: *Chem. Rev.* **104**, 5243 (2004).
- 2) E. Nishibori, T. Ogura, S. Aoyagi and M. Sakata: *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 292 (2008).
- 3) S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro and H. Tobita: *Nature Chem.* **2**, 678 (2010).
- 4) H. Mori, S. Tanaka and T. Mori: *Phys. Rev. B* **57**, 12023 (1998).
- 5) F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami and Y. Noda: *Nature* **437**, 522 (2005).

結晶設計でプロトンを動かす，有機スピンを揃える

菅原 正

1. 有機誘電体と結晶内プロトンダイナミクス

誘電体とは、内部で電子やイオンの変位により生ずる双極子モーメントの配向が反転する物質であり、外部から電場が印加されると、逆向きの電場が内部で作り出される。この性質を利用し、誘電体はコンデンサーの電極間挿入材料などに広く用いられている。誘電体には以下の特長がある。1) 物質の誘電率は、電場の増加に伴い熱的擾乱と拮抗しつつ増大する。2) 物質に印加する交流電場の周波数を掃引することで、物質に固有の分極反転速度を見積もることができる。この分極反転は、必ずしも個々のイオンの変位や分子の双極子モーメントの反転に限らない。例えば、双極子モーメントの揃った領域(ドメイン)の分極の向きは、それぞれ反対になっているが、その境界が電場に応答して移動する場合もある。3) 誘電体の分極反転は低温では停止するが、結晶の空間群に対称心あるいは対称面がない場合は、分極停止後も物質の分極が残り、強誘電性を示す。

これらの点で、誘電体は結晶内の動的過程を研究する上で格好の対象となる。近年、特異な配向分極機構をもつ分子性結晶が多く見出され、誘電体にふたたび注目が集まりつつある。本稿では、結晶内のプロトンダイナミクスに焦点をあて、有機水素結合性誘電体の誘電特性に関連したこれまでの研究を紹介する。

1.1 量子常誘電性結晶

水素結合系物質の中でも、強誘電性を示すリン酸二水素カリウム(KH_2PO_4)の強誘電相への転移温度には、大きな同位体効果が観測されており、その原因はプロトントンネリングモデルで説明されてきた。しかし、これらの分子間水素結合系物質では多くの場合、同位体置換に伴う水素結合距離の変化が、現象の理解を複雑にしている。そこで筆者らは、気相や溶液中で、互変異性により分子内水素結合に関与する水素が水酸基からカルボニル基に移動すると、それに伴い分子の双極子モーメントの横成分が迅速に反転する物質、例えば、9-ヒドロキシフェナレノンを取り上げ、その結晶内のプロトンダイナミクスに注目した。ここで紹介する5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノン(BHPN)の結晶では、5位にブロモ基を導入することで、結晶内の分子配列の対称性が高まり、対称的な2重井戸型のプロトンポテンシャルを形成することが、持田智行らにより見出された(図1(a))。この結晶では、プロトンダイナミクスの波動性が顕在化しており、その誘電応答は低温(4 K)まで停止しない。この現象は、量子常誘電性(量子的揺らぎにより低温でもプロトンが局在化せず常誘電性を示す性質)と

して理解される。なお、プロトントンネリング移動により生ずるトンネル分裂は 83 cm^{-1} に及ぶ。一方、このプロモ体の水酸基を重水素置換すると、点振動のエネルギーが低下するため、トンネル障壁が厚くなりプロトントンネリングが抑圧され、34 Kと22 Kに逐次相転移が出現する。¹⁾

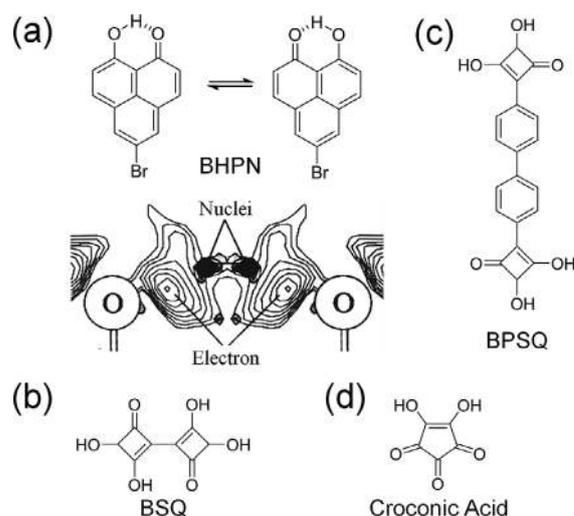


図1 5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレノン(a上)、メチル体における水素結合部の電子密と核密度(a下)、ピロ四角酸(b)、ピロ四角酸ビフェニル(c)、クロコニ酸(五角酸)(1d)

野田幸男・鬼柳亮嗣らは、低温X線によって重水素体の構造を詳細に検討した。この結晶の空間群は、室温では $C2/c$ であるが、 $T_1 = 34\text{ K}$ 以下で b 軸方向に超格子反射が生じ、これが $T_c = 22\text{ K}$ でロックイン転移を起こして、 b 軸長が倍周期の整合相(空間群 $P2/c$)となる。前者は正常相-不整合相転移(二次相転移)、後者は不整合相から整合相へのロックイン転移(一次相転移)であることを明らかにした。さらに、5位の置換基がメチルの誘導体は、水素体でも40 K付近で誘電相転移が起こる。そこでメチル体の水素結合に関与する水素原子の電子密度と、中性子回折で求めた核密度(正確には散乱振幅)とを比較し、単位胞内の2個の非同値な分子の内、低温で秩序化するほうの分子に関しては、電子の分布が2つの極小位置にまたがって存在しているのに対し、原子核は水素結合のほぼ中央の2つのサイトに位置していることを明らかにした(図1(a)下)。²⁾この研究を始めた当時、筆者は、「水素結合におけるプロトン移動では、プロトンが移動しているのですか、それとも電子の衣をまとった水素原子が移動しているのですか?」という質問を受けて往生したが、水素結合内のプロトンと電子の密度が実験的に独立に決定されたことで、かねてか

らの疑問に明快な描像が与えられたと言える。

1.2 プロトニックソリトンが移動する(擬)一次元水素結合結晶

Liebeskindらによって初めて合成された強い酸性 ($pK_{a2} = -4.49$) を示すビ四角酸 (H_2BSQ) (図1 (b)) を、熱水から再結晶することで、著者らは誘電測定に適する大きな単結晶を得ることに成功した。室温におけるX線結晶構造解析(空間群 $P4_2/mnm$) によると、2つの四角酸部位の片方同士で強い水素結合鎖(水素結合距離254 Å)を形成している。また、ビ四角酸の分子骨格は D_{2h} の対称性を示し、結合交替は観測されない。このことは、水素結合上のプロトンには静的、あるいは動的乱れが存在することを意味している。

ビ四角酸によって作られたシートに平行に交替電場を印加すると、高誘電相(260 K以上)で比較的低い周波数領域で大きな誘電率(300 K, 周波数800 Hzで誘電率180)を観測した。交流誘電率の温度依存性、および重水素置換体に見られる同位体効果より、この結晶の誘電特性は以下のように解釈された。結晶中の3-ヒドロキシエノン骨格のうちのごく一部に、2つのプロトンをもつもの、あるいはプロトンをもたないものがキンクとして存在し、3-ヒドロキシエノン骨格による強誘電的な配列は、このキンクを境界として、その前後で反平行となっている。キンクの移動は、この領域(ドメイン)の伸び縮みに相当しており、それが誘電応答の主因となる。なお、これらのキンクは移動性をもつので、プロトニックソリトンと名づけられた。¹⁾ ビ四角酸の(擬)一次元水素結合結晶におけるプロトニックソリトンの振る舞いは、ポリアセチレンの導電性にみられる荷電ソリトンの役割とよく対応しており、低次元水素結合系の特徴を備えた誘電挙動が見出されたことは意義がある。

さらに、2つの四角酸をビフェニルの4,4'-位に導入した(BPSQ)の含水結晶 $PBSQ \cdot 4H_2O$ が作製され(図1 (c))、この含水結晶が示す巨大な誘電率 (4.7×10^4) と顕著な周波数依存性(1 kHz, 340 K)は、BPSQでプロトン化された結晶水クラスター内のプロトンリレーが、スクワレートの電子分極を介して結晶内で連動して起こるとする機構で合理的に説明された。¹⁾

なお、プロトンダイナミクスが主役になっている訳ではないが、最近、堀内佐智雄らは、四角酸の同族体であるクロコン酸(五角酸)の水素結合性結晶が、室温より高い強誘電転移温度をもち、有機物としてきわめて大きな誘電率を示す強誘電体であることを発見した(図1 (d))。有機分子の水素結合性結晶として世界初の例であり、その意義はきわめて高い(*Nature* 463, 789 (2010))。今後の展開が期待される。

2. 有機磁性体と結晶内スピン整列

1980年代の高スピン分子の概念の確立に伴い、分子磁性という分野が急速な発展を遂げた。その先駆けとなるのは、伊藤公一らおよびWassermanらが独立に発見した有機分

子として初の基底5重項種であるメタフェニレンビス(フェニルメチレン)である。なお、樋口治郎はこの分子の磁気的性質を理論的に予測していた。その後、安定ラジカルであるガルピノキシル結晶の磁性に関する向井和男らの先駆的研究、岩村秀らによるシクロファンジカルベンを用いた分子間のスピン整列モデルの研究などを経て、木下實、阿波賀邦夫らは、世界で初めて、*p*-ニトロフェニル ニトロニトロキシドの結晶が強磁性転移することを発見した。

無機の磁性が主に遷移金属イオンの縮退した原子軌道(d軌道)の直交性に基づくスピン整列(フント則)に由来しているのに対し、有機分子磁性の特徴は、スピンを担った分子軌道が磁性軌道となっている点にあり、「スピンの非局在化」と「スピン分極」によりもたらされる分子内の特徴あるスピン分布の位相が、分子間で整合して伝播することで、分子間に強磁性的相互作用を誘導できる。したがって、結晶内のラジカル分子の配列がきわめて重要であり、分子磁性とX線結晶構造解析は不可分の関係で発展してきた。

2.1 ジアゾ結晶の光分解で生じたカルベンクラスターの磁性

筆者らは、カルベンの前駆体であるジアゾ分子の結晶構造が、低温光照射により結晶内で生成するカルベンクラスターにおける分子間の磁気的相互作用に反映されることを見出した。例えば、ビス(4,4'-ジメトキシフェニル)ジアゾメタン結晶中では、隣接する2個のジアゾ分子は逆平行に配向しているが、4,4'-ジクロロ体では、分子が完全に積み重なった配向をとっている。これらの結晶中で発生するカルベンの磁気的相互作用は、前者では強磁性的、後者は反強磁性的と、シクロファンジカルベンを用いた分子間のスピン整列モデルの結果と完全に一致した。さらにベンゼン環の*p*位に、長鎖アルコキシ基をもつジフェニルジアゾメタン誘導体の光分解では、平均多重度として9重項を示し、平均4~5分子が強磁性的に相互作用していることがわかった。結晶内反応を利用した磁気的相互作用の制御の好例と言える。

分子磁性研究の副産物に、カルベンの前駆体であるジアゾ化合物、またニトレンの前駆体であるアジド化合物の結晶内で生成したカルベンやニトレンの示すきわめて高い速度論的安定性の発見がある。例えば、*p*-カルボキシフェニルアジドの結晶内で生成したニトレンの室温(25°C)での半減期は2週間にもなる。大橋裕二らは、ジアゾ化合物、アジド化合物に低温で光照射を行い、照射前の回折像との差から、高反応性中間体であるカルベンやニトレンのX線構造解析に成功している。また、これらのニトレンの結晶内での速度論的安定性が高いため、そのESRスペクトル信号強度の減少を追跡することで、結晶内での反応速度を決定することが可能となった。

2.2 水素結合性有機強磁性体

有機誘電体の項ではその動的挙動が焦点となった水素結合が、分子磁性研究においては、分子間のスピン分極を伝

播する役割を担うことがわかった。p-ヒドロキノンに安定ラジカル(ニトロニトロキシド)を組み込んだHQNNの水素結合結晶では、オルト位のフェノール性水酸基の水素原子が、分子内および分子間のニトロニトロキシド(NN)の酸素電子と二又分岐型の水素結合を形成する。このNN部位は、電子スピンを担う部位であるので、2つのNN基が直接相互作用したとすると、当然反強磁性的となるはずである。ところが、2つのNN基の間に水素結合に関与する水素原子が挟まると、この原子が逆向きのスピンの分極を担うため2つのNNのスピンは整列する(図2(a))。分子内水素結合に関与する水素原子が、NN基のスピンの引き起こされるスピンの分極を分子間で伝達する役割を担っていることは、以下の実験事実より検証された。まず、HQNNでは、1,4-ジヒドロキシベンゼン(p-ヒドロキノン)の2-位にNN基が導入され、上述の水素結合様式により強磁性的相互作用を導いているが、1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール)の5-位にNN基を導入した異性体では、結晶中で隣り合う分子が互いに反転しており、注目する分子のNN基の左右のNOの部位が、左右に隣接するレゾルシノール誘導体の水酸基とそれぞれ分子間水素結合を形成している。この水素結合様式では、分子間に反強磁性的相互作用が伝達されると予想されるが、実験事実は予測どおりであった。また、HQNNの水酸基の水素を重水素化すると強磁性的転移温度は低下する。量子力学的計算の結果も、HQNNの水素原子が負の電子スピン密度を担うという解釈を支持するものであった。

その他HQNNの結晶では、分子間でNN基とメチル基の水素の間に水素結合様の相互作用があるため、三次元的にスピンの分極が伝播し、低温(0.5 K)で強磁性的体へ相転移した。この水素結合性有機強磁性的体HQNNにおける分子間スピンの整列(図2(a))は、完全設計型有機強磁性的体の最初の例であり、分子磁性研究の象徴的な成果である。³⁾

2.3 スピン分極ドナー結晶における磁性導電性共存系

有機分子磁性の研究は、磁性と導電性の連携による新たな物性の導出にまで及んだ。この目標の達成に、 π ラジカルと π ドナーを交差共役的につないだドナーラジカル分子(スピンの分極ドナー)が、以下の指針のもとに設計された。このドナーラジカルを部分酸化して集合化すると、分子のドナー部(D)は、積層して混合原子価状態($\cdots D^+ D^+ \cdots$)となり伝導性を担う。一方、ラジカル部の孤立スピンは、一電子酸化されたドナー部(D⁺)の π スピンと強い強磁性的相互作用をもつため、中性ドナー部(D)から移動する電子は、パウリの原理により、ラジカル部のスピンとは逆方向のスピンのみが許される。その結果、ラジカル分子集合体で、有機ラジカル部の孤立スピンと伝導電子との間に明確なスピン相関が導入される。

筆者は、上記の指針に従いスピンの分極ドナーの合成を進め、2007年に含セレンドナーラジカルESBNイオンラジカル

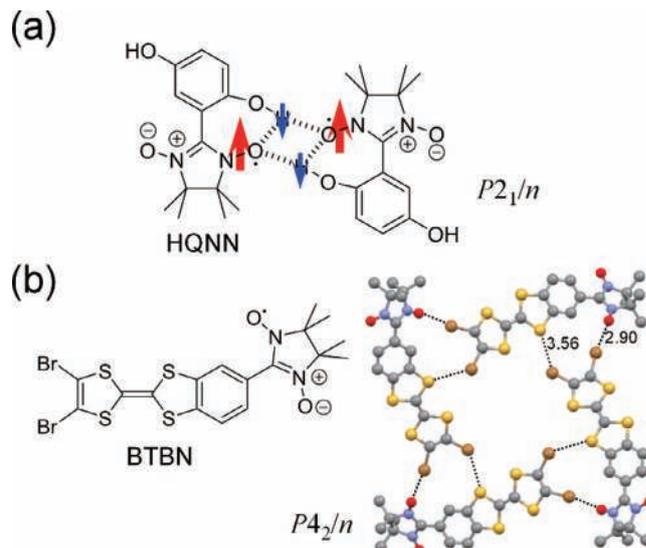


図2 水素接合性有機強磁性的体における水素結合を介した分子間スピンの分極伝達(a)、スピンの分極ドナーの単成分結晶の結晶構造と分子間Br-S接触(b)

塩(ESBN)₂ClO₄の結晶を得た。この結晶に低温で磁場を印加して、ラジカル部のスピンの向きを揃えたところ、電気抵抗が大幅に減少し、9 T, 2 Kで減少率は70%にも達した。⁴⁾

さらにこの研究の展開として、単一のドナーラジカル分子(BTBN)からなる結晶で、負性磁気抵抗を示すものが見つかった。X線結晶構造解析の結果、BTBNは比較的高い平面性をもち、井桁状に並んだ4分子のドナー部位が、積層することで導電経路を形成している(図2(b))。また、ジチオール環のイオウ原子と環に直接導入された臭素原子との間には、分子間の接触(3.56 Å)が認められ、この $n \rightarrow \pi^*$ 型の電荷移動相互作用により、価電子帯にホールが生じ、単一成分でありながらもBTBN導電性を示した。この試料はESBNのイオンラジカル塩と同様に、低温部で非線形的な電流-電圧特性を示すが、電流値の立ち上がる電圧(約8 V以上)で、外部磁場の印加を行ったところ、単一結晶でありながらも、負性磁気抵抗を示すことがわかった。負性磁気抵抗比は $V_{SD} = 10$ Vのときに最大値(76%)に及ぶ。⁵⁾

この巨大負性磁気抵抗の発見は、わが国で創出された「分子磁性」と「分子性導体」の2つの研究領域を融合したものであり、有機スピントロニクス分子基盤として重要な意義がある(T. Sugawara, *et al.*: *J. Mater. Chem.* **19**, 1738 (2009)).

文 献

- 1) 持田智行, 高須勲, 菅原正: 固体物理 **41**, 507 (2006).
- 2) R. Kiyonagi, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Noda, T. Mochida and T. Sugawara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 064602 (2008).
- 3) M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda and M. Ishikawa: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4369 (1997).
- 4) M. M. Matsushita, H. Kawakami and T. Sugawara: *Phys. Rev. B* **77**, 195208 (2008).
- 5) H. Komatsu, M. M. Matsushita, S. Yamamura, Y. Sugawara, K. Suzuki and T. Sugawara: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4528 (2010).

X線結晶解析と磁性金属錯体

御厨正博

金属錯体の磁気的性質は金属イオンの周りの配位環境に大きく影響を受けるので、磁気モーメントを測定することにより、金属錯体の配位環境を予測することが可能である。特に金属イオン間に磁気的相互作用が働かない系では、不対電子を有する金属錯体は常磁性となり、磁化率はCurie則に従い、磁気モーメントは温度に依存しない物理量となるので、磁気モーメントの比較により、未知化合物や既知物質の構造的情報を議論することができる。磁気化学は金属錯体の構造を推定するために磁気測定技術を適用したのものとして発展してきた。

しかしながら、分子内に2個の金属イオンが存在するような二核金属錯体では磁気モーメントは温度ともに変化し、磁気モーメントから錯体の構造を推定することは困難であることがわかってきた。この最初の例がランタン型二核構造の酢酸銅であるが、これを機にX線結晶解析の磁気化学における重要性が認識されるようになってきた。今日では酢酸銅とその付加物だけでもX線結晶解析は60種類以上もなされ、二核構造と磁気的性質(反強磁性的相互作用)の関係が議論されている。¹⁾ 1970年代、米国のW. E. Hatfieldらのヒドロキッド架橋二核銅(II)錯体やE. Sinnらのフェノキッドおよびアルコキッド架橋二核銅(II)錯体の研究では一連の同系列の金属錯体についてX線結晶解析がなされ、銅原子の回りや架橋構造の違いが磁気的性質を反強磁性的なものから強磁性的なものまで変化させる要因であることが示された。このような背景のもと、日本では木田茂夫、大川尚士、西田雄三らの九州大学のグループや武藤米一郎、時井直らの佐賀大学のグループがいち早くX線結晶解析を磁性研究に取り入れた。その結果、酢酸銅の4個の架橋基(プロピオン酸イオン)が半分の2個になった錯体の結晶構造が明らかにされ、構造と磁気的相互作用との関係から酢酸銅の磁気的性質は超交換相互作用が重要であることを化学的に証明した形となった。¹⁾ そしてアルコキッド架橋二核銅(II)錯体の反強磁性的相互作用と架橋アルコキッド酸素回りの構造との相関関係や直線型三核銅(II)やキューバン型四核銅(II)錯体の結晶構造と磁性との関係が調べられた。1985年には磁性の理論式に従わない二核銅(II)錯体の構造が温度の低下とともに変化していることが見出された。これは低温でのX線結晶解析を行うことによって見出されたものであり、磁性金属錯体研究において低温X線結晶解析の重要性が示された初めての例であった。²⁾ この頃は低温X線回折装置が日本内でもごく限られた所にしかなく、分子科学研究所の鳥海幸四郎らを中心に

液体窒素から得られる低温窒素ガスを吹き付けて結晶を冷やす吹き付け型の装置が組み立てられ、全国の多くの研究者がこの装置を利用した(図1)。これは大量の液体窒素を必要とするため、毎日100 lの液体窒素を汲みに行く必要があった。

磁気化学の実りある経験を経て分子設計に基づく磁性化合物の創出を目指した分子磁性化学が発展してきた。これは1978年の大川尚士らやフランスのO. Kahnらが異種金属二核錯体を分子設計することにより強磁性的相互作用の実現に成功した例を契機としている。ここでもX線結晶解析は異種金属が分子内で相互作用できる位置にあることを証明した。²⁾ 1986年Kahnらは一連の異種金属錯体の系の研究からマンガン(II)と銅(II)を交互に一次元鎖状に並べた系を作り出し、これがフェリ磁性的相互作用により4.6 Kで分子磁石となることを発見した。1987年には米国のJ. S. Millerらにより電子供与体となるビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄(II)とテトラシアノエチレンTCNE電子受容体との組み合わせで強磁性体が、1989年にはイタリアのD. Gatteschiらがマンガン(II)とニトロニトロキシドラジカルの組み合わせで一次元鎖状錯体を作り、フェリ磁性鎖であることを見出した。これを契機に分子磁性化合物は、1) 一次元、二次元、三次元の枠組み、2) 金属と有機・無機配位子との組み合わせによりさまざまな化合物が合成されてきた。大川らはトリオキサラト金属(III)イオンを数種の金属イオンと反応させることにより三次元的に異種金属の交互配列を行い、錯体が磁石となる磁気転移温度を43 Kにまで上げた。1999年には大川研究室の大場正昭らによりヘキサシアニド金属酸イオンを架橋基とし



図1 窒素冷氣吹き付け型低温測定装置を取り付けた四軸型単結晶X線回折装置。冷却効率を上げるために装置全体のケースをシールドしている。

てジアミン金属錯体を交互に配列させた二次元および三次元ネットワークが構築され、結晶構造が明らかになった磁性系では最高の磁気転移温度69 Kを達成することに成功した。われわれは島根大学の半田真らとともに二核ルテニウムをスピン源とした集積型金属錯体に取り組んできた。³⁾この系では、オクタシアニドタングステン酸との二次元ネットワークで磁気転移温度が44 Kに達する錯体を見出した。

このようにスピンを一次元、二次元、三次元へと集積させて行くことにより、分子磁石を創り出そうというのが、それまでの研究の流れであったが、磁気転移温度を上げるのに障害となる分子間の磁氣的相互作用の制御が難しいという状況にある。これに対して、単分子で磁石と同じような挙動を示す化合物を創り出そうという動きが出てきた。

1980年の秋、四軸型単結晶X線回折装置に載せる単結晶の予備測定としてワイセンベルグ写真を撮っている合間に *Acta Crystallographica* を見ていた私は、ポーランドの T. Lis の論文に釘付けになった。Lis の発表した錯体の構造は、分子内にマンガンを12個も含むクラスター構造でその核数の多さに圧倒された。当時ようやく二核マンガン錯体の結晶構造が世間に報告されるようになり始めていた頃で、われわれもアルコキシ架橋マンガン二核錯体の結晶構造を明らかにしたばかりだった。⁴⁾この12核錯体は、磁気モーメントが17-31 Kで極大となり、フェリ磁性的挙動をとっていたが、この磁性の解析はとても難しいだろうと思ったものである。それから十数年後に Gatteschi や米国の D. N. Hendrickson らによってこの錯体の磁氣的挙動が詳細に調べられ、液体ヘリウム温度付近ではあるが、分子1個で磁石と同じような磁気挙動ができる化合物であることが明らかになった。これは12核マンガンのゼロ磁場分裂エネルギーとスピン量子数の大きさによって生じるエネルギー障壁により分子サイズの磁石が生じることを意味し、ナノサイズのメモリー材料や量子コンピュータ素子としての可能性が期待され、世界中の注目を浴びた。これを機に数多くの少数核金属錯体が単分子磁石として報告された。日本では東北大学の山下正廣、宮坂等らがマンガン錯体について、筑波大学の太田寛紀、志賀拓也らがいろいろな核数の鉄錯体について単分子磁石としての挙動を観察した。これらの少数核の構造を知る手だてはX線結晶解析以外にはなく、X線結晶解析がこれらの研究を下支えしてきたことは明白である。ちょうど時を同じくしてCCDカメラやイメージングプレートの二次元検出器を備えた迅速

X線回折装置が開発され、また結晶を低温に冷やすのに空気中の窒素を液化したものを吹き付ける方式が実験室レベルでも用いられるようになり(図2)、この方面の結晶構造解析の研究は飛躍的に進んだ。その中で Gatteschi らや山下らは一次元鎖状錯体を構築することにより一次元鎖分子1個で磁石となるような化合物を作った。2004年、熊本大学の松本尚英らは希土類元素と第一遷移系列元素とのいわゆる d-f 混合四核錯体を作ることによって単分子磁性体を構築した。2003年には単核錯体でも単分子磁石になり得ることが、東京工業大学の石川直人らによって示された。彼らは2個のフタロシアニンが希土類元素をサンドイッチ状に挟んだダブルデッカー型の単核錯体が極低温で単分子磁石的挙動を示すことを見出した。

最近ではこれらの分子磁性化合物に細孔機能や光応答機能などの多機能を組み込んだものを作ろうという方向へ進んでいるが、分子磁石となる分子磁性化合物の開発には結晶構造を明らかにすることは必要不可欠の課題であり、X線回折装置の発展とともにその重要性はますます増している。



図2 イメージングプレート検出器搭載迅速X線回折装置。回転対陰極式管球とX線集光ミラーとの組み合わせで従来の20倍強度のX線を与え、微小結晶測定を可能にしたリガクのVariMax with RAPID X線回折装置。

文献

- 1) 御厨正博: *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **52**, 17 (2008).
- 2) 御厨正博: X線分析の進歩 **43**, 89 (2012).
- 3) M. Mikuriya, D. Yoshioka and M. Handa: *Coord. Chem. Rev.* **250**, 2194 (2006).
- 4) 御厨正博: 日本結晶学会誌 **53**, 193 (2011).

Masahiro Mikuriya, 関西学院大学(教授)

伝導性金属錯体 (構造と相転移, 構造揺らぎ)

満身 稔

有機伝導体やジチオレン系金属錯体などの分子性伝導体では、電気伝導を担う π 電子の非局在性が比較的高く、金属のみならず、100種類以上の超伝導体まで発見されている。これに対し、 d 電子が伝導を担う伝導性金属錯体では、 d 電子の局在性が比較的高く、金属伝導性を示す錯体は、部分酸化型一次元白金錯体 $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ (KCP(Br))と $K_{1.62}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (α -K-OP)に限られていた。しかしながら、 d 電子系金属錯体では、電子-格子相互作用、電子相関、電子移動エネルギーの競合に起因する構造相転移や構造揺らぎを起こすことが期待され、そのような性質を研究する舞台としては好都合な物質群であると言える。

複核白金錯体がハロゲンイオンによって架橋された一次元ハロゲン架橋混合原子価複核白金(II,III)錯体 $[Pt_2(MeCS_2)_4I]_{\infty}$ がC. Bellittoによって合成され、1983年に結晶構造と基礎的な物性が報告されていた。一方、同時期に報告されていた一次元ハロゲン架橋混合原子価複核白金(II,III)錯体 $A_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot nH_2O$ ($A = K, NH_4; X = Cl, Br, I; n = 0, 2, 3; pop = P_2O_5H_2^{2-}$)では、 $-Pt^{2+}-Pt^{2+}-I-Pt^{3+}-Pt^{3+}-I-$ のようにパイエルス型の格子歪みを起こした状態をとるのに対し、 $[Pt_2(MeCS_2)_4I]_{\infty}$ では、パイエルス歪みは認められず、架橋ヨウ素原子は複核白金ユニットのほぼ中心に位置し、その電子状態の詳細は明らかにされていなかった。

当時、名大(現東北大)の山下正廣はこの錯体の電子状態の重要性を逸早く認識し、この錯体を合成し、姫工大(現兵庫県立大)の鳥海幸四郎(X線結晶構造解析)、分子研の三谷忠興(物性測定)らとともに電子状態を明らかにする研究を行った。その後、三谷研の助手であった北川宏(現京大)による直流四端子法による伝導度測定から、この錯体は $T_{M-S} = 300$ K以上の温度で一次元ハロゲン架橋錯体としては初めてとなる金属的伝導性を示すことが明らかにされた。鳥海幸四郎は助教授である小澤芳樹とともに、DSCと結晶構造の温度依存性を詳細に調べ、この錯体が金属相である372 Kで一次相転移を起こし、高温相で2つの PtS_4 平面がツイスト運動により逆向きにねじれたディスプレイオーダーを生じる秩序-無秩序相転移であることを明らかにした。一般に、複核白金(II,II)錯体において、2つの電子が満たされた d_z^2 軌道から電子を取り除くと、Pt-Pt、Pt-I距離が短くなる傾向がある。したがって、2つの白金平面のツイスト運動に伴いPt-Pt結合が大きく伸縮することによって鎖内での電子移動を誘起し、動的な電子状態が出現している、あるいはその逆の可能性が指摘されていた。しかしながら、このような性質を示す金属錯体は唯一、

$[Pt_2(MeCS_2)_4I]_{\infty}$ のみであり、この錯体の電子状態の本質を明らかにするには、一連の類似化合物の合成が不可欠であった。その頃、鳥海研の助手として加わった筆者が、ジチオ酢酸イオンのメチル基をほかのアルキル基で置換した $[Pt_2(RCS_2)_4I]_{\infty}$ ($R = Et, n-Pr, n-Bu, n-Pen$)を合成した。¹⁾ $[Pt_2(MeCS_2)_4I]_{\infty}$ では、鎖間での配位子どうしのS...S距離が硫黄原子のvan der Waals接触距離に近いのに対し、配位子のアルキル鎖を伸ばし、系の次元性を下げることは伝導性を高める点から逆効果であるという共同研究者の意見もあったが、幸運なことに $[Pt_2(RCS_2)_4I]_{\infty}$ ($R = Et$ ($T_{M-S} = 205$ K), $n-Bu$ ($T_{M-S} = 324$ K), $n-Pen$ ($T_{M-S} = 240$ K))で金属的伝導挙動が観測され、特に、 $[Pt_2(EtCS_2)_4I]_{\infty}$ では、一次元ハロゲン架橋錯体として最も安定な金属状態を示した。¹⁾これと同じ時期に、鳥海によってSPring-8 BL02B1に真空下、室温から25 K程度の低温までの回折実験が可能ないメージングプレート(IP)検出器をもつ低温真空X線カメラが設置され、この回折計と放射光を利用することによって、一次元ハロゲン架橋複核錯体の原子価状態を解明する研究が大きく進展した。実験室系での $[Pt_2(EtCS_2)_4I]_{\infty}$ の結晶構造解析では、金属状態における架橋ヨウ素原子は複核ユニットのほぼ中心に位置し、 $-Pt^{2.5+}-Pt^{2.5+}-I^-$ で表される平均原子価状態であると考えられるが、放射光X線回折実験を行うと、メインのBragg点のほかに一次元鎖方向でPt-Pt-Iの2倍の周期性をもつ原子価秩序による散漫散乱が観測された(図1)。

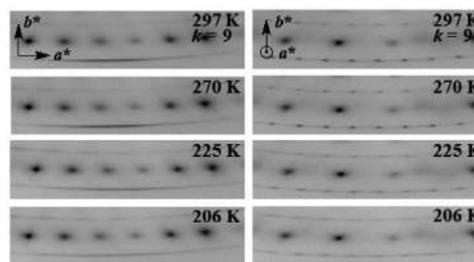


図1 $[Pt_2(EtCS_2)_4I]_{\infty}$ の金属状態での線状の散漫散乱

また、実験室系で調べた結晶構造の温度依存性では、一次元鎖方向におけるヨウ素原子の温度因子が金属状態において著しく増大する異常が認められ、ヨウ素原子が大きな振幅で振動することが明らかとなった。これらの結果より、金属状態では、ヨウ素原子の大きな振幅をもった熱振動に伴い、 $-Pt^{2+}-Pt^{2+}-I-Pt^{3+}-Pt^{3+}-I-$ と $-Pt^{3+}-Pt^{3+}-I-Pt^{2+}-Pt^{2+}-I-$ の間で原子価が揺らぐ動的な原子価秩序であることを報告した。¹⁾後に、この動的原子価秩序はKEKの若林裕助、澤博

らによる共鳴X線散乱実験によって実証された。一方、半導体領域では、散漫散乱は同じく2倍の周期性をもった超格子反射へと変化した。そこで、48 Kの低温で超格子反射を含めて反射データを収集し、結晶構造解析を行ったところ、回折強度がメインのブラッグ点に比べ4桁以上小さい超格子反射を含めて2倍周期の構造を決定することに成功し、結合距離から低温での原子価秩序が—Pt²⁺-Pt³⁺-I-Pt³⁺-Pt²⁺-I—であることを初めて突き止めた(図2)。¹⁾当時、超格子反射を含めて金属錯体の構造解析がなされた例がほとんど知られていない頃に、2倍周期の構造を決定することができたことは、非常に幸運であったとともに、放射光X線結晶構造解析の素晴らしさに感銘を受けた。その後、北川らは、この錯体の高圧下での電気伝導度測定と放射光X線回折実験から、2.0 GPa以上の圧力では2倍周期の散漫散乱が消えるとともに、金属-半導体転移温度が2.2 GPaの圧力印加によって70 Kまで低下することを見出している。

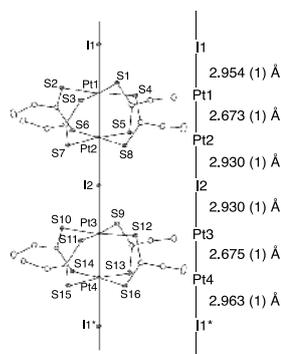


図2 [Pt₂(EtCS₂)₄I]_∞の48 Kにおける2倍周期構造

一方、山下らは、A₂[Pt₂(pop)₄X]·nH₂OあるいはA₂'[Pt₂(pop)₄X]·nH₂O (pop = P₂H₂O₅²⁻; A = K, Na, Li, Cs, Rb, アルキルアンモニウムなど; A' = アルキルジアンモニウム; X = Cl, Br, I) で表される50種類以上の錯体を合成した。これらの錯体のうち高伝導性のは、室温で10⁻² S cm⁻¹オーダーの伝導度を示し、対陽イオンや結晶溶媒に依存して、さまざまな原子価秩序状態をとることが結晶構造解析やラマンスペクトルなどから明らかにされている。さらに、非常に興味深いことに、2種類の原子価状態の間で圧力誘起相転移や光誘起相転移を起こすことも見出されている。

筆者らは、一次元ハロゲン架橋錯体として最も安定な金属状態を実現できたが、[Pt₂(RCS₂)₄I]_∞では複核ユニット当たり1つの不対電子をもつのでハーフバンドとなるため、低温まで金属状態を維持することが困難であった。そこで、架橋ハロゲン原子を介さず複核白金ユニットを直接金属-金属結合で繋いだ部分酸化型一次元複核白金錯体[Pt₂(MeCS₂)₄ClO₄·5PhCNと[Pt₂(EtCS₂)₄](ClO₄)₂を電解結晶化により合成した。²⁾結晶内での一次元鎖の配列様式や結晶溶媒の有無に依存して、結晶構造と物性に著しい違いが現れた。前者では、一次元鎖方向の格子の周期当たり奇数個の電子をもつとともに複核ユニットは等間隔

に並び、125 K付近まで金属伝導を示すのに対し、後者では、格子の周期当たり5個の複核ユニットと偶数個の電子が存在し、格子歪みを起こした電荷密度波(CDW)状態が現れていた。前者の錯体は、d電子系金属錯体の中で最も低温まで安定な金属状態を示す錯体となった。また、東京理科大(現九大)の酒井健はカルボキシラト架橋cis-ジアミン白金複核錯体が直接金属-金属結合で繋がった錯体を電解結晶化し、室温での電気伝導率が10⁻² S cm⁻¹であることを報告している。

これまで述べた金属錯体では、ヨウ素の酸化的付加や電気化学的酸化によってd軌道に基づく伝導バンドが形成されており、結晶化後にバンドフィリングを制御することは困難である。金属-配位子間電荷移動によって金属を部分酸化できれば、熱、光、圧力によってバンドフィリングを制御することが可能であると考えられた。そこで、筆者らは、酸化還元活性なジオキソレンのセミキノネート体と金属間相互作用によって一次元鎖構造をとるジカルボニルロジウム(I)を組み合わせた。配位子の化学修飾によるエネルギーレベル制御によって、一次元混合原子価ロジウム(III)-セミキノナト/カテコラト錯体[Rh(3,6-DBDiox-4,5-Cl₂)(CO)₂]_∞ (3,6-DBDiox-4,5-Cl₂は3,6-ジメチル-4,5-ジクロロ-1,2-ベンゾキノンのセミキノナトあるいはカテコラトを表す)を合成した。³⁾この錯体は、中性分子にもかかわらず一次元dバンドに基づく高い伝導性(σ_{RT} = 17-34 S cm⁻¹)を示すが、半導体であった。XPS測定から、三量体当たり一ヶ所で金属-配位子間電荷移動が起こり、Rh²⁺が生じていることがわかった。SPring-8の放射光を利用した結晶構造解析から、室温では、錯体分子が一次元鎖内で三量体を形成しており、温度の低下とともに二量化を起こし、低温では六量体となるために半導体であることを明らかにした。

これまで述べた物質の構造相転移や構造揺らぎの解明における進歩は、IPやCCD検出器などの二次元検出器が出現し、さらに、SPring-8などの放射光を利用できる環境が整ったおかげである。今のところ、d電子系金属錯体において超伝導は実現されていないが、d電子の遍歴性を高める分子設計や圧力印加による運動エネルギーの増大などによる工夫によって、超伝導が実現される日が来るかもしれない。

文献

- 1) M. Mitsumi: Crystal Structures and Properties of MMX-Chain Compounds Based on Dithiocarboxylato-Bridged Dinuclear Complexes, in: M. Yamashita, H. Okamoto (Eds.), Material Designs and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds, Springer-Verlag, p.151 (2013).
- 2) M. Mitsumi, H. Ueda, K. Furukawa, Y. Ozawa, K. Toriumi and M. Kurmoo: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14102 (2008).
- 3) M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Kobayashi, T. Yokoyama, H. Tanaka, S. Kuroda and K. Toriumi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 4164 (2005).

分子性多孔質結晶とプロトン伝導体

田所 誠

ここでは分子構築素子で作られたナノ多孔質結晶に閉じ込められた水のプロトン伝導についての構造科学の発展について述べる。分子で作られた多孔質結晶はMOF (metal organic framework) あるいはPCP (porous coordination polymer) として知られており、特にCALTECのYaghi¹⁾や京大の北川進²⁾ら、東大の藤田誠³⁾らによって精力的に研究が進められている。これらの分子性ナノ多孔質材料は、ゼオライトやメソポーラスシリカなどと同様に、その重要な多孔性が知られるようになった。この材料が世界的に認識され始めたのは、Mooreらが1994年に有機ゼオライトと称して報告したのに始まる(*Chem. Ind.* **18**, 556 (1994))。しかし、このような世界的な流れとは独立に、1970年代後半から日本では神奈川大の森和亮⁴⁾が、多孔性ジカルボン酸銅の結晶を用いて、O₂やN₂などのガス吸蔵に関する研究が行われていたことは驚くべきことである。⁴⁾ 分子性多孔質結晶の構築には、第一遷移系列の置換活性な金属イオンを利用した合成が行われている(重金属イオンは置換不活性のため、単結晶を実験系で作りにくい)。分子性多孔質結晶が合成された黎明期では、多点水素結合を利用した多孔質結晶を合成するグループも多数知られていた(*Nature* **374**, 495 (1995))。しかし、細孔内に取り込まれた溶媒分子などを取り除くと、水素結合で作られた骨格が壊れたり、結晶変態により空孔が塞がってしまうことがしばしば観測された。機能性をもつためには、その脆弱性が問題視され、研究の主流は次第に配位結合を中心にしたものにシフトしていった。現在では、配位結合で作られたMOFを中心に、CO₂, H₂, CH₄などの気体の吸蔵を行い、環境問題(*Nature* **448**, 746 (2007))やエネルギー貯蔵問題(*Science* **319**, 893 (2008))、あるいは多孔質骨格に錯体触媒を導入した固体触媒(*Chem. Soc. Rev.* **38**, 1450 (2009))に注目が集まっている。

空孔内に水分子やNH₄⁺などを導入したMOFを利用して、プロトン伝導を精力的に研究しているのは、京大の北川宏らの研究グループである。このような水のプロトン伝導性の研究は、主に燃料電池開発に影響され、「Nafion膜のようなナノ多孔質膜に閉じ込められた水が、どうしてH⁺を素早く流せるのか?」という点から興味もたれている。彼らの手法は水分子を捕らえたMOFをペレット状に成形し、湿度を調整した媒体中で、プロトン伝導度を交流インピーダンスで評価するものである。このプロトン伝導度は直流伝導の測定ではないため、実使用できる伝導体とは異なるが、分子性材料としてのプロトン伝導性を評価することに成功している。例えば神田精一ら

が合成したdithiooxamide誘導体銅錯体からなる多孔質結晶では、最大で10⁻² S/cmのプロトン伝導度を持ち、燃料電池のアノード材料として使用できる(*Synth. Met.* **154**, 89 (2005))。これはMOFを用いたプロトン伝導の初めての研究例である。また、シュウ酸を架橋配位子とする配位高分子を用いたプロトン伝導度測定や、MOF骨格に-NH₂や-COOHなど水分子と水素結合する置換基を導入した結晶など10⁻³~10⁻⁵ S/cmの高伝導性をもつ結晶の構造科学的な知見を得ることに成功している(*J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5472 (2012))。また、最近K. Kimらは有機分子であるcucurbituril(CB[6])の分子結晶が水素結合ネットワークで多孔質構造に集積し、チューブ状の水分子のネットワークを介してプロトン伝導度が $\sim 10^{-3}$ S/cmであることを明らかにしている(*Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7870 (2011))。

多孔質結晶に閉じ込められた水分子が、通常の水のプロトン伝導度より($\sim 10^{-8}$ S/cm)非常に高い伝導性をもつことが、P. ColombanらによってNafion膜($\sim 10^{-2}$ S/cm)の研究から明らかにされている。そして、プロトン伝導のメカニズムは、古くからGrotthussにより水分子の水素結合鎖上を動くH⁺の電荷リレーモデルによって理解されてきた(*Ann. Chim.* **58**, 54 (1806))。しかし、水のような比誘電率の大きな媒体($\epsilon = 81$)中で水分子の水素結合鎖のような大きな極性構造を作るためには、 ~ 1 eVぐらいの大きなエネルギーが必要である。このような鎖は大きな双極子モーメントを持ち、その誘電応答はゆっくりとなるため、速い分極過程に追従できなくなる。そのため、この機構では分子間の速いプロトン移動が説明できないと考えられている(~ 1 S/cmが限界である)。Tuckermann(*J. Phys. Chem.* **99**, 5749 (1995))らは局所的なH⁺の拡散過程でプロトン付加物が移動する(第二水和圏のプロトン移動)理論を発表し、注目されている。このようなZuntle (H₅O₂⁺)やEigen (H₉O₅⁺)のようなプロトン付加物の生成過程や安定性が、局所的なプロトン移動の速さや移動度を決めるという考え方である。しかし、水の水素結合鎖の欠陥をプロトン伝導の媒体にする考え方(例えば「ソリトン」)を用いれば、より高いプロトン伝導度が得られてもよさそうである(*Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 12538 (2011))。

今まで述べてきたMOFに水分子を導入した結晶は、ナノ細孔として小さいものであり、水分子が外壁との強力な水素結合により、構造が大きく歪められている。なにより、水に対してMOF自身が不安定であり、骨格構造が部

分的に溶解したり、壊れたりすることが明らかになってきた。しかし、筆者らは、金属錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ ($\text{H}_2\text{bim} = 2,2\text{-biimidazole}$)と、有機スペーサー TMA^{3-} (trimesate) の水素結合からなる直径 ~ 1.6 nmの一次元ナノチャネル構造をもつ水に対して安定な多孔質結晶 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3(\text{TMA})]_n$ を作りだした。チューブ状に水素結合した3層の水分子ネットワークを空孔内部に実現し、このWNT (water nanotube)が、溶解-凝固の相転移を起こすことを見出している (*Chem. Comm.* 1274, 2006)。内部の3層目の水分子は、中心付近でentaticな状態を有し、非常にルーズになっている。熱的な揺らぎのため、この結晶のWNT構造をX線構造解析で決めることはできなかった。しかし、中性子結晶構造解析から、 H^+ の位置も含めて第一と第二水和圏の水分子の水素結合鎖構造を決めることに成功した (図1) (*J. Phys. Chem. B* 114, 2091 (2010))。

一方、この結晶の粉末ペレットによる交流インピーダンス測定では、 $\sim 10^5$ S/cmほどの高いプロトン伝導を確認した。⁵⁾しかし、非接触型のマイクロ波空洞共振器摂動法を使用すれば、単結晶での伝導度を観測することができる。これによって、結晶1がNafion膜と同等な $\sim 10^{-2}$ S/cmのプロトン伝導度をもつことを確認した (*J. Phys. Soc.*

Jp. 79, 103601 (2010))。これはNafion膜のように強酸性置換基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) で H^+ をドーブしなくても、ナノ多孔質結晶に水分子を挿入しただけで、Nafion膜に匹敵するプロトン伝導度が得られることになる。

この結晶の水分子は多孔質外壁の TMA^{3-} のcarboxylate ($-\text{COO}^-$) 基のO原子と強固な水素結合を形成している。これは弱酸であるcarboxyl ($-\text{COOH}$) 基は、 H^+ を解離した $-\text{COO}^-$ 基になると共役強塩基になるため、水分子との強い水素結合を形成することになる。これに伴って多量のOH-キャリアを発生し (proton hole), WNTの規則的な水素結合構造によるコヒーレントなプロトン伝導と相俟って、伝導度が高くなったと結論づけた。また、温度変化による活性化エネルギー ($E_g = \sim 0.3$ eV) の測定や重水を用いた同位体効果 (室温で $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{D}} = 1.4$)、あるいは単結晶による異方性プロトン伝導の測定にも成功している。このマイクロ波空洞共振器摂動法によるプロトン伝導度の測定は、単結晶のまま伝導度の温度変化・結晶異方性を測定できるが、マイクロ波の周波数 (16.3 GHz) 変化による測定ができないため、伝導度が何を表しているのか、考慮が必要である (*J. Chem. Phys.* 137, 144503 (2012))。

文 献

- 1) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi: *Science* 329, 424 (2010).
- 2) G. Distefano, H. Suzuki, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, T. Uemura and S. Kitagawa: *Nat. Chem.* 5, 335 (2013).
- 3) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hirota, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen and M. Fujita: *Nature* 495, 461 (2013).
- 4) W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa and M. Kishitani: *Chem. Lett.* 12, 1219 (1997).
- 5) *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, edited by H. Ohshima, *Dynamics and Structure of Water Nanotube Clusters Confined to Nanoporous Molecular Crystals*, M. Tadokoro, John Wiley & Sons, Inc. p.441 (2012).

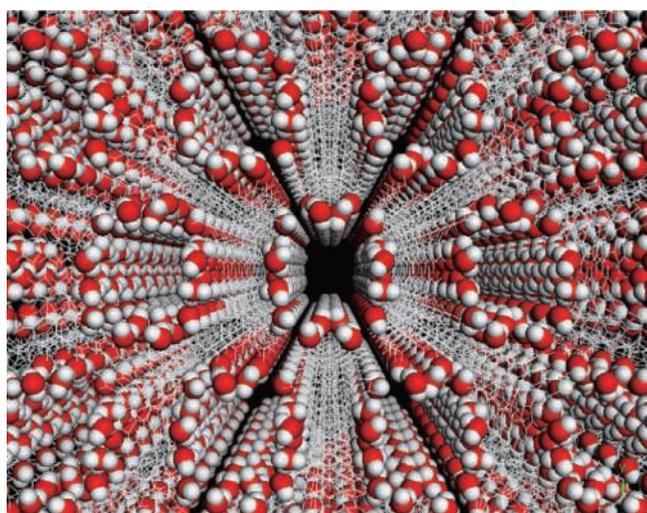


図1 中性子結晶構造解析によるナノ多孔質結晶の構造

Makoto Tadokoro, 東京理科大学理学部化学科 (教授)

結晶中の分子運動の相関

齋藤一弥

有限温度においては、結晶中といえども分子は絶え間なく運動している。狭い空間中なので隣り合う分子の間には強い相互作用が働いていると予想されるが、そうした実例を格子振動以外ではっきりと特定することは難しい。というのも、分子の並進自由度から作られる音響分岐の格子振動では隣接分子間に明らかに相関が働いているが、回転的自由度からなるものも含め光学分岐の分散(波数ベクトル依存性)は小さいのが普通で、各分子は勝手に振動していると見なしてよい。分子が向き(配向)を変えるような運動では分子の相関をはっきりと捉えた例はとても少ない。これは、運動に相関がないことを表しているのではなく、むしろその困難を表していると考えべきである。

エントロピーは、熱力学において不可逆性の指標として導入されたが、ボルツマンによって微視的状態数(W)の対数という意味をもつことが明らかにされた($S = k_B \ln W$)。このため、分子運動に相関がある場合にはない場合に比べてエントロピーは小さくなる。例えば、2つの配向(+と-)をもつ2個の粒子が独立に運動するとき、状態の数は $2 \times 2 = 4$ (++, +-, -, -)であるが、2個の粒子の運動が強く相関するとき、状態の数は半分の2になる[相互作用の符号により(++, --)あるいは(+-, -)]。これが秩序-無秩序転移で起きる場合、高温無秩序相の構造解析では各粒子が2つの配向に乱れているという結果が得られるのが普通である。運動の相関は構造化学的な考察から推論されることになる。一方、エントロピーを定量できれば相関がある場合とない場合がはっきりと区別されることになる。したがって、エントロピーの定量は運動の相関の直接的な手段になる。これは、NMRや中性子回折・散乱などの現代的で微視的な実験手段が、モデルに立脚して実験結果を解析する必要があるのとは対照的である。

トリシクロヘキサメタノール(以下、TCHM)は嵩高い置換基をもつアルコールで、その置換基の嵩高さのため水素結合による会合が2量体までしか進まない。結晶はこの2量体が、(室温では)対称中心の上に整列した構造を取る(図1)¹⁾。水素結合(…)が酸素原子の間に生じているとすると、OH…OHおよびHO…HOが可能と考えられる。これら2つの状態の電気双極子の向きは反転しており、中間の配向を考えられないという意味において、電気双極子間相互作用で相互作用するイジング系である。この結晶は113 K以下では反強誘電秩序相(しかし小さな自発分極をもつ弱強誘電相)へと相転移する(図1)。この相転移は、結晶構造に低次元性が認められないにもかかわらず、双極子間相互作用の

異方性に由来した擬一次元的な性質を示す。この相転移に伴う熱容量異常の積分値から求められるエントロピー変化は、室温相で水素結合が存在することを反映して1分子当たり($k_B \ln 2$)/2である(2分子で2状態)。水素結合に参加している2個のOH基のプロトンの運動に強い相関があり、協奏的に双極子に向きを変えていることを表している。

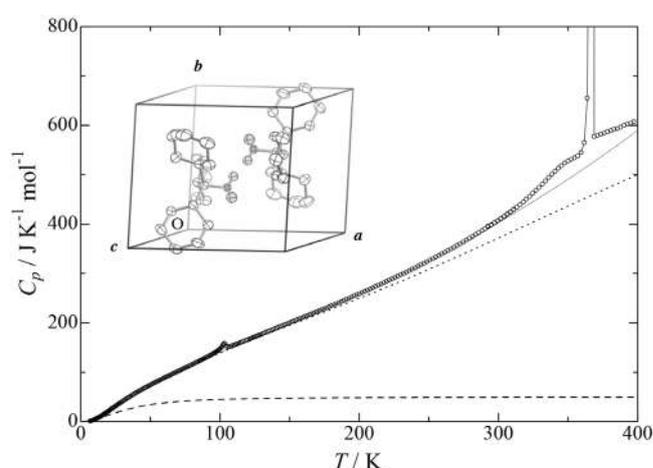


図1 TCHMの結晶構造と熱容量

TCHM結晶とは対照的な例として、同じく強誘電体であるトリクロロアセトアミド(TCAA)がある²⁾。TCAAも水素結合で形成される2量体が分極を担うが、2量体の構造として分極をもつ構造と分極をもたない(反転中心をもつ)構造(2量体当たり2状態)が可能である。常誘電相ではそのどちらかが実現しているため、相転移にかかわるエントロピー変化はほぼ1分子当たり $k_B \ln 2$ である。2量体の分極の有無を決めているのはトリクロロメチル基の配向であり、TCAAの強誘電-常誘電相転移の本質はトリクロロメチル基の配向という分子内運動自由度である。

TCHMの熱容量(図1)には300 K以上にブロードなこぶがある¹⁾。赤外スペクトルの測定結果に基づきこの温度領域で水素結合が切れることが報告されている。過剰熱容量を積分すると低温からの積算値は1分子当たり $k_B \ln 2$ となり、2個のOH基のプロトンの配向が無相関になることが確認できる。

特定の状態が禁止される場合には2分子当たりの状態数が3になるという状況が起きる。先の表記に従うと、一般に++と--は互いに同等でない。水素結合の例でいえば、OH・HOとHO・OHは明らかに違う状況を表している。比較的大きな基が隣接している場合には、空間的に「排他的」なので大きな影響が出得る。こうした場合、構造解析におい

て適切に乱れが解析できれば、エントロピーの解析による
 関連した運動状態 (乱れの状態) の多重度を考慮することにより、
 エネルギーダイアグラムを得ることができる (図2).³⁾

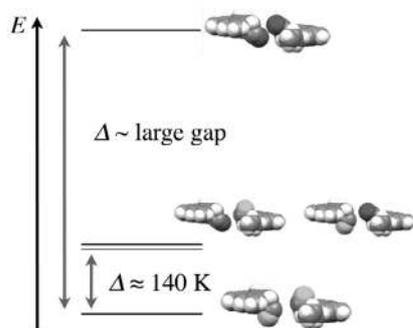


図2 構造解析とエントロピーの解析から得たエネルギーダイアグラム³⁾

相関をもつ粒子数の多い例としてはMMX混合原子価錯体がある。金属原子MとしてPtやNiをもつ錯体は、一次元鎖構造を取り (図3)、低次元化合物としてその物性に興味もたれ、多くの研究が行われてきた。架橋配位子内のS原子間の距離は架橋される金属原子間距離より長いので、CS₂部分は一次元軸に対して傾いている。高温では配位子に乱れをもつ構造を取ることが多く、配位子の内部にも配座自由度をもつPt₂(n-BuCS₂)₄IやPt₂(n-PrCS₂)₄Iでは複雑な部分的無秩序構造間の相転移が起きる。ただし、これらの相転移エントロピーは単純な (相関を考慮しない) 統計力学モデルとよく一致し、一見奇妙な結晶構造解析の結果を裏付ける。一方、単純な配位子をもつPt₂(MeCS₂)₄Iでは可能な乱れはCS₂部分の傾斜のみであるが、相転移に伴うエントロピー変化は錯体1ユニット当たり $k_B \ln 2$ しかない。⁴⁾ 1ユニットには4個の配位子が配位しているので、4個の配位子について2とおりしか「配向」がないことになる。一次元鎖方向あるいは垂直方向にある隣接錯体ユニットとの間に強い相互作用は期待できないので、1つのユニットを構成する4個のCS₂部分が協同的に「右ねじれ」と「左ねじれ」の2とおりの状態を取っている (図3)。

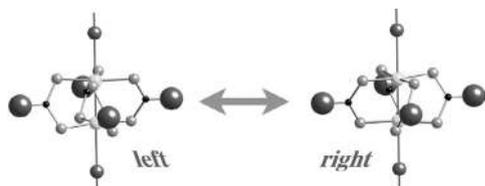


図3 Pt₂(MeCS₂)₄Iの高温相で見られる構造乱れ

相互作用の及ぶ範囲が隣接分子に限られていても、その影響がそこだけ影響が限定されるとは限らない。この場合は、運動の相関の有無を検出するだけならエントロピーの大きさを評価するだけで良いが、相互作用のある系の一般論に従って適切なモデルを作ることができれば、より詳細

な情報を得ることができる。Cs₂(18-crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂という錯体は、3個のクラウンエーテル (18-crown-6) 分子が2個のCs⁺イオンを挟んで作る超分子カチオンと磁性をもつ[Ni(dmit)₂]⁻アニオンからできている。結晶中では、超分子カチオンは軸を揃えて一次元鎖を形成している。高温ではクラウンエーテルは一次元軸のまわりに激しく回転しており、低温では回転はおさまることがわかっている。また、これに伴い磁化率も特徴的な温度依存性を示す。超分子カチオン内、あるいは隣接超分子カチオン間のクラウンエーテルの運動の協同性を熱容量の温度依存性の解析によって明らかにすることができる。⁵⁾ 解析には、鎖状高分子の協同的無秩序化を記述するために用いられてきた一次元イジング模型を使うことができた。同じパラメータを用いることにより、磁化率 (図4) と熱容量の温度依存性をほぼ完全に再現することができた。

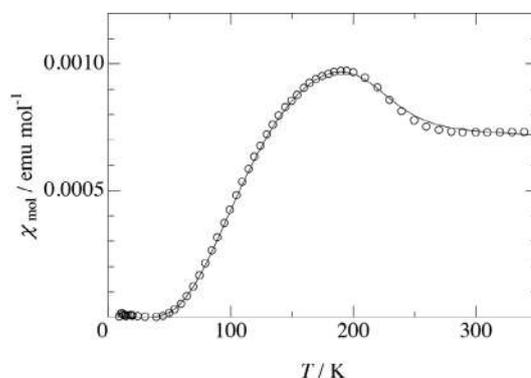


図4 Cs₂(18-crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂の磁化率とモデルによる計算値

結晶中で分子が運動していることは古くから広く知られているが、その運動における相関あるいは協同性を確認、解析した例は多くない。結晶という凝集状態を理解しようとするとき、モデルを仮定することなく相関を検出できる熱容量測定が果たす役割は大きいと確信している。

文献

- 1) Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita and K. Saito: *J. Phys.: Cond. Matt.* **19**, 176219 (2007).
- 2) K. Saito, Y. Yamamura, N. Kikuchi, A. Nakao, S. Yasuzuka, Y. Akishige and Y. Murakami: *CrystEngComm* **13**, 2693 (2011).
- 3) Y. Yamamura, H. Shimoi, M. Sumita, S. Yasuzuka, K. Adachi, A. Fuyuhiko, S. Kawata and K. Saito: *J. Phys. Chem. A* **112**, 4465 (2008).
- 4) Y. Miyazaki, Q. Wang, A. Sato, K. Saito, M. Yamamoto, H. Kitagawa, T. Mitani and M. Sorai: *J. Phys. Chem. B* **106**, 197 (2002).
- 5) S. Ikeuchi, Y. Miyazaki, S. Takeda, T. Akutagawa, S. Nishihara, T. Nakamura and K. Saito: *J. Chem. Phys.* **123**, 044514 (2005).

分子性アモルファス物質の構造緩和と結晶化

石井菊次郎

1. はじめに

20世紀前半の物質科学および産業技術の発展の中で忘れられないことのできないこととして、固体物理学の創成とさまざまな合成高分子化合物の発明がある。それらは私たちの日常生活におおに関係することとなった。前者は無機半導体素子を用いた通信技術・情報処理技術に繋がり、後者は合成繊維を用いた衣類や、金属に取って代わる、いわゆるプラスチック材料の発展に繋がっている。このような科学および技術の発展の流れの中で、固体有機化合物の物理的性質に関する興味もたれたのは1つの必然であった。

基礎的な科学の立場から固体の有機化合物について考えると、まずはそれらの結晶が研究対象となる。固体電子論や電子計算機を用いた結晶構造解析法の定着、さらにレーザーの分光学への応用などにより、分子結晶に関して積み重ねられた知識の層は、大変厚いものになっている。

一方、分子性アモルファス物質の研究は、高分子化合物以外の物質に関するものに限定すると、わずかであるように思える。しかし、それらの中で、1960年代から1990年代にかけて関集三、菅宏らにより行われた熱容量測定の研究は記憶すべきものである。彼らの研究は、無機・有機を問わず、固体物質一般の低温における熱物性研究であって、アモルファス物質に限定されたものではなかったが、アモルファス物質がしばしば起こすガラス転移という状態変化の熱力学的意味について強い関心を持ち、その研究の一部として、分子性アモルファス物質を研究対象としたのである。また、城田靖彦らは、有機半導体としての性質をもつとともにアモルファス状態を取りやすい分子構造の、さまざまな有機化合物を合成した。電子素子などを製造する場合、薄膜状の物質構造の形成が必要になることが多いので、城田らの研究は、有機物質を用いた発光素子や太陽電池などの現在進行中の研究の下地になっている。

2. アモルファス物質とガラス

アモルファス (amorphous) とは、「非晶質の」という意味である。一方、ガラス (glass) は、建築物の窓の材料や化学実験にも用いるいわゆるガラスを一般には意味する。ガラスは化学実験において欠かせない材料であるので、大学の化学系の学科ではガラス細工を体験することが多い。その際に納得できることだが、ある特定の温度まで加熱するとガラスは急に軟らかくなる。それが上で述べたガラス転移で、その仕組みは現代の科学においても十分に理解できたと言える状況にない。物質に関する科学では、「ガラス」はガラス転移を示す非晶質の固体物質を指す。

3. 分子性アモルファス物質に関する私たちの取り組み

1980年代に私たちは、ラマン分光法を分子結晶の状態研究に用いることを目指していた。その研究の1つの発展として、炭素鎖の長さが中くらいの直鎖の炭化水素化合物を低温の金属基板に真空蒸着し形成したアモルファス状態の薄膜中で、昇温により分子構造が変化する様子を観測した。1990年頃のことである。その結果、初めの試料状態では乱れた構造を取っていた分子が、次第に整った直線的構造に変化する様子と、最終的に整った結晶状態に到達する過程をとらえることができた。

その後、光学測定用の超高真空装置を製作して、より簡単な分子構造の化合物のアモルファス状態の研究を目指し、また、蒸着法により作製したアモルファス薄膜のX線回折をその場で測定する装置の製作もした。以下に示すX線回折パターンは、いずれもCu K α 線とシンチレーション・カウンタを用いて測定したものである。

図1に、初期の成果の1つとして、極低温で蒸着し作製したベンゼン (BZ) の試料についての結果を示す。13 Kで蒸着した試料はアモルファス状態にあり、室温の液体状態に似た回折パターンを示した。また、60 K近傍まで昇温すると急速に結晶化することがわかった。¹⁾

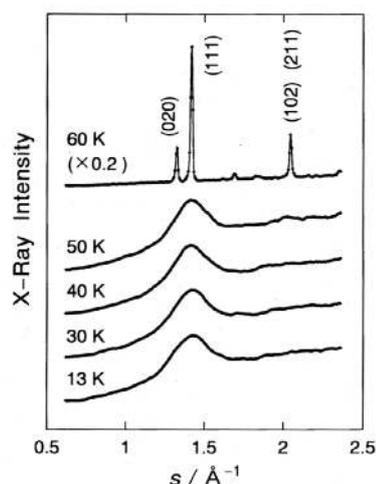


図1 金を蒸着した銅基板に13 Kで蒸着したベンゼン試料を段階的に昇温した際のX線回折パターン。¹⁾ ベースラインの傾きは基板の影響による。

BZのように剛直な分子構造をもつ化合物のアモルファス試料が昇温によって結晶化を起こすことは容易に理解できることだったので、その後、BZに1つの置換基を付けた化合物について研究を展開した。その研究の発展として、

クロロベンゼン (CB) にトルエン (TL) あるいはエチルベンゼン (EB) を加えた2成分アモルファス試料の結晶化を調べた。CBはBZと同様にアモルファス状態から直接結晶化するが、TLやEBは、アモルファス状態からガラス転移して過冷却液体になり、さらに昇温すると特定の温度領域で結晶化する。このように異なる結晶化挙動を示す化合物からなる2成分系に関する結果を基に、私たちは、分子性アモルファス物質が昇温により示す一般的挙動を考察し、図2で示す模式図を提案した。²⁾

図2の縦軸は試料のエンタルピーを示しているが、これをモル体積としても模式図の形に大きな違いは生じない。私たちは、薄膜状のアモルファス試料の体積を光干渉パターン解析から見積もる方法を考案し、蒸着法で作製したアモルファス試料の体積の蒸着温度依存性や、試料温度の上昇による体積変化を追跡した。その結果、試料の蒸着温度が十分に低い場合には蒸着直後の過剰体積が大きいこと、また、EBなどのいくつかのアルキルベンゼンをそれらのガラス転移温度 T_g に近い温度で蒸着すると、過冷却液体のモル体積よりも小さいモル体積の、つまり異常に高密度のアモルファス試料が生成することを見出した。³⁾

このような研究の後、現在は、高密度アモルファス状態の生成機構や、ガラス転移し過冷却液体になった試料中に非平衡な局所的分子配置が長時間にわたって残る可能性などに関心が移っている。図3に示すのは、80 Kで蒸着したイソプロピルベンゼンの試料を段階的に昇温した際のX線回折パターンである。⁴⁾ 蒸着直後の回折パターンには、幅広の2つの山が見える。アモルファス状態での構造緩和に伴い、その低角成分が減少し、通常の液体状態の形に近づいてガラス転移を示す。そして過冷却液体状態を経て結晶化する。しかし、そのような過冷却液体状態から生成した結晶の回折パターンは、化合物によっては室温液体の冷却により生じる結晶の回折パターンとは一致せず、さらなる昇温により相転移を示すことがある。このことは、蒸着法で作製したアモルファス試料中に存在した特異的な局所分子配置が過冷却液体状態になっても残ることを示唆している。この問題の検討のために、私たちは現在、分子性アモルファス物質中の局所的構造を量子化学計算により研究しつつある。

4. まとめとして

分子性アモルファス物質に関する知識は、有機化合物を用いた電子素子の製造において重要なものとなる可能性があり、医薬品の安定性や吸収特性などの改善にも関係しているようだ。複雑な構造をもつ多くの有機化合物は、熔融液体状態から急冷することによりガラス状態を実現することができるが、簡単な分子構造の化合物では、それは難しい。私たちは、その理由により、低温基板への真空蒸着という手法を用いた。この手法は特殊な実験設備を必要とするので、実用的な化合物のアモルファス状態の研究に導入

するのは厄介かもしれない。私たちの経験がそのような研究を考えているの方々のご参考になれば幸いである。

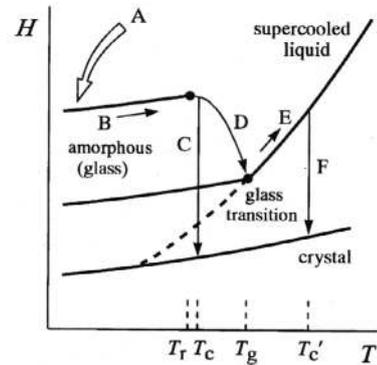


図2 蒸着法により作製した2成分アモルファス試料が昇温によりガラス転移あるいは結晶化する道筋。²⁾ 横軸は温度、縦軸はエンタルピーを模式的に示す。A: 蒸着過程, B: アモルファス状態での温度上昇, C: アモルファス状態からの直接的結晶化, D: アモルファス状態での構造緩和, E: 過冷却液体状態での温度上昇, F: 過冷却液体からの結晶化。 T_r は構造緩和が始まる温度, T_g はガラス転移温度を示す。

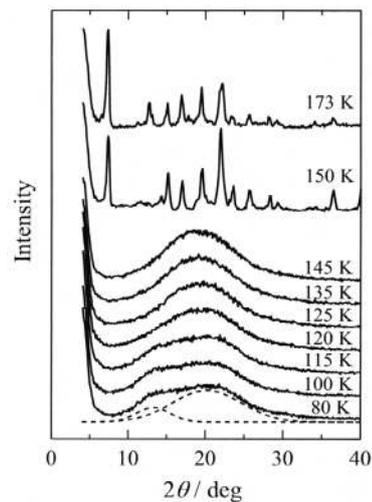


図3 Si単結晶上に80 Kで蒸着したイソプロピルベンゼンを段階的に昇温した際のX線パターンの変化。⁴⁾ 約130 Kの T_g に向かって、120 ~ 125 Kで構造緩和が起きたとみられる。150 K直下で急激に過冷却液体の結晶化が起きた。

文献

- 1) K. Ishii, H. Nakayama, T. Yoshida, H. Usui and K. Koyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 2831 (1996).
- 2) K. Ishii, M. Takei, M. Yamamoto and H. Nakayama: *Chem. Phys. Lett.* **398**, 377 (2004).
- 3) K. Ishii, H. Nakayama and R. Moriyama: *J. Phys. Chem. B* **116**, 935 (2012), and the references cited therein.
- 4) K. Fukasawa, T. Takahashi, T. Matsunami, H. Nakayama and K. Ishii: *AIP Conf. Proc.* **1518**, 296 (2013).

無機化合物のXAO解析—原子軌道に基づく電子密度解析—

田中清明

電子密度のX線解析の研究には、有機化合物に適用される多極子解析法(MR)と無機化合物に適用されるX線原子軌道解析法(XAO)の2つの流れがある。¹⁾ MRは電子密度を球面調和関数と動径関数の積の一次結合で表現する方法である。関数化された電子密度の特徴を解析するトポロジカル解析に発展するが、化学結合理論と十分な対応がとれない。XAO解析法は結晶場理論に基づき近似計算した原子軌道(AO)を出発変数として構造因子を計算し、軌道間の規格直交条件を取り込んだ最小二乗法で、²⁾ 結晶場中のAOを占有電子数とともに求める方法である。XAO解析法は、X線を散乱する単位を原子とする従来のX線解析法を、電子を単位とする解析法に変えた。XAO解析法では軌道と電子数が求められるので、物性を説明できる。例えばペロブスカイト KMf_3 (M: Mn, Fe, Co, Ni)の遷移金属の3d軌道を占有する電子数をXAO解析し、Mn, Fe, Coは高スピン状態であることを明示した。Jahn-Teller結晶 KCuF_3 では2個のd軌道の、 CuAlO_2 ではd, s軌道の、混成軌道を求めた。 $\text{Cu}(\text{daco})_2(\text{NO}_3)_2$ では C_i 結晶場にある Cu^{2+} の3d軌道を決定した。

p, d, f軌道は結晶場により分裂するが、スピン-軌道相互作用が無視できる時は、任意の結晶場のd-軌道は d_{yz} , d_{zx} , d_{xy} などの5個の基底関数の一次結合で近似できる。 C_1 結晶場では25個の未知係数をもつが、六方場と立方場では0個になる。希土類化合物のようにスピン-軌道相互作用が無視できない場合も同様に、32個の点群対称場ごとに未知係数間には関係がある。XAO解析法では、結晶場による係数間の関係を取り込み、軌道ごとにX線散乱因子を計算し、前述の規格直交条件を満たす最小二乗法²⁾を適用して、AOを占有する電子数とともに、これらの係数を求める。基底関数は動径関数と球面調和関数の積の一次結合で表されるが、プログラムに組み込まれており、ユーザーは各原子の点群のみに留意して計算をすればいい。XAO解析法はs, p, d, f電子を含むすべてのイオン結晶に適用できる。上述の KMf_3 は特殊な例である。

電子密度の結合による異方性が明確になると、非調和熱振動(AHV)も電子密度に明確に現れる。ボルツマン分布を利用して振動ポテンシャルを求める方法は、熱振動を物理的に定義しているため、波動関数の異方性との混同が少ないので採用した。高対称場の原子にしか適用できなかったが、32点群すべてに適用できるように一般化した。統計学に基づくGram-Chalier法などでは熱振動と電子密度を区別しないため、原理的に両者を分離できない。電子密

度解析に使用するのは問題であろう。

希土類などの重い電子系化合物は、超伝導を含め多くの興味ある物性を示す。そこで3d遷移金属までに限られていた電子密度解析をこれらの重原子化合物にも拡張する必要があった。しかし、例えば CeB_6 の場合、単位格子中の電子数88に対し、4f電子数は1であるので、希土類化合物の電子密度測定には1%以下の精度が求められ、測定法の抜本的な改善が必要であった。X線回折における系統誤差のうち、吸収・消衰効果には有効な補正法があるが、同時反射(MD)は2個以上の逆格子点が同時に反射球に乗る確率は低いとして無視されてきた。しかし、ピーク幅を考慮するとMDは頻繁に生起する。MDは消衰効果と同様に、構造因子の2乗に比例する効果をもつので、高周期元素を含む化合物ほどその効果は大きくなる。 CeB_6 ではほとんどの観測構造因子で、1%以上のMDによる変動が認められた。そこで結晶を測定反射の逆格子ベクトルの周りで回転させ、ほかの逆格子点を反射球から外す、MDを回避する強度測定法を実用化した。その結果、 CeB_6 の4f電子密度の測定とXAO解析に成功した。

近藤結晶 CeB_6 の強度測定を、100 K, 165 K, 230 K, 298 Kで、MDを回避して行った。図1(a)に165 Kの差フーリエ図を示す。中心にある4個の山は $\text{Ce-}4f_{j=5/2}\Gamma_8$ 軌道の電子によることがXAO解析で明らかになった。この山は298 Kから温度低下に伴い大きくなるが、165 Kで高さ $2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ になった後、100 Kでは逆に $0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ になる。 Γ_8 軌道の電子数は0.98(11), 0.77(8), 0.61(7), 0.52(6)個と温度低下とともに減少する。B-2s軌道は常に満席であり165 Kと100 Kでは $2p_x$ が減るのに対し、 $2p_z$ は0.52から1.03(8)個と増える。すなわち4f電子と $2p_z$ 以外の2p電子はすべて $2p_z$ 軌道に移動したことがわかった。 $2p_z$ 軌道は格子軸に沿って伸びる軌道で B_6 正八面体間の結合の主成分である。この格子軸中央への電子集積に伴い、 Ce^{3+} は165 Kま

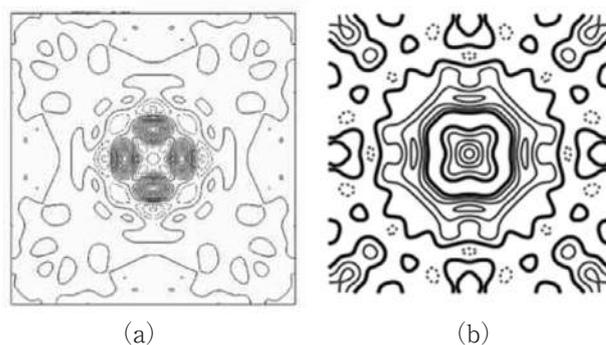


図1 Ce周辺の差フーリエ図 (a) 165 K, (b) 430 K

では面心方向〈100〉に有意なAHVを示していたが、格子軸中央方向〈110〉に振動することも明らかになった。これが100 Kで4f電子の山が急に低くなった原因である。Ce-5p_{j=3/2}は満席であるが、温度低下に伴い室温に比べ約5%伸長する。一方、4f-Γ₈軌道は有意に縮む。このため4f軌道は安定化する筈であるが、占有電子数は減っている。12本の稜の中心に向かうAHVは、Ceの振動の自由度の増大、すなわち、系のエントロピーが増加したことを示す。したがって、この電子移動はエントロピー増大によるもので止められないことが明らかになった。

次にCe-4fΓ₈軌道の約500 K上に4fΓ₇軌道があるので、室温でもΓ₇電子が見つかる可能性がある。XAO解析を行ったところ、0.042(36)個の電子の存在が確認された。そこで高温で測定すれば、より多くのΓ₇電子の存在が確認できるとともに、占有電子数の比からエネルギー差が求められると考え、430 K(157℃)で回折強度測定を行ったところ、驚くべき結果が得られた。B-2p_x(=2p_y)とB-2p_zを占有する電子数は各0.41(11)、0.63(13)であり、室温以下では4f電子はCeからB₆に遷移したが、430 Kでは逆にB₆からCeに遷移している。さらにΓ₈とΓ₇軌道上の電子数は、各0.06(2)、0.38(11)であり(図2)、Γ₇がΓ₈よりも安定であるという結果になった。図1(b)にCeを含む001面上の差フーリエ図を示す。図中央で斜めの〈110〉方向に延びる山がΓ₇軌道の方向と一致する。しかし、4f電子の山を囲むように、外側に大きな山が〈100〉方向に存在する。一方、バンド理論からはCe-5dとB-2pの混成が報告されている。そこで、5d_{j=5/2}と5d_{j=3/2}軌道を加えてXAO解析を行った。5d_{j=5/2}軌道は4f_{j=5/2}軌道と相似形のΓ₇とΓ₈軌道に分裂する。XAO解析の結果、5d_{j=3/2}軌道は空であったが、5d_{j=5/2}Γ₈軌道は満席になり、B-2p_xの電子数は0.10(6)とさらに減少した。

5dと4f軌道のエネルギー差は、4f_{j=5/2}Γ₈とΓ₇のエネルギー差の50倍以上であるので、どうして5d軌道が占有さ

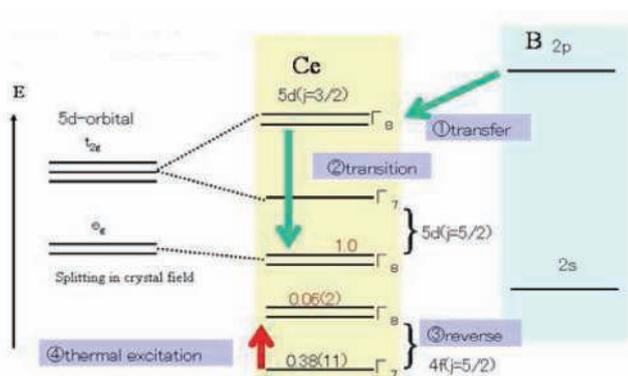


図2 430 KにおけるCeB₆のエネルギー相関図
軌道上の数字はXAO解析で求めた占有電子数である

れるのであろうか。原子軌道B-2p、Ce-5dのエネルギー準位は各-0.62 a.u., -0.63 a.u.と非常に近い。またB-Ce距離は3.046 Åであるので、B-2pとCe-5d軌道の主要部はほとんど重なる。一方、B-2p電子は、主として2p_xと2p_yによるB₆内のB-B結合と、2p_zを主成分とするB₆間のB-B結合による結晶全体に広がる分子軌道(MO)を通して分子全体を移動する。結晶全体に非局在化したB-2p電子は、Ce-5d軌道に容易に遷移すると考えられ、Ce-5d_{j=5/2}Γ₈軌道が満席になることは不合理ではない。Ce-4fΓ₈とΓ₇軌道の準位が逆転したのは、相似形の5d_{j=5/2}Γ₈軌道が満席になり、内側の4f_{j=5/2}Γ₈軌道が不安定になったためである。

157℃で4f軌道に空席を残したまま5d軌道が満席になっている状態は、レーザーの反転分布に対応する。外部から適当な摂動を与えれば、波長数eV~10 eVの紫外発光が起こる可能性がある。現代社会に充満する200℃以下の排熱を有効利用できる可能性が生まれた。希土類ホウ化物における5d占有はSmB₆でも明らかになるとともに、その物性の多くが電子配置から説明できた。XAO解析により軌道を占有する電子数を軌道とともに求めると、より本質的な物性の議論が可能になる。規格直交条件を満たす最小二乗法を利用すると、GAUSSIANなどで計算したMOを出発変数として、X線回折実験からMOを求める、X線分子軌道解析法(XMO)への展開も可能である。有機化合物への適用を目的として研究を進めている。AOまたはMOをX線回折実験から求めることは、一見、波動関数はobservableではないという量子力学の基本原則に抵触するように見えるが、本研究はAO/MOの形を決めるもので、位相まで求めるものではないので抵触しない。MD回避測定は4軸回折計では可能であり、PFのBL14Aで実施されているが、二次元検出器を利用する測定の場合、MDを効率的に避ける測定法の開発が当面の課題である。いずれにせよ、高精度測定法の開発が必要である。放射光やJ-PARCに象徴される、回折法の急速な発展により測定は高度化しており、X線精密測定は万人のものになりつつあり、X線回折法の将来は明るい。なお、詳細は文献3)のURLを参照していただきたい。

文献

- 1) K. Tanaka, R. Makita, S. Funahashi, T. Komori and Z. Win: *Acta Cryst. A* **64**, 437 (2008).
- 2) K. Tanaka: *Acta Cryst. A* **44**, 1002 (1988).
- 3) K. Tanaka and Y. Takenaka: Recent advances in Crystallography, ISBN978-953-51-0754-5, edited by Jason B. Benedict, (Intech, 2012). Chapter11. (<http://www.intechopen.com/articles/show/title/xao-analysis-ao-s-and-their-populations-in-crystal-fields>)

有機化合物・金属錯体の電子密度分布解析

橋爪大輔

X線結晶構造解析は結晶中の電子密度分布を解析することであるが、一般的に行われている解析は結晶中の全電子密度に球状原子モデルを当てはめ、原子位置と調和熱振動を精密化しているに過ぎない。この手法で結晶中における分子の構造が得られ、その情報は今日の科学において重要な位置を占めることは言うまでもない。しかし、化合物の性質、反応性、物性に大きく寄与するのは、価電子(最外殻電子)の分布である。そこで、価電子の分布を含めた結晶中の全電子密度をモデル化する手法の研究が70年代からいくつかのグループで行われてきた。そのなかで、Coppensらが開発した多極子展開法は結合電子や非共有電子対の分布だけでなく、各d軌道中の電子数を得ることができるため、70年代後半から、80年代に金属錯体結晶の研究を中心に利用されてきた。わが国では、80年代後半から90年代初頭まで、慶大の大場茂らにより、金属錯体中の配位結合、d電子分布および電子数の研究が行われた。しかしその後、電子密度分布解析はほとんど行われなくなった。これは手法の魅力がなくなったわけではなく、測定・解析に用いるハードウェアの問題によるものである。

電子密度分布解析には、低角から高角にわたり精度・確度が高いデータが必要である。また、価電子密度分布への熱振動の影響を小さくする目的で低温実験が必須となる。当時は測定に4軸型回折装置を用いていたので、測定に数週間が必要であることも少なくなかった。さらに、低温装置は温度・気流ともに安定性が低く、長時間の測定中に発生する「霜付き」が大きな問題であった。解析では、各多極子の占有率を精密化することから、パラメータ数が莫大となり、大型計算機を用いても解析に数ヶ月から年オーダーの時間がかかった。このため、対象とする試料は、独立な分子数が小さいものに限られ、科学的興味だけで試料を選ぶことができなかつた。ところが、この状況は90年代後半に入り一変した。

90年代半ばころから、イメージングプレートやCCDといった二次元検出器を搭載した単結晶回折装置、液体窒素の自動供給装置を備えた低温装置が開発され、問題であった測定の短時間化と温調の安定化がなされた。また、計算機の飛躍的な能力向上もあり、研究室レベルで解析が現実的な時間で可能となった。さらに電子密度分布の解釈方法として、Baderにより開発されたAtoms in Molecule (AIM)理論が浸透し、多極子展開法プログラム(XD)に搭載された。これによって、電子密度分布から結合状態を定量的に評価できるようになった。SPring-8のユーザー利用も97

年後期から始まり、電子密度分布解析を行うための環境が大幅に改善された。これによって、独立原子数の多い結晶も電子密度分布解析のターゲットとすることができるようになった。

この時期に電通大の岩崎不二子らは4軸型回折装置と上記低温装置を用いて、超原子価硫黄化合物や有機磁性体の電子密度分布解析を始めていた。筆者は97年に電通大岩崎研究室に助手として採用され、通常の構造解析による研究を行っていたが、イメージングプレート式回折装置(Rigaku RAXIS-RAPID)が導入されたのをきっかけに、超原子価5配位ホウ素の結合状態を明らかにすべく、電子密度分布解析を始めた。その後、化学で最も有名であろう反応中間体、求核置換反応(S_N2 反応)中間体、のモデル系と考えられる、超原子価5配位炭素カチオンの電子密度分布解析を、SPring-8 BL04B2にてイメージングプレート式回折装置を用いて測定したデータを用いて行った。¹⁾ 構造は図1(a)に示すように、炭素が三角両錐型の構造をとる。多極子展開法による解析から得られたStatic model map(図1(b))から5配位した炭素原子(中心炭素)から、2p軌道のホールが中心炭素と、それに結合した3つのベンゼン環炭素が作る平面の上下に分布し、これに酸素原子の非共有電子対が向かって延びる電子構造が明らかとなった。また、AIM理論による解析から、これら2本の炭素-酸素結合が供与結合であることが示された。この結果は初めて炭素の超原子価結合の本質を実測したものであり、化学を学んだことのある誰もが知っている反応中間体のような電子構造の存在を示すことができた。しかし、これは理論化学で容易に予測できることである。なにしろ、どの初歩的有

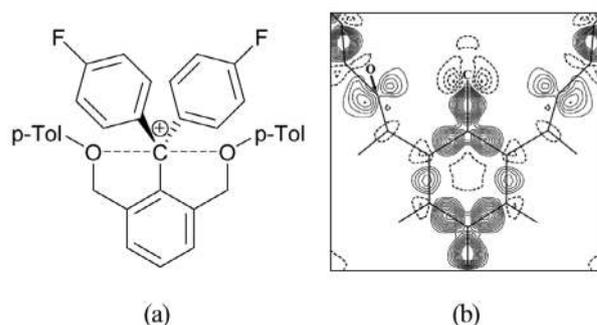


図1 (a) 分子構造, (b) 中心炭素を通り、中心炭素原子とそれに結合している3つの炭素原子からなる平面に垂直な平面上のstatic model map. 実線、破線はそれぞれ、正、負の等高線を表す。

機化学の教科書にも載っている類のものである。筆者のなかで、「計算化学でわかることを実験で証明してなんの意味があるだろうか?」と疑問が湧いてきた。一方、世界的には、化学的インパクトは乏しいが安定性と結晶性がよく、精度の高い回折データが得られる分子を解析し、その結果が計算化学と一致することを示す研究が主流であった。しかし、筆者はこの世界的な流れにまったく科学的興味もてなかった。しかし、これらの研究のおかげで、多極子展開法の解析結果が計算化学の結果と一致するというお墨付きが得られた。そこで筆者は、「それならば、計算化学でわからないことを実験で証明することに挑戦しよう」と決意した。ちょうどその時期に筆者は理研に移動し、同年代の新しい共同研究者らと仕事を始めた時期であった。

理研内での共同研究として、空气中で不安定な化合物の単結晶X線構造解析を担当して研究を進めるなかで、炭素-炭素の三重結合を含む5員環(シクロペンチン環)をもつ、ジルコニウム錯体の結合状態が、計算化学の研究者の間で論争になっていると、当該錯体を合成した研究者に相談された。三重結合は本来直性形であるため、5員環のような小員環は非常に不安定である。環にジルコニウムが入っていることから、幾分安定化され、結晶構造解析がなされていた。計算化学では、この5員環を形成するZr-Cの結合状態が、図2(a)のAとCの共鳴構造であるとする研究者と、Bであるとする研究者の間で決着がついていなかった。そこで筆者はKEK PF-AR NW2ステーションに導入された、CCD回折装置(Rigaku Mercury)を用いて、データ収集を

行い、電子密度分布解析に成功した。²⁾ この結果、Zrと炭素鎖末端のC(1)、C(4)との間に、直線的なbond pathがあるのではなく、程度は小さいながらも、C(2)、C(3)方向にそれぞれ一度向いてから、Zr方向に伸びるbond pathが確認された。これは π 結合の金属への配位を示す特徴的なbond pathである。また、C(2)-C(3)の三重結合の結合電子の分布も、5員環に対し縦に伸び、二重結合性があることを示していた。この結果から、計算化学的手法では決着がつかなかった、このZr錯体の結合状態がAとCの共鳴構造であることを実験で示すことができた。

これまでは電子密度分布解析のためのデータ測定には、結晶性が非常によい場合を除き、シンクロトロン放射光施設を利用していた。ところが2003年頃、人工多層膜の共焦点ミラーを搭載した回折装置が登場した。先に触れた検出器の技術革新に続く、顕著な進歩であった。筆者も急ぎ日本で3台目となるこの装置を導入した。X線の強度は放射光まで高くないが、集光されたビームは高輝度、低バックグラウンドを実現していた。これによって、実験室で電子密度分布解析のためのデータを得ることができるようになった。特に筆者は不安定化合物を扱うことが多いので、結晶のハンドリング環境が整っている実験室で測定ができることが非常にありがたかった。この回折装置を用いて、結合状態が不明な直線型ジボラン[4]の水素原子位置を多極子展開法により決定した。³⁾ この水素原子は解析までまったく予測されておらず、かつ、占有率が1/2であり、X線で見えにくいものの典型である。技術の発展に感謝した瞬間でもあった。最近では、計算化学で電子状態が明確にできなかった、ケイ素を含む三員環化合物の電子状態を明らかにした。⁴⁾

電子密度分布解析は、価電子の分布が得られるため、化学的に非常に意味深い。原子間の相互作用についても、解析結果から詳細に検討することができる。結晶は分子間相互作用の宝庫である。装置が発展した現在、いよいよ実験から、複雑な結合状態や分子間相互作用の本質が次々に明らかになっていくだろう。

文 献

- 1) K. -y. Akiba, Y. Moriyama, M. Mizozoe, H. Inohara, T. Nishii, Y. Yamamoto, M. Minoura, D. Hashizume, F. Iwasaki, N. Takagi, K. Ishimura and S. Nagase: *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5893 (2005).
- 2) D. Hashizume, N. Suzuki and T. Chihara: *Chem. Commun.* 1233 (2006).
- 3) Y. Shoji, T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka and K. Tamao: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8258 (2010).
- 4) R. Rodriguez, T. Troadec, D. Gau, N. Saffon-Merceron, D. Hashizume, K. Miqueu, J. -M. Sotiropoulos, A. Baceiredo and T. Kato: *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 4426 (2013).

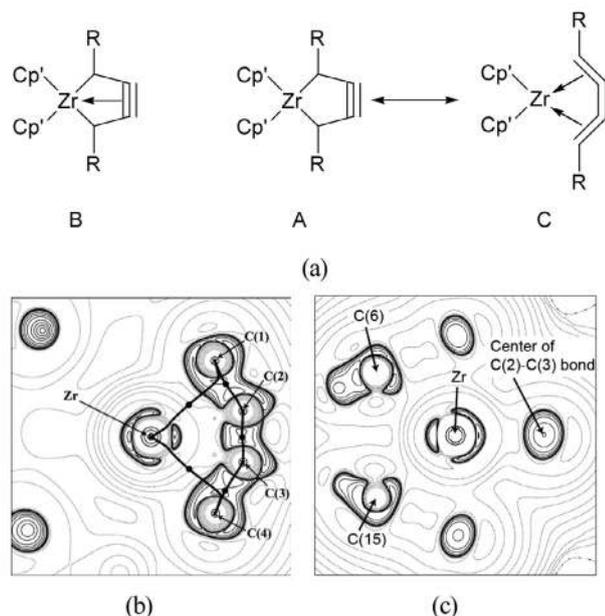


図2 (a) 計算化学から予想された分子構造, (b) シクロペンチン環平面, および, (c) ZrとC(2)-C(3)間の三重結合の中心を通りシクロペンチン環平面に垂直な平面での電子密度に関するLaplacian map

第4章

構造化学・材料化学

4. 溶液化学・界面化学

ゆらぎが超臨界流体の性質を決める

西川恵子

さまざまな相態において、超臨界流体が最も構造の乱れた状態といえる。図1は、超臨界流体の分子分布のスナップショットを模式的に示したものである。このような乱れた系に、構造という概念は存在するのであろうか？ もし構造を議論しなければならないとしたら、どのような形で表現したらよいのだろうか？ 温度・圧力・密度などの熱力学的条件を変えると、分子分布の乱れはどのように変わるのだろうか？ 構造の乱れが超臨界流体の物性とどのようにかかわっているのだろうか？ 筆者の研究室では、上記の疑問に答えるべく、長年にわたって超臨界流体の構造研究を続けてきた。

超臨界流体は、その性質を自由かつ大幅に制御できる機能的な溶媒として注目を集めている。臨界点よりも高温・高圧状態にある超臨界領域では、気液相転移を伴わずに密度を連続的かつ広範囲にわたって変化させることができる。すなわち、密度の関数として表される物性であれば、流体の熱力学状態を操作することで物性値を自由に制御できる。超臨界流体のマクロ物性は「気体と液体の中間的性質を示す」と概略することができるが、臨界点近傍では、Gibbs energyの二次微分量と関連のある物理量が、それだけでは説明できない特異的な振る舞いをする。このような超臨界流体の特異性は、図1に示すような、その不均一な分子分布と深く関連していることを筆者らが明らかにしてきた。不均一な分子分布を特徴とした構造を「ゆらぎ構造」と呼ぶことにする。

一成分系超臨界流体のゆらぎ構造に関する情報は、小角X線散乱(SAXS)実験によって得られる「密度ゆらぎ」によって定量的に扱うことができる。実験は、超臨界状態の試料にX線を照射して小角部における散乱強度を測定すればよい。妥当な散乱強度の得られる条件や試料を高温・高圧状態で一定に保つ困難さから、超臨界流体のSAXS実験においては放射光の利用が不可欠である。また、SAXSは

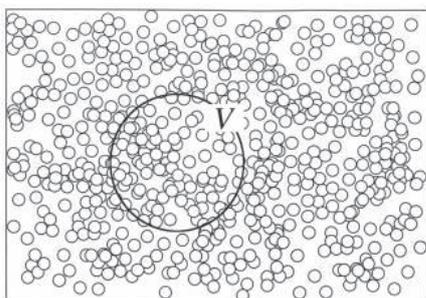


図1 超臨界状態における分子分布のスナップショット

10~10³ Å程度のメゾスケールの空間を観測することを得意としている。ちょうどこの空間スケールの乱れが超臨界流体のゆらぎ構造のスケールに対応しており、最適な実験手段と言える。

図1に示すような乱れた系では、その中に規則構造や平均構造を見出そうとすることは無意味であり、逆に乱れを乱れとして定量的に表現することが、より本質的であると考えられる。筆者らは「密度ゆらぎ」に注目して超臨界流体の構造研究を行ってきた。密度ゆらぎは平均分子数からのずれの観点から、ゆらぎ構造を定量的に表している。すなわち、複雑凝集系の構造表現として、動径分布関数ではなく、ゆらぎをプローブとして表現することになる。

密度ゆらぎは、以下のように定義される。

$$\text{密度ゆらぎ} \equiv \langle (N - \bar{N})^2 \rangle / \bar{N} = \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N}$$

ここで、 N は系内の注目した体積 V 中にある粒子数である(図1)。密度ゆらぎはSAXS強度と以下の関係にある。

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} = I(0) / (\bar{N} Z^2)$$

ここで $I(0)/\bar{N}$ は分子1個あたりに規格化された $s=0$ へ外挿した散乱強度(s : 散乱ベクトルの絶対値, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 2θ : 散乱角, λ : 波長), Z は $s=0$ での分子1個当たりの散乱振幅で、X線散乱では1分子中の電子数に相当する。SAXS実験での観測スケールは、X線の可干渉長程度の長さで定義される空間の平均量を観測している。一方、密度ゆらぎの長波長極限(熱力学的極限)では、等温圧縮率 κ_T を用いて以下のように与えられる。

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N} = nk_B \kappa_T T$$

上式において k_B はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 n は数密度である。また、 κ_T は、 G (Gibbs energy)によって

$$\kappa_T = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

で与えられる。すなわち、密度ゆらぎは κ_T と同様に G の二次微分量である。

筆者らは、SAXS強度から密度ゆらぎを求める実験法を確立し、多くの物質(Xe, CO₂, CHF₃, CH₂F₂, C₂H₄, C₆H₆, C₆H₁₂, CH₃OH, H₂Oなど)の超臨界状態に適用した。

図2は、密度と温度の2軸に対して超臨界H₂Oの密度ゆらぎを描いたものである。¹⁾ 密度ゆらぎは、臨界点に近づくにつれ大きな値をとり、臨界点で発散する。密度ゆらぎの等高線に注目すると、相図上における密度ゆらぎの分布は臨界点から等方的に広がっていくのではなく、ある特定の熱力学状態で極大値を与えるような尾根線(図2の破線)が存在することがわかる。この尾根線の温度・圧力の相図

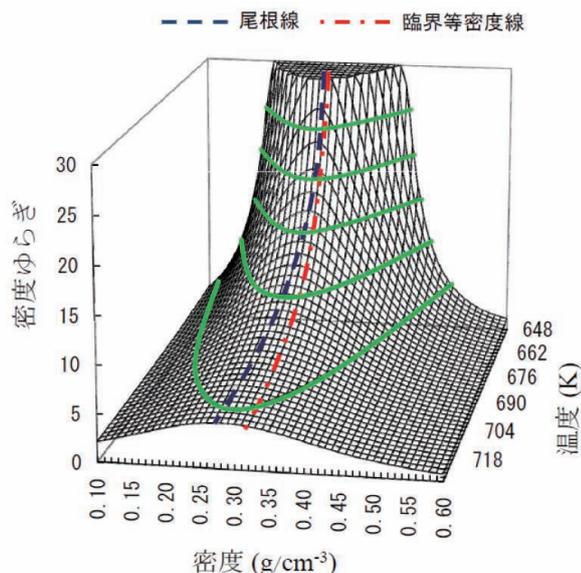


図2 超臨界水の密度ゆらぎ

上への投影が気液曲線の延長線(図3)である。この線を『ゆらぎの尾根線』と名付けた。後に、Nishikawa Lineと呼ばれるようになった。

多くの物質の密度ゆらぎを求め、ゆらぎが系の性質を決めている重要な物理量であることを明らかにしてきた。具体的にまとめると以下のとおりである。²⁾

- 密度ゆらぎの等高線を温度・圧力の相図に描くと、気液曲線を延長する形で尾根線が存在する(図3の超臨界領域を走っている橙色の線)。
- 尾根線は、臨界点を除いて臨界等密度線とは一致せず、臨界点から離れるに従いそのずれは大きくなる(図2の破線と一点鎖線)。
- 尾根線上で、 G の二次微分量に関連した物理量は極値をとる。例えば、比熱、等温圧縮率、部分モル体積、音速、熱伝導率など。
- 溶解度の変化率は、尾根線上で最大になる。すなわち尾根線を境として非常に溶解度の大きな領域と溶解度の小さな領域に分かれる。
- 超臨界流体を媒体として反応を行った場合、反応の特異点は尾根線上にあることが多い。より正確に表現すると、 G の二次微分量が反応の律速段階を決めている場合、尾根線上が反応の特異点となる。
- すべての物質でa)~e)は成立する。臨界定数で規格化すると、水素結合系と非水素結合系で尾根線の位置に多少ずれがあるものの、尾根線はほとんど重なる。

上述した事実は、尾根線は超臨界領域における何らかの境界線であることを暗示している。尾根線の物理的な意味づけを明らかにするため、van der Waals状態方程式を用いて密度ゆらぎの尾根線を解析的に式で表し、物理的な意味を考察した結果、尾根線は G のすべての二次の微分量が極値となる点の軌跡であり、数学的にも臨界点で気液共

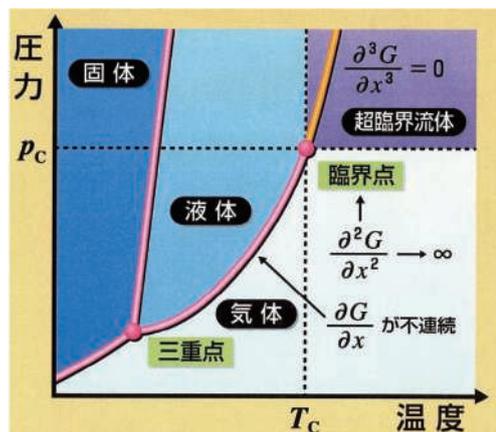


図3 相図および相変化と Gibbs energy の微分次数の関係

存線と滑らかに繋がっていることを明らかにした。²⁾

横軸に温度、縦軸に圧力で表示した通常の相図では、気液曲線は臨界点でプツリと途切れている。しかし、以上の結果を相図の観点からまとめると、実は、「気液曲線を延長する形で、超臨界流体領域に名残の境界線(図3の橙色の線)が続いている」と言える。その名残の線は、系を等温変化をした場合、密度ゆらぎなどの G の二次微分量が極値をとる点の軌跡である。密度ゆらぎの等高線を描いてみると、この軌跡は尾根線のように相図上を走っている。この境界線が『密度ゆらぎの尾根線(Nishikawa Line)』である。相図に描かれる各相の境界線は一次の相転移線である。それと対比させるならば、『密度ゆらぎの尾根線』は三次の相転移線とも表現できるかもしれない(臨界点が二次の相転移点であり、 G の二次微分で表されるすべての物理量が発散する)。

気液共存線が臨界点で途切れ、超臨界領域では何もその影響がないというのは不自然である。尾根線は、超臨界領域における気液共存線の名残であり、『より気体的な領域』と『より液体的な領域』の境界線と言える。c)~e)に示すように尾根線近辺は超臨界流体の特異性が最も顕著に出る領域であり超臨界流体を機能場として用いる際に重要な情報となる。このように、ゆらぎが超臨界流体の物性を決めていることを明らかにした。

二成分系では混ざり具合の不均一さが観点となり、濃度ゆらぎで表すことになる。濃度ゆらぎの一般論は総説にまとめたが、³⁾ 超臨界流体二成分系への適用はこれからの課題である。

文献

- 1) T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow and K. Nishikawa: *J. Chem. Phys.* **112**, 4203 (2000).
- 2) K. Nishikawa, K. Kusano, A. A. Arai and T. Morita: *J. Chem. Phys.* **118**, 1341 (2003).
- 3) 西川恵子, 森田剛: *Molecular Science* **6**, A00541~9 (2012).

複雑液体・溶液

山口敏男

自然界、化学工業、生体系におけるさまざまなプロセスの多くは溶液中で進行する。溶液の特性やその中で進行するプロセスは、溶質-溶質、溶質-溶媒、溶媒-溶媒相互作用が相互にかかわっているために、これらの相互作用をできるだけ精確に分子レベルで構造決定することが重要である。溶液相は固相とは異なり、イオンや分子は運動しているため、その構造は空間的および時間的平均の一次元構造(静的構造)として得られる。20世紀後半から、強力な量子ビーム源であるシンクロトロン放射光やパルス中性子実験施設の建設や、広いダイナミックレンジをもつイメージングプレート検出器の発明により、複雑液体や溶液の構造研究は大きく進展した。さらに、実験で得られた液体や溶液の構造因子を用いて、分子シミュレーションを併用することにより、一次元情報から三次元構造を導出することも可能になっている。

1. 中性子回折法による液体・溶液の構造

溶液中の水素結合の本質を明らかにするためには、水素原子の位置情報を正確に測定することが不可欠である。中性子は原子固有の散乱長をもち、軽原子、特に水素原子は重原子と同じ程度の精度で位置を決定できる。1981年つくば市のパルス中性子散乱施設(KENS)に全散乱測定装置HITならびにelectronic focus技術を取り入れた改造機HIT-II(1990年)が完成した。本装置は、熱外中性子域まで幅広いエネルギー分布をもつパルス中性子を用いるために、従来の定常炉中性子回折に比べて位置分解能を2倍に高めた。本装置を用いて室温から473 Kにおける重水のパルス中性子回折実験により、世界一精度のよい液体水の構造パラメータが得られた。本装置は、KENSがシャットダウンされる2006年まで20年以上にわたり、全国の化学、物理、金属、生物分野にわたり、多くの研究者に共同利用された。2008年にJ-PARC(Japanese Proton Accelerator Research Complex, 東海)に、世界最強となる1 MWクラスのパルス中性子散乱施設が建設されると、2010年に新しい全散乱装置NOVAが建設された。HIT-IIの設計をほぼ踏襲するとともに、界面活性剤ミセルやメソポーラスシリカ材料などナノテクノロジーで用いられる試料の構造解析用に小角に検出器を配置することにより、ミクロスコピック(数Å)からメソスコピック(数百Å)にわたる構造が同時に決定できる性能を有する。位置分解能はHITに比べて1桁以上向上している。本NOVA装置は、NEDO事業(水素貯蔵材料先端基盤研究事業2008-2011, 研究代表者: 秋葉悦男)から13億円を費やして完成したものであ

る。2012年からは一般共同利用装置として国内外の研究者に解放されて、化学のみならず、物理、金属、生物、鉱物など幅広い研究領域にわたり世界最高性能の状態分析環境を提供している。

水和イオンは、配位子置換反応の出発イオンであり、その構造は錯形成反応を理解するための必須情報である。原子の化学的性質が似ていても中性子の散乱長は異なることを利用した中性子同位体置換法を適用し、同位体置換イオンの水和構造(溶質-溶媒相互作用)のみが選択的に決定される。 ^{107}Ag と ^{109}Ag 同位体を用いた過塩素酸重水溶液測定では、銀イオン周りの水和水分子の酸素原子と水素原子の位置を同時に0.01 Åの精度で決定し、銀イオンの水和数は定説であった2ではなく4であり、水分子の双極子はAg-O結合に対して45度傾いていることが明らかになった。この成果により、高校の教科書や専門書の当該内容が改訂された。ナノテクノロジーの材料であるタンタニド(III)イオンに同形置換法を適用して、軽希土~重希土イオンの水和構造が決定された。タンタニド(III)イオンへの水分子の双極子の配向角は10~20度であり、配向角度は金属イオンの酸化数に依存することが明らかになった。高密度電池や湿式精錬では非水溶媒中のイオンの溶媒和構造が重要視されている。 ^{35}Cl と ^{37}Cl 同位体を用いて、塩化物イオンの溶媒和構造を重水、重メタノール、重N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液中で決定された。配位溶媒分子の配向は溶媒に依存することが明らかになった。これらの水とイオンや溶媒和イオンの精密な構造は、水とイオンクラスタの分子軌道計算などの基礎化学分野の発展に大きく貢献した。

近年、リチウム二次電池中のリチウム溶液の状態分析に対する要望が急速に高まっている。また、過飽和や過冷却状態の水溶液は、結晶の溶解・析出メカニズムを明らかにする上で重要である。 ^6Li と ^7Li 同位体を用いて、室温から173 Kにおける濃厚塩化リチウム水溶液($\text{LiCl} \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ 組成)の過冷却・ガラス状態の構造が決定され、その構造は常温における構造が凍結したものでないことが明らかになった。この方法は、現在Li電解液中でのLiイオンの溶存状態分析に応用されている。

有機溶媒-水二成分溶液は、分離分析におけるクロマトグラフィーの移動相として、また、生体系では α -ヘリックスを誘起する変成剤として使用される。H/D置換した7種類のエタノール-水二成分溶液の同位体置換測定から、水とアルコール分子は均一に混ざらず、それぞれ自己集合

したマイクロ相分離構造をとっており、この溶液の物理化学的パラメータの異常性発現やタンパク質の α -ヘリックス構造転移の原因であることが明らかになった。さらに、NaCl-アセトニトリル-重水系の中性子小角散乱により、系のマイクロ不均一構造が塩誘起する相分離メカニズムであることも明らかにされた。この成果は、高い電荷をもつ金属ポルフィリン錯体の溶媒抽出の実用化につながった。一方、ゲルクロマトグラフィの固定相であるメソポーラスシリカ中の水や液体の構造は分離機構を理解し、さらに分離能向上に重要である。細孔径が21 ÅのメソポーラスシリカMCM-41中に吸着した水は170 Kまで液体として存在し、シラノール基(SiOH)表面との強い水素結合により水の四面体構造が歪んでいることが明らかになった。バルク水では135 K以下では必ず氷結するので、シリカ細孔水が不凍水の研究対象として注目されている。

Ti(-3.44 fm)とZr(+7.16 fm)の散乱能の違いを利用して、中性子散乱能がゼロになるTi/Zr合金(67.7% Ti:32.3% Zr)を用いて、200 MPaまで測定可能な高温高压セルが製作された。さらに、中性子構造因子を基に、二体ポテンシャルを改良してMonte Carloシミュレーションを併用する、Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)法を用いて溶液の三次元構造が可視化された。超臨界メタノールは、廃プラスチックから原料を回収する溶媒としてグリーンケミストリーで注目されている溶媒である。融点から超臨界状態に至る熱力学条件下で3種類のH/D置換メタノールを測定し、メタノールクラスター定量的評価ができることを示した。さらに、超臨界水中でのイオン水和の構造を測定し、超臨界水の誘電率の減少とイオン対形成・結晶析出機構をイオンの水和構造から評価されている。¹⁾

2. X線回折法による液体・溶液の構造

溶液からのX線散乱強度は、結晶に比べて $10^3 \sim 10^4$ オーダー少ない。強力なX線発生源である回転対陽極X線発生装置と、散乱X線を広い二次元空間で同時測定可能なイメージングプレート検出器を組み合わせることで、実験室で数日を要した溶液の測定時間が1時間に短縮された。²⁾ 98 MPa, 649 Kまで測定できるベリリウム高温高压セルが開発され、世界で初めて重臨界水および超臨界水のX線回折測定が実現した。中密度の超臨界水中では水素結合が存在することを証明された。²⁾ 同様の装置は、より強力な放射光施設(Daresbury, SPring-8)に導入され、測定時間はさらに数分に短縮されている。しかしながら、この装置は角度分散方式のためにベリリウムセルの散乱が妨害となる。新たに半導体検出器を用いたエネルギー分散方式X線回折装置³⁾が製作され、さらに0.1~0.2 mm開口幅の入射および散乱スリットを用いて散乱ダイヤモンドがベリリウムセルに当たらない高温高压セルが開発され、セル

散乱フリーの重臨界水のX線スペクトルが得られている。³⁾ このX線データを用いてEPSRモデリングを行うことにより、温度上昇に伴う水の三次元構造変化の定量化と可視化が可能になった。

液体窒素クライオスタットを用いることにより、低温の過冷却やガラス状溶液の構造が決定された。138 K付近のLiCl \cdot 5H $_2$ O組成の水溶液ではLiの水和殻に比べてCl $^-$ の水和殻が発達すること、低温ZnX $_2$ (X = Br, I)RH $_2$ O(R = 5, 10)水溶液中で起こる不均化反応 $2[\text{ZnX}_2(\text{H}_2\text{O})_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{ZnX}_4]^{2-}$ の要因は、低温で発達する水分子間水素結合(溶媒-溶媒相互作用)によるものであることが明らかになった。この成果はガラス転移の基礎分野のみならず、食品の低温保存などの応用分野に影響を与えた。

ガス脱吸着装置を導入することにより、メソポーラスシリカMCM-41や無機有機ハイブリッドPMOやバイオゲルSephadexG15に閉じ込められた液体の*in situ*構造解析が可能になった。さらに、低温窒素ガス吹付けクライオスタットを開発して、メソ細孔物質中の不凍水の構造が決定されている。これらの成果は、生体系の不凍水の特性和ゲルクロマトグラフィーによる物質分離機構の解釈に有益な指針を与えた。MCM-41中に硝酸銀水溶液を取り込ませた試料にAgK X線を照射することにより、金属銀クラスターが生成することが見出されている。この成果は細孔に沿ったナノワイヤの合成につながる成果として、ナノテクノロジーの分野でおおいに期待されている。

分離分析や溶媒抽出に用いられる有機溶媒-水二成分溶液の構造が明らかにされた。エタノール-水、アセトニトリル-水、ヘキサフルオロイソプロパノール-水、1,4-ジオキサン-水、テトラヒドロフラン-水のX線測定から水クラスターと有機溶媒クラスターのマイクロ相分離が存在し、両者の構造転移が熱力学量の異常性の要因であり、タンパク質の α -ヘリックス転移が誘発される要因であることが明らかになった。

2015年にはJ-PARCでは1 MW運転が計画されており、通常のX線回折用試料体積での測定が可能になり、高価な同位体置換実験も容易になる。また、高強度コヒーレント光を供するX線自由電子レーザー施設(SACLA)では数十マイクロサイズの液滴の構造解析も実現されるであろう。

文 献

- 1) T. Yamaguchi, H. Ohzono, M. Yamagami, K. Yamanaka, K. Yoshida and H. Wakita: *J. Mol. Liquids* **153**, 2 (2010).
- 2) K. Yamanaka, T. Yamaguchi and H. Wakita: *J. Chem. Phys.* **101**, 9830 (1994).
- 3) T. Yamaguchi, K. Fujimura, K. Uchi, K. Yoshida and Y. Katayama: *J. Mol. Liquids* **176**, 44 (2012).

液体界面

水の表面構造からタンパク質の界面アンフォールディングまで

矢野(藤原)陽子

平衡状態にある気相と液相の密度の比は、三重点近傍において 10^5 にも及ぶ。このように大きく密度の異なる2相を分けている気/液界面は、果たしてどのような構造をしているのだろうか。界面層の厚さはどのくらいになるのだろうか？ 表面の分子はどのような配向をとっているのだろうか？

気/液界面層の構造を見ようとする試みは、すでに1世紀も前から行われていた。かのレーリー卿は、1891年に水面で反射した光の楕円率を測定した。彼は暗くした部屋に水槽を置き、小さい窓から入ってきた太陽光がブルースター角に一致した時に(太陽の高度が変化するため入射角が変わる)、水面で反射した光を偏向子を通して観察した。得られた楕円率から水の表面層の厚さは少なくともこれくらいだという値を見積もると 3.0 \AA となる。驚くことに、これは現在知られている値とほぼ同程度である。その後、何人かの研究者が水の ellipsometry 測定を行った。1965年に学習院大学の木下是雄らは、 0° から 60° まで温度変化させると、水の表面層の厚さが 7 \AA から 20 \AA まで増加することを見た。

1990年代に入ると、欧米の放射光施設を中心としてX線の全反射現象を利用した気/液界面の構造研究が精力的に行われるようになった。その結果、気/液界面相の厚さが、静的な密度分布幅と熱揺らぎによって生じる表面張力波の平均振幅の重ね合わせで表され、後者のみが温度上昇によって増加することが明らかになった。また水銀などの液体金属表面では、原子が層状に配列している surface layering や、長鎖アルカンが融点直上で液面から先に規則構造をとる surface freezing 現象などが発見された。

全反射条件近傍でX線を試料表面に入射し、反射X線を観測する測定法をX線反射率法(X-ray Reflectivity)と呼ぶ。¹⁾ 散乱ベクトル q が界面垂直方向(z)と一致するため、界面深さ方向の電子密度分布を得ることができる。測定には、平行性の高いX線ビームを用い、 q_z^{-4} で減衰する反射率の変化を何桁にもわたって高精度で測定しなければならない。測定対象は選ばないのがこの測定法の最大のメリットであるが、液体界面を扱う場合には、試料水平型の回折計を用いなければならないことが、固体表面に比べて敷居を高くしている要因となっている。わが国では、1990年代に京都大学の松岡秀樹らがりガクと共同で、他方、学習院大学において筆者自身がほぼそと試料水平型のX線反射率計の開発を行ったのが始まりだと思われる。現在では、試料水平型の薄膜評価用X線回折計も市販されるよう

になり、液体界面のアプローチも格段にやすくなった。

一方、わが国の放射光施設に試料水平型の反射率計が立ち上がったのは、つい最近のことである。2006年あたりから、「界面化学」分野の研究者を中心にSPring-8利用者懇談会『ソフト界面科学研究会』が結成され、SPring-8に国内初の実用機が立ち上がった。²⁾ ここでは筆者らによる「タンパク質の界面アンフォールディング現象」(後述)や九州大学の瀧上隆智らによる「水/油界面吸着膜の構造相転移」などのユニークな研究が展開されている。

放射光を光源に用いる場合は、図1のように結晶の傾角を回転させて液面に対する入射角を変化させるのがワールドスタンダードとなっている。ところが、この方法だと、角度走査に伴う時間が律速となって、放射光の輝度を活かした迅速測定が行えないのが実情である。2013年にKEKの松下正らが開発した「波長角度同時分散型反射率計」は、図1のように、Siの薄板結晶を水平方向には彎曲させ鉛直方向には捻ったポリクロメータを用いてX線の波長 λ と入射角 α を同時に変化させた集光ビームを作り、広い散乱ベクトル q_z の範囲にわたる反射率曲線を同時に迅速に測定することを可能とした。角度走査の必要がないことから、現時点では10ミリ秒の時間分解能を達成している。³⁾

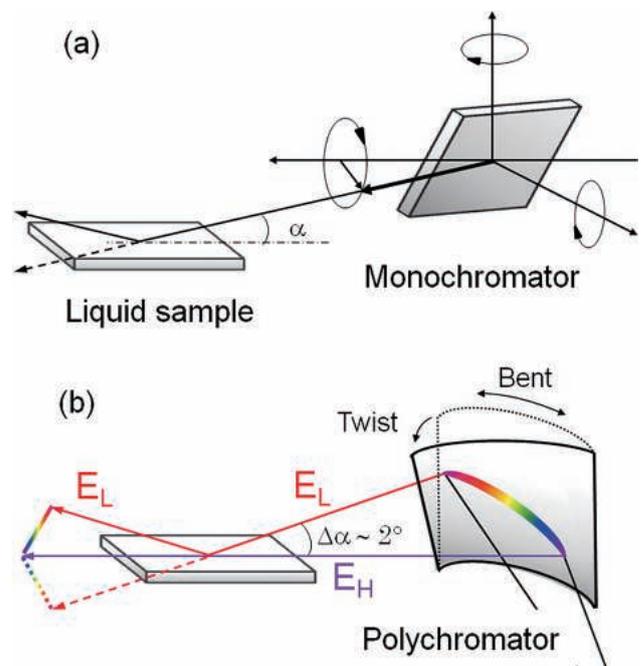


図1 放射光施設にある試料水平型X線反射率計 (a) 角度走査型 (SPring-8, BL37XU) (b) 波長角度同時分散型 (PF-AR)。

実は、国内における試料水平型の反射率計の導入は、放射光施設よりも中性子科学研究施設のほうが早い。2000年にKENSに試料水平型中性子反射率計(ARISA)が建設され(2011年よりJ-PARCのSOFIA反射率計にアップグレード)、前出の松岡らを中心として、ソフトマテリアルの構造研究が精力的に展開されている。

さて、筆者らが本手法を用いて行った研究の一部を紹介しよう。1990年代に筆者が助手を務めた学習院大学の飯島孝夫研究室では、前任の西川恵子らが、X線小角散乱法を使って溶液の構造研究を行っていた。彼らは、『ゆらぎ』という新しい尺度を用いて溶液の混合状態を記述することに成功し、「溶液化学」分野に一石を投じた。一方、筆者が助手に就いた頃は、前述のように、海外ではX線反射率法による液体表面の構造研究が大変な盛り上がりを見せていたので、これまで研究室で扱っていた溶液の表面構造を研究することにした。実は、このアプローチは非常に新鮮であった。例えば、アルコールのような両親媒性分子を水と混合すると、濃度や温度によりさまざまな混合状態をとることが知られていた。低濃度では水の水素結合ネットワークが構造を支配しているが、アルコール濃度が高くなるにつれ、アルコールの疎水基相互作用によってクラスター構造を形成する。一方、水にアルコールを混合すると、アルコールが水溶液表面に過剰に集まることで表面張力を下げる。これらの現象はこれまで独立に研究されてきたが、筆者は溶液内部の構造変化に応じて溶液表面の構造も変化していることを初めて見出した。すなわち溶液内部と表面の構造には密接な相関があり、溶液表面の構造を観測することで、逆に溶液内部に潜む複雑な構造を予測することができることになる。

タンパク質、核酸、脂質などの大部分の生体分子は両親媒性物質であり、水中で疎水性相互作用によって疎水基が寄り集まることで立体構造形成の駆動力であると言われている。これはまさに上述のアルコール水溶液に潜む相互作用と同じものである。気/液界面にいるアルコール分子は疎水基を気相側に向けるようにして並ぶことを考えると、気/液界面にいるタンパク質は、もはや水中の構造を保てない、すなわちアンフォールド(変性)するだろうということが予測できる。アンフォールドのドライビングフォースとしては、脱水和、界面との疎水性相互作用、静電相互作用、ファンデルワールス相互作用、エントロピー効果がある。よって、どのような条件でどのようにアンフォールドするかを観測することで、タンパク質のアンフォールドのメカニズムについては立体構造形成機構に関する知見を得ることができると思われる。

筆者は、水溶性の球状タンパク質リゾチームについて精力的な研究を行ったところ、気/液界面吸着過程は、図2のようないくつかのプロセスからなることがわかった。⁴⁾

吸着初期では、タンパク質は界面に吸着して、単分子膜

を形成する。この時、タンパク質と界面の相互作用が支配的となる。気/液界面の場合は疎水性相互作用、固液界面の場合は、固体基板の性質による。水溶性のタンパク質は、疎水部を内側に親水部を外側にした立体構造をとっているため、疎水性界面に吸着する場合は、変性を伴い、親水性界面に吸着する場合は、ほとんど変性しない。一方、気/液界面のような疎水性界面では、薄く、かつ気相付近が高密度になるように変性することがわかった。またリゾチームの濃度が低いほど、吸着速度は遅くなり、変性度合いも大きくなる。

吸着中期では、吸着初期で形成された単分子膜にタンパク質が吸着して多層膜を形成する。第2層の膜の密度は、第1層よりも小さく膜厚が厚いことから、第1層とは異なる構造をとっていると考えられる。すなわち吸着中期では、タンパク質間の相互作用が支配的になるため、吸着初期に比べて変性の度合いが小さい。

図2には、時分割X線反射率測定によって得られた時間スケールを入れた。このうち、リゾチームが界面に吸着し、アンフォールドするまでの時間は、現時点では捉えられていない。前述の「波長角度同時分散型反射率計」を用いて測定を行ったところ、吸着1秒後には、すでにアンフォールドしていることを観測した。迅速フロー法とX線小角散乱を組み合わせた実験では、溶液内におけるタンパク質のフォールディングはサブミリ秒で起こることが報告されている。よって時分割X線反射率測定によってタンパク質のアンフォールディング過程を捉えるためには、測定の時間分解能の向上のみならず、最小の不感時間で測定を開始する技術の導入が必要となる。

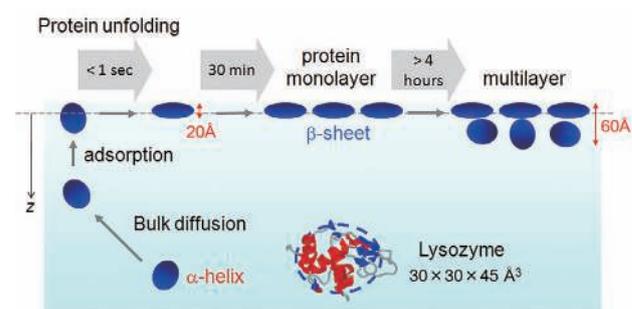


図2 球状タンパク質リゾチームの気/液界面吸着過程(二次構造についてはFT-IRの結果を参照した)

文献

- 1) 桜井健次編:「X線反射率入門」, 講談社サイエンティフィック(2009).
- 2) Y. F. Yano, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada and H. Yamada: *J. Synchrotron Rad.* **17**, 511 (2010).
- 3) T. Matsushita, E. Arakawa, W. Voegeli and Y. F. Yano: *J. Synchrotron Rad.* **20**, 80 (2013).
- 4) Y. F. Yano: *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 503101 (2012).

高分子固体膜表面の結晶構造

佐々木 園

物質の表面は、固体内部(バルク)の構造の周期性や対称性の低下により、バルクと異なるエネルギー状態にある。このために、物質の表面を構成する原子・分子はバルクと異なる凝集構造と運動性を有することが知られている。ナノ構造評価法の1つである微小角入射X線回折(Grazing-incidence X-ray Diffraction : GIXD)法は、ダイレクトX線を試料表面すれすれの角度で入射して薄膜・表面からのブラッグ回折を検出する手法である。理想的に平滑な表面を有する試料では、ダイレクトX線の入射角 α_i が試料の全反射臨界角 α_c よりも小さくなると全反射が起こる。全反射条件下の試料表面近傍では、X線の強度は深さ方向に指数関数的に減衰する。この波はエバネッセント波と呼ばれており、その強度が1/eになる侵入深さは α_i に依存して数マイクロメートルから数ナノメートルに大きく減少する。 $\alpha_i < \alpha_c$ でGIXDをin-plane(面内)およびout-of-plane(面外)方向で検出することにより、試料表面に平行および垂直な方向の原子・分子レベルの周期構造をそれぞれ評価することができる。シンクロトロン放射光の高輝度X線を光源に利用したGIXD法の発展により、軽元素が主な構成元素であるため回折強度が微弱なソフトマターの薄膜・表面の結晶構造、結晶化度、そして分子配向性に関する詳細な知見が得られるようになった。

結晶性高分子(ポリマー)は、固体状態で結晶領域と非

晶領域が複雑に混在した階層構造を形成することが知られている。結晶性高分子の典型例である高密度ポリエチレン(HDPE, $-(CH_2CH_2)_n-$)は、板状微結晶であるラメラ晶と非晶が交互積層して中心から放射状に成長した球晶を形成する。結晶性高分子固体膜表面のナノ構造特性を明らかにするために、大型放射光施設SPring-8のBL13XUビームラインのアンジュレータ光源と多軸回折計を利用した面内GIXD測定により、熔融状態から等温結晶化したHDPE膜の結晶構造とみかけの結晶化度を評価した。¹⁾⁻³⁾ HDPE膜の膜厚は約400 nmで、生成した結晶は面内で無配向であった。HDPEの結晶構造は斜方晶系、空間群は $Pnam$ である。図1は、383 Kで等温結晶化させたHDPE膜に対して、波長が0.10 nmのダイレクトX線を α_c 以下および以上の角度(0.11° および 0.20°)でそれぞれ入射して測定した表面近傍およびバルク領域(膜全体)の面内GIXDプロファイルである。面内GIXDプロファイルを複数のピークに波形分離後、各ピークに対して斜方晶系でミラー指数付けを行い、 hkl 反射の面間隔 d_{hkl} から格子定数を求めた。図2に示すように、HDPE膜の表面近傍では、斜方晶系結晶の面内方向の格子定数 a および b はバルク領域のそれらと比較して小さく、また、等温結晶化温度 T_c に依存して増大

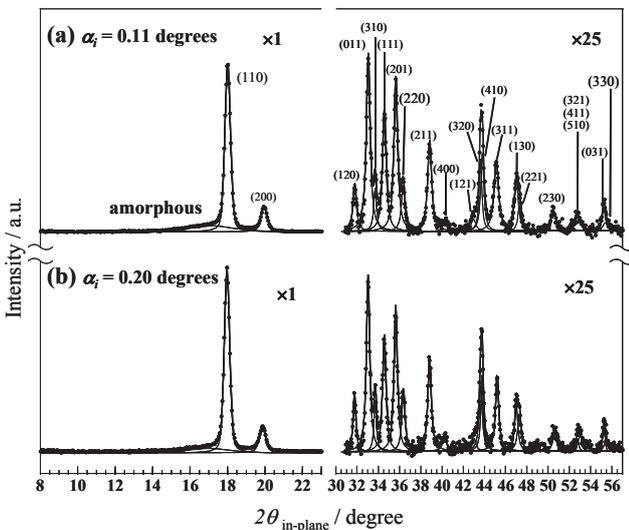


図1 熔融状態からの温度ジャンプの後に383 Kで24 h等温結晶化させたHDPE膜の面内GIXDプロファイルダイレクトX線の入射角 α_i : (a) 0.11° , (b) 0.20° , 入射X線の波長 λ : 0.1285 nm^{-1}

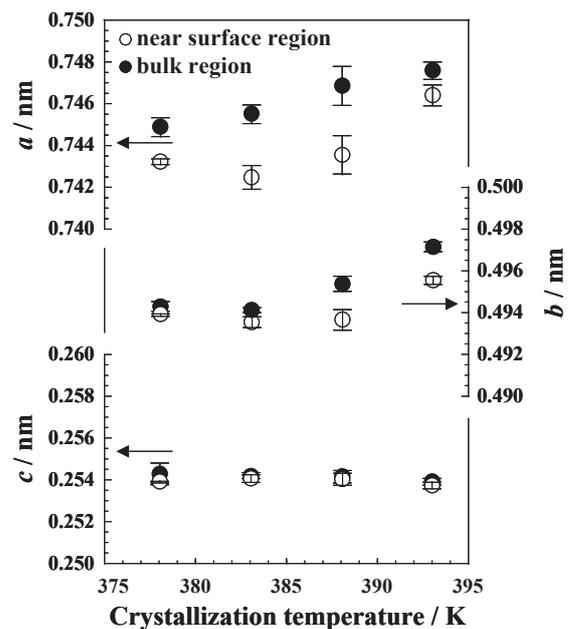


図2 熔融状態から383 Kで等温結晶化させたHDPE膜における面内方向の斜方晶格子定数の結晶化温度依存性 ○: 表面近傍, ●: バルク領域(膜全体)

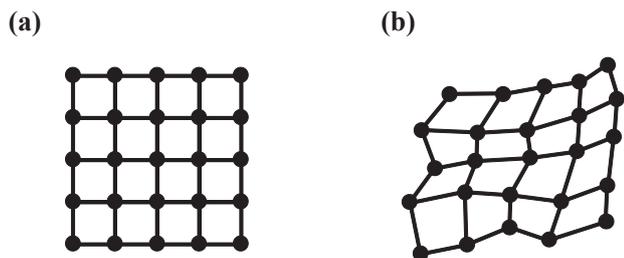


図3 理想格子(a)とパラクリスタル格子(b)の模式図

することが明らかになった。格子定数 c は固体膜の表面およびバルクでほぼ等しく、 T_c に依存せず一定値を示した。斜方晶 c 軸はHDPEの分子鎖軸と平行であることから、格子定数 c は外場因子の影響を受けにくいと考えられる。このことから、HDPE膜表面近傍ではバルク領域に比べて結晶格子サイズが小さい、すなわち結晶の密度が高いことが示唆された。一方で、同じ T_c 条件で溶融状態から結晶化させた塊状HDPEの斜方晶格子定数 a および b は図2のそれらより小さい値であった。このことから、溶融状態からの急冷過程で誘起される面内方向の残留歪が表面近傍で小さいことが示唆された。面内GIXDプロファイルから見かけの結晶化度 X_c を評価したところ、表面ではバルクと比較して10%程度低かった。これは、HDPE固体膜の表面近傍とバルク領域でラメラ晶の配向性や積層様式が異なるため、もしくは、膜最表面に非晶層が局在化しているためと考えられる。図3(b)に示すHosemannのパラクリスタル格子モデル⁴⁾に基づき110反射の高次反射の積分幅を解析することにより、固体膜の表面近傍とバルク領域における面内[110]方向の結晶格子の数 N と第2種の乱れを反映する g 因子を評価した。ここで、結晶格子の数 N は微結晶サイズに比例する。また、格子の第2種の乱れとは、各格子点が理想結晶の格子点になく、隣接格子点間にも統計的なずれがあり、長距離秩序性がまったくない状態である。図4に示すように、HDPE固体膜の表面近傍では、バルク領域と比較して、いずれの T_c においても微結晶サイズはほぼ等しいが結晶格子の第2種の乱れの程度が大きいこと

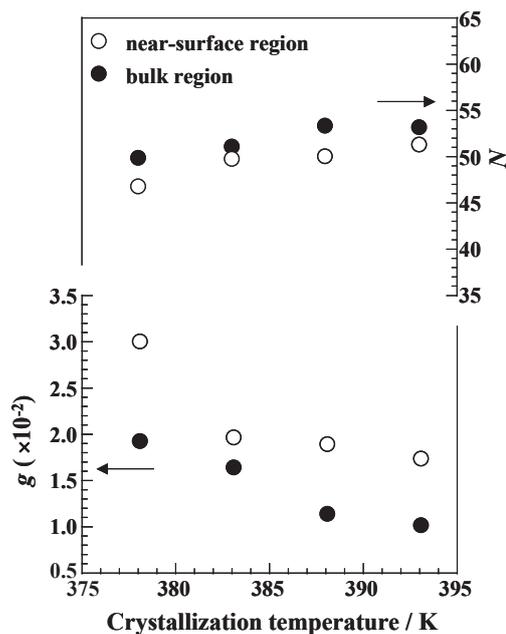


図4 HDPE膜における面内[110]方向の斜方晶系格子の数 N と第2種の乱れの程度を反映する g 因子の等温結晶化温度依存性
○：表面近傍，●：バルク領域(膜全体)

がわかった。以上のことから、高分子固体膜の表面近傍の結晶構造は、バルク領域のそれとは異なることが実験的に初めて明らかになった。

文献

- 1) H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara and T. Kajiyama: *Macromolecules* **36** (16), 5905 (2003).
- 2) H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara and T. Kajiyama: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29** (1), 251 (2004).
- 3) H. Yakabe, K. Tanaka, T. Nagamura, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara and T. Kajiyama: *Polym. Bull.* **53**, 213 (2005).
- 4) R. Hosemann and A. M. Hindleleh: *J. Macromol. Sci. Phys.* **B34**, 327 (1995).

Sono Sasaki, 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科バイオベースマテリアル学部門(准教授)

第4章

構造化学・材料化学

5. 材料化学

有機ナノ結晶の作製と機能

中西八郎

ナノ結晶とは、サイズがnmオーダーの領域にある微小な結晶を言う。サイズが μm 以上の大きな結晶(粉体やバルク結晶)は、有史以来広く研究対象とされ、さまざまな実用に供されてきたが、1980年代に、無機半導体や金属の結晶のサイズがnm領域にまで小さくなると、その特性や機能は、サイズや形状に依存して、バルク結晶とは異なるユニークなものに変化する、すなわち量子サイズ効果を発現することが見出されて以来、ナノ結晶は孤立原子・分子とバルク結晶の間に位置する物質・材料の新たな鍵状態の1つとして、注目されるようになり、ブレイクスルーへの展開を期待して、盛んに研究開発されるに至った。このような流れの中、有機分子系の物質・材料で、ナノサイズの結晶を作製し、特性を調べようとする研究は、無機系ナノ結晶に遅れること10年、1990年代の初めにわが国主導で開始され¹⁾その後、ナノテクブームに乗った形で、世界中で成果が多々蓄積されるに至った²⁾

まず、有機ナノ結晶の研究の出発点となるナノサイズ結晶の作製法については、多くの有機物質が熱に弱いために、先行した無機物質系では多用されていた真空蒸着法が、有機系では主流になり得ないことが想定された。そこで、数種の湿式法が探究された結果、有機物質系に最も広く適用可能な汎用的作製法として、「再沈法」が創出され、今やほぼ確立されている。再沈法は、対象化合物を良溶媒に溶かした後、その溶液を無限希釈可能な貧溶媒に注入し、再沈殿させるという簡便、迅速かつ温和な手法であり、ナノ結晶は液分散状態で得られる。結晶化しにくい化合物や難溶性化合物への対処法、自動化・量産手法も開発され、可溶である限りほぼすべての有機化合物のナノ結晶化が可能になりつつある。油滴の中で結晶化させるエマルジョン法の有用性も示されている。

次に、分子分散状態やバルク結晶と比べての、有機ナノ結晶の個性の解明では、例えば、結晶サイズに依存して、吸収や発光の色が変わることが見出されている。サイズが小さくなるにつれて吸収や発光が高エネルギー側へシフトする現象であり、前述のごとく、無機ナノ結晶で先行して見出されていたが、有機ナノ結晶の現象は無機ナノ結晶よりも一桁大きなサイズ領域で発現する点で異なっており、有機物質系に特有の現象と言える。ほかにも、ナノ結晶のほうが化学反応性が高くなることや単結晶転移現象が起こりやすくなること、バルクと異なる結晶多形、したがって異なる物性や機能が発現することなど、有機系に特徴的な

現象が多々見出されている。これらすべての現象が、有機のナノ結晶では、無機系や有機のバルク結晶に比べて、結晶格子が柔らかい、すなわち分子間相互作用が弱くなっているために起こるとして理解される。これが、有機ナノ結晶の個性と言えよう。この分野の今後の発展に繋がる結果として、有機と無機とのナノサイズの結晶同士での複合により、加成性を超えた電子状態が発現することも見出されている。

応用展開に向けた、有機ナノ結晶の材料化手法としては、まず、サイズ形状の揃ったナノ結晶の分散液を作製した後、その分散液からの、通常のスピコートに加えて、静電吸着による累積薄膜化手法、ナノ結晶の包み込みによる球状粒子化手法、分散液そのものを液・晶として用いる手法、液中で電場・磁場配向させた後に系を固化させる手法など多種提示されている。

最後にこの分野での今後の課題であるが、基礎研究面では、ナノサイズの有機結晶の結晶構造の迅速解析手法の確立・普及が急務である。応用展開では、現在までに μm 以上のサイズの粉体として使われてきた光学材料、電子材料、電界発光材料、写真・印刷材料、医薬、農業、化粧品、補助・健康食品など、きわめて広範な産業分野の物質・材料が、ナノ結晶化することで、高品質化、高性能化、エコ化、さらには革新されることが期待できる。事実、再沈法による顔料ナノ結晶の新規製造プロセスの開発では、10 nmオーダーでのサイズ、形状を揃えた色材の分散膜を作ることで、ほとんど散乱のない、色の鋭いカラーフィルターを量産できることが実証されている。また、薬の場合でも、サイズ、形状、多形を制御した純ナノ薬剤³⁾などの登場により、従来の薬にない働き・薬効、そして、使い方が可能になるなど、多方面でナノ結晶化の活躍が期待されている。

文献

- 1) H. Kasai, H. N. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1132 (1992).
- 2) 笠井均, 及川英俊, 中西八郎: 実験化学講座28 (ナノテクノロジーの化学), 日本化学会編, 丸善, 266 (2005).
- 3) H. Kasai, T. Murakami, Y. Ikuta, Y. Koseki, K. Baba, H. Oikawa, H. Nakanishi, M. Okada, M. Shoji, M. Ueda, H. Imahori and M. Hashida: *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 10315 (2012).

多孔性配位高分子の構造研究の新展開

久保田佳基

多孔性物質には、古くから知られている活性炭やゼオライトのほかに多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)¹⁾と呼ばれる金属錯体がある。また、アモルファスシリカの中に規則配列したメソスケールの細孔をもつ物質や、最近では上記の結晶性の多孔性物質の中にメソ孔が配列した新しい物質も作られている。これらの物質の用途としては、その細孔を利用した原子や分子の貯蔵や分離・精製、触媒作用などの化学反応場としての利用などが考えられる。これらの応用のためにはホスト骨格とゲスト分子の間の相互作用を理解することが重要であり、そのためには骨格構造だけでなく、細孔内の分子の位置や配向の情報を得ることが必要である。

X線回折は結晶性物質について原子レベルの構造を明らかにするための有力な方法であるが、例えばガス分子が細孔内に吸着した状態での結晶構造解析は2000年頃までは例がなかった。これはおそらくガスが物質に吸着した状態を作り、X線回折データを測定する環境や装置の整備が困難であったためと考えられる。そのような中、2002年に京都大学の北川進グループを中心とする共同チームがPCPの酸素吸着状態のX線回折データその場測定により、吸着ガス分子の観測に世界で初めて成功したことが大きなブレイクスルーとなった。²⁾これを契機にX線や中性子線の回折を用いて、ゲスト分子まで含めた結晶構造を解明する研究が少しずつ増えてきた。

ここで、PCPについて簡単に紹介しておく。PCPは金属イオンと有機配位子を組み合わせて合成された結晶物質であり、MOF (Metal-Organic-Framework) という呼び方もポピュラーである。PCPの先駆的研究は、北川進や森和亮、藤田誠、Omar M. Yaghiら各グループで進められた。これらの物質の研究が始まった当初は、減圧によりゲスト分子を取り除くとその骨格構造が崩壊してしまうものがほとんどであったが、1990年頃からApoHostの状態でも骨格・細孔構造が保たれるものが合成されるようになり、新しい局面を迎えた。PCPは従来の多孔性物質にはないいくつかの優れた特徴をもっている。PCPは一般的に自己組織化により作られ、ナノスケールの細孔が規則的に配列した結晶物質である。きわめて大きな細孔表面積をもつためPCPは優れたガス吸着能を示す。また、細孔を隔てる壁は有機分子1つにより構成されていることが多く、その高い空隙率により重量当たりの吸着量という観点でも実用的に有利である。そして、PCPは金属イオンと有機配位子の組み合わせを変えることにより、さまざまな大きさ

と形の細孔構造を作ることができる。この時、機能をもった分子の修飾により、例えば、親水性や疎水性など細孔に機能を付加することも可能である。このようにPCPは設計性がきわめて高く、各研究者が思い通りの機能性物質をデザインして合成しやすい点は大変重要であり、それが今日非常に多くのPCPを対象とした論文が発表されている理由の1つであろう。そして、PCPの研究を大きく展開した北川進とOmar M. Yaghiが2010年のノーベル化学賞の候補に名前が挙がったことも記憶に新しい。

さて、ここで結晶構造解析に話を戻すが、北川進グループの構造研究が成功した技術的な要因は大きく次の2つであると考えられる。

- 1) デバイシユラカメラによる放射光回折法とガス吸着装置を組み合わせたその場測定システムの構築
- 2) MEM (マキシマム・エントロピー法)/Rietveld解析によるガス分子吸着状態の初期構造モデル導出

ガス吸着状態を実現するためには試料を周りの大気から隔てる必要があり、一番簡単な方法としてはガラスキャピラリーや容器に試料とガスを封入する *ex situ* の測定法が考えられる。この場合、容器内のガスの量は一定であるが、小さなスペースの中の圧力を精密に制御して封じ切めることは簡単ではない。それでも飽和吸着状態を作るだけなら十分な量のガスを封入すれば実現しやすい。しかし、特にガス吸着研究の専門家は加熱真空引きしてApoHostの状態を観測したり、導入ガス圧力を制御しながら吸着等温線に対応した状態を観測したりしたいと考える。そして、吸着等温線のステップの部分や吸着の過程で何が起きているのかを知りたいと考える。したがって、X線回折実験において同じ試料に対して温度や圧力をモニターしながらその場測定をすることが求められる。また、ガス圧力などの条件のあいまいさ、準備した個々の試料の状態(粉末の充填率など)の違いなどを避けることも重要である。

SPring-8の粉末回折ビームラインBL02B2の大型デバイシユラカメラは、そのようなガス吸着その場測定を実現するのに大変適していた。まず、写真法であるのですべての回折線が同時に測定可能であり、イメージングプレートを使うことにより大変統計精度が高い回折データが短時間で測定可能である。ステップスキャンは構造解析用の全回折データを測定するには時間がかかるため、ガス吸着状態に限らず温度や圧力を一定の状態に長時間保ちながら測定するには不利である。温度制御については、窒素ガス吹き付け型低温/高温装置(低温90~473 K, 高温300~1000

K)を使用する。粉末試料を充填したガラスキャピラリーに温度を制御した窒素ガスを直接吹き付ける方法は非常に簡便である。密閉型クライオスタットを使えば制御温度の安定性は高くなるが、スループット向上の観点で吹き付け型のほうが有利である。測定温度については、ガス吸着の分野で興味をもたれているガスの多くは水素を除き、沸点が液体窒素温度以上であり、窒素ガス吹き付け型装置を用いれば十分な温度範囲である。水素吸着や低温でのPCPの物性研究に対しては、ヘリウムガス吹き付け型低温装置(10~150 K)を利用することも可能である。さて、肝心のガス導入部であるが、デバイセラーカメラは可動部が少ないため、試料周りにアタッチメントを挿入可能なスペースが十分にある。粉末試料をガス雰囲気につためるためにガラスキャピラリーを取り付ける特別な試料ホルダーを作製した。当初はエポキシ系接着剤で大気との間を止めていたが、後にはOリングを使用することにより取り付けが簡単になった。また、始めはバルブと配管、圧力計を繋いだ簡単なガスハンドリングシステムにガスポンペを接続して手動でガスを導入していたが、2007年頃にガス吸着等温線測定装置をベースとしたガス・蒸気圧力制御システム(GVPC)が製作された。この装置では0.01 Pa程度の低圧部のガス圧力制御ができるので、吸着等温線の低圧部の急激な立ち上がりの部分の条件が実現可能である。つまり吸着等温線に対応した状態の回折データの測定が容易にできる。以上のようにデバイセラーカメラとガス導入システムの組み合わせは非常にうまくマッチし、PCPのガス吸着構造解析が加速した。そして、その成果が広く知られるようになると、PCPに限らず、シリカメソ多孔体やゼオライトなど多孔性物質の構造研究に利用されるようになった。また、多孔性物質だけでなく、合金ナノ粒子の構造研究では水素吸蔵・放出サイクルを繰り返すことにより固溶体が形成されていく様子が観測され、その場測定ならではの秀逸な成果も得られた。

次に結晶構造解析法について述べる。PCPのガス吸着構造解析では主に粉末法が用いられている。合成直後の結晶構造を調べるために単結晶法はよく使われているが、ゲストの導入・放出により単結晶が崩壊することが多いのでガス吸着構造解析は難しい。とくにPCPがもつ最大の特徴とも言える骨格構造の柔軟性のために単結晶の維持は困難である。骨格構造が強固であり単結晶法が適用可能な場合は直接法などの通常の方法により結晶構造を解くことは簡単である。しかし、粉末法の場合、それは簡単ではない。予備知識がない場合、細孔内のどこにどのような向きにガス分子が吸着しているかはわからない。そのような場合、考えられるいくつかの配置に対してRietveld解析を行い、実験データに合う解を求める方法が考えられるが、多数の試行錯誤を繰り返す必要があり、また、選んだ構造

モデルの中に解が必ず含まれているという保証もないという難しさがある。このような吸着ガス分子の配置や配向の初期構造モデルを得るための方法の1つとして、マキシマム・エントロピー法(MEM)とRietveld法を組み合わせた解析法が挙げられる。この手法の詳細については原著論文や解説記事をご覧ください。近似構造モデルによるRietveld解析とモデルフリーな電子密度解析法により、構造モデルに含まれていないが本来実験データに含まれているはずの情報を引き出すことができる。例えば、PCPの場合は、合成直後の骨格の結晶構造モデルを用いることにより、吸着分子をイメージングすることができる。

この方法を用いることにより、CPL-1と呼ばれるPCPに吸着した酸素分子の形状を想像させる電子分布が細孔内にイメージングされ、吸着酸素分子の位置と配向まで含めてその結晶構造を明らかにすることに成功した。この手法の成功のキーの1つは真の結晶構造モデルをよく表す近似構造モデルが得られることである。PCPの中でも配位結合や有機配位子の構造の自由度が小さいものは、合成直後の構造やApostostの構造モデルが良い近似構造となり、比較的うまく解析ができる。しかし、PCPの中にはInterdigitate型と呼ばれる、骨格を形成する分子の層同士が π 電子相互作用により弱く結合したものも存在し、ガス分子の吸脱着により非常に大きな構造変化を示すものがある。このような場合にApostost構造は良い近似ではなく、MEM/Rietveld解析にとっては不得手なケースである。現在では、粉末回折データに対して直接法を用いる方法や、構造モデルを必要としないCharge Flipping法などの解析法も使われているが、柔軟性の高い構造や有機配位子自身ももつ構造自由度が多い構造に対しては、粉末未知結晶構造解析のテクニックが必須となってきていると感じている。

今日、さまざまな機能をもつ新規PCPが多数合成されているが、その機能を活かして実用化するためには吸着分子まで含めた精緻な結晶構造情報が重要であることは認識されていると思われるが、結晶構造解析における困難な問題はまだまだ多い。今後、自分も含めて結晶学に携わる研究者がさまざまな手法とアイデアを駆使してこれらの問題を解決し、物質科学研究に貢献できるよう期待したい。

文 献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro: *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 2) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. Chang, T. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata and M. Takata: *Science* **298**, 2358 (2002).
- 3) Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi and S. Kitagawa: *Coord. Chem. Rev.* **251**, 2510 (2007).

芳香族化合物のシリカライト-1ゼオライトへの吸着過程と構造

横森慶信

トルエンの不均化, p-キシレンの異性化, パラフィンからの芳香族化合物の合成, シクロヘキセンの水和反応などの触媒として, ZSM-5やシリカライト-1のMFI系ゼオライトが広く利用されている. しかし, その反応機構の詳細については明らかになっていない. われわれはこの反応機構を明らかにするための第一歩として, シリカライト-1への芳香族化合物の吸着について, 単結晶X線解析法を用いて検討してきた.

MFIゼオライトには, b軸に平行なstraight channel (str) とa軸にほぼ平行なジグザグのsinusoidal channel (sin) とがあり, この2つの細孔が交差する所をintersection (int) と呼ぶ. 一般的に芳香族化合物は, はじめにintに吸着し一杯になると, 次にsinに吸着する. これまで, strに吸着した例はほとんどない. また, ここで述べる途中経過を見るような場合の構造解析については, 1つの結晶で途中経過の全部を見ているわけではない. 再現性の確保のために同じ吸着時間でいくつかの結晶解析を行っている.¹⁾

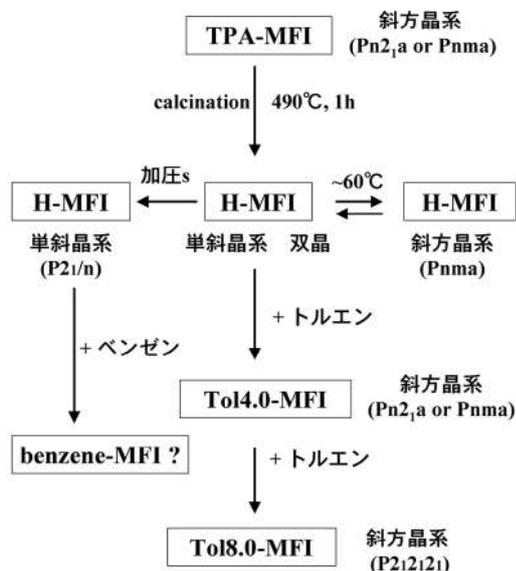


図1 MFIゼオライトの相転移

図1に, MFI系ゼオライトの相転移について空間群を含めて示した. 合成したばかりのテトラプロピルアンモニウム (TPA)-シリカライト-1は多くの単結晶X線解析結果があり, 空間群はPnmaかPn21aである. これを焼成 (calcination) することによりシリカライト-1を得ることができるが, これは双晶となっている. この場合の双晶は, 顕微鏡などの見た目ではまったくわからない. 単位格子で200~300くらいずつが単斜晶系のP21/nの双晶となってい

る. この2つの結晶相は同じもので, それぞれが単一の結晶であれば重ねることができるが, 1つの結晶の中で存在すると対称操作で重ねることができないので別の相となる.

シリカライト-1では, 細孔に吸着物質がない場合は, 単斜晶系が最も安定な構造であり, これに吸着物質が吸着するに従って, 斜方晶系の相が安定していくことが示されている. 吸着物質は大きい程, 斜方晶系の相が安定で, 小さくなるにつれて斜方晶系の相は不安定になっていく. したがって, 単斜晶系の双晶のシリカライト-1は, p-ジクロロベンゼン, p-ニトロアニリン, トルエンなどのパラ置換やモノ置換ベンゼン類を吸着すると斜方晶系Pnma (またはPn21a)の単結晶の相となって, 単結晶X線解析法で詳しい構造が調べられている. また, 吸着物質が増加するとさらに相転移が起こり, 空間群P212121の相になることも示されている.²⁾ ただし, ベンゼンを吸着した場合は単結晶とならず, これまでなかなか解析が進んでいなかった.

MFI系結晶では, 対称心のある空間群Pnmaで解析されることが多いが, ない空間群Pn21aの可能性も排除できず, 常に検討の余地がある. 特にintに芳香族化合物が数種類のコンフォメーションで吸着している時は, Pn21aで解析してintの全体像を見るほうが, 全体の流れを見誤る場合が少ない. 最終的にどちらの空間群のほうが正しいかは, 構造全体をどちらがより正確に記述できるかという点で判断されるべきだと思う.

トルエン-シリカライト-1の構造を図2に示す. この図ではわからないが, intの構造は単に酸素10員環からなる細孔が交差したような単純な構造ではない. b軸方向から見ると酸素10員環と酸素6員環で構成されているが, これをc軸方向から見ると, intersection cageとも言うべき広さがある. また, strは2つのほぼ重なった酸素10員環でできており, それらはほぼ平行なのに対し, sinでは2つの酸素10員環は平行になっておらず, 互いにある角度をもっている. その結果として, 後に説明するように吸着物質が入った時に酸素10員環が変形しにくい.

芳香族化合物の吸着はよく調べられており, トルエン, p-ジクロロベンゼン, p-ニトロアニリン, ナフタレンなどである. 吸着量が少ない時, つまり単位格子当たり4分子程度まではintに, それ以上になるとsinにさらに4分子まで入り, 全部で8分子まで入るのが一般的な傾向である. もちろんナフタレンのように大きい分子はintを占有するに留まり, トルエンなどはなかなか8分子全部までは入りにくい. いずれにしてもstrには入らない (図2). ところ

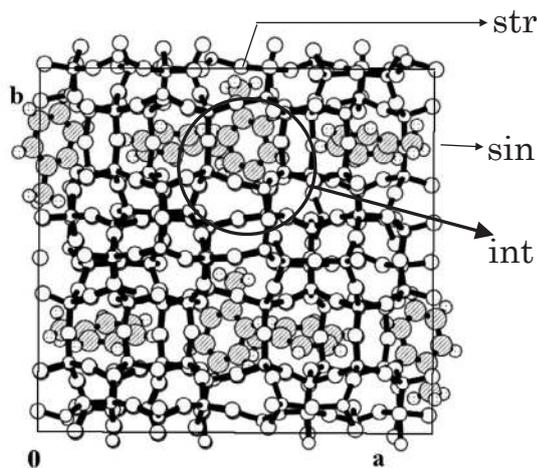


図2 トルエン6,4-シリカライト-1の構造

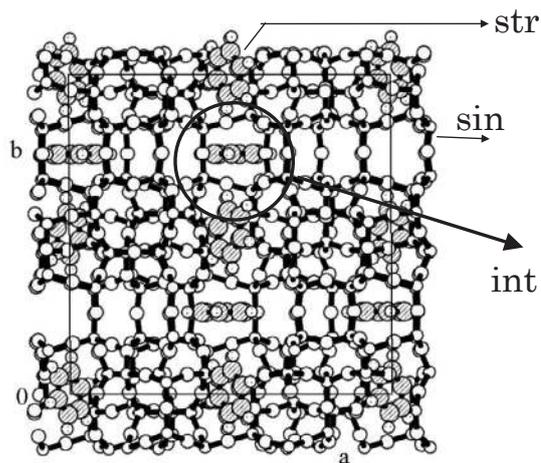


図3 ベンゼン7,2-シリカライト-1の構造

が、ベンゼンの吸着は予想外の結果であった。

ベンゼンのシリカライト-1への吸着構造を図3に示す。ベルジャー型の真空装置中で常温のベンゼンの蒸気圧下で120時間さらしたもので、完全に吸着平衡は成立していると考えられる。ベンゼンはintとstrのみに存在し、sinには存在しなかった。さらに、intのベンゼンは唯1種類しかなく、ベンゼン環はa-c面に完全に平行であった。このような配置は、エネルギー的には不利なことはわかっているので、しかるべき理由が考えられなければならない。ここで、strのベンゼンとintのベンゼンとの間の空間的な空きは0.1 Åよりも狭く、ほとんど余裕がない。一方で、トルエンのような芳香族化合物では、c軸方向から見るとintのベンゼン環がb軸方向に完全ではないが平行に近く存在する(図2)。これらのことを総合的に考えると、はじめに芳香族化合物はintに吸着し、さらに吸着物質がstrの方向から来れば、intの芳香族化合物は反発を避けてsinに押し出されていく。その結果、多くの芳香族化合物はintとsinに吸着することになる。しかし、ベンゼンの場合だけは、サイズが小さくintの中で回転して反発を避けることができ、そのためエネルギー的には有利でないがa-c面に平行になり、intの中に留まることができる。結果的に、ベンゼンだけがsinには存在しない(図3)³⁾

sinやstrを構成する2つの酸素10員環の歪みを理解することは、芳香族化合物の吸着の解釈にとっても役に立つ。酸素10員環の中の向かい合う酸素間の距離を測り、そのうち最も長いものを(1)とし、短いものを(s)とすれば、 $1/s$ の値を調べると、酸素10員環の歪みの具合がよくわかる。

strとsinの歪みの結果を簡単にまとめれば、何も入っていない時は $1/s = 1.0$ くらいで、吸着物質が入ると1.23くらいになる。また、p-キシレン、p-ジクロロベンゼン、p-ニトロアニリン、ナフタレンなどの大きな吸着物質がintの中にある場合は、分子が大きいため側鎖の一部がstrに入っていて、1.1くらいになる。strに芳香族化合物が吸着した例はベンゼンのみであるが、その値は1.23である。芳

香族化合物が入るとstrの酸素10員環はかなり扁平に歪むのである。しかし、sinはstrと少し様相が違うことに注意して欲しい。p-キシレンやp-ジクロロベンゼンなどの大きな分子が入る時は、 $1/s = 1.23$ くらいになるのはstrと同じだが、トルエンなどのモノ置換ベンゼン類では1.14以下にしかならない。もちろん、何も入っていない時は1.0に近くほとんど歪みがない。つまり、sinの酸素10員環はstrに比べて歪みにくく、芳香族化合物を吸着しにくい。

これまでのことを総合的に考えると、シリカライト-1では芳香族化合物ははじめに、strとsinの両方の入り口から侵入する。strはかなり変形しやすく吸着物質はすぐに侵入を開始して、intに溜まる。一方、sinの入り口は、channelの変形が十分でなく、吸着物質が侵入しづらい。結果的には、芳香族化合物は主としてstrから侵入して広がり、intに溜まり、さらに吸着物質が増加すると反発を避けてsinに進行して溜まる。ナフタレンのように大きな分子はintで進行は終わり、ベンゼンでは反発を避け、int内で回転して独特な配置を取る。また、p-キシレンやp-ジクロロベンゼンなどの大きな分子がsinに進行するには、int内で1/4ほど回転しなくてはならないので、少し高温の熱振動が必要となる。以上の吸着プロセスは完全に証明されたものではないが、現在の単結晶X線解析法によるデータから推測できる最も確かな物理像である。¹⁾

ただし、これは芳香族化合物についてのみ言えることで、鎖状化合物ではまったく違う様相を示すことが少しずつわかってきている。

文 献

- 1) 横森慶信：ゼオライト 28, 138 (2011).
- 2) K. Nishi, A. Hidaka and Y. Yokomori: *Acta Cryst.* **B61**, 160 (2005).
- 3) N. Kamiya, W. Iwama, T. Kudo, S. Fujiyama, K. Nishi and Y. Yokomori: *Acta Cryst.* **B67**, 508 (2011).

液晶関連物質の結晶構造

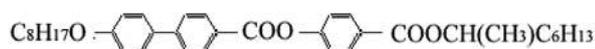
堀佳也子

物質の三態(固相, 液相, 気相)のほかに, ある種の物質群では, 固相と液相の間に両者の特徴を併せもつ液晶相が存在する. 液晶が安定な相として認識されたのは, 1888年のことであった. それから, 半世紀近く経った1933年, X線回折現象が発見されてから20余年の時期に, BernalとCrowfootは液晶挙動と結晶構造の関連に言及した. 彼らは数種の物質について, 限られたX線回折データから結晶構造を推定し, 配向秩序のみを有するネマチック相形成物質の結晶では, 分子の長軸がうろこ状に重なった構造をとり, 配向秩序に加えて二次元周期配列(層状構造)を有するスメクチック相形成物質の結晶では, 分子の長軸が揃った層状構造をとると結論した. 彼らを取りあげた物質の結晶構造が実際に解析されたのは, 1970年前後のことである.

1960年代以降, 液晶の表示装置への実用化を目指して, 液晶研究は爆発的に発展したが, 棒状有機分子の結晶構造解析例は, Haaseらによるレビュー(1999)では, 1997年までの約150種に留まっている. 結晶相と液晶相の間には, 融解に匹敵するエンタルピー変化を伴う一次の相転移が存在し, 両者を直接関連付けることが困難であること, 進展著しい液晶研究分野では結晶構造は関心外だったこと, かつて結晶構造解析が高度な専門知識を要する難しい技術であったこと, 液晶性物質は, その異方的な分子間相互作用を反映して, X線構造解析に適当な単結晶作製が難しいこと, などが理由として挙げられよう.

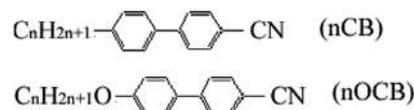
筆者は, 液晶-結晶の関連を個々の物質について見つけるのは困難であっても, 系統的な比較により, その関連を明らかにし, 相を規定している分子間相互作用を明らかにすることは可能であると考え, 液晶性物質の系統的な結晶構造解析に取り組んできた. また, 分子間相互作用下のリアルな分子構造は, コンピュータシミュレーションやほかの手段による研究に, 確実に有効な出発点を与える. 以下に, 例を述べる.

1991年に東工大の福田敦夫・竹添秀男のグループにより, 以下に示す構造の物質(略称MHPOBC)に最初の反強誘電性液晶相が発見された.



筆者らは, 結晶中の分子構造が, コアと直鎖は直線状に伸びているが, キラル鎖がこれに対し, ほぼ直角に曲がったL型であることを見出した.¹⁾ この構造に基づき, 反強誘電性の発現機構が活発に議論された. その後, L型分子は類似化合物に多数見つかり, 必ずしも反強誘電性を発現す

るわけではないことがわかった. しかし, この分子構造は, それまで, 液晶分子は伸びていると考えられ, 理論研究でも分子を棒として扱っていたことに対し, リアルな分子構造(コンホメーション)が注目される契機を与えた.

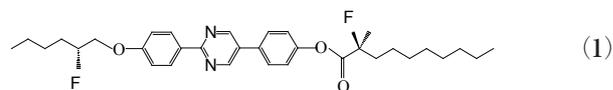


シアノピフェニル系液晶の2つの系列, 特に前者は, 室温近傍で液晶相を発現するため, 光にも熱にも安定な実用液晶材料として広く用いられてきた. また, 分子構造が単純で, 鎖長が短い場合にはモノトロピックな液晶相のみを形成し, 中間の長さではネマチック相のみ, 長くなるとスメクチック相が出現するという典型的な液晶挙動を示すため, 基礎的研究の対象としても広く取りあげられてきた.

nCBの結晶構造は, $n = 2-5$ と $n = 9-11$ が解析されていた. 筆者らは, 融点が低いため, 未解析だった $n = 6, 7, 8$ の結晶構造を解析し, 系列全体の結晶構造を比較検討したところ, n が奇数の場合にはCN-フェニル基間相互作用が, n が偶数の場合にはCN-CN基間相互作用が優勢になる(6CBは例外)という偶奇効果を見出した(1999).

nOCBの場合は, n が大きくなるとCN-CN基間相互作用が優勢になるが, 形成する相がネマチック相からスメクチック相への境目である $n = 7, 8$ では, 複雑な多形現象を示す. 筆者らは, 熱測定, ラマン分光法, 粉末X線回折を併用して, その挙動の解明に取り組んだ.²⁾ 単結晶化により得られる複数の結晶相は, いずれも不安定で, 室温放置により崩壊して得られる粉末試料が最安定相である. 残念ながら, この相の結晶構造は明らかになっていない. 結晶多形の存在は, 液晶分子間の相互作用の微妙なバランスの反映であり, しばしば見られる現象である.

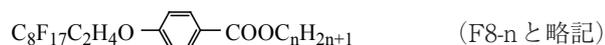
以下の構造をもつジフェニルピリミジンの誘導体(1)は, 2つのキラル中心がR-Sの組み合わせのときのみ, 光学的に等方性の珍しい液晶相を発現する.



この物質の結晶構造では, 隣り合うピリミジン環が $\text{CH}\cdots\text{N}$ の水素結合によって連結したシートが重なっている. この結果, バルキーなキラル中心が近接し, 局所的に強い相互作用を保ちつつ, 全体としてはルーズなパッキングになる.³⁾ この構造は, ほかの一連の類似物質の結晶では見られず,

この物質の特異性を示している。

機能性付与・向上に、フッ素化は有用な手法である。



は、単環であるにもかかわらず、回転障害が大きく剛直なパーフルオロ (RF) 鎖のおかげで、 $n \leq 5$, $n \geq 11$ で、モノトロピック相ながらスメクチック A 相を発現する。他方、 $6 \leq n \leq 10$ の中間の長さのメンバーは液晶相を発現せず、通常物質の液晶挙動とは対照的である。この同族列の結晶構造は、液晶相を発現する F8-2 と F8-11 では、RF 鎖とアルキル鎖がそれぞれに集合した構造 (分離型)、液晶相を発現しない F8-6 と F8-7 ではアルキル鎖と RF 鎖が交互に集合した構造 (交互型) をとり、液晶発現の有無とよい相関を示した。⁴⁾ これらの結晶構造に基づいた半経験的分子軌道法の計算により、Rf 鎖間の凝集エネルギーは、ほかの部位間の分子間相互作用に比べて小さく、Rf 鎖の凝集が、より強い相互作用によって凝集するほかの部分から排除された結果であることを示した。また、F8-4 は、図 1 に示すように、Rf 鎖が部分的に会合した、分離型と交互型の間隔的な構造をとり、室温相の 3 倍の格子をもつ低温相に、0.7 K という狭い温度範囲の中間温度相を経て転移する。

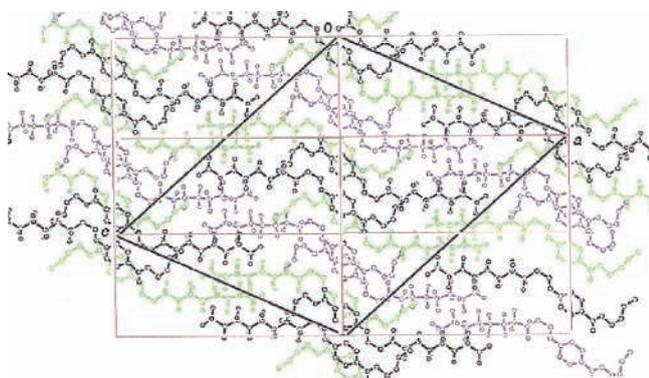
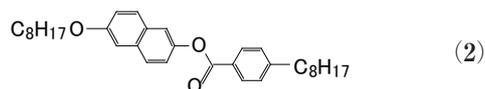


図 1 F8-4 低温相の構造。水素原子は省略。高温相 (赤線の結晶格子) では、低温相 (黒線の結晶格子) の独立 3 分子が等価になる。⁴⁾

以下に示すナフタレン誘導体 (2) は、広い温度範囲でスメクチック A 相を示す。



2 種類の単結晶 (I, II) が得られたが、図 2 に示すように、I では分子が平行に配列しているのに対し、II では交差している。I と II は、 $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用の連なり方の違いによって生ずる。室温以下では、密度の高い I が熱力学的に安定であるが、昇温により一度 II に相転移すると、低温にして

も I に戻らず、3 つの低温相に逐次相転移する。粉末構造解析の結果、これらの低温相は、いずれも II 型類似の結晶構造であり、強い $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用に規制されるため、準安定状態を保ったまま、温度変化による収縮・膨張に対応して可逆的に相転移することが明らかになった。⁵⁾

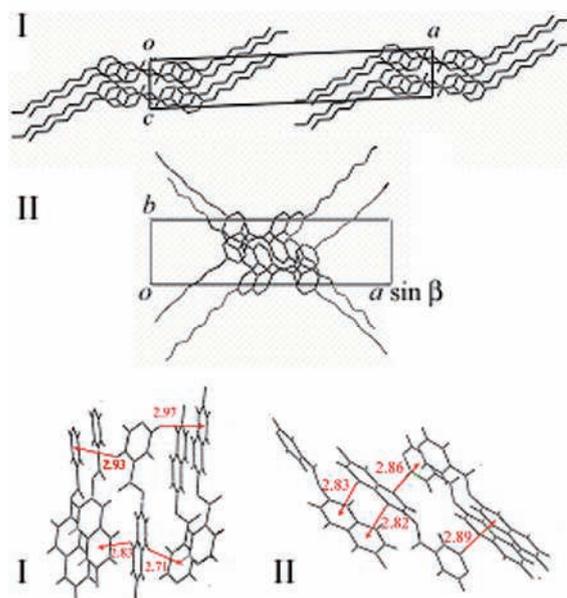


図 2 ナフタレン誘導体 (2) の結晶多形 I, II の構造 (上, 中, 水素原子は省略) と $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用 (下).⁵⁾ 数値は π 中心 \cdots H 間距離 (Å)。

以上、筆者が関与した棒状液晶分子の研究例を述べた。液晶相をとる物質は、板状、ボウル型、バナナ型、フォーク型、扇形など、分子形態も様々で、錯体、 dendrimer、超分子、分子間化合物、高分子など多岐にわたっている。フタロシアニンとその錯体 (M. Helliwell, *et al.*, 1997)、カリックスアレーン (S. Kohmoto, *et al.*, 2006)、バッキーフェロセン (Y. Matsuo, *et al.*, 2006) など、大きな分子の結晶構造も解析されている。今後、結晶構造に関する情報は、新規物質の液晶性の基礎的理解のためにますます重要になるであろう。

文 献

- 1) K. Hori and K. Endo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 46 (1993).
- 2) K. Hori, Y. Iwai, M. Yano, R. Orihara-Furukawa, Y. Tominaga, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and K. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1223 (2005).
- 3) Y. Matsunaga, K. Hori, A. Yoshizawa and T. Kusumoto: *Liq. Cryst.* **28**, 1805 (2001); www.tandfonline.com.
- 4) M. Yano, T. Taketsugu, K. Hori, H. Okamoto and S. Takenaka: *Chem. Eur. J.* **10**, 3991 (2004).
- 5) K. Hori and H. Ouchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 892 (2012).

界面活性剤と種々薬物間に形成される分子複合体の構造と 薬剤学・化粧品科学への応用

飯村菜穂子

洗浄、分散、乳化、可溶化など多様な作用をもち、薬剤・製剤領域において薬物安定化、溶解性の改善等々の目的で広く使用される界面活性剤(両親媒性物質)はcmc (critical micelle concentration)と呼ばれる濃度点を境に分子会合体(micelle)を作り、溶液の性質を大きく変化させる。また界面活性剤の水溶液に種々薬物を加えると、両者間の相互作用により粘弾性を示す特性もよく知られている。このような背景の中、筆者は界面活性剤のもつ数多くの特性、薬物との相互作用について分子レベルでの解明に挑み、micelle溶液から界面活性剤と薬物間に形成される結晶性の分子複合体の単離に成功し、¹⁾それらの分子配列、分子複合体形成メカニズムについてX線を用いて明らかにした。さらにそれらの物性、特性についても詳細に検討し、その結果を基盤とした新規医薬品、化粧品材料の開発へと発展させた。

1. 界面活性剤と薬物間に形成される分子複合体のX線結晶構造解析

筆者がこれまで得てきた数多くのX線結晶構造解析例から分子複合体の形成機構は次のように説明できる。界面活性剤と薬物が分子複合体を形成する時には、母体界面活性剤の結晶構造を大きく変化させることなく、界面活性剤の親水基部位近くに隙間ができ、その隙間に薬物が入り込まれる。そしてその薬物分子は上下方向から界面活性剤のアルキル鎖にCH... π 相互作用を介して挟まれる。さらに薬物が水素結合供与体となり得る時には、界面活性剤の対イオン(例えば、臭化物アニオン)との間で直接水素結合するかあるいは、溶媒分子(水)を介してそれと水素結合することで分子複合体構造は安定化される。²⁾分子複合体形成、その構造安定化には一見弱いと思われるCH... π 相互作用、水素結合が重要な役割を果たしていることを解明し、分子複合体の存在を確かなものとした。分子複合体の結晶構造解析例を図1に、形成パターンの模式図を図2に示す。

2. 界面活性剤と薬物間に形成される分子複合体の物性

界面活性剤/薬物分子複合体の物性検討を行ったところ、熱に不安定な薬物との分子複合体形成は熱的安定性を増し、難水溶性薬物の分子複合体化は溶解性の改善をはかることができた(図3)。³⁾また分子複合体形成に使用する界面活性剤の鎖長を長くしたり短くしたりすることで薬物の放出速度がコントロールできることを見つけた。さらに酸素、光に不安定な薬物を界面活性剤とで分子複合体形成させることで耐酸素性、耐光性を向上させることができ

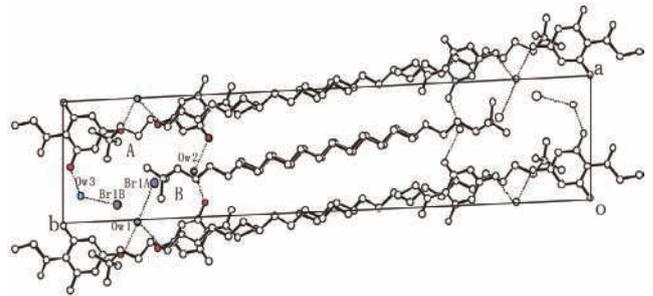


図1 4級アンモニウム塩型界面活性剤のhexadecyltrimethylammonium bromideと胆石治療薬として用いられるflopropioneの結晶構造

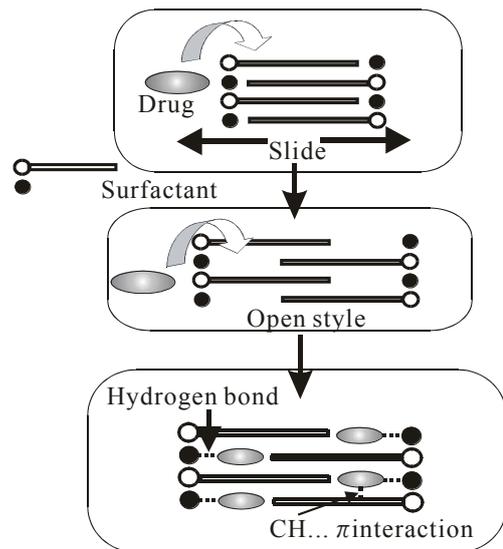


図2 薬物と界面活性剤が出会うと層状に並ぶ界面活性剤の分子が横方向にスライドし生じた空間に薬物が入り込まれる

た。これらのことより分子複合体化はさまざまな薬物に対して新規の機能性をもたせることが可能であることがわかり、これまでの薬物安定化手法ではうまく安定化できず、有用性が高いと期待されながらも使用を諦めなくてはならなかった薬物に対して新たな期待がもてることになった。

3. 界面活性剤と薬物間に形成する分子複合体の医薬・化粧品開発への応用

薬物単体とは異なる新しい機能性が付加された分子複合体の構造、形成メカニズム、物性が明らかになり、さらに筆者はそれらを医薬・化粧品開発へと応用展開することを試みた。分子複合体形成のため注目した化合物は、シミの

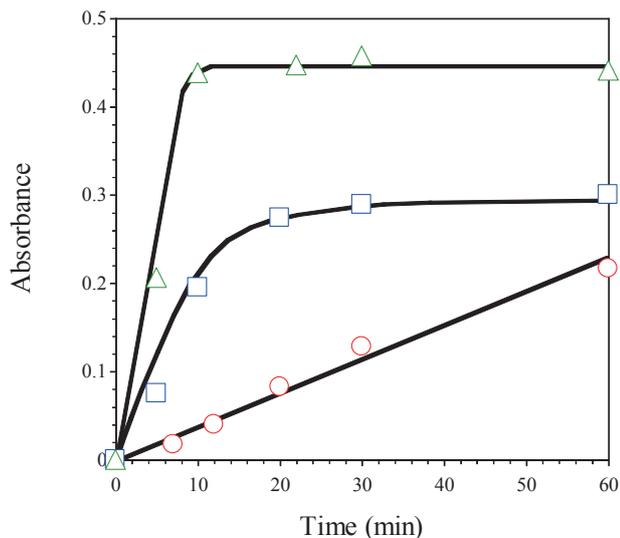


図3 ○, □, △は skatole 単体, Hexadecyltrimethylammoniumbromide と skatole の混合物, Hexadecyltrimethylammoniumbromide と skatole の分子複合体, それぞれの水に対する溶解速度を示す。水に難溶性の skatole は分子複合体化されることで溶解性が改善された。

原因として挙げられるメラニンの合成阻害作用が高く、色素沈着治療成分として医療現場において皮膚科、美容形成外科専門医の間で注目され、院内製剤、薬局製剤を中心に幅広く使用されているヒドロキノンである。ヒドロキノンは高い美白効果を持ちながら酸素、光に不安定な性質を有し大変使いにくい薬物である。このようなヒドロキノンのもつ問題点を解決するため分子複合体化を試みたところ、筆者はヒドロキノン分子複合体形成に成功し(図4)あわせて、得られたヒドロキノン分子複合体がヒドロキノン単体 비해酸素、光、熱に対して著しくその安定性を増していることも確認した。またヒドロキノン分子複合体の安全性

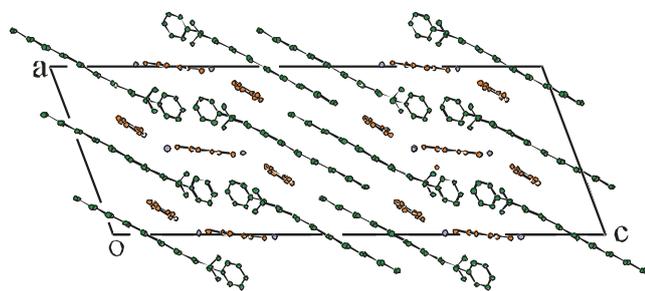


図4 界面活性剤 benzyl(hexadecyl) dimethylammonium chloride とヒドロキノンとの分子複合体の結晶構造

について小動物、ヒトパッチテストを用いて検討したところ、皮膚刺激性が軽減された安全性の高い物質であると判

断できる結果を得た。さらに美白効果について正常ヒト表皮メラニン細胞含有正常ヒト角化細胞を用いて調べたところ、メラニン形成(図5の黒い樹皮状突起、黒斑点)がヒドロキノン分子複合体添加により抑制されていることがわかった。ヒドロキノンは分子複合体化されることで本来ヒドロキノンがもつ美白効果を十分に保持したまま、安定かつ安全性の高い物質になったことが確認できた。



図5 写真左のコントロールと比べ写真右ヒドロキノン分子複合体の添加ではメラニン形成による黒化をよく抑えている

ヒドロキノン分子複合体の臨床現場における有用性についても検討をすすめたところ、比較的低濃度域で十分に効果が期待できる結果を得た。これらの結果は実用化への道を大きく切り開き、新規医薬材料としておおいに期待できる化合物の発見になったと思われる。⁴⁾

X線を用いた界面活性剤と薬物間に形成される分子複合体の構造解明は、その分子配列を明らかにするばかりでなく分子複合体のもつ物理化学的性質、両者間の薬物相互作用を分子レベルで解き明かすことも可能とした。またX線結晶構造解析によりその存在が確かなものとなった界面活性剤と種々薬物間に形成される分子複合体には、それまで薬物単体には見られなかった新しい機能が付加されることから、ヒドロキノン分子複合体の例のように新しい薬剤開発の道も開かれることと思われる。

今後、薬物機能制御法の開発、ドラッグデリバリーへの応用や高機能性をねらう医薬・化粧品材料の分子設計等々に界面活性剤/薬物分子複合体が利用され、新たな製剤、創薬におおいに貢献できることを期待する。

文 献

- 1) H. Hirata and N. Iimura: *J. Colloid Interface Sci.* **157**, 297 (1993).
- 2) K. Sawada, T. Kitamura, Y. Ohashi, N. Iimura and H. Hirata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 2109 (1998).
- 3) N. Iimura, K. Sawada, Y. Ohashi and H. Hirata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 2417 (1999).
- 4) N. Iimura, T. Maruyama, S. Kitagawa and Y. Ohashi: *J. Jpn. Cosmet. Sci. Soc.* **29**, 301 (2005).

薄膜構造解析の有機太陽電池デバイスへの応用

小島優子

有機薄膜太陽電池は、有機材料の可溶性を利用した塗布プロセスでの大面積製造により、環境に対する負荷が小さい次世代エネルギーとして世界的に期待を集めている。有機薄膜太陽電池の光電特性は活性層のナノ構造に依存することが知られており、その製造にあたっては塗布印刷プロセスにおける薄膜形成・薄膜構造の制御が重要である。現在、研究開発されている有機薄膜太陽電池の活性層の多くは、p型半導体である導電性高分子とn型半導体であるフラーレン誘導体を有機溶剤に溶かして塗布乾燥させて生成する。その膜厚は数百nmと非常に薄く、樹脂フィルム上に塗布することで、軽くてフレキシブルな新世代の太陽電池として応用分野の拡大が期待されている。

上記のような高分子系薄膜太陽電池の活性層では、ポリチオフェンをはじめとする導電性高分子とフラーレン誘導体とがバルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造と呼ばれるナノスケールの相分離構造を形成していることが知られている。¹⁾ 高分子系薄膜太陽電池に可視光を照射するとBHJ構造のp/n界面で電荷分離が起こり、生成した正負電荷はそれぞれp層、n層を通して各電極に至り発電する。よって太陽電池としての性能を高めるためには、半導体分子固有の特性に加えて、BHJ構造の最適化が必須である。

poly(3-hexylthiophene) (P3HT)と[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)との混合溶液を塗布した薄膜は、結晶性のP3HT中にPCBMのナノ凝集体が混在したBHJ構造を形成して太陽電池特性を示す。²⁾ 回折・散乱を利用したP3HT:PCBM薄膜構造解析では、P3HTの結晶性、配向性およびPCBMの凝集構造を明らかにすることができる。斜入射X線回折(GIXD)では、P3HT結晶由来の回折ピークが観測される。塗布方法によって多少の違いがあるが、P3HT:PCBM溶液をスピコートもしくはバーコートで膜厚200 nm程度に成膜した場合は、P3HTの主鎖が基板平面に平行に並び、基板面内方向にチオフェン環がπスタックするedge-on配向をとることが確認された。斜入射小角X線散乱(GI-SAXS)では、in-plane方向の散乱曲線について球状モデルを用いてカーブフィッティングを行った結果、半径8 nm程度の凝集体を生成していることが推定された。P3HT薄膜ではこのような凝集体由来の散乱パターンは見られないことから、P3HT:PCBM薄膜で観測された凝集体はPCBM由来と推定された。

上記で作製したP3HT:PCBM薄膜の発電効率を高めるため、150℃程度の熱アニールを実施した。アニールの効果としては、“① P3HTの結晶性向上”および“② PCBM

凝集構造の成長”による電荷発生効率の向上(生成した電荷の再結合の抑制)と電荷輸送特性の向上が予想される。

①、②の仮説を検証するためにアニール前後でのGIXDおよびGI-SAXS測定を実施した。その結果、150℃アニール後ではP3HTの結晶性は向上し、PCBMの凝集体の大きさも大きくなることが確認された。PCBM凝集体はフラクタル的な二次凝集を形成することも示唆されたが、詳細構造の解析にはより小角領域の斜入射超小角X線散乱(GI-USAXS)測定が必要である。GI-USAXSは大型放射光施設SPring-8において測定が可能である。PCBMが二次凝集を形成すれば電荷の通り道ができるため、電荷輸送に有利になると考えられる。また、膜の深さ方向の構造理解も今後重要になっていくと予想される。深さ方向の解析については、導電性高分子とフラーレン誘導体との散乱長密度の違いを利用した中性子反射率(NR)測定が有力なツールになると期待される。³⁾

熱アニールのほかにも、BHJ構造を変化させる要因として、溶媒種類、乾燥速度、膜厚、塗布雰囲気等が挙げられる。より高性能な活性層を成膜するための構造的支配因子を解析していくことはハードルの高い課題ではあるが、有機薄膜太陽電池開発にとって非常に重要である。今後、有機薄膜太陽電池をはじめとした薄膜デバイス開発に回折・散乱を用いた薄膜構造解析技術は必須の手法となっていくであろう。

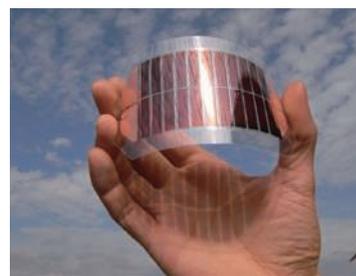


図1 薄くてしなやかな有機薄膜太陽電池

文献

- 1) M. S. Su, C. Y. Kuo, M. C. Yuan, U. S. Jeng, C. J. Su and K. H. Wei: *Adv. Mater.* **23**, 3315 (2011).
- 2) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang: *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005).
- 3) A. J. Parnell, A. D. F. Dunbar, A. J. Pearson, P. A. Staniec, A. J. C. Dennison, H. Hamamatsu, M. W. A. Skoda, D. G. Lidzey and R. A. L. Jones: *Adv. Mater.* **22**, 2444 (2010).

第4章

構造化学・材料化学

6. 高分子化学

わが国における高分子構造化学の発展

田代孝二

X線回折現象が見出された1910年代に、わが国でも竹などの天然高分子からのX線回折パターンが測定された。その後、X線結晶学が急速に発展するのと平行して、合成高分子のX線結晶構造解析も展開されていった。1920～1930年代には、合成高分子が低分子のミセル集合体であることが否定され、数十万g/molの高分子量を有する「巨大」分子であることが確立されるが、その時に活躍したのがX線構造解析である。X線回折図形から分子鎖軸方向の規則的繰り返し周期（繊維周期）が求められる。その繊維周期がわずかに数Å～数十Å程度であることから、最初は、小さい分子が単位格子中に入っているだけであると解釈されかけたが、モノマー単位が分子鎖軸方向に規則的に繰り返している、まさしく巨大分子の存在として理解することが正しいとの結論に達した。これを契機にさまざまな合成高分子のX線結晶構造解析が1930年代に行われ、ポリエチレン、ポリオキシメチレン、ナイロンなど代表的な高分子について結晶構造が報告されるようになった。1950年代にはらせん高分子としてのDNAの結晶構造解析が報告された。有機金属触媒を用いた立体規則的高分子の開発に際しても、側鎖の規則的繰り返しを証明する決定的な手法としてX線結晶構造解析が大きな役割を果たした。

高分子の構造を考える上で、結晶領域の分子鎖の形態（コンフォーメーション）を知ることも大事であるが、非晶領域の構造研究ももちろん必要である。それまでは房状ミセルモデルが主流をなし、平行な分子鎖の束の規則性の違いが結晶領域と非晶領域の違いであるとされた。しかし1950年代には、紐としての高分子鎖が「折れたたまれる」という概念が確立された。すなわち、希薄溶液から得られる高分子単結晶について測定された電子顕微鏡像と電子線回折パターンの情報から、分子鎖が板状結晶の表面と裏面とで何度も折れたたまれていなければならないことが発見されたのである。これが板状ラメラ（折れたたま鎖結晶）の積み重なり構造のイメージに発展していくが、この頃から、小角X線散乱測定が、この高次構造の研究に大きく貢献し始めた。高温高压からの結晶化では高分子鎖が完全に伸びきって集合し得ることも見出された（伸びきり鎖結晶）。このようにしていかに高分子鎖の集合状態が複雑で、かつフレキシビリティに富んでいるかが認識されていった。このようにわずか30年ほどの間に、広角、小角X線散乱、電子線回折などを主な武器として、合成高分子の構造概念が急速に拡大、高度に発展していった。

このような世界的な流れの中で、わが国でも、1930～

1940年代からの本格的な高分子化学の始まりとともにX線結晶構造解析の利用が本格的に行われ始めた。1950～1960年代には、ポリビニルアルコール、ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシドなど工業的に重要な高分子について、1970～1980年代には田所宏行、茶谷陽三、高橋泰洋、佐々木伸太郎らを中心に、過去に提案されてきた構造の訂正、精密化、新しい高分子の構造解析が報告されていった。

このように高分子構造解析が発展していったわけであるが、その当時から常に批判の対象になったのが、わずか数十個のX線回折点しか与えない高分子の結晶構造がどこまで正しく、精密であるのかという点であった。1960年代から今日に至る半世紀は、この格闘の歴史でもある。

高分子の結晶構造解析の流れは、1930年代から今日に至るまで、基本的には変わっていない。延伸して得られる試料においては、分子鎖軸周りに微結晶が均一に分布されている（一軸配向試料）。そのためゴニオメーターヘッドに試料をセットして得られる静止X線図形は、低分子単結晶における全回転写真に対応している。言い換えると、延伸軸（ c ）に垂直な逆格子の a^* 、 b^* 軸の大きさ、方位が一義的には決まらない。試行錯誤的に逆格子を推定することになる。こうして推定した単位格子中における結晶学的基本単位（非対称単位）の位置や方位についても事情は同じである。決めるべき原子位置座標および熱運動パラメータの総数に比べて、観測される反射の総数が圧倒的に少ないため、実測反射強度と計算強度の一致の目安としての信頼度因子が例え20%を切ったとしても、得られた構造にはきわめて曖昧性が残らざるを得ない。一般には、S. Arnottらが、そして田所宏行、高橋泰洋らによって提案されたように、結合長、結合角を標準値に固定し内部回転角だけを用いて決定すべき変数を少なくし、X線回折強度に関する最小二乗法を実行する、いわゆる束縛条件下での最小二乗法が行われる。時にはX線強度に関する最小二乗法とエネルギー最小化法とを組み合わせた精密化が行われた（草薙浩ら）。

結晶構造の精密化に必要な初期モデルをいかに推測することも重要である。X線データから求めた繊維周期値を与える可能な分子鎖コンフォーメーションの候補を内部回転角度の組み合わせとして推定する。このような関係式は、らせんパラメータの式として島之内武彦、宮沢辰雄らによって1960年頃に提案された。これにエネルギー計算を組み合わせる方法が永井和夫、P. J. Flory、田所宏行らをはじめとして提案され、エネルギー的に妥当な初期モデル推定

に威力を発揮した(コンフォーメーション解析)。最近は、一本の分子鎖についてだけではなく、結晶格子での分子鎖充填構造についてもエネルギー最小化がなされ、構造解析に必要な初期モデル獲得の上で威力を発揮している。計算も古典力学だけではなく密度汎関数法などが積極的に利用されている。低分子単結晶のX線構造解析においては、初期モデル獲得のための標準的な技術として直接法が利用されているが、実測回折点数の数があまりにも少ないことから合成高分子では不可能と諦められていた。1990年代後半に、田代孝二らは、それまで主に使われていたCu-K α 線に替わって短波長のMo-K α 線を、さらには放射光の極短波長X線を用い、一桁も多い実測回折点数を集め、直接法が合成高分子にも適用できることを示した。

高分子の構造解析が始まった1930年代に、すでに高分子結晶構造解析が高分子の物性を理解する上で不可欠であることが強調されていたが、実際には構造と物性の相関を原子、分子レベルから理解することはきわめて困難であり、事情は今も基本的には変わっていない。1950年代にM. Bornによって開発された格子力学は、1960年代には高分子結晶にも適用されるようになり、小田島晟、宮沢辰雄、田代孝二らによって極限力学物性として結晶領域の弾性定数がポリエチレン、ポリオキシメチレン、さらには複雑なナイロンやセルロースなどについて計算された。これらの計算においては原子間相互作用の見積りが重要であるが、その中でも分子鎖の外に張り出した水素原子の間の相互作用が最も寄与が大きい。しかし低分子単結晶についても曖昧な水素原子位置の決定は合成高分子では事実上不可能であり、大抵は標準位置に置く。しかし重水素置換した高分子についての広角中性子回折測定を行うことで、この問題はある程度改善される。わが国における高分子固体の中性子散乱実験は梶慶輔らが先鞭をつけ、橋本竹治、金谷俊治、松下祐秀、柴山充弘らによって展開されてきた。しかし、これらは主に小角散乱あるいは準弾性散乱についてであって、結晶構造解析を目的とした広角回折実験については、原子炉からの中性子線強度が低いこともあり、世界的にも十分な解析は行われてこなかった。2000年代になって田代孝二らは、タンパク質単結晶について新村信雄らが開拓した中性子回折二次元検出器としてのイメージングプレートを利用し、重水素化高分子の延伸試料からの二次元広角中性子回折データを高いS/N比でもって測定した。J-PARCの発展で水素原子位置の高い確度での抽出がさらに可能になりつつある。

このような静的な構造解析に加えて、X線ビームの強力化と検出器の高感度化は、加熱や延伸による結晶相転移における動的な構造変化の追跡を容易にせしめた。特に放射光の利用は、この分野を大きく発達させた。光照射による固相重合反応過程、昇温降温に伴う強誘電相転移など、動的構造変化に関する研究が幅広く行われてきている。

X線、電子線、中性子回折に加えて、高分子の構造解析には固体NMR、赤外、ラマンスペクトル、そして計算機シミュレーション法が威力を発揮する。固体NMR法は、高分子鎖の運動性を知るうえで重宝されているが、化学シフトが分子鎖コンフォーメーションによって異なってくることを利用し、結晶構造解析にも有効である(朝倉哲郎、三好利一)。高分子構造学における振動分光の利用は歴史が長い。分子のコンフォーメーションを示すトランス、ゴーシュは、水島三一郎らが振動スペクトル解析に基づき1932年頃に名づけたものである。高分子のモデル化合物としてのn-アルカンの振動スペクトルの徹底的な解析が、R. G. Snyderらによって1960年代から凡そ30年間にわたって行われ、今日でも振動分光解析における重要な基礎知識となっている。高分子の分子鎖コンフォーメーションは振動スペクトルに敏感に反映する。X線結晶構造解析の重要なサポート役として不可欠である。振動数-位相差分散曲線および振動数分布曲線は物性の理論的評価の上で欠かせないが、やはりn-アルカンの研究から高い信頼性をもった曲線が実験的に、また理論的に得られた。こうして得られた振動数分布曲線に基づき自由エネルギーがポリエチレンの2種の結晶変態について計算され、両者の間の安定性が明らかにされた(小林雅通)。ところで一般に赤外スペクトルは局所構造に敏感ではあるが結晶外形つまりモルフォロジーには影響されないというのが常識であった。1990年にポリオキシメチレンの伸びきり鎖結晶と折れたたみ鎖結晶とで赤外スペクトルが大きく異なることが下村正樹、井口正俊によって見出され、双極子間相互作用が大きな役割を果たしていることが小林雅通らによって明らかにされた。

高分子の結晶化現象は、高分子工業製品の成形加工の上でも非常に重要であるが、分子鎖形態の規則化、分子鎖の凝集、結晶ラメラの形成、球晶の成長、ときわめて幅広い階層レベルからの解析が必要となる。古くは光学顕微鏡や電子顕微鏡による形態観察が主であったが、1970年代にX線散乱の高速測定技術が利用できるようになると等温結晶化過程における高次構造の発展を小角X線散乱の時間分解測定によって追跡できるようになった。放射光からの強力X線源の利用により、広角、小角X線散乱同時測定にまで発展している。さらには現在、ラマンや赤外スペクトルと結合させたマルチ同時測定システムの開発にまで至っている。

このように合成高分子の構造化学は、この一世紀の間に急速に発展してきた。しかしながら、高分子科学の黎明期から期待された構造と物性の関係把握が、果たしてどれだけ分子レベルそして階層レベルからなされてきたのか、われわれの解決すべき課題はあまりにも多い。

キトサン結晶中における分子間相互作用

野口恵一

キチンとキトサンはセルロースと同様の主鎖骨格構造をもつ直鎖状多糖であり、総称してキチン質と呼ばれる。セルロースの構造繰り返し単位がD-グルコースであるのに対し、キチンとキトサンはグルコースの2位の水酸基(-OH)がそれぞれアセトアミド基[-NHC(=O)CH₃]とアミノ基(-NH₂)に置換された糖残基で構成されている。キチンは種々の溶媒に対する溶解性が低いが、アセトアミド基が脱アセチル化されたキトサンは酸の希薄水溶液に可溶であり、金属吸着能、生体適合性、抗菌活性等の性質を示すことから、バイオマテリアルの1つとして注目されてきた。セルロースやキチンは示さずキトサンに特異な物性として、さまざまな遷移金属塩、有機酸、無機酸と容易に複合体を形成するという性質が挙げられる。この物性の発現要因はキトサンがアミノ基を有するためであると考えられるが、金属や酸分子との具体的な相互作用について明らかにされていない。そこで筆者らは、キトサンやキトサン複合体の繊維結晶構造解析によりキトサンと低分子化合物との間の相互作用について検討を進めてきた。

繊維状分子の構造解析では、分子鎖に沿った方向の繰り返し周期を繊維周期と呼び、通常結晶のc軸に一致させる。キチンを固体状態で脱アセチル化することにより得られる結晶型はキトサン水和型と呼ばれ、その実測繊維周期は10.34 Åであった。キトサンの構成糖残基であるグルコサミンの構造を考慮すると、キトサン分子鎖はグルコサミン2残基で繰り返す2/1-らせん構造を形成していると考えられた。セルロースやキチンの分子鎖もほぼ同様の構造を形成することが知られており、この構造は3位の水酸基と隣接糖残基の5位の酸素間の分子鎖内水素結合により安定化されている。キトサン水和型の分子鎖構造モデルは、繊維回折像を基に1937年にClarkとSmithらによりすでに提案されていたが、結晶構造の詳細は不明であった。筆者らの構造解析により、水和型結晶中ではキトサン分子鎖は結晶のbc面にほぼ平行に並び、2位のアミノ基と隣接分子鎖の6位の水酸基間の分子鎖間水素結合によりb軸に沿ったシート構造が形成されていることがわかった(図1)。¹⁾ 隣接したシート同士は互いに繊維周期の1/4程度(= c/4)分子鎖軸方向にシフトしており、これらがa軸方向に重なっていくことにより結晶構造が形成されていた。水和型結晶中にはグルコサミン1残基当たり1個の水分子が含まれており、それらは分子鎖軸方向に沿って並び、キトサンのシート間にカラム様構造を形成していた。a軸方向に隣接したキトサン分子鎖はシート間に存在する水分子を介した

水素結合で結ばれており、これにより結晶構造が安定化されていた。

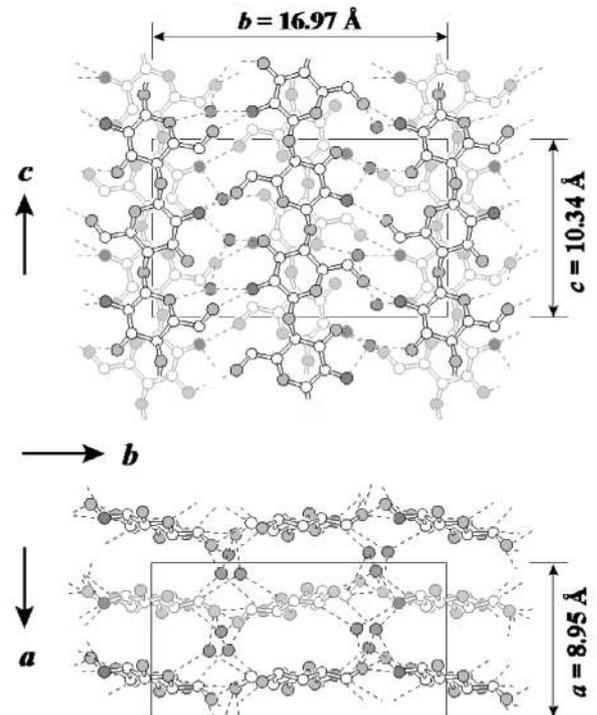


図1 キトサン水和型の結晶構造。白は炭素、薄灰色は酸素、濃灰色は窒素原子、破線は水素結合を表す。a軸方向奥側の分子鎖は薄い線で表した。

1984年小川宏蔵らは、キトサン水和型試料を高圧下で熱処理することにより新たな結晶形が出現することを見出した。繊維回折像から推定された格子定数や熱重量分析の結果などから、この結晶形はキトサン無水型であると考えられた。その後、キトサン水和型を酢酸塩とした後、酢酸塩試料を高湿度下に静置することによっても無水型が出現することが、同じ研究グループにより報告された。当初、無水型の結晶構造は熱処理により得た試料の繊維回折像に基づき解析したが、酢酸塩を経て調整した試料のほうが結晶性、配向度が良好で実測反射数が大幅に増加したことから、再解析を行った。無水型結晶中でもキトサン分子鎖は2/1-らせん構造(繊維周期10.43 Å)をとり、2位のアミノ基と隣接分子鎖の6位の水酸基間の分子鎖間水素結合によりa軸に沿ったシート状構造を形成していた(図2)。²⁾ 他方、シートの重なり方(b軸に沿ったパッキング)は水和型結晶とは大きく異なっていた。1994年にChanzyらは電子

線回折像を基に、2位のアミノ基と**b**軸方向に隣接した分子鎖の5位の酸素間にシート間の水素結合が形成されている無水型のパッキングモデルを提案している。しかしながら、X線繊維回折像を用いた著者らの解析では、シート間に水素結合は存在しなかった。

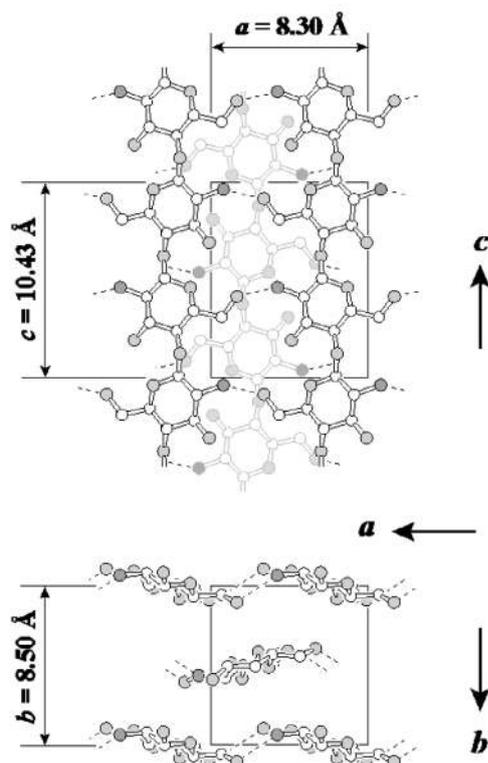


図2 キトサン無水型の結晶構造。白は炭素、薄灰色は酸素、濃灰色は窒素原子、破線は水素結合を表す。**b**軸方向奥側の分子鎖は薄い線で表した。

キトサン水和型試料を酸や遷移金属塩の水溶液に浸漬することにより、キトサンは酸や金属と結晶性の複合体を形成する。実測繊維周期の違いにより、キトサン複合体結晶は大きく2種類に分類することができる。一方の複合体の繊維周期は約10 Åであり、キトサン分子鎖は水和型や無水型と同様の2/1-らせん構造を形成している。他方の繊維周期は約41 Åであり、グルコサミン8残基で繰り返す4/1-らせん、あるいは、2/1-らせん構造を形成していると考えられている。前者をI型、後者をII型と呼ぶが、ここでは、放射光を用いて収集した繊維回折データを基に構造解析を行ったキトサン/臭化水素酸複合体I型の構造について述べる。臭化水素酸複合体結晶中では、2/1-らせん構造を形成した分子鎖が結晶の**b**軸に対して約65 Å傾きジグザグにパッキングしている。このようにパッキングすることで**a**軸方向に隣接した分子鎖との間にできる空間に臭素原子が取り込まれている。臭素原子は繊維軸に平行なカ

ラム状構造を形成し、臭素のカラムは4本のキトサン分子鎖に囲まれていた。キトサン分子鎖との水素結合様式の異なる2種類の臭素原子(イオン)が存在し、一方のイオンは3本の異なる分子鎖の2位アミノ基との間で、他方は1つの2位アミノ基と2つの6位水酸基との間で水素結合を形成していた。臭化水素酸複合体の構造は水和型の水分子が臭素イオンに置き換わったような構造に相当する。また、キトサン水和型からは容易に複合体を形成可能であるのに対し、無水型からは複合体を形成しにくい。これらのことから、水和型結晶中に存在する水分子のカラムが複合体形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

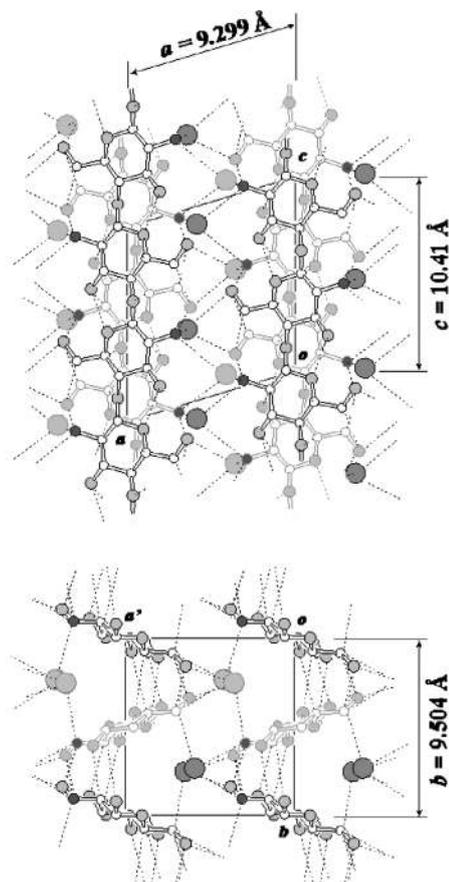


図3 キトサン/臭化水素酸複合体の結晶構造。大きめの灰色丸は臭素原子、白は炭素、薄灰色は酸素、濃灰色は窒素原子、破線は水素結合を表す。

文献

- 1) K. Okuyama, K. Noguchi, T. Miyazawa, T. Yui and K. Ogawa: *Macromolecules* **30**, 5849 (1997).
- 2) K. Okuyama, K. Noguchi, Y. Hanafusa, K. Osawa and K. Ogawa: *Int. J. Biol. Macromol.* **26**, 285 (1999).
- 3) K. Noguchi, M. Kanenari, K. Okuyama and K. Ogawa: *Kobunshironbunshu* **68**, 690 (2010).

結晶性高分子の変形挙動

野末佳伸

日々の生活の中で当たり前のように使われるプラスチック製品のほとんどは高分子をなんらかの形で変形させて作られたものであり、高分子の変形挙動を理解することは、製品の製造しやすさや製品そのものの品質(例えば、機械強度や透明性など)を高めるうえで非常に重要である。高分子には、結晶性高分子と非晶性高分子があるが、ここでは、結晶性を有する高分子の変形について述べたい。結晶性高分子の成形の観点で見ると、1) 高分子を完全に溶かした状態で変形を加えて成形するプロセスと、2) 高分子の結晶を残した状態で変形を加えて成形するプロセスに分類することができる。それぞれのプロセスにおいて、数多くの研究がなされてきており、これまでに明らかにされてきたことの一部を紹介する。

高分子を完全に溶かして変形を加える1)の製法においてしばしば、シシケバブ構造というトルコの代表的串焼き料理の名前がついているユニークな構造が観測される。この構造は、1960年代前半に三橋重信らとPenningsらによって、ほぼ同時にその存在が発見されたが、その発見以降、この独特の串焼き構造の形成機構を明らかにするべく、多くの研究者がさまざまなアプローチで機構解明に迫ってきた。まず、Kellerらによって、超高分子量の鎖を含む高分子で、シシケバブ構造を発現しやすいことが見出された。さらに、超高分子量成分の存在する濃度が、超高分子量の鎖同士が重なり合い始めるcritical overlap concentrationを超えると、シシケバブの形成が急激に進行することが関基弘らの検討で明らかにされ、超高分子量成分同士の絡み合いの重要性が強く認識されるようになっていった。これらの発見をとおして、自然に、シシ部分はよく伸ばされた超高分子量成分が凝集することで形成している、と信じられるようになっていった。

一方、筆者らは、工業的に多く用いられる高分子に存在する、広い分子量分布がどのようにシシケバブ構造形成に寄与しているのか、果たして超高分子量成分は、すべてシシに集まっているのかを確かめるべく、低分子量、中分子量、高分子量のいずれかの分子量成分のみを重水素でラベリングした以外は分子構造に相違がない3種類の試料(それぞれ、Short-D, Medium-D, Long-Dと呼ぶ)を作製してせん断場を印加することでシシケバブ構造を作製し、中性子散乱法により、各分子量成分の存在状態を確かめる実験を行った。¹⁾ その結果、超高分子量の濃度がシシ部とそれ以外の部分とで異なっていないことを強く示唆する結果を得た(図1)。つまり、シシの形成は、高分子量成分の凝

集を必須としないプロセスであることが明らかとなった。また、せん断下でのシシケバブ構造において、高分子量成分の分子鎖は、分子鎖全体が大きく変形しているわけではなく、分子鎖の変形が局所的なものに限られていることを示唆する結果が得られた。

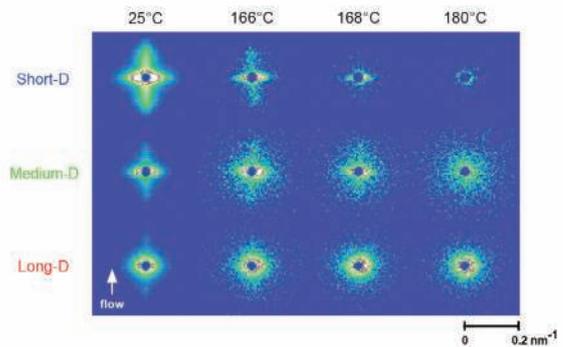


図1 Short-D(上段), Medium-D(中段), Long-D(下段)について、室温から昇温していった時の中性子散乱像の変化。168°Cでの散乱はシシ構造に起因する散乱となるが、Long-Dにおいてシシ構造に起因するストリーク散乱が見えず、濃度差がついてないことを示唆する結果となった。

このことは、Chuらが行った、一分子鎖の変形を蛍光ラベルで観察した実験結果と対応している。Chuらの実験で、伸張では、分子鎖は伸びきりに近い状態を形成するが、せん断ではトルク、つまり回転の力が分子鎖にかかるため、分子鎖は伸びきらず、分子鎖の一部が伸張した構造をとることが示されている。

筆者ら以外のグループにおいても、シシケバブ構造形成に関する検討は進められている。金谷利治らは、低分子量を主成分とし、超高分子量成分を1%程度含む系で、溶融延伸する条件下でのシシケバブの構造形成の機構を明らかにする試みを中性子散乱で行っており、超高分子量成分が凝集し、かつ超高分子量の分子鎖も大きく変形している、という結果を得ている。また、橋本竹治らは、光学顕微鏡、電子顕微鏡、光散乱などを用いた観察により、溶媒中に超高分子量成分が溶解している系で、せん断変形により粘弾性相分離が誘発され、この相分離がシシケバブ構造形成の引き金を引いている可能性があることを明らかにしている。

これらの最近の成果は、シシケバブ構造形成は、超高分子量成分が鍵にはなっているが、超高分子量成分同士で凝集するかどうかは本質ではないことを示している。超高分

子量成分の凝集の程度は、超高分子量成分と、その周囲に存在する分子鎖の粘弾性差によって決まると考えられる。シシケバブのシシ部形成の本質は、超高分子量の分子鎖の少なくとも一部が局所的に変形して、緩和時間の長いからみ合いを通じて応力が伝播し、シシが形成している、という点であることが明らかになってきたと思われる。

次に、結晶が存在する状態で高分子に延伸を加える2)の製法について、これまでに明らかになってきたことを簡単に説明する。結晶性高分子は、静置場下において、球晶という結晶組織を形成するが、その中にフィブリルと呼ばれる繊維状の結晶の束が充填されており、そのフィブリルを詳細に見ると、1つ1つの結晶はラメラという板状の結晶になっており、複雑な高次構造を有しており、さまざまな手法を用いて、その階層構造が観察されている(図2)。

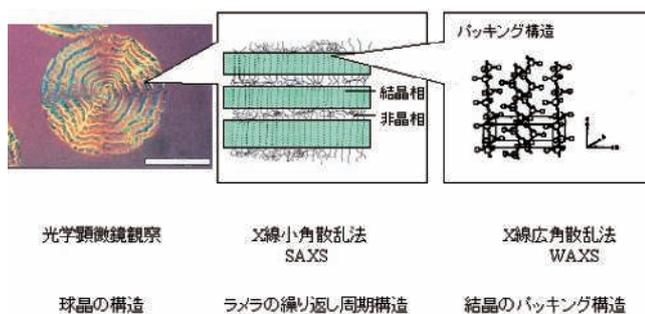


図2 静置場で結晶化した結晶性高分子の階層構造と、その観察手法

さらに、高分子の種類によっては、このラメラがねじれていたり、クロスハッチという網目状の構造を形成するため、この複雑な結晶組織の変形挙動を理解するのは、きわめて難解であり、これまでに多くの研究者の興味を集めてきた。これまでに延伸温度などの条件に依存して種々の結晶性高分子の延伸変形挙動が大きく異なることが、放射光を用いた時間分割X線散乱実験などによって明らかになってきた。一方、球晶自体の変形様式も、温度の影響を強く受け、かつ空間的に不均一に起こることが1979年に島村薫らによって報告されており、球晶内で空間的に不均一な変形が起こっているのに、球晶サイズよりも大きなビーム径のX線を照射してその変形挙動を観察しても、そこから得られる情報はいろいろな球晶部位の局所変形挙動を平均したものであり、構造変形機構の描像を正確に描くことは難しい、と筆者らは考えた。そこで筆者らは、複雑な内部構造を有する球晶の局所領域に、ミクロンサイズに絞ったX線(マイクロビームX線)を照射し、局所での変形機構を明らかにすることを試みた。試料として、ラメラがねじれた構造を有するポリイプシロンカプロラクトン(PCL)/ポリビニルブチラル(PVB)の高分子ブレンド、ラメラがクロスハッチ構造を形成するアイソタクチックポリプロピレン(iPP)という材料を用いた。それぞれ、得られた球晶

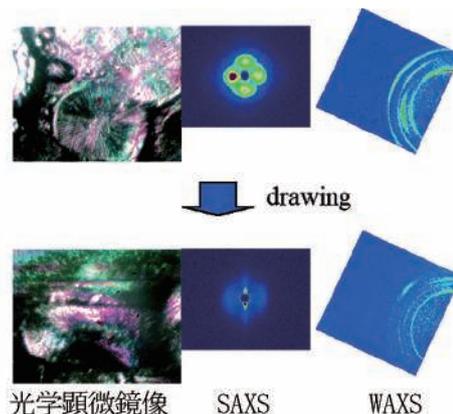


図3 球晶変形前後の光学顕微鏡、マイクロビームSAXSおよびWAXSパターン

内の同じ場所にマイクロビームを照射し、SAXS、WAXSで局所での結晶変形を観察した。

その結果、ラメラがねじれたPCL/PVBにおいては、結晶のパッキングの秩序低下が起こった後でねじれ構造が破壊され、ラメラ間距離などの変化が起こり、結晶が断片化していく様子をとらえることに成功した²⁾。一方で、iPPにおいては、クロスハッチ構造内の親ラメラ(結晶化時に先に形成するラメラ)と子ラメラ(親ラメラを基点にして親ラメラとおおよそ垂直方向に成長するラメラ)の変形挙動の違いが明らかになった³⁾。延伸初期には、親ラメラに応力が集中し、高次構造(周期構造やパッキング秩序)が大きく変化しているが、子ラメラの高次構造はほとんど変化していないこと、親ラメラの断片化が進み、子ラメラの結晶サイズとほぼ同じになったところで、結晶の再配列が起こることが明らかとなった。このように、局所での変形をさまざまな階層構造のレベルでとらえる方法を用いることで、複雑な組織の変形を1つ1つ解きほぐすことに貢献できると考えられる。

結晶性高分子の変形挙動については、いまだ理解されていない部分も多く、議論が尽きない分野であるが、今後も新しい分析技術などをおしてその理解がより深まっていくと思われる。

文 献

- 1) S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama and J. A. Kornfield: *Science* **316**, 1014 (2007).
- 2) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi and Y. Amemiya: *Macromolecules* **40**, 2036 (2007).
- 3) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Takamizawa, T. Sakurai, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi and Y. Amemiya: *Polymer* **51**, 222 (2010).

第5章

タンパク質結晶学

1. 日本のタンパク質結晶学

わが国のタンパク質結晶学を支えた主要な流れ

月原富武

わが国のタンパク質結晶学は、結晶学会会員を中心に献身的な尽力によって支えられてきた。1980年代半ば以降、それらのいくつかについて振り返ってみたい。

1983年に供用を開始した高エネルギー物理学研究所放射光施設(PF)では、坂部知平(名古屋大学のち高エネルギー物理学研究所)はタンパク質結晶用ワイセンベルグカメラ(坂部カメラ)の開発を行い、1980年代後半から広く一般ユーザーに利用されるようになった。それまで、わが国では4軸型自動回折計が主流であったために、欧米で進んでいた振動カメラの導入ははかどらず、大きな格子の回折強度測定で困難に陥っていた。イメージングプレートを搭載した坂部カメラによって一挙に解決された。PFのタンパク質結晶ビームラインは利用者本位に運営されて、結晶を得さえすれば、日本の何処にいてもタンパク質結晶構造解析を行うことができる状況を作った。また、ビームラインスタッフを中心に献身的なサポートもあった。このビームラインは、わが国の多くの研究者に世界と渡り合うことができる確信をもたらし、若いタンパク質結晶学研究者に大きな夢と希望を与えた。PFのビームラインは重点領域研究「放射光によるタンパク質結晶構造のミリ秒オーダーのダイナミックスの研究」(代表者：坂部知平、1993年度～1997年度)で一層整備された。

1980年代後半からは、大学の結晶学研究室以外で新たにタンパク質結晶学の研究室を立ち上げるケースが出てきた。1986年に設立されたタンパク工学研究所のX線結晶学グループはその典型であり、多くの生物学的に評価の高い成果をあげた。大学などでも新たにタンパク質結晶学研究室を作るところが徐々に増えてきた。こうした経緯はタンパク質の結晶構造解析の数からも伺うことができる。わが国全体で1973年から1984年までの12年間に8件に過ぎなかったのが、その後1989年までの5年間に6件、1994年までの5年間に27件と急増し始めた。

徐々にタンパク質結晶学が生化学分野に広がっていく中で、1997年にはPFよりもさらに強力なX線を出すSPring-8の運用が開始された。三井幸雄(長岡科学技術大学院大学)はタンパク質機能の仕組みの解明を目指す特定領域研究「生物マシナリー」(1998年-2002年)を立ちあげ、多くのタンパク質結晶学研究者を結集して研究の高揚を計った。しかし、その志半ばで2000年1月に、最後までプロジェクトに献身されて惜しまれつつ他界された。その後、代表者は田之倉優(東京大学)に引き継がれて、タンパク質結晶学のフォーラムの役割を果たすとともに、優れた研

究成果をあげた。2002年にはこれまでタンパク質立体構造データベース(pdb)へ登録された数も274に増えた。

1980年代からわが国のタンパク質結晶学を支えてきたPFは、最先端の構造生物学ビームラインの構築には、研究施設で独自に構造生物学研究を実施することが必要であるとして、2000年に若槻壮市をESRFから迎えて構造生物学研究グループを発足させ、2003年には構造生物学研究センターとなった。一方、SPring-8では、山本雅貴を中心に多様な性質の光の特徴を生かしたビームラインを建設して、タンパク質結晶学の要求に応えた。後述するタンパク3000(P3K)プログラムとターゲットタンパクプログラム(TPRP)では、オールジャパンのユーザーグループの協力も得て両施設の高度化が進められた。TPRPではSPring-8とPFにそれぞれ、高エネルギーと低エネルギーマイクロフォーカスBLが建設された。SPring-8のBL32XUは回折能の低い小さな結晶にも有効で、その先進性-独創性と技術水準の高さで世界に誇れるものになっている。PFのB1Aは低エネルギーSADのためのビームラインとして、硫黄原子によるルーチン構造解析に道を開くものとして、期待の大きいビームラインである。両施設のたゆまぬ技術の高度化と献身的な利用者支援は、国内外の研究者から高く評価されている。こうしたわが国のタンパク質結晶学の基盤を支えている両施設の貢献の大きさは言い尽くせないものがある。

世界でタンパク質の立体構造研究が広がる中で文部科学省は、2002年に理化学研究所を中心にした数多くのドメイン構造を決定する網羅的解析拠点と特定の生物機能にかかわるタンパク質群の構造・機能研究を行う個別的解析8拠点からなるタンパク3000プロジェクト(P3K)を発足させた。2007年まで5年間の研究期間で、研究費総額535億円(網羅的解析拠点到333.8億円、8個別解析拠点到135.8億円、SPring-8に65.8億円)というこれまでにない大きな研究費が投入された。網羅的解析プログラムの代表者は横山茂之(理化学研究所構造プロテオミクス研究推進本部)、個別的解析プログラムの代表者はそれぞれ“発生-分化とDNAの複製-修復”は田之倉優(東京大学大学院農学生命科学研究科)、“転写-翻訳I”は田中勳(北海道大学大学院先端生命科学研究院)、“転写-翻訳II”は西村善文(横浜市立大学大学院国際総合科学研究科)、“翻訳後修飾と輸送”は若槻壮市(高エネルギー加速器研究機構-物質構造科学研究所)、“タンパク質の高次構造形成と機能発現”は三木邦夫(京都大学大学院理学研究科)、“細胞内シグナル伝達”

は稲垣冬彦(北海道大学大学院薬学研究院), “脳-神経系”は中川敦史(大阪大学蛋白質研究所), “代謝系”は倉光成紀(大阪大学大学院理学研究科)が務めて, 全国を視野に入れて精力的にプログラムを推進した。個別的解析拠点の形成に当たっては全国の構造研究者を漏れなく組織することを目指したために, 特定機能でまとまることとは矛盾するケースも出てきて, 成果の集約の段階で拠点代表者が苦勞することもあった。しかし, そうした困難はあったが, わが国全体の構造生物学の普及と水準の飛躍的向上をもたらした意義はきわめて大きかった。タンパク質結晶構造解析は生物学研究においてより使いやすい手法になり, 医学などの分野からタンパク質結晶学に参入するケースも増えてきた。P3K終了後, 文部科学省は2007年から2012年の期間でターゲットタンパク研究プログラム(TPRP)を実施した。このTPRPはP3Kにおける個別解析を発展させたものとも言える。当時の技術水準ではなお解析が困難であるが, 学術研究や産業応用などに重要と考えられるタンパク質を選定して, それらの構造・機能研究とそのために必要な技術開発を行った。このプログラムで, 技術開発研究として10課題, 構造・機能研究であるターゲットタンパク研究として35課題が選ばれ, 5年間総額213億円で実施された。その内ターゲットタンパク研究では35課題の内25課題は結晶学会会員以外の機能研究者が代表者となっている。これは構造解析技術の進歩に比べて, タンパク質調製の困難が克服されていないことを反映している。困難とされていた膜タンパク質やタンパク質複合体の調製に成功して, 結晶学研究者との共同によって貴重な構造を数多く決定することができて大きな成果を挙げた。その中で田之倉優(東京大学)らによる植物ホルモンであるアブシジン酸の構造研究は2010年のサイエンス10大発見の1つに挙げられる成果となった。

特定領域研究「生物マシナリー」(1998年-2002年)の後,

2004年から2009年まで特定領域研究「生体超分子の構造形成と機能制御の原子機構」代表月原富武(大阪大学)が実施されて, タンパク質結晶学の研究交流の役割を果たすとともに, 膜タンパク質複合体をはじめとする生体超分子の構造研究に粘り強く取り組んだ。2011年のサイエンス10大発見の1つとなった光合成系IIの高分解能構造解析など, 多くの優れた成果を挙げ困難とされていたタンパク質複合体の結晶構造解析が定着した。2010年からは新学術領域研究「細胞シグナリング複合体によるシグナル検知・伝達・応答の構造的基礎」代表箱嶋敏雄(奈良先端科学技術大学院大学)が開始されて, シグナリングの理解を深める構造研究が活発に行われるようになった。2013年からは国家課題対応型研究開発推進事業, 光・量子融合連携研究開発プログラム「中性子と放射光の連携利用によるタンパク質反応プロセスの解明」代表三木邦夫(京都大学)が開始されて, 中性子とX線をフルに活用した精緻な構造に基づいて, タンパク質場における化学を解き明かし, タンパク質の機能を理解する結晶学の新しい展開が始まった。

表1 主要なタンパク質構造研究プロジェクト

1993-1998	重点領域研究「放射光によるタンパク質結晶構造のミリ秒オーダーのダイナミックスの研究」
1998-2002	特定領域研究「生物マシナリー」
2002-2007	タンパク3000プロジェクト
2004-2009	特定領域研究「生体超分子の構造形成と機能制御の原子機構」
2007-2012	ターゲットタンパク研究プログラム
2010-	新学術領域研究「細胞シグナリング複合体によるシグナル検知・伝達・応答の構造的基礎」
2013-	光・量子融合連携研究開発プログラム「中性子と放射光の連携利用によるタンパク質反応プロセスの解明」

Tomitake Tsukihara, 兵庫県立大学大学院生命理学研究科, 特任教授

第 5 章

タンパク質結晶学

2. エネルギー変換系関連

光合成の明反応を担う膜タンパク質

神谷信夫

光合成は、植物やそう類が太陽の光を受けて、水と二酸化炭素から炭水化物を作り出し、同時に酸素分子を放出する反応である。光合成は、葉緑体のチラコイド膜上で太陽光のエネルギーをNADPHとATPの化学エネルギーに変換する明反応と、これらを利用して炭酸同化を進める暗反応に大別される。明反応にかかわる主要なタンパク質には、光エネルギーにより水から酸素を発生させる光化学系II (PS II)、チラコイド膜を介してプロトンを能動輸送するシトクロム b_6/f 複合体、PS IIとは独立に光エネルギーを吸収して電子を活性化させる光化学系I、NADP還元酵素、ATP合成酵素があり、NADP還元酵素を除きすべて膜タンパク質である。PS IIのサブユニット組成は上記5種類のタンパク質のうちで特に複雑であり、その解析は難航したが、Zouniら¹⁾は2001年に、好熱性らん藻 *Thermosynechococcus elongatus* (*T. elongatus*) から単離したPS IIの結晶構造を3.8 Å分解能で報告した。これによりチラコイド膜を貫通して林立する疎水性ヘリックス群と、部分的ながら親水性サブユニットの主鎖構造が明らかとなり、また水を分解する酸素発生中心(OEC)はチラコイド膜と親水性サブユニットの境界にあって4個のMn原子がY字型に配置されていた。われわれ²⁾は、*T. elongatus*と近縁の*T. vulcanus*に由来するPS IIを結晶化し、その構造を2003年に3.7 Åの分解能で報告した。これによりPS IIを構成するほとんどのサブユニットについてポリペプチド主鎖がトレースされ、疎水性サブユニットと親水性サブユニットの全体的な配置が明らかにされた。またMn₄Caクラスターの4個のMnがY字型に配置されていることも確認された。一方Ferreiraら³⁾は、Zouniらとは独立に*T. elongatus*由来のPS IIを結晶化し、その構造を2004年に3.5 Åの分解能で報告した。この解析ではCaの異常散乱効果を利用してOECに含まれるCaが初めて同定された。また初めて制限付き最小2乗法による結晶構造の精密化が行われ、OECに直接配位するアミノ酸残基を含めた構造が示された。その後Zouniらのグループは3.2 Å、3.0 Å、2.9 Å⁴⁾の順に分解能を改善したが、OECやそれに直接配位しているアミノ酸側鎖の構造は分解能の不足のために不確かなままで、またそれらを取り巻いて酸素発生に関与する水や、サブユニット間にあってPS II全体を安定化させている水の構造はまったく不明であった。

われわれ⁵⁾は2011年に、PS IIの精製過程に再結晶化法を取り入れて結晶の質を飛躍的に向上させ、また結晶を凍結保存する前に脱水処理を施して、KokサイクルのS₁状

態に対応するX線回折強度データを、SPRING-8のBL44XUを利用して1.9 Åの分解能で収集することに成功した。結晶構造解析の結果(図1参照)、PS IIのOECは「歪んだ椅子」の形をしており、1個のMnとCaにそれぞれ2個の水分子を配位してMn₄CaO₅(H₂O)₄の組成をもつことが初めて明らかにされた。また親水性ドメインやサブユニットの境界に存在する水を含め2,800個にも及ぶ水分子が同定された。水はPS IIの基質であり、PS IIの外部から内部に埋もれたOECまで水が移動するチャンネルを必要とする。また酸素とともに発生したプロトンを外部へ排出するためのパスも必要である。これらを見出すためには水の 수소結合ネットワークに関する情報が重要となるため、1.9 Å分解能の解析から多数の水分子が同定されたことの意義はきわめて大きい。PS IIの水分解・酸素発生機構の解明は、光合成研究の中で最後に残された最大の課題とされてきたものであり、われわれの研究はそれに突破口を開くものとして、Science誌の「BREAKTHROUGH OF THE YEAR 2011」に選ばれた。これらの成果に基づいて人工光合成に向けた努力がさらに加速され、近い将来に太陽光のエネルギーにより持続可能な社会を実現することが期待されている。

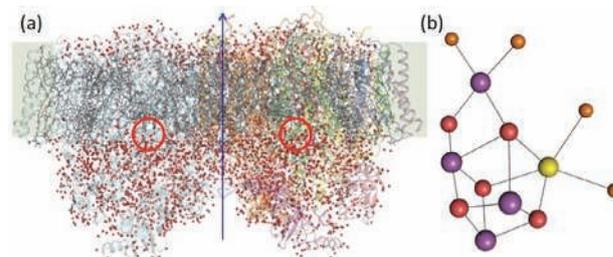


図1 (a)PS IIダイマーの全体構造と(b)Mn₄CaO₅(H₂O)₄クラスターの拡大。(a)では2個のモノマーを関係づける疑似2回軸を青矢印、水を赤い球、OECの位置を赤丸で示した。(b)ではMnを紫、Caを黄、オキソ酸素を赤、水を橙の球で示した。

文献

- 1) A. Zouni, H. -T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger and P. Orth: *Nature* **409**, 739 (2001).
- 2) N. Kamiya and J. -R. Shen: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100**, 98 (2003).
- 3) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber and S. Iwata: *Science* **303**, 1831 (2004).
- 4) A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni and W. Saenger: *Nat. Struct. Mol. Biol.* **16**, 334 (2009).
- 5) Y. Umena, K. Kawakami, J. -R. Shen and N. Kamiya: *Nature* **473**, 55 (2011).

フェレドキシン依存性酸化還元酵素の構造と機能

杉島正一

フェレドキシン (Fd) はヒトからバクテリアに至るさまざまな生物種に存在する鉄硫黄タンパク質で、電子をさまざまな酵素に受け渡す小さな酸性タンパク質である。種類によって保持する鉄硫黄クラスターの数や種類も異なるが、ここでは1962年に田川邦夫 (阪大名誉教授、岡山県立大名誉教授) と Arnon によって発見された植物型 Fd の関連タンパク質について紹介する。植物型 Fd は通常、葉緑体においては光合成で生じた電子を PS I から、根においては Fd-NADP⁺還元酵素 (FNR) より電子を受け取る。最初の立体構造は1980年に福山恵一 (阪大名誉教授)、月原富武 (阪大名誉教授) らによって決定された日本の結晶学者にとって馴染み深いテーマである。ちなみに、ワシントン DC にあるスミソニアン博物館の片隅には Fd の立体構造模型が飾られており、歴史的な重要性を示している。Fd から電子を受け取る、もしくは Fd に電子を受け渡すことによって、酸化還元反応を行う Fd 依存性酵素として FNR や Fd-グルタミン酸合成酵素 (Fd-GOGAT)、Fd-チオレドキシン還元酵素 (FTR)、Fd-亜硝酸還元酵素 (NiR)、Fd-亜硫酸還元酵素 (SiR)、ヘムオキシゲナーゼ (HO)、Fd 依存性ピリン還元酵素 (FDBR) などが知られている。

1) FNR: 葉緑体においては、Fd から受け取った電子を用いて、NADP⁺を還元して NADPH を合成し、根においては逆に NADPH を用いて、Fd を還元する。これは組織によって発現している Fd が異なり、Fd の酸化還元電位が異なるからである。FNR は補因子として FAD をもち、立体構造は1991年に Herriot らによって最初に報告された。2001年になって Fd との複合体の立体構造が栗栖源嗣 (阪大教授)、楠木正巳 (山梨大教授) らによって決定され、¹⁾ Fd 関連分野の電子伝達に関する研究は飛躍的に発展した。

2) Fd-GOGAT: グルタミン側鎖のアミド基の NH₂ 部分を 2-オキソグルタル酸へと転移することによって、2分子のグルタミン酸を合成する酵素であり、植物における窒素同化において重要な役割を果たしている。Fd-GOGAT は FMN と鉄硫黄クラスターを補因子としてもつ分子量約 160 kD の巨大タンパク質で、立体構造は Mattevi らによって2002年に報告されている。ごく最近、Fd との複合体構造が栗栖源嗣らによって決定され、分子内電子伝達機構やアンモニアチャネルの詳細が明らかになりつつある。

3) FTR: チオレドキシン (Trx) は分子量 12 kD 程度の小さな鉄硫黄タンパク質で、ジスルフィド/ジチオール交換反応を介して、還元型 Trx は特定のタンパク質のジスルフィド結合を還元し、自身は酸化される。FTR は Fd からの還元

力を利用して、酸化型 Trx を還元する。Dai, Eklund らによって2000年に FTR 単体、2007年に Fd 複合体、Trx 複合体および三者複合体構造が報告されている。²⁾ 三者複合体中で2つの鉄硫黄クラスターと Trx のジスルフィド結合は一直線に並び、最大限の効率を発揮するように設計されている。

4) Fd-NiR, SiR: NiR は亜硝酸を還元して、アンモニアを生じ、SiR は亜硫酸を還元して、硫化水素を生じる。それぞれ NiR は窒素代謝、SiR は硫黄代謝およびセレノアミノ酸代謝にかかわる。NiR には銅を補因子とするものがあり、シトクロム c-551 との複合体構造解析を含め、野尻正樹 (阪大助教)、井上豪 (阪大教授) らによって詳細に研究されているが、Fd-NiR はシロヘムと鉄硫黄クラスターを補因子とする別の酵素である。Fd-NiR と Fd-SiR 間には相同性があり、Fd-SiR も同じ補因子をもつ。2005年に Allen らによってホウレンソウ Fd-NiR の立体構造が、Schneider らによってマイコバクテリア Fd-SiR の立体構造が報告されている。両者ともにシロヘムの遠位側が活性部位であり、鉄硫黄クラスターとシロヘム鉄は近位側軸配位子のシステインを介してリンクしている。

5) HO, FDBR: HO によるヘム分解によって生じたピリベルジンが、種々の FDBR によって還元を受け、アンテナ複合体フィコビリソームや光センサータンパク質フィトクロムの機能に必須な色素群が合成される。Fd はこれらの反応に必要な還元力を供給する。2004年に筆者、福山恵一らによって、シアノバクテリア HO の立体構造が、2006年に萩原義徳 (久留米高専助教)、筆者、福山恵一らによって、FDBR の1つである PcyA の立体構造が決定された。³⁾ その後、ほかの FDBR (PebA, PebS, RCCR) の立体構造が次々と明らかにされた。FDBR は金属中心をもたず、基質上にラジカルを生じるユニークな酵素である。PcyA については基質結合同型のみならず、反応中間体構造も決定されており、反応機構の詳細を明らかにするための今後の中性子線解析、超高分解能 X 線解析、Fd 複合体の構造決定が期待される。

文献

- 1) G. Kurisu, M. Kusunoki, E. Katoh, T. Yamazaki, K. Teshima, Y. Onda, Y. Kimata-Arigo and T. Hase: *Nat. Struct. Biol.* **8**, 117 (2001).
- 2) S. Dai, R. Friemann, D. A. Glauser, F. Bourquin, W. Manieri, P. Schurmann and H. Eklund: *Nature* **448**, 92 (2007).
- 3) Y. Hagiwara, M. Sugishima, Y. Takahashi and K. Fukuyama: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 27 (2006).

クロロフィル合成関連酵素

栗栖源嗣

クロロフィル分子はテトラピロール環 (A~D環) に第5のE環を加えた平面環構造をとっている。複雑な化学構造から推察されるとおり、クロロフィルの生合成経路は15以上もの多段階反応で構成される。合成経路の前半は、同じテトラピロール環を有するヘムの合成経路と共有しており、Mg-キラーゼと呼ばれる酵素がMgイオンを配位させた後に、クロロフィル特有の合成経路へと分岐する。クロロフィル合成経路では、基質の基本骨格がクロロフィルに近づくほど光エネルギーを吸収しやすい分子軌道となり、基質が光吸収によりフリーラジカルを放出しやすくなる。したがって生体中では不要な光吸収を極力少なくするよう、厳密な制御機構が存在している。また、クロロフィル合成を担う酵素は、複数のコンポーネントからなるタンパク質や、膜タンパク質、酸素感受性タンパク質などが多く、構造生物学研究は進んでおらず、クロロフィル合成の分子変換メカニズムの全容はわかっていない。

クロロフィル合成関連酵素のうち、特徴的な緑色を引き出しているのはプロトクロロフィリド還元酵素である。プロトクロロフィリド還元反応は、基質のD環二重結合をトランス選択的に還元し、テトラピロール環をクロリン環へと変換することでクロロフィル特有の緑色を呈する反応である。この反応を担う酵素には、光依存的に反応をすすめる光依存型と、光に依存しない暗所作動型というまったく異なる2種類の酵素が存在する。クロロフィル合成関連酵素として初めて結晶構造が明らかになったのは、光に依存しない暗所作動型プロトクロロフィリド還元酵素 (Dark-operative Protochlorophyllide Oxidoreductase ; DPOR) である。DPORは、藤田祐一らが同定した酵素で、フェレドキシン (Fd) からの還元力とATPの加水分解で基質を還元する。アミノ酸配列の比較から分子状窒素をアンモニアに還元するニトロゲナーゼと相同性があり、コンポーネント構成もニトロゲナーゼに類似している点に特徴がある。¹⁾

2010年に、DPOR触媒コンポーネントの立体構造が、日独2つの研究グループから相次いで報告された (PDB ID : 3aek, 3aer, 2xdq)。村木則文、藤田、栗栖源嗣らが構造解析した構造は、基質結合型 (3aek) と非結合型 (3aer) の2状態がより高分解能 (2.3 Å) で解析されており、以後は光合成細菌 *Rhodobacter capsulatus* 由来のDPORについてその結晶構造を見ていくことにする。²⁾

DPORの触媒コンポーネントは、BchNとBchBという2種類のポリペプチド鎖からなるヘテロ四量体構造をとっており、BchNとBchBの擬似二回軸上にFeSクラスター

が結合していた (図1)。このFeSクラスターは、3つのシステインのほかにアスパラギン酸 (Asp36) を配位子とする新しいタイプのクラスターであると確認されている。さらに、基質結合に伴ってBchBサブユニットのC末端側ヘリックスが基質をフタするよう大きく構造変化していることがわかった。この時、疎水性残基のMet408とLeu410がプロトクロロフィリドのプロピオン酸基を押し上げることによってトランス選択的に還元されると考えられる。また、D環二重結合の還元には、Fdからの電子がFeSクラスター経由で2電子供給されるとともに、トランス還元に適した方向からH⁺が供給されなければならない。結晶構造からBchBサブユニットのAsp274がC17炭素へのH⁺供給源となっていることが推測され、C18炭素へのH⁺供給源はプロトクロロフィリドの基質自身もつプロピオン酸がH⁺の供給源になるという非常に新しい分子変換メカニズムが提唱されている (図1)。

わが国からはDPORのほかに、バクテリオクロロフィル生合成にかかわるメチル基転移酵素BchUの構造が和田啓、大岡宏造、福山恵一らにより報告されている。³⁾

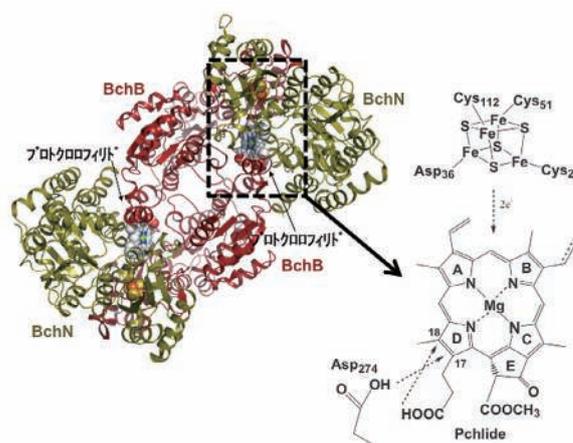


図1 DPORの構造 (左) と電子・プロトンの伝達経路 (右)

文献

- 1) Y. Fujita, Y. Takahashi, M. Chuganji and H. Matsubara: *Plant Cell Physiol.* **33**, 81 (1992).
- 2) N. Muraki, J. Nomata, K. Ebata, T. Mizoguchi, T. Shiba, H. Tamiaki, G. Kurisu and Y. Fujita: *Nature* **465**, 110 (2010).
- 3) K. Wada, H. Yamaguchi, J. Harada, K. Niimi, S. Osumi, Y. Saga, H. Oh-Oka, H. Tamiaki and K. Fukuyama: *J. Mol. Biol.* **360**, 839 (2006).

水溶性クロロフィル結合タンパク質

内田 朗

光合成に関与しているクロロフィル結合タンパク質は、通常チラコイド膜中に存在しており、可溶化するには界面活性剤を必要とする。ところがシロザの葉の破碎液中から発見された水溶性クロロフィル結合タンパク質(以下WSCP)は、クロロフィル(以下Chl)を結合しているにもかかわらず水溶性を示す。¹⁾ WSCPは光照射によって吸収スペクトルが変化するという光変換性をもつクラスIと光変換性のないクラスIIに分けられる。2つのクラスのWSCPはまったく別種のタンパク質で、アミノ酸相同性は無い。WSCPは含まれるChlが少なく、分子サイズも比較的小さく、水溶性であること、また大腸菌で発現させたアポタンパク質にChlを結合させることにより四量体の構築が可能であることから、タンパク質と色素および色素間の相互作用の分光学的研究の対象ともなっている。

クラスII WSCPはアブラナ科植物に存在している。細胞内では病害や虫害に対する防御のための細胞小器官であると考えられている小胞体由来のER bodyと呼ばれる構造体に局在しているが、生理的機能は不明である。図1にマメゲンバイナズナの葉から抽出されたWSCP(以下LvWSCP)の構造を示す。²⁾ LvWSCPはホモ四量体である。180残基の単量体は β -trefoil構造をとっており、1つのChlを結合している。Chlの中心金属の Mg^{2+} は、単量体表面にあるPro主鎖のカルボニル酸素と配位結合している。このような配位結合はエンドウやホウレンソウのLHC IIにも見られる。単量体表面に結合しているChlは、四量体形成によって分子内部に包み込まれている。Chl同士は緊密な接触をしており、サンドイッチ構造の二量体中の Mg^{2+} イオン間の距離は10.7 Åである。WSCPは分子内にカロテノイドを含まないが、溶液中での光誘起による一重項酸素の発生量がフリーのChlに比べて1/4しかない。これは

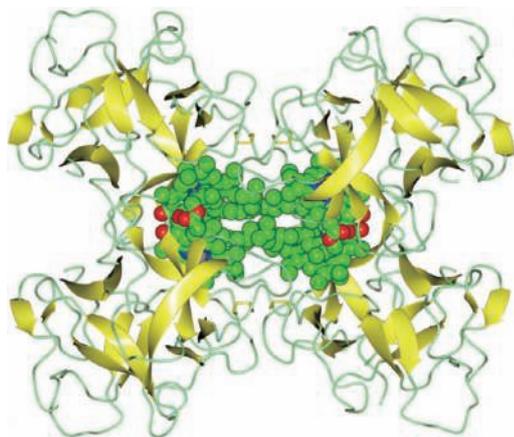


図1 LvWSCPの四量体構造

Chlが分子の内部にあり、溶媒との接触がほとんどなく、一重項酸素によるChlの光酸化反応が起こりにくいであろうと考えられる。

クラスI WSCPはアカザ科、ヒユ科、タデ科の植物に存在している。細胞内局在および生理的機能はまだ明らかになっていない。最近シロザの葉から抽出されたWSCP(以下CaWSCP)の構造を明らかにすることができた(図2)。³⁾ 抽出から結晶化までの実験は緑色微光下で行い、光変換前の構造を得た。CaWSCPは、147残基の単量体が1つのChlを結合しており、主に β シートからなるホモ四量体である。分子は結晶学的な222対称をもつ。各単量体中でChlは3つの β シートに囲まれており、Asn側鎖の酸素原子がChl中の Mg^{2+} と結合している。LvWSCPと比べてChl同士の接触は少なく、フィチル鎖同士の相互作用はまったくみられない。 Mg^{2+} イオン間の最近接距離は16.7 Åである。光照射により668 nmの吸収強度が大きく減少し、740 nmに新たなピークが現れるという特徴的な吸収スペクトルの変化は、ChlのB環の二重結合へのタンパク質の付加反応であると考えられているが、構造解析によってB環7位にある置換基部分が溶媒に露出しており、この部位が反応を受けやすいことを示している。

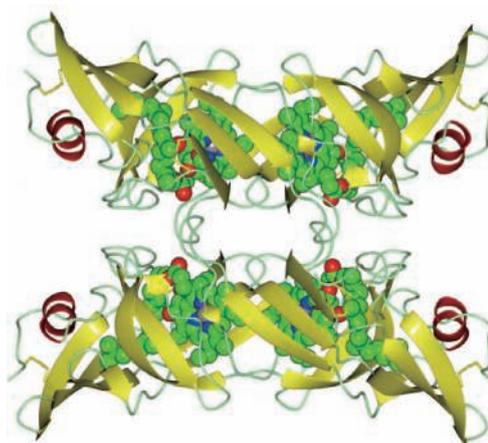


図2 CaWSCPの四量体構造

文 献

- 1) E. Yakushiji, K. Uchino, Y. Sugimura, I. Shiratori and F. Takamiya: *Biochim. Biophys. Acta* **75**, 293 (1963).
- 2) D. Horigome, H. Satoh, I. Nobue, K. Mitsunaga, I. Oonishi, A. Nakagawa and A. Uchida: *J. Biol. Chem.* **282**, 6525 (2007).
- 3) T. Ohtsuki, S. Ohshima and A. Uchida: *Acta Cryst.* **F63**, 740 (2007).

低酸素濃度下で働く複合体II 特異的阻害剤

原田繁春

多くの薬は特定の標的タンパク質を阻害することで薬効を発揮する。SPring-8やPFでX線回折強度データを短時間で測定ができる現在、タンパク質の立体構造に基づいて薬剤リード化合物につながる阻害剤設計が盛んに行われている。筆者も寄生虫学、生化学、計算科学、有機化学の研究者と研究チームを作り、寄生虫タンパク質、なかでもエネルギー代謝にかかわるタンパク質を標的にした阻害剤の分子設計を行っている。

好氣的生物はミトコンドリア内膜にある膜タンパク質(複合体I, II, III, IV)がエネルギー代謝に深くかかわっている。クエン酸回路の複合体II (SQR)は、コハク酸のフマル酸への酸化反応と共役してユビキノンを還元し、ユビキノールを介して複合体IIIに電子を供給している。一方、ライフサイクルの中で好氣的環境と嫌氣的環境で生息するステージをもつ寄生虫は、酸素濃度の変化に応じてエネルギー代謝の方法を変えている。回虫の場合、酸素が豊富な外界(酸素濃度20%)にいる受精卵や感染幼虫包蔵卵は好氣的エネルギー代謝でATPを合成するが、小腸(酸素濃度2.5~5.0%)で生息する成虫は、酸素を使わない糖分解経路でATPを合成する。糖の分解で生じたNADHは、NADH-フマル酸還元系で再酸化を受け、複合体IIがフマル酸還元酵素(QFR)としてフマル酸を還元する。¹⁾ エネルギー代謝は生命にとって最も重要な代謝経路の1つであり、宿主と大きく異なる寄生虫の経路は格好の感染症治療薬の標的になると考え、回虫成虫とブタ心筋複合体II(回虫QFR, ブタSQR)をモデルタンパク質として、回虫QFRに特異的な阻害剤の創成を目指した。

回虫QFRは4つのサブユニット(Fp, Ip, CybL, CybS)からなり、CybLとCybSが膜を貫通している。FpにはFAD, Ipには3つの鉄-硫黄クラスター([2Fe-2S], [4Fe-4S], [3Fe-4S]), CybLとCybSの接触面にはヘムbが補欠分子族として結合している。われわれは、回虫QFRを特異的に阻害(回虫QFRに対する阻害活性 $IC_{50} = 58$ nM, ブタSQRに対する $IC_{50} = 46$ μ M)する化合物フルトラニルを見出し、抗線虫薬を開発するためのリード化合物としておいに期待した。そこで、回虫QFRを特異的に阻害する理由を明らかにし、より優れた阻害剤を設計するために、フルトラニルと回虫QFRおよびブタSQRとの複合体構造を決定した(図1)。²⁾ 4つのサブユニットは、両酵素間でアミノ酸配列が類似し、立体構造もきわめてよく似ている。しかも、キノン結合部位に結合しているフルトラニル周辺のアミノ酸残基は73%が同じである。それにもかかわらず、

回虫QFRに対して高い阻害活性を示す原因として3つの違いを結晶構造から見出した。第1に、フルトラニルのイソプロポキシ基は回虫QFRのトリプトファン残基とC-H $\cdots\pi$ 相互作用を形成していた。ブタSQRでは、このトリプトファン残基はメチオニン残基になっている。第2はフルトラニルのトリフルオロメチルベンゼン環とアルギニン残基間の相互作用である。電子吸引性置換基トリフルオロ基はベンゼン環の π 軌道を電子欠乏状態にしている。一方、これと相互作用しているアルギニン残基は疎水的な環境にあり、電子豊富な窒素原子をもつグアニジノ基が静電的相互作用にかかわっていた。ブタSQRにもこのアルギニン残基は保存されているが、相互作用できる配置にはない。第3は、回虫QFRのフルトラニル結合部位のほうが大きいことである。これは、ブタSQRでは嵩高いアミノ酸残基が結合部位を形成しているためである。これらの知見に基づいてさらに優れた阻害剤を見出すため、さまざまなフルトラニル誘導体を設計・合成した。その結果、回虫QFR($IC_{50} = 5.47$ nM)をブタSQR($IC_{50} = 111$ μ M)よりも20,000倍強く阻害する化合物を見出した。この成果が抗線虫薬の実用化に活かされるよう、研究を進めている。

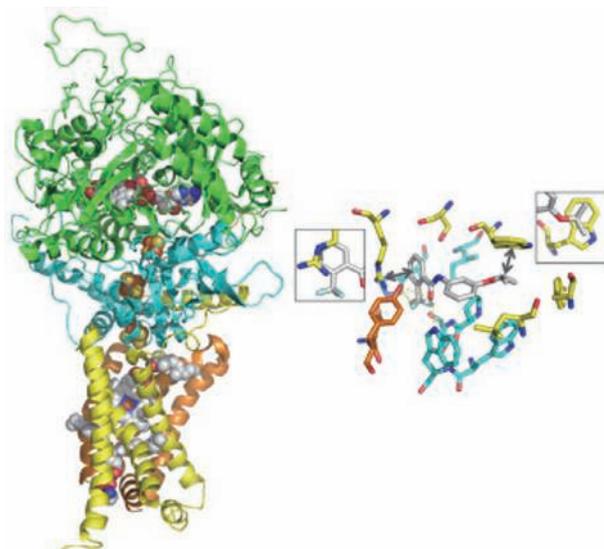


図1 回虫QFRとフルトラニルとの複合体構造

文献

- 1) C. Sakai, E. Tomitsuka, H. Esumi, S. Harada and K. Kita: *Biochim. Biophys. Acta* **1820**, 643 (2012).
- 2) S. Harada, D. K. Inaoka, J. Ohmori and K. Kita: *Biochim. Biophys. Acta* **1827**, 658 (2013).

チトクロム酸化酵素

青山 浩

呼吸の仕組みは、1789年のラポアジェの燃焼説「呼吸とは炭素と水素のおだやかな燃焼にほかならない」以来、酵素学者、生化学者にとって最も魅力のある研究課題である。酵素学の発展により主にワールブルグの研究で生物的酸化は細胞内酵素により触媒されることがわかったのは20世紀の初めである。その後の多くの研究により、呼吸酵素はチトクロム酸化酵素と命名され、ミトコンドリア内膜で細胞呼吸の末端酸化酵素として機能し、分子状酸素を水にまで還元することがわかった。また水素イオンはミトコンドリア内膜のマトリクス側から、電子は膜間腔側に存在するチトクロム c から取り込まれるため、膜電位が内膜に生ずる。さらに、この酸化還元反応に共役して水素イオンが能動的にマトリクス側から膜間腔側に輸送される。生じた水素イオン濃度勾配と膜電位はATP合成酵素のATP合成の駆動力となることから、チトクロム酸化酵素は、生体エネルギー反応の中核を担う酵素の1つである。

1941年に奥貫一男らはウシ心筋からチトクロム酸化酵素の単離に成功し、1961年には米谷隆が微結晶化を報告した。しかし当時のX線解析の技術では、いくら良質の結晶を作製しても構造解析に導くのは不可能に近かったと筆者は推察する。

吉川信也、月原富武らは1977年から結晶化条件の改善に取り組み始めた。筆者は1990年に学部生として月原の研究室に配属し、吉川から生化学実験の手ほどきを受けるとともに、多くの共同研究者と協力して、1995年に2.8 Å分解能のX線結晶構造を決定することができた。¹⁾ ウシ心筋の酵素は結晶中では二量体構造をとっており、13種類のすべてのサブユニットを確定できた(図1)。²⁾ チトクロム c からの電子を受け取るサブユニットIIにある Cu_A は1原子のCuと信じられてきたが、異常散乱を考慮した電子密度の解釈と配位子との結合距離から2原子のCuが適切であった。電子は Cu_A サイトからサブユニットIにあるヘム a を経てヘム a_3 と Cu_B の複核中心に至る。この複核中心に分子状酸素が結合し4電子還元されて水になる。

なお1995年にほとんど同時に岩田想らにより細菌チトクロム酸化酵素の2.8 Å分解能のX線構造が報告された。³⁾ 4種類のサブユニットからなる細菌酵素の親水性領域の拡大のために抗体を結合させて結晶化しており、この方法は多くの膜タンパク質に応用されている。岩田らは大腸菌チトクロム bo 型ユビキノール酸化酵素、光合成細菌のチトクロム酸化酵素のX線結晶構造も決定した。

1931年のノーベル賞受賞講演でワールブルグは「細胞内の呼吸酵素は微量であるから、それを抽出精製して研究することは、あたかも星の物質を入手して研究するように不可能なことである」と述べたが、戦前からのわが国の研究者の不断努力と挑戦心、さらに放射光施設の充実により、この酵素のX線構造解析が可能となった。

2013年5月現在、ウシ心筋酵素は1.8 Å分解能で、酸化型、還元型、種々の配位子や阻害剤結合型などがPDBに登録されており、独自の水素イオン経路を含めた詳細な反応機構が提唱されている。また、X線照射による金属中心の還元を、自作の顕微分光装置で世界に先駆けて発見するなど、多方面から結晶学をリードしてきた。

現在でも世界中で結晶解析を含めた多くの研究がなされている興味尽きない酵素であり、わが国においてもX線自由電子レーザー(SACLA)によるダメージレス解析などが進行中である。今後も応用研究を含めたさまざまな分野で、結晶学が貢献できる酵素であると筆者は期待している。

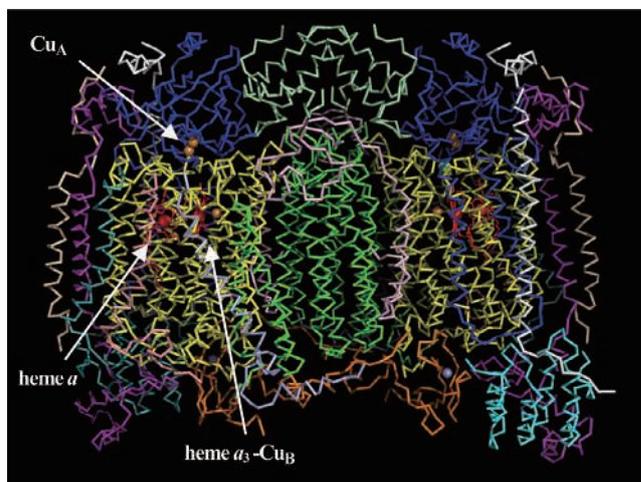


図1 ウシ心筋チトクロム酸化酵素のX線結晶構造 (二量体中の13サブユニットを13色で表示)

文献

- 1) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono and S. Yoshikawa: *Science* **269**, 1069 (1995).
- 2) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono and S. Yoshikawa: *Science* **272**, 1136 (1996).
- 3) S. Iwata, C. Ostermeiner, B. Ludwig and H. Mitchell: *Nature* **376**, 600 (1995).

呼吸の根源を探る一酸化窒素還元酵素 (NOR) の構造

杉本 宏

一酸化窒素還元酵素 (NOR) は脱窒反応を行う細菌や一部の病原菌の細胞膜に存在する金属酵素である。脱窒反応は、酸素の代わりに硝酸塩を電子受容体とする嫌気的な呼吸であり、その際にプロトンが膜外に放出され、ATP合成酵素がプロトン濃度勾配を用いることでATPが合成される。NORは脱窒の途中で生成してくる有毒なNOを基質として無毒なN₂Oに変換している ($\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)。NORは、好気呼吸の根幹を担っているシトクロム酸化酵素 (COX) と約20%のアミノ酸配列の一致があることから、NORとCOXは共通の祖先から進化したと推測される。太古の地球にほとんどO₂がなかったことを考えると、NORは呼吸酵素の祖先の形をそのまま残していて、嫌気呼吸から好気呼吸への進化の道筋を解き明かす鍵を握ると考えられてきた。NORは反応に必要な電子供与体の違いによってcNORとqNORの2種類が知られており、それぞれ2010および2012年にいずれも理化学研究所の城宜嗣らのグループによって初めて立体構造が明らかにされた。

緑膿菌由来のcNORは、NorC・NorBという2つのサブユニットから構成される(図1(A))。NorCサブユニットは、電子伝達タンパク質から電子を受け取るヘムcが結合した親水性ドメインに1本の膜貫通ヘリックスがつながっている。活性部位があるNorBサブユニットは、12本の膜貫通ヘリックスとそれらの隙間に2つのヘムbと1つの非ヘム鉄を含む。NorBサブユニット内のヘムと非ヘム金属やヘリックスの配置は好気性生物のCOXのコア・サブユニットの構造と類似性が見られる。2つのサブユニットの境界には水チャンネルがあり、ペリプラズム側(図1の上側)から活性部位へのプロトンの通り道であると考えられる。cNORの活性部位の非ヘム鉄の配位子となる3つのHis残基は、COXの銅イオンの配位子として保存されているが、その配位構造は異なっており、金属イオンの選択性や基質や反応の違いと関連している。cNORでは非ヘム鉄に配位する残基としてGluが加わっており、この残基がプロトンの供給に関与していると予測されるが、詳細なメカニズムは未解明である。

一方、*Geobacillus stearothermophilus*由来でキノールを電子供与体とするqNORの立体構造(図1(B))は、1つのサブユニットだけで構成されており、14本の膜貫通ヘリックスと細胞外側の親水性ドメインからなる。活性部位の構造や膜貫通領域のヘリックスの配置は、cNORと類似しており、1本多いヘリックスはcNORの場合の2つのサブユニットをつなぐ役目をもつ。Ca²⁺が2つのヘムbをブリッジしている点や、qNORの親水性ドメインはヘムがないにもかかわらず

シトクロムcフォールドからなるという共通性が見られる。

qNORの構造において興味深いのは、細胞質側(図の下側)の分子表面と分子内部をつなぐ水チャンネルが存在し、十数個の水分子が極性アミノ酸側鎖とともに水素結合ネットワークを形成して活性部位へとつながっていたことである。当時までの生化学的研究からは、NORはプロトンを細胞外側から活性中心に取り込むというのが定説であったからだ。このqNORの水チャンネルの意義を検証するために行われた変異体や分子動力学計算による解析も、この水チャンネルがNOR反応に必要なプロトン伝達経路であることを支持した。つまり、cNORとは異なり、COXと同一方向のプロトン移動(細胞質→細胞外側)が起こっていることになる。しかも、qNORの水チャンネルの位置は、COXで提案されている「Kチャンネル」という、細胞質のプロトンが活性部位を経由して細胞外へ汲み出される経路に対応している。つまり、qNORがもつ水チャンネルは、COXがもつプロトンポンプの「試作品」とも言える。以上のNORの立体構造解析の成果は、呼吸酵素がどのようにしてプロトンポンプ機能を獲得するに至ったのかを詳細に理解するうえで重要な手がかりとなる。今後、NORの構造を基盤とした触媒反応機構に関する研究の発展も期待される。

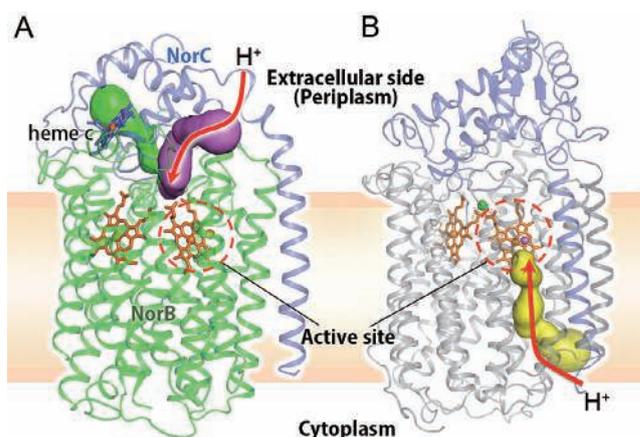


図1 2種類のNORの立体構造。(A)cNORと(B)qNOR。

文献

- 1) T. Hino, Y. Matsumoto, S. Nagano, H. Sugimoto, Y. Fukumori, T. Murata, S. Iwata and Y. Shiro: *Science* **330**, 1666 (2010).
- 2) Y. Matsumoto, T. Tosha, A. V. Pislakov, T. Hino, H. Sugimoto, S. Nagano, Y. Sugita and Y. Shiro: *Nature Struct. Mol. Biol.* **19**, 238 (2012).

窒素循環を支えるキーエンザイム “亜硝酸還元酵素”

野尻正樹

硝酸塩などの無機窒素化合物は、地球上に存在する最も一般的な電子受容体の1つである。自然界における生物学的硝酸(塩)還元において、 NO_3^- を最終電子受容体として N_2O 、 N_2 のガス状窒素化合物まで還元して大気中に放出する異化的硝酸還元($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$)と、 NH_3 まで還元し栄養素として利用する同化的硝酸還元($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$)の大きく分けて2種類が知られている。両過程ともに異種の亜硝酸還元酵素(Nitrite Reductase, NiR)が重要な役割を演じる。本稿では特に前者の嫌気呼吸鎖(脱窒)で働くNiRに焦点をあてる。

脱窒過程は、主に地球上に広く存在する通性嫌気性細菌(脱窒菌)の主要な呼吸鎖の1つである。好気呼吸での酸素分子と同様に、脱窒では無機窒素化合物を効率よく還元する(電子の捨て場として利用する)ことで、細胞内に生体膜の内・外側にプロトン濃度勾配を形成しATP(エネルギー源)を合成する駆動力としている。すなわち、NiRの構造、そして、その分子が機能する仕組み(電子伝達と触媒機構)を理解することは、嫌気呼吸系での“生体エネルギー変換機構”(生命維持の根幹)解明への一助と位置付けられる。NiRは、その分子がもつ補欠分子によって大きく2種類に分類される。1つはヘムをもつCytochrome cd_1 NiR、もう1つは銅原子をもつ銅含有NiR(CuNiR)である。両酵素ともにその歴史は古く、なかでもCuNiRの最初の報告は1962年に日本の岩崎らによって脱窒菌から発見された強い青色を呈するCuNiRである。¹⁾ CuNiRは脱窒菌体内の外膜・内膜に挟まれたペリプラズム領域に存在する可溶性酵素で、亜硝酸イオンの1電子還元反応($\text{NO}_2^- + e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$)を触媒する。脱窒過程の中で本反応生成物のNOから N_2 までは、基質、生成物いずれも気体分子となり、本酵素の働きいかんによっては脱窒の進行速度が大きく左右されるため、脱窒の“キーエンザイム”として広く認識されている。

最初のX線結晶構造解析の報告は、1991年にAdmanらによる別の脱窒菌由来の緑色を呈するCuNiRである。²⁾ CuNiRは一般に同一のサブユニット(分子量約35,000)3つからなるホモ三量体構造をもち、サブユニットあたりに分光学的・構造的に区別される2つの銅結合部位[タイプ1銅(T1Cu)とタイプ2銅(T2Cu)]をもつ(図1)。酵素機能においてそれぞれの役割も異なり、T1Cuで生理的電子供与タンパク質から電子を受け取り、His-Cys架橋構造を経由した分子内電子移動によりT2Cuへ電子を送る。次に還元されたT2Cuで NO_2^- がNOに還元されて触媒反応が進行する(T1Cuは電子伝達部位、T2Cuは触媒中心部位とし

て機能する)。

T1Cuは、1つのCysと2つのHisが平面3配位に近い形で配位構造を形成し(さらに軸位の方にMetが4つ目のリガンドとして存在する)、この特異な幾何学構造によりCys S(π) \rightarrow $d_{x^2-y^2}$ 電荷移動遷移(青色に由来する)や、さらにその周りの原子環境とも関連して酸化還元電位など電子移動反応にかかわる物理化学的性質が決まる。最近、青色CuNiRとその生理的電子供与タンパク質のCytochrome c-551(Cyt c-551)との複合体結晶構造が明らかにされ(図1)、T1Cuにかかわる電子移動反応機構の構造的基盤が確立されている。³⁾ 一方、T2Cuは3つのHisと(基質のない時は)水分子が1つ配位している。近年、基質の NO_2^- をソークした結晶構造解析により、 NO_2^- がT2Cuに異なる結合様式で配位した構造が複数のグループから報告されており、触媒機構の全容はまだ解明されていない。

温室効果による地球温暖化が懸念されて久しいが、温室効果ガスは人類が放出する二酸化炭素だけでなく、微生物の嫌気呼吸によっても多量に発生している。脱窒によるNO、 N_2O 、炭酸呼吸による CH_4 がそれにあたる。すなわち、嫌気呼吸の仕組みを分子・原子レベルで明らかにすることは、地球環境問題とも直結する重要な課題とも言え、本分野の今後の研究の発展が大きく期待されている。

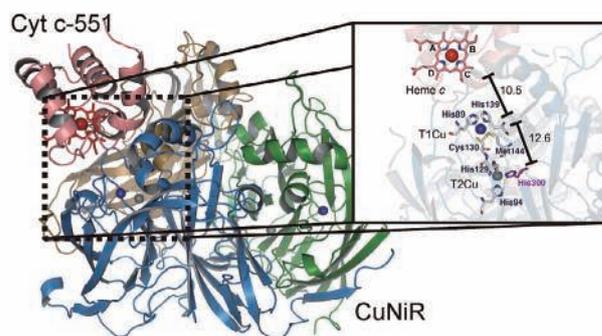


図1 生理的電子供与タンパク質Cyt c-551とCuNiRの複合体結晶構造(1.7 Å)。挿入図は3つの酸化還元中心の拡大図。

文献

- 1) H. Suzuki and H. Iwasaki: *J. Biochem.* **52**, 193 (1962).
- 2) J. W. Godden, S. Turley, D. C. Teller, E. T. Adman, M. Y. Liu, W. J. Payne and J. LeGall: *Science* **253**, 438 (1991).
- 3) M. Nojiri, H. Koteishi, T. Nakagami, K. Kobayashi, T. Inoue, K. Yamaguchi and S. Suzuki: *Nature* **462**, 117 (2009).

ヒドロゲナーゼ

樋口芳樹

ヒドロゲナーゼは、20世紀前半に「細菌由来の水素活性化酵素」として報告された。つまり、水素の分解と合成を触媒するタンパク質である。その後の研究でこの酵素は H_2 (または D_2) と D_2O (または H_2O) の間での同位体交換反応や、オルト- H_2 -パラ- H_2 の変換反応を触媒することも報告された。精製試料が茶褐色であるため、発見当初から金属(FeSクラスター)をもち、特にFe原子が酵素活性に重要であろうと予想されていた。1980年代には、Niをもつことがわかり、分光学的手法による研究が進んだ。しかし、当時の精製法では金属元素の正確な定量等は困難であった。

1995年に結晶構造が報告された。¹⁾ 酵素はヘテロ2量体構造の分子の奥深くに活性部位を支持し、3個のFeSのクラスターを分子表面まで約10 Åの距離でほぼ直線上に配置していた(図1(a))。注目されていた活性部位は奇妙な2核の金属錯体で、金属原子はそれぞれNiおよびFeと予想された。その後、異常分散効果を利用して金属の原子種は同定された。結晶解析の結果から酵素は[NiFe]ヒドロゲナーゼと呼ばれるようになった。続いて、活性部位にFe原子が2個の酵素や1個だけのものが結晶解析され、本酵素は活性部位の金属原子の構成に基づいて[NiFe]、[FeFe]、[Fe]ヒドロゲナーゼと分類されるようになった。

Ni-Fe活性部位のNiとFeは、両者とも八面体(6配位)型の配位座をもつ。Niは、タンパク質中のシステイン残基側鎖のS原子4個に配位され、そのうちの2個は、Feにも配位して両金属を架橋する。さらにもう1本、NiとFeを架橋する配位子がある。この3番目の架橋配位子は不活性型では O_2/O_2H (図1(b)のNi-A)または O/OH (図1(c)のNi-B)、触媒反応中の活性型では基質の水素であると考えられている(図1(d)のNi-C)。Feの残りの3個の配位座には、CN 2本とCO 1本が結合する。したがって、Feは6配位、Niは5配位構造を示す。活性部位の配位子構造は図1(b)~(d)に示すように酸化還元と同期して変化する。筆者らは1.0 Å前後の分解能で結晶構造を決定してきたが、詳細な反応機構は不明な点が多い。³⁾ これを解決するためには、中性子結晶解析が必要であろう。

さて、これまでよく研究されてきた標準タイプの[NiFe]ヒドロゲナーゼは、酸素に暴露されると不活性化することが知られていた。近年、大気中の酸素濃度でも水素があれば不活性化されない酵素が見つかった(酸素耐性酵素)。この酵素は、たとえ不活性化してもNi-Bになるが、Ni-Aにはならない。種々の研究で、Ni-Aにならないことが酸素耐

性に必須であることがわかった。筆者らが酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼの結晶解析を行ったところ、分子全体や活性部位の構造は標準タイプの酵素とほぼ同じであったが、3個のFeSクラスターのうちの1個が、[4Fe-3S]-6Cysタイプの新規構造であった。酸素に暴露された時、NiとFeの間に「 $O_2(H)$ 」が配位しようとするが、このクラスターが余分の電子を活性部位に供給して自身は酸化され、「 $O_2(H)$ 」を「 $O(H)$ 」に還元してNi-Bとなる。この時、クラスターは構造変化を起こしてその超酸化状態を安定化させる。²⁾

ヒドロゲナーゼは、水素発生触媒や生物燃料電池などの応用開発への期待が大きい。酵素の活性部位のモデル化合物の合成研究も進んでいる。また、酸素呼吸をする生物のエネルギー獲得に重要な呼吸鎖電子伝達系酵素群との関連も指摘されており、本酵素の構造研究は生物のエネルギー代謝の進化についても新たな知見を与える可能性がある。

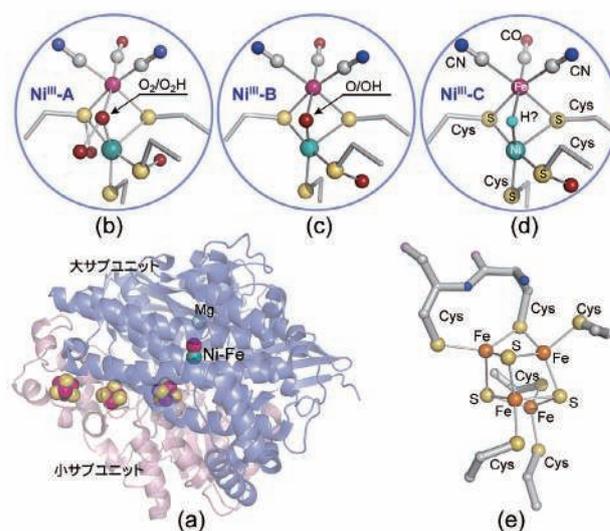


図1 a: 標準タイプの[NiFe]ヒドロゲナーゼの分子構造, b~d: 不活性化された酵素のNi-Fe活性部位のNi-A (b), Ni-B (c) および活性型のNi-C (d), e: 酸素耐性酵素の[4Fe-3S]-6Cysクラスターの構造

文献

- 1) A. Volbeda, M. Sharon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey and J. C. Fontecilla-camps: *Nature* **373**, 580 (1995).
- 2) Y. Shomura, K. S. Yoon, H. Nishihara and Y. Higuchi: *Nature* **479**, 253 (2011)
- 3) T. Yagi and Y. Higuchi: *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **89**, 16 (2013).

回転する分子V型ATPase

沼本修孝

1980年代、細胞の液胞からF型ATP合成酵素とよく似た分子が発見され、ATP加水分解と共役したプロトンポンプとして働いていることがわかり、V型ATPase (Vacuolar-type ATPase) と呼ばれるようになった。どちらも共通の祖先から進化した近縁のタンパク質と考えられたが、その後F型ATP合成酵素についてはWalkerらによりF₁複合体の結晶構造解析(1997年ノーベル化学賞)がなされ、また吉田賢右らは一分子回転観察から回転触媒機構を直接証明するなど華々しい成果が挙げられる一方、V型ATPaseについての研究は歩みが遅れていた。

この状況は、2000年代に入り主に日本の研究グループが先導する形で打破され、横山謙らはV型ATPaseの一分子回転観察などから、回転ステップや発生トルクがF型とは異なることを示し、また酵素を構成する各サブユニット単独での結晶構造が三木邦夫ら、田中勲ら、岩田想らによりそれぞれ報告された。

複合体としての構造解析はなお難航していたが、2009年に三木らにより、高度好熱菌由来V型ATPaseの膜外ドメインであるV₁複合体(V₁-ATPase)の結晶構造が4.5 Å分解能で報告された。¹⁾ V₁-ATPaseはA, B, D, Fの4種類のサブユニットから構成され、そのストイキオメトリーはA₃B₃D₁F₁である。全体構造は、F₁-ATPaseのそれとよく似ており、A, Bサブユニットが交互に3つずつ会合したリング構造の中心を貫くようにD, Fサブユニットから構成される軸状の構造(central stalk)が位置している(図1)。ところがV₁-ATPaseにおいてはcentral stalkの構造がF型のそれとは顕著に異なっており、より直線的なコンフォメーションをとっていた。すなわち、回転時の発生トルクの差異を生み出す大きな要因となり得ると考えられた。また触媒部位をもつAサブユニットのC末端ドメインは、基質であるATPなどのヌクレオチド結合に際して大きな構造変化を起こしておらず、ここからもF型とは異なる機構でV₁-ATPaseが回転しているものと推測された。V型とF型で共通していたのは、基質結合部位を構成している隣接したA, Bサブユニットの接触面積の変化、すなわちこれらのサブユニットの四次構造変化であり、両酵素の回転機構に共通して保存されてきた、最も重要な性質と考えられる。これらの議論は、4.5 Åという分解能の制約からポリアラニンモデルによってなされたが、最近三木らは解析分解能を3.9 Åまで向上させ、²⁾すべての側鎖を構築したモデルからより詳細に回転機構を検証するに至っている。

また、この頃よりV型ATPaseの構造生物学的研究は大

きく展開し、同じく2009年には横山らによりV₁-ATPaseのうち、central stalkを含まないA₃B₃複合体の結晶構造の決定³⁾がなされ、さらにわが国以外でも膜内在性サブユニットの結晶構造の決定や、またV型ATPase全体での電子顕微鏡による構造解析が相次いでなされるなど活況を呈している。また、村田武士らは腸内連鎖球菌由来V型ATPaseについて膜内のローターリング構造⁴⁾やDFサブユニットの結晶構造を決定し、さらに本年にはV₁-ATPaseのより高分解能での結晶構造⁵⁾も決定し、V型ATPaseの回転機構について精度の高い議論ができるようになってきている。今後、膜間ドメインも含めたV型ATPase全体での高分解能構造解析がなされるものと期待される。

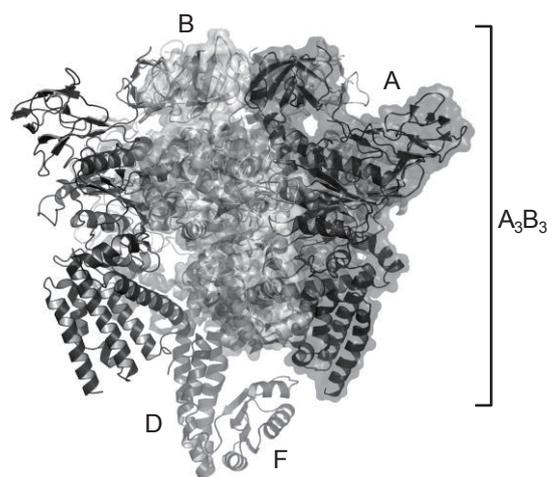


図1 V₁-ATPaseの全体構造。A₃B₃がモーターの固定子、DFが回転子に相当する。Surfaceモデルで表したA, Bサブユニットは、ヌクレオチドを結合した「閉」構造。

文献

- 1) N. Numoto, Y. Hasegawa, K. Takeda and K. Miki: *EMBO Rep.* **10**, 1228 (2009).
- 2) Y. Nagamatsu, K. Takeda, T. Kuranaga, N. Numoto and K. Miki: *J. Mol. Biol.* **425**, 2699 (2013).
- 3) M. J. Maher, S. Akimoto, M. Iwata, K. Nagata, Y. Hori, M. Yoshida, S. Yokoyama, S. Iwata and K. Yokoyama: *EMBO J.* **28**, 3771 (2009).
- 4) T. Murata, I. Yamato, Y. Kakinuma, A. G. Leslie and J. E. Walker: *Science* **308**, 654 (2005).
- 5) S. Arai, S. Saijo, K. Suzuki, K. Mizutani, Y. Kakinuma, Y. Ishizuka-Katsura, N. Ohsawa, T. Terada, M. Shirouzu, S. Yokoyama, S. Iwata, I. Yamato and T. Murata: *Nature* **493**, 703 (2013).

チトクロム c_3

安岡則武

1950年代に世界で最初となるミオグロビン・ヘモグロビンの構造解析が成功した。その直後に大阪大学蛋白質研究所で取り組まれた課題はチトクロムであった。チトクロムは英語でcytochromeと綴るが、その名のとおり細胞に存在する色素という意味である。文科省用語ではシトクロムと書くことになっているが、多くの研究者はチトクロムと言う。ドイツ語がCytochromであって、細胞をZelleというから初期の研究者がチトクロムと言ったことが受け継がれているようである。色のついたタンパク質は細胞の構成成分を分離し同定していく操作により追跡することが比較的容易であるので、この時代の研究対象として選ばれたのは頷けることである。日本で最初に解析されたタンパク質は、角戸らによるカツオのチトクロム c であった。その一環としてチトクロム c_3 の構造研究が取り組まれた。

硫酸還元菌のチトクロム c_3 は1954年にPostgateと石本眞によって独立に報告された。4つのヘムをもち、酸化還元電位が -0.3 Vと、知られているチトクロム類では最も低い値を示す。硫酸還元菌は嫌気性細菌であり、好気性細菌が酸素を利用する代わりに硫酸塩を利用するものと考えられる。酸素呼吸になぞらえて、硫酸塩呼吸とも呼ばれる。ヒドロゲナーゼに対する電子伝達体である。

硫酸還元菌が生育すると最終的に硫化水素を発生する。下水溝や洞窟の奥などの嫌気的な条件下で生育し、硫化水素を発生するので、ときどき中毒事件を惹起する。

水田は、水で満たされると、その下は嫌気的な条件となる。硫安が肥料として与えられていた頃に、水田で硫化水素が発生して稲を枯らせる事象が起こったため、その原因が研究されて、硫酸還元菌の繁殖のためであったと解明されたことがあった。この時単離された種の1つにDesulfovibrio vulgaris Miyazakiがあり、日本で長年研究対象となった。そのチトクロム c_3 は、107個のアミノ酸からなり分子量は13,995である。ヒトのチトクロム c と同じようにヘム鉄を含むが、鉄原子の配位子がメチオニンとヒスチジンであるのとは対照的に両配位子ともヒスチジンである。このことが非常に低い酸化還元電位をもたらし、ひいては、硫酸塩呼吸に大きい役割を果たしていると考えられる。

硫酸還元菌Desulfovibrio vulgaris Miyazakiの培養は大阪大学理学部に設置されていた1,000リットル規模のタンクで数回行った。500グラムの菌体から約40ミリグラムのタンパク質試料が得られた。結晶化には、沈澱剤としてエタノールを用いて蒸気拡散法で行った。赤色の斜方晶が得

られた。空間群 $P2_12_12_1$, $a = 52.9$, $b = 68.1$, $c = 34.9$ Åであった。¹⁾

得られた構造の模式図を示す。4つのヘムはとなりあったヘムがほぼ直角になるように配置されていて、ヘム鉄間の距離は12から18 Åである。どのヘムも一辺が溶媒領域に露出している。²⁾ 鉄に配位するヒスチジンのN原子との距離は1.88から2.12 Åである。またその配位構造はヘムごとに相違がある。ヘムは平面からはずれた構造をとっている。³⁾ このような構造の知見に基づいてNMRや電気化学的手法を用いて、チトクロム c_3 の生化学的、物理化学的研究が行われ、多くの成果が得られた。

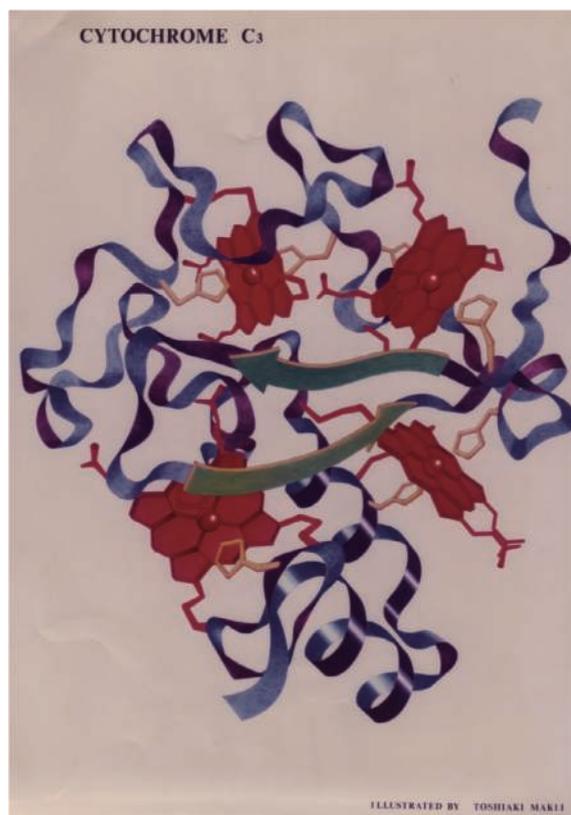


図1 チトクロム c_3 の模式図(牧井俊明による)

文献

- 1) Y. Higuchi, S. Bando, M. Kusunoki, Y. Matsuura, N. Yasuoka, M. Kakudo, T. Yamanaka and H. Inokuchi: *J. Biochem.* **89**, 1659 (1981).
- 2) Y. Higuchi, M. Kusunoki, Y. Matsuura, N. Yasuoka, M. Kakudo and T. Yagi: *J. Biochem.* **90**, 1715 (1981).
- 3) Y. Higuchi, M. Kusunoki, Y. Matsuura, N. Yasuoka and M. Kakudo: *J. Mol. Biol.* **172**, 109 (1984).

第5章

タンパク質結晶学

3. 転写系

原核生物の転写因子

小森博文

転写は遺伝子(DNA)とタンパク質合成の橋わたしをする重要な過程の1つであり、遺伝子発現の調節の多くはこの段階で働く。高等生物だけではなく、大腸菌などの微生物も遺伝子の転写調節によって、環境に適応することができる。例えば、栄養源が変化した時にはそれを察知して、必要な代謝酵素の遺伝子の転写をオンにする。外界からのさまざまなシグナルに対応して、遺伝子の発現を制御することはあらゆる生物に共通する重要な生命活動である。

真核生物では、基本転写因子と呼ばれる複数のタンパク質が巨大な転写開始複合体を形成し、RNAポリメラーゼIIの活性を制御するのに対して、原核生物では、転写活性化因子あるいは抑制因子がRNAポリメラーゼと相互作用することによって転写を調節する。メッセンジャーRNAに結合することによって、転写を制御する機構も存在するが、多くはオペレーターと呼ばれる転写調節領域のDNAに結合し、その結合がRNAポリメラーゼ分子の進行に影響を及ぼすことによって転写の抑制・活性化に寄与している。

X線結晶解析法による転写因子の最初の研究は、1981年にイェール大学のThomas A. Steitz教授らによってなされた。¹⁾ カタボライト遺伝子活性化タンパク質(CAP)はグルコース濃度に依存して異化代謝の制御を行う転写因子である。転写因子として初めて解析されたその結晶構造は、分子内に2回対称をもつ二量体であったが、それは同じく2回対称な配列(回文配列)をもつDNAと結合するのに適した構造であった(図1)。C末領域には、ヘリックスターンヘリックス(HTH)と呼ばれるDNA結合モチーフをもち、認識ヘリックスとC末側のヘリックスがDNAの大きな溝に入り込むことによってDNAと結合している(図1)。このHTHモチーフは、原核生物だけではなく、真核生物にもよく見られる最も典型的なDNA結合モチーフの1つである。

転写因子の多くは、CAPと同様に二量体として機能し、

DNAと結合する領域と、二量体を形成する領域の2つのドメインで構成されている。分子全体を結晶化することが難しい場合も多く、特にDNAとの相互作用について理解するために、DNA結合ドメインのみを含む領域を組換えタンパク質として発現・精製し、解析する研究も進められている。国内においても、1997年に北海道大学の田中勲教授、近藤英昌博士らによって、大腸菌外膜構成タンパク質発現制御因子OmpRのDNA結合ドメインの構造解析が行われている。

転写因子による転写の抑制・活性化は主に、外界からのシグナルに対応して、DNA結合ドメインに構造変化が起こり、標的DNAとの結合活性を大きく変化させることで行われている。本稿では、国内において結晶構造解析された転写因子の例として、一酸化炭素(CO)センサーとして働く転写因子CooA²⁾と複製開始因子としても機能するRepE^{3,4)}という2つのタンパク質の構造について紹介する。

1. CooA

微生物の中には、COをエネルギー源として生育することが可能なものがあり、CO代謝にかかわる一連のCO-oxidizing(Coo)タンパク質をもっている。CooAと呼ばれる転写因子が、CO依存的にCooオペロンの発現を制御している。CooAはその分子中にヘムを含むユニークな転写活性化因子である。CooAは、CAPと同じ転写因子ファミリーの1つであるが、CAPがサイクリックAMPをリガンドとして活性化されるのに対して、CooAは、COによりその機能が制御されているため、分子中に含まれるヘムが重要な役割を果たしている。また、N末端のアミノ基がヘムに配位するユニークな配位構造をもっていることが大きな特徴である。

2000年に、カルフォルニア大学アーバイン校のThomas Poulos教授らによってCO非結合型CooAの結晶構造が決



図1 CAP-DNA複合体の結晶構造
(DNA結合ドメインは黒色で示している)



図2 CO非結合型CooA(左)とイミダゾール結合型CooA(右)(DNA結合ドメインは黒色で示している)

定された。その構造はDNA結合型のCAPの構造とは大きく異なり、二量体形成ドメインのみが2回対称となっており、DNA結合ドメインは完全に非対称な配置をとっていた(図2右)。2007年には、兵庫県立大学 樋口芳樹教授らによって、本来のリガンドであるCOの代わりにイミダゾールがヘムに配位したイミダゾール結合型CooAの結晶構造が決定された(図2左)²⁾ 同じCAPファミリーに属する転写因子であるが、3つの結晶構造において、DNA結合ドメインの相対配置は、まったく異なっており、DNA結合ドメインと二量体形成ドメインを繋ぐ領域の柔軟性が機能発現において重要な役割をしていることが示唆された。気体分子をリガンドとしているため、CO結合型の結晶化は難しく、いまだに構造解析には成功していないが、COがN末端のアミノ基の代わりにヘムに配位することにより、CooAの分子構造が変化し、その結果、CAPと同様にDNA結合ドメインが二重らせん構造のDNAの大きな溝に入り込むのに適した配置をとるのではないかと考えられている。シグナルに依存したDNA結合ドメインの構造変化は、ほかのCAPファミリーに属する転写因子にも共通のしくみであると考えられる。

2. RepE

Fプラスミドは大腸菌を宿主として複製し、大腸菌染色体当たり1~2コピーで安定に保持されている。Fプラスミドの複製開始は、RepEタンパク質を使ったとてもユニークかつ単純な方法によって厳密に制御されている。RepEは、単量体と二量体の2つの状態の存在が確認されており、RepE単量体は、複製開始領域内に結合して複製開始因子として働き、一方RepE二量体は自らの遺伝子のオペレーターに結合することで自己転写抑制因子として働く。RepEは通常、二量体としてきわめて安定に存在しており、分子シャペロンによって、二量体状態から、単量体状態へと変換される。自分自身の転写を調節することで細胞内濃度を一定に保っていると考えられる。

1999年と2007年に、京都大学の三木邦夫教授らによって単量体として安定な変異体と野生型二量体RepEの構造が決定された^{3),4)} どちらも非常に凝集しやすい性質を持ち、精製が困難なサンプルであったが、DNAとの複合体として結晶化することによって、良好な結晶を得ることに成功した。単量体の結晶構造を図3上に示す。その一次構造からはまったく予想されていなかったが、RepE単量体には分子内擬似二回対称が存在し、この対称によって2つのよく似たドメイン(N末ドメインとC末ドメイン)に分けられる。それぞれHTHモチーフをもっており、その認識ヘリックスがDNAの大きな溝に入り込むことによってDNAと結合している。しかし、その認識の仕方には2つのドメインで大きな違いがある。N末ドメインの認識ヘリックスは主にDNAのリン酸骨格と非特異的に結合している。これに対して、C末ドメインの認識ヘリックスはDNA塩

基対と特異的な結合をしており、複製開始領域の塩基配列認識に重要である。実際、C末ドメインの認識ヘリックスが直接相互作用しているDNAの塩基配列を変化させると、その結合能が失われる。一方、RepE二量体では、N末ドメインの構造が大きく変化し二量体を形成する役割を担っている(図3下)。そのため、RepE二量体のN末ドメインの認識ヘリックスは、単量体のようにDNAの大きな溝に入り込むことはなく、DNAとの相互作用にはほとんど関与しない。DNAとの相互作用は、主に2つのC末ドメインのHTHモチーフによるものであり、転写領域の塩基配列特異的なDNA認識において重要な働きをしている。1つのタンパク質が、二量体から単量体へ、その会合状態を変えることで異なった配列のDNAを認識するとともに、DNA複製開始因子と転写因子の異なる2つの機能を切り替えるというきわめてめずらしい制御因子の例である。

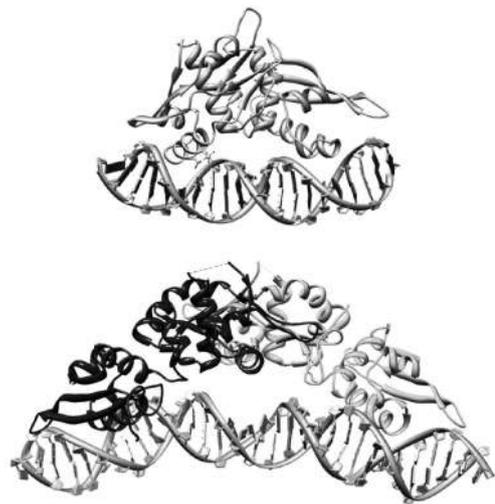


図3 RepE単量体(上)と二量体(下)のDNA複合体

3. その他の転写因子

理化学研究所 新海暁男チームリーダーと上利佳弘博士らのチームによって、高度好熱菌 *Thermus thermophilus* HB8株をモデル生物として、転写因子の標的遺伝子や機能を網羅的に解析するプロジェクトが進められてきた。リガンドや機能が未知の転写因子様タンパク質についても結晶構造からその機能に迫ろうという試みである。今後、転写因子の構造データがさらに蓄積されることによって、原核生物の転写調節の全体像が解明できると期待される。

文 献

- 1) D. B. McKay and T. A. Steitz: *Nature* **290**, 744 (1981).
- 2) H. Komori, S. Inagaki, S. Yoshioka, S. Aono and Y. Higuchi: *J. Mol. Biol.* **367**, 864 (2007).
- 3) H. Komori, F. Matsunaga, Y. Higuchi, M. Ishiai, C. Wada and K. Miki: *EMBO J.* **18**, 4597 (1999).
- 4) A. Nakamura, C. Wada and K. Miki: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 18484 (2007).

真核生物の転写因子

清水敏之

転写は生命現象の最も基本的かつ重要な現象の1つである。JacobとMonodは1960年初頭に遺伝子発現の調節に関するオペロン説を提唱した。その基盤となる考え方、DNA上の特定の塩基配列とそれを認識し結合して働く調節タンパク質の存在は完全に受け入れられ、これまで原核・真核生物を問わず多数の転写調節タンパク質が単離・同定されている。転写は真核生物においては原核生物に比べはるかに複雑であり、RNAポリメラーゼIIによるmRNAの転写には、転写調節タンパク質以外にも基本転写因子、転写共役因子、転写メディエーター複合体など多数の因子が必要である(図1)。

原核生物と比較して最も異なる点は、核をもつ真核生物では遺伝子DNAはヒストンタンパク質などによってヌクレオソームと呼ばれる高次構造体を形成していることである。このため転写を行うためには上記の因子以外にも、クロマチン関連因子などにさらに多数の因子の関与が必要である。

このような複雑な現象を原子レベルで可視化しようとする試みは、DNA配列を直接読み取る転写因子のDNA結合ドメインの構造決定を皮切りに現在でも盛んに行われている。

1981年に塩基配列特異的に結合するDNA結合タンパク質として最初のものの1つである λ ファージCroタンパク質の結晶構造が明らかになった。この構造解析により初めてHTH(ヘリックス-ターン-ヘリックス)というDNA結合モチーフの存在が明らかになった。その後真核生物の転写因子についても構造解析が続々と報告され、三次元構造の類似性・DNAとの相互作用の様式などからDNA結合モチーフが体系化され分類されている。¹⁾ 現在真核生物の転写因子はHTH、ジンクフィンガー、bZIP(塩基性ロイシンジッパー)、bHLH(塩基性ヘリックス-ループ-ヘリックス)の4つの大きなファミリーおよびベータ構造に富んだファミリーやループで認識するファミリーなどの小ファミリーに分類することができる(bZIPとbHLHを合わせて塩基性コイルドコイルと言うこともあり)。以下に構造的な特徴を簡単に述べる(図2)。

HTHは2つの α ヘリックスが短いターン構造で結ばれ、認識ヘリックスと呼ばれる α ヘリックスがDNAの主溝に入り込み直接塩基配列を認識する。さまざまなサブファミリーが存在し、代表的なものとしてホメオドメインや羽根つきヘリックス(winged helix)などがある。ジンクフィンガーは亜鉛イオンが立体構造形成に重要な役割を果たす。ジンクフィンガーのC末側に存在するヘリックスが認識ヘリックスとなってDNA認識にかかわることが示され

ている。コイルドコイル構造はタンパク質の構造中によくみられる構造モチーフであるが、このモチーフを利用してDNA認識を行っているのがbZIPとbHLHである。bZIPは連続した α ヘリックスが2量体化したものであり、7アミノ酸ごとに現れるLeuなどの疎水性アミノ酸がお互い向かい合って疎水コアを形成、そのN末側に認識ヘリックスが存在する塩基性領域を有しているものである。bHLHはbZIPとは異なりループによって隔てられた2つの α ヘリックスが、4本のヘリックスバンドルとして2量体を形成している。

このような一連の構造科学的な研究から転写因子によるDNA認識の詳細な機構が原子レベルで明らかになったが、これ以外に明らかになった重要な点は転写因子の結合に伴うDNA側の構造変化と水分子を介した水素結合が多数含まれていたという事実である。前者の例の1つはTATA結合タンパク質(TBP)である。TBPは鞍型構造をとっておりDNAの副溝に結合しDNAを大きく屈曲させていた。後者の例としては大腸菌のトリプトファンリプレッサーTrpRの例が特に有名である。これはすべての塩基認識の水素結合が水分子を介していたというものであり、タンパク質は水和したDNAを認識していたという驚くべき事実である。真核生物の転写因子でも水分子を介した塩基認識は多数みられる。

日本でも転写因子の構造科学的な研究は行われ、Myb/DNA複合体構造の解明などNMR研究が先行していたが、bHLHに属するPHO4/DNA複合体²⁾や、wingedヘリックスをもつIRF2/DNA複合体、bZIP型のPap1/DNAの結晶構造の研究報告が1990年代の後半に報告された。

低分子化合物の結合に応じて転写が調節される核内レセプターはジンクフィンガーをもつDNA結合ドメインの構造科学的な解明はもちろん、リガンド結合ドメインの構造研究も創薬ターゲットということもあり盛んに行われている。1995年にRXR(retinoid X receptor)- α のリガンド結合部位がリガンドなしの状態では解析され、さらに同年RAR(retinoic acid receptor)- γ 、TR(thyroid hormone receptor)の構造がリガンド結合の状態では解析された。両者の構造解析の結果よりリガンド依存的な活性化機構が提唱された。リガンド結合ドメインはヘリックスリッチな構造をとっており、最後のヘリックス(Helix12)は2番目の転写活性領域でもある。リガンドの結合によりHelix12の再配置が起こりリガンドの“ふた”をするような格好になる。この機構は“ネズミ獲り機構”と名付けられ核内レセプター

のリガンド結合による活性化機構と考えられている。こうして新たに生じた表面に転写共役因子がもつLXXLLモチーフが結合すると考えられている。

転写因子の異常と疾病との関連も多数報告されているが1つの例としてp53について触れる。p53は1979年に腫瘍ウイルスSV40の大型T抗原と結合するタンパク質として発見され、多くのガン細胞で遺伝子変異が検出されている代表的なガン抑制遺伝子である。ヒトのガンのおよそ50%くらいで失活していると言われている。p53のDNA結合ドメインとDNAとの複合体構造より、DNA認識はストランド-ループ-ヘリックス領域が主溝に入り込み、ループからのアミノ酸によってなされていることなどが明らかにされた一方、DNA認識にかかわるアミノ酸の変異が多くのガンと関連していることがわかった。例えばArg175, Arg248, Arg273はよくみられる変異であるが、Arg248, Arg273はDNAの認識に直接かかわり、Arg175はDNA認識にかかわるループの構造の安定性を保つために不可欠である。

一般に真核生物の転写因子は高度にモジュール化されており、DNA結合ドメイン、転写活性化ドメイン、転写調節ドメインなどから構成されている。DNA結合ドメイン以外は不規則な領域が多く、半分以上はこのような天然変性領域を占めていると考えられている。このため転写因子の全体構造の解明はほとんど行われていない。最近核内レセプターの1つであるPPAR γ /RXR α およびHNF-4 α のほぼ全長に近い全体構造が明らかになった。各ドメイン(リガンド結合ドメインやDNA結合ドメイン)の構造はすでに報告されているものとはほぼ同じであったが、ドメインの配置や各ドメインを結ぶループの役割が明確化したなど、全体構造の解析によって初めて明らかになったことも多い。

前述のように真核生物における遺伝子の発現制御には数多くの因子が関与している。転写が活性化されるためには真核生物の最大の特徴であるクロマチン構造自体を変化させ、さらにはヒストンテールの種々の修飾が必要になる。クロマチン構造の単位であるヌクレオソームはヒストンタンパク質H2A, H2B, H3, H4の各2分子がヒストン8量体を形成し、その周囲をDNAが巻き付いている。ヌクレオソームコア構造が1997年に報告され、クロマチン転写モデルの構造基盤を作っている。一方セントロメアではヒストンH3バリエーションであるCENP-Aが用いられている。2011年にCENP-Aヌクレオソームの結晶構造が報告された。基本的には通常のヌクレオソーム構造と類似していたが、結合しているDNAの長さが通常のヌクレオソームより短いことやCENP-Aのループ1領域がヌクレオソームの表面から突出していることなど大きな相違点も見出された。

クロマチンリモデリング因子はヌクレオソームの移動や撤去、再構築などを行う超分子複合体であるが、2011年にクロマチンリモデリング因子の1つISW1a-DNA複合体およびISW1a-ヌクレオソームの複合体(クライオ電顕)が

報告され、DNA認識、ヌクレオソームへの結合様式を明らかにした。

ヒストン修飾にかかわる因子、広い意味でエピジェネティックスにかかわる因子はライター、イレイサー、リーダー、メインテナーなどに大きく区分することができるが、ヒストンのアセチル化酵素(HAT)の構造解析を皮切りに多数の因子の構造科学的な研究が報告されている。

遺伝子発現研究はクロマチン転写あるいはエピジェネティックスとの関連で現在も盛んに行われている。その一方で、転写複合体の構成成分に代謝関連酵素が含まれ、転写と代謝がカップルしながら生体恒常性に関与する可能性が示されている。細胞のエネルギー代謝は恒常性維持などに寄与する一方で、解糖系やTCAサイクルなどの代謝物、SAM(S-adenosyl-L-methionine)、アセチルCoAなどは転写環境の形成にも利用されている。両者は一見関係がないような事象でありながら、密接に関連していることを強く示唆する。今後このような融合的な研究が構造科学的な見地も含めて発展することが望まれる。

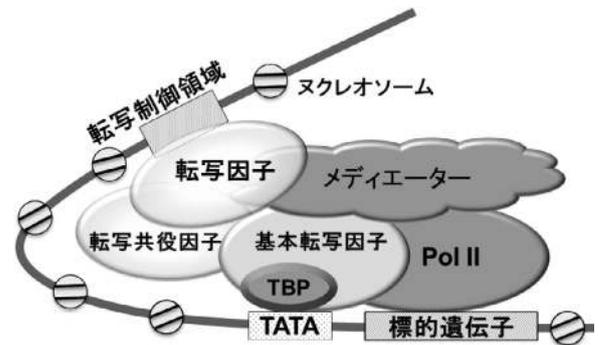


図1 転写制御の模式図

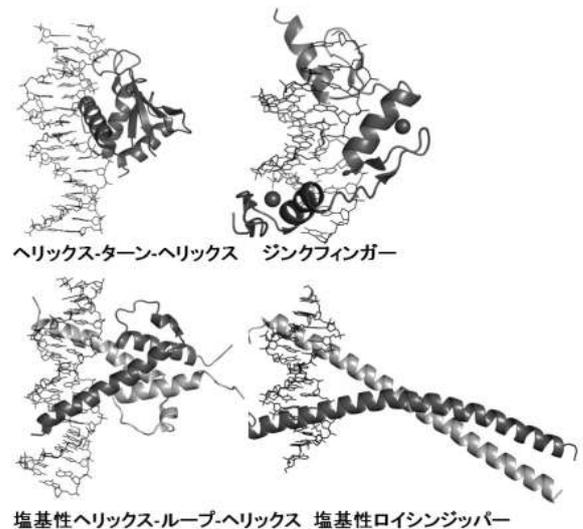


図2 代表的なDNA結合モチーフ

文 献

- 1) 清水敏之, 箱嶋敏雄: 蛋白質 核酸 酵素 45, 1671 (2000).
- 2) T. Shimizu, A. Toumoto, M. Shimizu, K. Kyogoku, N. Ogawa, Y. Oshima and T. Hakoshima: *EMBO J.* 16, 4689 (1997).

遺伝子発現における転写因子複合体の協調的制御の分子機構

緒方一博

多細胞生物は、幹細胞の増殖と分化によって形成された多様な組織が協調的に機能することにより、生命活動を営んでいる。このような高次の生命機能の発現機構の解明には、その基盤となるタンパク質や核酸などの生体高分子による個々の化学反応と、それに対する精緻な制御システムを理解することが重要である。生体高分子は一般に構造が熱運動により揺らいでいるため、これらがかかわる生体反応は、結合前の揺らいだ分子間での反応に適したコンフォメーションの選択 (conformational selection), および結合後の相互作用の最適化のための構造変化 (induced fit) によってその進行が規定されると考えられる。よって、生体反応の制御は、この2つの要素に関して活性中心を反応に適した状態に置くか否かによって達成される。またこのような活性中心の反応性に対する制御は、活性中心とは異なる部位への制御分子の結合 (アロステリック制御) あるいは化学修飾 (リン酸化など) によって行われることが多い。

われわれが研究対象としている転写因子がかかわる遺伝子発現制御は、生体反応の中でも、細胞の分化・増殖の運命を決める、生命体の根幹を担うものの1つであり、制御を受ける標的遺伝子のエンハンサー領域において、さまざまな転写因子が協調的に結合、あるいは乖離することにより行われると考えられる。転写因子とDNAとの相互作用のような、低い濃度の分子と限られた結合部位との反応では、主に conformational selection の要素によって、反応性は支配されることになる。よって、転写因子とエンハンサーとの結合の協調的な制御は、転写因子あるいはエンハンサー-DNAのコンフォメーション分布を相互作用に適した状態あるいは適さない状態に変化させることで、行うことができる。

われわれは造血細胞の分化に関与する転写因子 Runx1, CBF β と Ets1, および c-Myb と C/EBP β がエンハンサーに対して協調的に結合する系を例として、結合における協調性について分子構造学的な解析を進め、エンハンサー上での転写因子の離合集散の制御を担う“活性中心”を同定した。その活性中心の微小環境は、タンパク質の主鎖アミドとDNAのリン酸基との間に形成される水素結合と、それを周囲から安定化する相互作用ネットワークから成り立っており、この特徴はさまざまな転写因子-エンハンサー複合体に共通に認められることがわかってきた。例えば標的エンハンサーに対する Runx1 と CBF β の協調的結合活性の解析から、活性中心から離れた部位における転写因子間相

互作用により、アロステリックに活性中心のコンフォメーション分布が最適化され、分子間の協調活性が発揮されることが考えられた (図1)。また、Runx1 と Ets1 との間の協調性の解析から、転写因子間の直接的な相互作用がない場合でも、DNAがアロステリック分子として仲介することで、転写因子間に協調活性が生じることも明らかになった (論文投稿中)。Runx1, Ets1 およびDNA間での活性のアロステリック制御により、Ets1のリン酸化によるDNA結合活性の抑制が解除されることも見出された (論文投稿中)。

このような転写因子間、転写因子-DNA間における結合活性のアロステリック制御機構については、細胞シグナル伝達を担うリン酸化酵素やGタンパク質の活性制御様式との共通性も見出されることから、タンパク質や核酸を含む生体高分子の活性制御における普遍的な分子機構の存在が推定される。

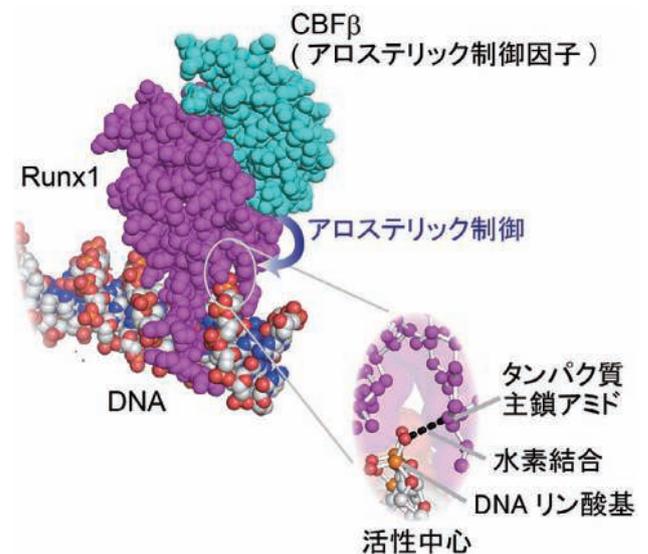


図1 Runx1-CBF β -DNA 複合体の X線結晶構造

Runx1のDNA結合活性は、DNA非結合型の転写因子 CBF β によってアロステリックに制御される(作図 椎名政昭)

文献

- 1) T. H. Tahirov, T. Inoue-Bungo, H. Morii, A. Fujikawa, M. Sasaki, K. Kimura, M. Shiina, K. Sato, T. Kumasaka, M. Yamamoto, S. Ishii and K. Ogata: *Cell* **104**, 755 (2001).
- 2) T. H. Tahirov, K. Sato, E. Ichikawa-Iwata, M. Sasaki, T. Inoue-Bungo, M. Shiina, K. Kimura, S. Takata, A. Fujikawa, H. Morii, T. Kumasaka, M. Yamamoto, S. Ishii and K. Ogata: *Cell* **108**, 57 (2002).

第5章

タンパク質結晶学

4. 核酸合成・分解・修飾系

インフルエンザウイルスRNAポリメラーゼ

朴 三用

インフルエンザウイルスには、抗原性の大きな違いからウイルス粒子の外被表面のタンパク質であるHA(ヘマグルチニン) 16種類とNA(ノイラミニダーゼ) 9種類の組み合わせにより、144とおりの亜型が存在し得る。20世紀に入り人類は3回の新型インフルエンザの登場を経験した。1918年に出現したスペイン型インフルエンザ(H1N1)は、世界中で2,000~4,000万人の死者を出した。このウイルスはさまざまな変異を引き起こしつつ、流行が39年間続き、1957年からは新型アジア型(H2N2)と香港型(H3N2)へ姿を変えた。新型インフルエンザが出現すれば、人類は過去にこの新型ウイルスの感染を受けたことがないため当然体内に中和抗体は存在せず、また対応するワクチンの開発にも時間がかかるため、新型ウイルスの感染者が一時的に増加し、世界規模での大流行(パンデミック)となることは容易に予想される。

近年、世界中に広がりを見せている鳥インフルエンザ(H5N1)は深刻である。特に、東南アジアやエジプトでは鳥におけるH5N1ウイルスの流行は毎年起きており、偶発的にヒトへ感染した数も数百人を超え毎年増加している。国内でも、野鳥から鶏への感染事例は年々増え続けており、経済的損失や健康面での不安など社会へ深刻な影響を与えている。また、最近では中国で発生している新型鳥インフルエンザ(H7N9)で多くの感染者と多数の死者を出した。本来H7N9ウイルスはヒトへの感染は起こらず、鳥同士がもっていると報告されていたが、ヒトにも感染できる型へ変異しやすくなっていることを示唆している。しかし、ヒト型に変異する危険性は確実に存在しており、最近の報告では免疫システムが人と似ているフェレットの感染実験で、HAに3ヶ所の変異を入れた結果、次々とフェレット同士に感染が確認された。この研究は、鳥インフルエンザウイルスが人に容易に感染するようになり、世界的パンデミックを起こす可能性があることを報告している。また、この研究結果を世界保健機関(WHO)とアメリカ政府の要請で、生物テロに悪用されるとの懸念から、科学雑誌社(*Nature*)に対して公表を差し止めるなど異例の対応が求められた。

2009年度に大流行した新型インフルエンザウイルスの亜型はH1N1であった。今後、別の亜型の新型インフルエンザウイルスが出現する可能性はあるが、変異を繰り返してどのような亜型が出現するのかを予測することは不可能に近い。これに対して、RNAポリメラーゼはウイルスの複製(増殖)に必須であるため、RNAポリメラーゼの変異の多くをウイルスそのものが許容できない。実際、すべてのインフルエンザウイルス亜型のRNAポリメラーゼのタンパク質は、96%以上アミノ酸が保存されており、変異がきわめて少ないタンパク質で創

薬のターゲットとして注目をしている。

インフルエンザウイルスゲノム(vRNA)は8本に分節化された一本鎖RNAであり、その極性はmRNA(プラス鎖)と逆の極性(マイナス鎖)RNAからなり、マイナス鎖ゲノムRNAを鋳型にして、転写されmRNAが複製の反応によりプラス鎖cRNA(complementary RNA)が合成される。子孫vRNAはcRNAを鋳型とした複製により増幅される。これらの反応は、ウイルスにコードされているRNA依存性RNAポリメラーゼとヌクレオキャプシドタンパク質(NP)の結合したvRNP複合体(viral ribonucleoprotein complex)である。

ウイルスRNAポリメラーゼは3つのサブユニット、PBI, PB2, PAからなる。RNAポリメラーゼの触媒サブユニットであるPB1のN末端領域にPAのC末端領域が、またPB1のC末端領域にPB2のN末端領域がそれぞれ結合している。感染時のvRNPおよび感染細胞内で新規に翻訳されたPBI, PB2およびPAは、転写・複製の場である核内へと輸送される。すべてのサブユニットには核内移行シグナル(Nuclear localization signal: NLS)が存在する。

現在までのインフルエンザウイルスRNAポリメラーゼの構造生物学研究は、2004年度スペインのArea博士により、分解能26 Å程度の構造解明をはじめ、2008年度からわずか2年を掛けて、次々とRNAポリメラーゼのドメイン構造が明らかになった。本グループでは、PA-PBI, PBI-PB2サブユニット結合ドメインの部分構造を解明した^{1), 2)}その構造は、RNAポリメラーゼ全体のわずか3~5%に過ぎないが、その全体的な活性に強く影響を与える。このような特徴的な結合様式は、インフルエンザウイルスの増殖機構に相関していると考えられる。各サブユニット間の結合部位を少なくすることで、より柔軟な構造変化を可能にし、より効率的な転写・複製機能を備えているように見える。一方で、本研究で明らかになったサブユニット結合様式はインフルエンザに特有のものであり、設計される薬剤による副作用の心配は比較的小さいと考えられる。今後、まだ明らかにされていない部位の構造や、RNAポリメラーゼ全体の構造が明らかにされることにより、その詳細な機能の解明がなされ、またそれがさらに効果的な新規抗インフルエンザ薬の設計につながっていくと期待される。

文 献

- 1) E. Obayashi, H. Yoshida, F. Kawai, N. Shibayama, A. Kawaguchi, K. Nagata, J. R. Tame and S. Y. Park: *Nature* **454**, 1127 (2008).
- 2) K. Sugiyama, E. Obayashi, A. Kawaguchi, Y. Suzuki, J. R. Tame, K. Nagata and S. Y. Park: *EMBO J.* **28**, 1803 (2009).

リボヌクレアーゼH：その立体構造と機能

片柳克夫

リボヌクレアーゼH (RNase H) は、DNA/RNAハイブリッド鎖を特異的に認識してそのRNA鎖を切断する酵素である。特にこのドメインをもつ逆転写酵素には必須の機能であり、HIVウイルスの増殖に重要な役割をもつため注目された。またこの酵素はその活性にMg²⁺を必要とする。

われわれは、X線構造解析により大腸菌RNase Hの立体構造を1.48 Å分解能で決定した。また当時、米国ではAIDS対策は最重要の国家プロジェクトであったため、コロンビア大学のグループでもこの構造解析は同時に進められ、われわれの結果はNatureに¹⁾また彼らの結果はScienceに²⁾それぞれ同じ週に発表された。その翌年にはJ. F. DaviesらによるHIV-1逆転写酵素RNase Hドメインの、そして1992年にはT. Steitzらにより逆転写酵素全体の結晶構造が解明され、RNase Hを取り巻く研究が劇的に展開した時期であった。

大腸菌RNase Hの結晶構造解明とMg²⁺結合部位が同定できたことにより、それまで謎であった26種類のレトロウイルス由来の逆転写酵素で完全に保存されていた4残基(Asp10, Glu48, Asp70, His124)の生物学的意義が初めて明らかになった。また、このうち最初の3残基をそれぞれ部位特異的置換した変異体では完全に失活していたがその理由もはっきりした。さらに、この酵素の活性に必須なMg²⁺の結合位置を、浸漬法のほかに共結晶法からも同定し、1個のMg²⁺がこの4残基に囲まれる位置に結合することを明らかにし、³⁾このMg²⁺の結合状態を示す電子密度マップは掲載誌の表紙にも採用された。また、RNase H分子の静電ポテンシャル分布から明瞭に示される塩基性部位の残基を対象に多くの変異体を作製し、DNA/RNA二重鎖と反応させて生じるNMRの化学シフト分布の変化から、結合様式を明らかにした。⁴⁾翌1992年にE. Arnoldらが発表したHIV-1逆転写酵素とDNA/RNAハイブリッドの6 Å分解能X線構造により、われわれの結合様式の正しさが証明された。

RNase Hのフォールディングは特徴ある構造をしており、ほかのさまざまなタンパク質にも見られる。ゆえに構造分類データベースSCOPにおいても、早期からRibonuclease H-like superfamilyとして分類され、integrase, mu transposase, DnaQ-like 3'-5'exonuclease, RuvCなどが当初から含まれていた(最近筆者が構造解析したポリリン酸依存性グルコキナーゼにもRNase H-like domainが見られる)。特に5本のβストランドからなるβ3↓β2↑β1↓β4↓β5↓(矢印はそれぞれのストランドの方向)のβシート様式が大きな特徴で、β1↓β4↓のC末端側がロスマンフォールドで、RNA鎖が結合

して切断される部位となっている(図1)。

時を経て、2005年にはM. Nowotnyらにより*Bacillus halodurans* RNase HとDNA/RNA二重鎖との複合体の立体構造が、また、2013年には逆転写酵素のRNase Hドメインについても同様の複合体構造が解明された。一方、大腸菌RNase HもクラスIIのものが発見されたため、われわれの解析したものはRNase HIと改名され、すでにRNase HIIの構造もいくつかの生物種で解明されている。このようにRNase Hの構造研究は、また新たな局面を迎えている。

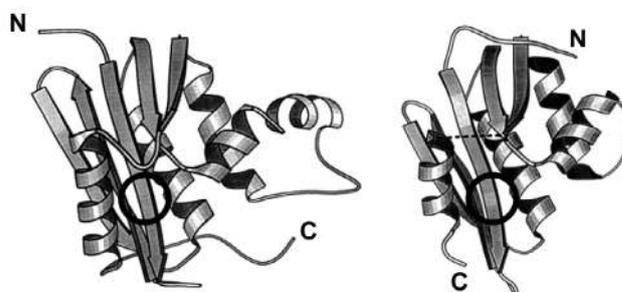


図1 左側：大腸菌RNase H(PDB-ID：2RN2)と、右側：HIV-1逆転写酵素RNase Hドメイン(1HRH)の立体構造の比較。丸で囲まれた部分が活性中心である。

なお、この研究は蛋白質工学研究所(後の生物分子工学研究所)の森川耿右第一研究部長(現・京大iCeMS客員教授)のグループの下で行われた。また好熱菌RNase Hの立体構造も当グループで解明し⁵⁾これらの構造を用いてRNase Hの熱安定性を上げる研究や、それまでにはなかったRNA制限酵素の開発といった数多くのタンパク質工学的研究が研究所をあげて行われた。RNase H研究はここに挙げられなかった多くの方も含めた人々のご尽力による成果である。

文献

- 1) K. Katayanagi, M. Miyagawa, M. Ishikawa, M. Matsushima, S. Kanaya, M. Ikehara, T. Matsuzaki and K. Morikawa: *Nature* **347**, 306 (1990).
- 2) W. Yang, W. A. Hendrickson, R. J. Crouch and Y. Satow: *Science* **249**, 1398 (1990).
- 3) K. Katayanagi, M. Okumura and K. Morikawa: *Proteins* **17**, 337 (1993).
- 4) H. Nakamura, Y. Oda, S. Iwai, H. Inoue, E. Ohtsuka, S. Kanaya, S. Kimura, C. Katsuda, K. Katayanagi, K. Morikawa, H. Miyashiro and M. Ikehara: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **88**, 11535 (1991).
- 5) K. Ishikawa, M. Okumura, K. Katayanagi, S. Kimura, S. Kanaya, H. Nakamura and K. Morikawa: *J. Mol. Biol.* **230**, 529 (1993).

ゲノム安定性維持に働くタンパク質～DNA修復・複製酵素

山縣ゆり子

DNA複製の正確さは、DNA複製酵素の忠実度のみで決まる訳ではない。DNAは遺伝子というきわめて強い安定性を要求される物質にもかかわらず、化学的には不安定で、種々の光、放射線、化学物質、酸素ラジカル、細胞内在性物質などにより容易に修飾を受ける。DNAの修飾は、多くの場合、DNA複製や転写時エラーを起こすなど突然変異誘発や細胞死の原因になり、生命や遺伝情報を維持する上で重大なDNAの損傷となる。すべての生物は、これらDNA損傷を修復するため、さまざまな仕組みを備えている。直接損傷を取り除く酵素、損傷DNA塩基を糖とのグリコシド結合を切断することにより除去するDNAグリコシラーゼが最初に働く塩基除去修復、高い損傷DNA塩基を修復するのは損傷部位を含むオリゴヌクレオチドを切り出すヌクレオチド除去修復、ミスマッチ塩基対を修復するミスマッチ修復、DNA損傷があると複製型のDNA複製酵素は止まってしまうが、そのような時損傷を乗り越えて複製を行う損傷乗り越えDNA複製、DNA複製の際の原料ヌクレオチドプールの浄化といった多様な仕組みである。

これらいわゆるDNA修復という生物学分野の日本における研究レベルは高く、関口睦夫、田中亀代次、花岡文雄らがいい仕事をされてきた。その影響もあり、日本の結晶学者の中で、森川耿右や筆者らを中心にいくつかのグループが比較的早い時期(1980年代後半)からDNA修復酵素の構造生物学に取り組んだ。

世界で最初のDNA修復酵素のX線結晶構造解析は、森川らのT4エンドヌクレアーゼV(EndoV, *Science*, 1992)で、紫外線損傷により生じるチミンダイマーを除去するグリコシラーゼ活性とAP(脱塩基)リナーゼ活性をもつDNA修復酵素である。森川らは、その後、チミンダイマーを含むDNAとEndoV(反応しない変異型)の複合体の構造解析にも成功した。DNAは鋭く損傷部位で折れ曲がり、損傷塩基の相補塩基(アデニン)が、DNAの2重ラセンから飛び出した(フリップアウトした)特徴的な構造をとっていた(*Cell*, 1995)。¹⁾次に米国のJ. Tainerらが報告したウラシルDNAグリコシラーゼとウラシルを含むDNAとの複合体(*Nature*, 1996)の構造解析でも、ウラシルのDNAの2重ラセンからのフリップアウトが見られた。これからの例から、損傷塩基を認識するDNAグリコシラーゼの共通な機構として、塩基のフリップアウト構造が示唆された。その後、多くのDNAグリコシラーゼと損傷DNA複合体の構造解析が報告されたが、これら複合体構造では、ヒートリピート型構造をとるDNAグリコシラーゼの

塩基認識以外は、すべて塩基(EndoV以外は損傷塩基)のフリップアウト構造をとっている。

筆者は大学院やその後の研究生時代に、石田壽昌らと低分子のモデル化合物でタンパク質-核酸相互作用様式を調べて、核酸塩基がN-アルキル化され正に荷電すると、芳香族アミノ酸であるトリプトファンやチロシン、フェニルアラニンの芳香環側鎖と特異的にスタッキング相互作用をするようになるということを見出し、生体内でもタンパク質によるN-アルキル化塩基の認識に芳香族アミノ酸側鎖が働いているだろうと予測していた。そこで1985年大阪大学薬学部の富田研一研究室の助手になった時、アルキル化塩基を認識するタンパク質で、日本で研究が進み、その遺伝子のクローニングができているものを探し、九州大学関口らが研究を進展させていた有害なアルキル化剤によるDNA塩基の損傷を除去する一連の大腸菌のDNA修復酵素を見つけた。さっそく共同研究を申込み、アルキル化損傷塩基に働くいくつかの大腸菌のDNA修復酵素について大腸菌でタンパク質を産生させ、精製、結晶化を試みた。結晶が得られ解析できたのは、致死の原因塩基の1つ3-メチルアデニンをはじめ多くのアルキル化塩基を認識し、広い基質特

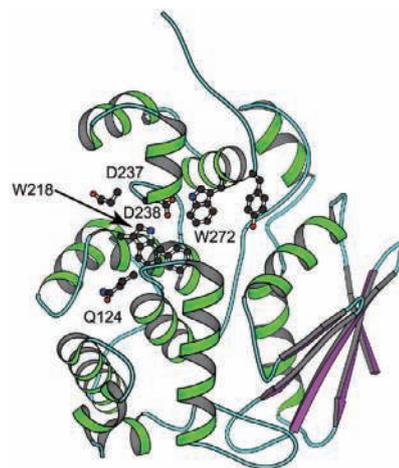


図1 AlkAのリボンモデルと活性部位

異性をもっている3-メチルアデニンDNAグリコシラーゼII(AlkA)であった。この解析からは、当時は不明であったDNAグリコシラーゼスーパーファミリーの存在を発見(現在では、DNAグリコシラーゼの構造ファミリー中で最大のメンバーをもつHelix-hairpin-Helixスーパーファミリーとして知られている)、さらに触媒残基の同定、低分子モデル化合物で推定したN-メチルプリンとトリプトファンとの特異的スタッキング相互作用が幅広い基質特異性発現機構をうまく説明していることがわかり、本グリコシラーゼにおい

でも損傷塩基は2つの狭いドメイン間にフリップアウトして切断されることも示唆された (*Cell*, 1996).²⁾

DNAグリコシラーゼの構造解析では、その後、倉光成紀らが、生命活動で生じる活性酸素によってDNA中に生じる8-オキシグアニンを切断する高度好熱菌 MutM について報告した (*EMBO J*, 2000). 白川らは、エピゲノムで遺伝子発現制御にかかわる塩基として重要な5-メチルシトシンの酸化で生じるチミンのG:Tミス塩基対やシトシンの酸化で生じるウラシルのG:Uミス塩基対のチミンやウラシルを切断するチミンDNAグリコシラーゼ(TDG)のSUMO化修飾体の構造解析を行い、SUMO化が、TDGの塩基切断後のDNAからの解離を促進する構造的要因を解明した (*Nature*, 2005).

ヌクレオチドプールのDNA複製の原料が損傷を受けた時、複製の原料にならないようにデオキシヌクレオシド3リン酸を対応する1リン酸に分解する仕組みが関口らによって発見された (*Nature*, 1992). 最初に見出されたヌクレオチド分解酵素は、強力な変異原ヌクレオチドである8-oxo-dGTPをMg²⁺存在下、特異的に8-oxo-dGMPに分解する大腸菌 MutT である。筆者らは、この酵素のアポ型、ホロ型、基質結合型などの構造を決め、その親和性の強さに寄与する構造上の特徴を明らかにした (*J. Biol. Chem.*, 2010). さらに、生体内でキナーゼによって8-oxo-dGTPになるために変異原である8-oxo-dGDPを8-oxo-dGMPに、さらに、ADP-リボースをAMPとリボース5'リン酸にも分解活性をもつNUDT5と基質の複合体の解析から、基質によって異なるリン酸部位が求核攻撃されるという珍しい酵素反応の仕組みを明らかにした (*NAR*, 2011). これらの酵素は、ゲノム情報から多数のメンバーの存在が知られているNudix(Nucleoside diphosphate linked to another moiety X)スーパーファミリーに属しているが、神谷信夫や筆者らは、Nudixメンバーを用いた低温トラップ法で時分割の結晶内反応過程の追跡を行っている。

多様なDNA修復の仕組みの中で、損傷乗り越え複製に働くDNA複製酵素はいくつか知られているが、その中心的役割を果たしているのがPolymerase η (Polη)で、花岡らによって、紫外線による損傷を乗り越えて複製することが発見された (*Nature*, 1999). さらに、花岡らは、米国のW. Yangらと共同研究でチミンダイマーを含むDNAとPolηの複合体の結晶構造解析を行い、Polηは、通常では折れ曲がっているチミンダイマーを含むDNAをB型のDNAに戻すことによって、チミンダイマーの相手にアデニンをうまく導入することを見出した (*Nature*, 2010). ほかの損傷乗り越えDNA複製酵素の構造解析については、橋本博らが数多く報告している。

筆者らは、MutTと8-oxo-dGTP複合体結晶をMg²⁺(Mn²⁺)に浸漬後、急速凍結により反応を止める低温トラップ法での反応過程の追跡に成功していたので、W. Yangらとの共同研究で、同法をPolη-基質複合体の結晶にも適応し、

Polηによるヌクレオチド転移反応過程を追跡した。その結果、Polηのヌクレオチド転移反応過程を数十秒単位で、かつ原子レベルで観察でき、これまでのDNAポリメラーゼと基質アナログもしくは、反応しない変異型ポリメラーゼと基質の複合体の多くの結晶構造からは、まったく予想されなかった3ヶ所にMg²⁺が配位した中間体構造を経て反応が進行することを明らかにした (*Nature*, 2012).³⁾ それまでのDNAポリメラーゼの反応は、2ヶ所に位置するMg²⁺を介して触媒されるという2金属イオン機構が信じられてきたが、今回、低温トラップ法による時分割X線結晶構造解析法で反応過程を追跡することにより、第3のMg²⁺が反応に関与することを初めて示すことができた。筆者らは、Polηに限らず、ほかのDNAポリメラーゼでも同様の機構が存在すると示唆していたが、2013年、S. H. Wilsonらは、DNAポリメラーゼβについて、Polηと同様

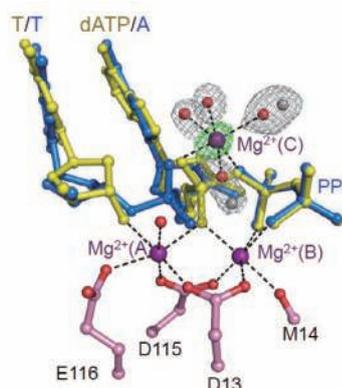


図2 反応前(黄)と後(青)が共存。第3のMg²⁺(C)は反応後に現れる。灰の丸は反応前に存在する水分子。

の方法で、時分割X線結晶構造解析を行い、Polηの場合とまったく同じ第3のMg²⁺の位置にMg²⁺が配位した中間体構造の存在を報告した (*Cell*, 2013). 今後、ほかのDNAポリメラーゼやさまざまな酵素の時分割X線結晶構造解析により、推定ではなく真の反応機構の解明が可能になり、これは酵素の学ぶモノづくりや計算科学の検証と発展に大きな貢献を果たすと期待できる。

今日のDNA修復の構造生物学は、これまでの裸のDNAではなく実際に細胞内でのクロマチン構造のDNAに相互作用する場面の構造を解明するという、一筋縄ではいかないチャレンジングな方向へと展開している。

文 献

- 1) K. Morikawa, O. Matsumoto, M. Tsujimoto, K. Katagiri, M. Ariyoshi, T. Doi, M. Ikehara, T. Inaoka and E. Ohtsuka: *Science* **256**, 523 (1992).
- 2) Y. Yamagata, M. Kato, K. Odawara, Y. Tokuno, Y. Nakashima, N. Matsushima, K. Yasumura, K. Tomita, K. Ihara, Y. Fujii, Y. Nakabeppu, M. Sekiguchi and S. Fujii: *Cell* **86**, 311 (1996).
- 3) T. Nakamura, Y. Zhao, Y. Yamagata, Y. J. Hua and W. Yang: *Nature* **487**, 196 (2012).

大腸菌 PriA : 4種の塩基を区別しない新しい塩基認識

神田大輔

真正細菌由来のPriAタンパク質はDNA複製に関与するヘリカーゼの1つで、停止したDNA複製フォークの再開に必要である。¹⁾ PriAタンパク質の一次構造はN末端のPriAに特徴的な約200残基の領域とC末端のヘリカーゼ領域からなる(図1)。BIAcore SPR実験とNMR滴定実験から、大腸菌PriAタンパク質のN末端200残基はDNAの3'末端を特異的に結合すること、さらに、その結合はDNA複製の再開に必須であることを示した。²⁾ このDNA3'末端結合の構造的基盤を明らかにするために、大腸菌PriAタンパク質のN末端ドメイン(105残基)の結晶構造決定を行った。³⁾ ネイティブ結晶およびセレノメチオニン体結晶の各々について2.7 Åと3.5 Åの分解能の回折データを得て構造決定を行った(PDB ID: 2D7E)。その結果、PriAタンパク質のN末端ドメインは結晶中でインターツインドダイマーを形成していることがわかった。6M塩酸グアニジンで変性させてから、ゲルろ過カラムに直接インジェクトする方法で巻き戻しを行ったところ、モノマーに対応するピークが得られた。そこで、スワップした領域を交換して再構成したモノマー構造を本来の構造とみなした。

次に、オリゴヌクレオチドd(AA), d(AC), d(AG), d(AT), d(CCC)との共結晶について、分解能3.0~3.3 Åで分子置換法により複合体の構造決定を行った(PDB ID: 2D7G, 2DWL, 2DWN, 2DWM, 2D7H)。いずれの複合体でも、オリゴヌクレオチドのうち3'末端ヌクレオチド残基の電子密度のみが観察され、ヌクレオチド認識にかかわるアミノ酸残基を同定することができた(図1)。これらのアミノ酸残基はNMR滴定実験で大きな化学シフト変化を起こす残基と一致していたことから、溶液状態における相互作用を結晶構造として正しく見ていることがわかる。

1分子蛍光相関分光法を用いて、蛍光ラベルしたオリゴヌクレオチドとN末端ドメインの相互作用を解析した。3'末端の塩基の種類にはよらずにほぼ同じ親和性で相互作用できることがわかった。³⁾ 通常、塩基特異性が低い場合、塩基部分は塩基対を作るか、またはタンパク質との接触がないと考えられる。しかし、PriAはアスパラギン酸残基(Asp17)を用いて、4種の塩基の化学構造の違いを吸収するような特別な様式で認識していることが判明した(図1)。このような相互作用様式がユニークであることをPDBの全サーチを行って明らかにした。³⁾

細胞内においてDNAの末端が露出していることは異常な事態であって、DNAの末端の存在がDNA複製装置の停止を示すシグナルとなっていることは合理的である。こ

の時、PriAタンパク質がDNAの3'末端にある特定の塩基だけしか認識できないと、停止した複製フォークが蓄積してしまう。塩基とタンパク質の間に接触がない認識様式であったとしても、PriAタンパク質は停止した複製フォークを検出することができるはずだが、実際にはリボースとリン酸基部分との接触だけでは十分な親和性を確保できないのだろう。

以上まとめると、大腸菌PriAタンパク質は「塩基を認識するが区別しない」という大変ユニークな分子認識をするタンパク質である。似たような分子認識機構をもつタンパク質がほかに存在するかどうか興味もたれる。

* (財)東京都臨床医学総合研究所・正井久雄室長(当時)との共同研究である。

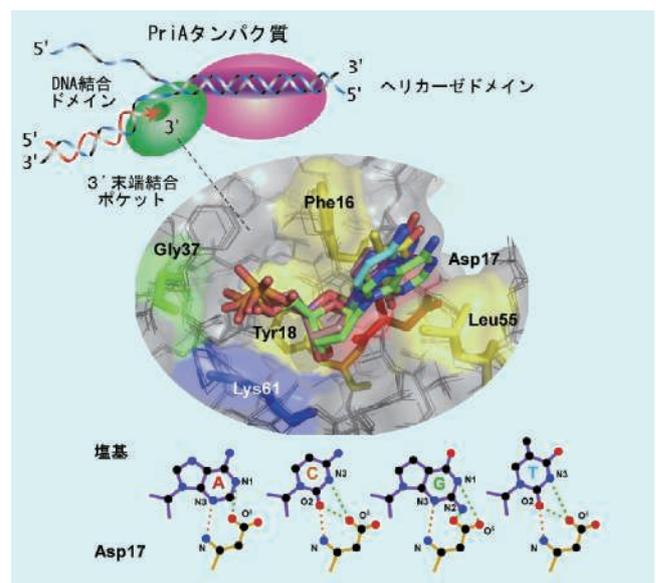


図1 大腸菌PriAタンパク質はN末端DNA結合ドメインとC末端ヘリカーゼドメインからなる。DNA結合ドメインは単鎖DNAの3'末端ヌクレオチドを認識するポケットをもっている。このポケットはAsp17を用いて4種の塩基の化学構造の違いを吸収するような特別な認識をする。

文献

- 1) H. Masai, T. Tanaka and D. Kohda: *Bioessays* **32**, 687 (2010).
- 2) T. Mizukoshi, T. Tanaka, K. Arai, D. Kohda and H. Masai: *J. Biol. Chem.* **278**, 42234 (2003).
- 3) K. Sasaki, T. Ose, N. Okamoto, K. Maenaka, T. Tanaka, H. Masai, M. Saito, T. Shirai and D. Kohda: *EMBO J.* **26**, 2584 (2007).

ヌクレオソーム構造変換とエピジェネティクス

千田俊哉

ヒトを構成するおよそ60兆個の細胞は、各々が同一の遺伝情報をもつにもかかわらず、各組織の細胞はお互いに異なっている。これは細胞の種類によって活性化されている（もしくは不活性化されている）遺伝子が異なるためであるが、細胞内でどの遺伝子が活性化されるかは、ゲノムDNA中の遺伝情報だけではなく、ゲノムDNAに結合しているヒストンタンパク質の翻訳後修飾やゲノムDNA自身のメチル化修飾などが関係していることが知られている。このように、ゲノムDNAの情報以外で遺伝子の活性化（不活性化）にかかわる情報を「エピジェネティック情報」と呼ぶ。エピジェネティック情報は、転写・複製などの反応制御を介して細胞の分化や増殖とかかわるため、エピジェネティック情報が細胞の世代を超え、どのように伝達され変化していくのかは、現代生物学の基礎となる課題である。しかし、エピジェネティック情報の書き込みや読み取り、そして伝達の過程には多くのタンパク質が関与している上、これらの因子群は反応段階に応じて集合と離散を繰り返すため、分子機構の解明は困難である。このため、上記の過程にかかわる生体高分子複合体の構造に基づいた生化学、分子生物学、そして遺伝学が必要とされてきた。

2000年代前半の時点では、ヒストンの翻訳後修飾を担う酵素や翻訳後修飾の認識ドメインについては解明が進んでいたが、エピジェネティック情報が書き込まれたヒストンが細胞分裂時にどのように分配されるのか、その分子機構に関する構造的基盤がなく、分子レベルの解析は困難を極めていた。この問題の解決に向け、私たちのグループではエピジェネティック情報の担い手であるヒストンH3-H4と、ゲノムDNA上からヒストンを除去する因子CIA/ASF1との複合体の結晶構造を決定した。¹⁾ 得られた立体構造情報に基づいて生化学的解析を行ったところ、ヌクレオソーム内の(H3-H4)₂ヘテロ四量体が、CIA/ASF1によって2つのH3-H4ヘテロ二量体に分割されることを発見した。¹⁾ 当時、細胞分裂時にヌクレオソーム中のヒストンが2つの娘細胞に等分配されるとは考えられていなかったため、その可能性を示唆するわれわれの結果は大きな議論を巻き起こした。

高次構造体であるクロマチンの分裂に関しても、分子レベル・原子レベルからの解析が進められてきた。クロマチンの分裂を担うゲノムDNA領域ではヒストンバリエントが何らかの機能を担っていると考えられているため、これらのヒストンバリエントを含むヌクレオソームなどの構造解析が行われた。この分野において日本の研究者は多大な

貢献をしている。胡桃坂(早大)らのグループがセントロメア特異的なヒストンバリエントであるCENP-Aを含む複合体²⁾を、西野(遺伝研)・森川(阪大)・深川(遺伝研)らのグループがCENP-T-W-S-Xを含む複合体³⁾の結晶構造を決定している。

エピジェネティック情報と転写の関係も、立体構造に基づき盛んに研究がなされてきた。エピジェネティック情報に応じて転写反応が活性化される分子機構の解明に関しては、われわれのグループはCIA/ASF1と転写基本因子TFIIDの翻訳後修飾ヒストン認識ドメイン(プロモドメイン)との複合体の結晶構造解析を行い、アセチル化されたヒストンと転写活性化の関係という、古くから知られている問題の解決に貢献した。結晶構造に基づいた生化学や遺伝学を行うことで、ヒストンのアセチル化と、転写活性化に伴うヌクレオソームの構造変換を結ぶ分子機構モデルを提唱している。またゲノムDNAのエピジェネティック情報であるメチル化に関しては、その維持や機能に関して白川(京大)らのグループにより、タンパク質複合体の結晶構造に基づく先駆的な仕事がなされていることも注目する。⁴⁾

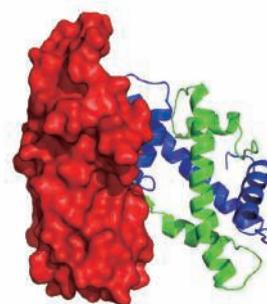


図1 CIA/ASF1-H3-H4複合体の結晶構造¹⁾

文献

- 1) R. Natsume, M. Eitoku, Y. Akai, N. Sano, M. Horikoshi and T. Senda: *Nature* **446**, 338 (2007).
- 2) H. Tachiwana, W. Kagawa, T. Shiga, A. Osakabe, Y. Miya, K. Saito, Y. Hayashi-Takanaka, T. Oda, M. Sato, S. Y. Park, H. Kimura and H. Kurumizaka: *Nature* **476**, 232 (2011).
- 3) T. Nishino, K. Takeuchi, K. E. Gascoigne, A. Suzuki, T. Hori, T. Oyama, K. Morikawa, I. M. Cheeseman and T. Fukagawa: *Cell* **148**, 487 (2012).
- 4) K. Arita, M. Ariyoshi, H. Tochio, Y. Nakamura and M. Shirakawa: *Nature* **455**, 818 (2008).

第5章

タンパク質結晶学

5. 翻訳, タンパク質合成系

リボソームタンパク質

田中 勲

リボソームはmRNAを介してDNA上の遺伝情報の翻訳を行い、アミノ酸を重合させてタンパク質を合成する細胞内小器官である。原核生物の場合、総分子量270万のRNAタンパク質複合体で、分子量の3分の2をRNAが、残りの3分の1をタンパク質が占めている。50数種あるリボソームタンパク質は、1つの例外(真正細菌の場合L12, 古細菌の場合はP1)を除いて、すべて1コピーだけ存在する。多くは分子量1~2万の小さな塩基性のタンパク質であり、一次構造上の類似性はほとんどない。リボソームは、すべての生命体が共通にもつ非常に起源の古い器官であるので、その構成成分であるリボソームタンパク質は、地球上に生命が誕生した初期の頃にすでに登場していたはずである。その後の長い歴史において最も変異の少ない環境にあったタンパク質でもあり、タンパク質の構造の起源を研究する上で興味深い対象である。

1980年代後半から1990年代にかけて、リボソームタンパク質の構造が精力的に決定された。振り返れば、これは2000年代にはじまった構造ゲノム科学のミニチュア版であった。この期間は、ちょうど、タンパク質工学や放射光を利用した構造解析法が発展した時期と重なっている。ドイツ、アメリカ、ロシア、スウェーデンのグループとわれわれのグループにより、10年間で約4割のリボソームタンパク質の立体構造が決定された。これらの構造解析をとおして、リボソームタンパク質が通常の水溶性タンパク質と同様に疎水性のコアをもち、そこからRNAと相互作用するアームが伸びていること、DNA結合タンパク質の祖先としての共通の核酸結合モチーフをもつことなどが示された(V. Ramakrishnan and S. W. White: *TIBS* **23**, 208 (1998))。

この時期に構造解析されたリボソームタンパク質は、rRNAの構造構築にかかわるタンパク質やリボソームの機能発現にかかわるタンパク質など、構造的、機能的に、特に重要なものが多い。私たちは九州大学の木村誠グループとの共同研究で、大サブユニットを構成するリボソームタンパク質L2, L5, L13と、小サブユニットのリボソームタンパク質S7の立体構造を決定した。¹⁾⁻⁴⁾ L2は、リボソームタンパク質の中で最大の分子量をもち、23S rRNAのペプチド転移活性中心の構造構築に関与するタンパク質、S7は、30Sサブユニットのヘッド領域を構成するタンパク質で、リボソームの解読中心に近接して存在し、tRNA, mRNAとコンタクトして、おそらくは翻訳の制御に関与

するタンパク質。L5は、2種類のリボソームRNA, 5Sと23S rRNAの会合に関与するタンパク質である。

後年、リボソームの構造が決定されると、これらのタンパク質とrRNAとのかかわりの詳細が示された。リボソーム中のRNAとタンパク質の関係は、非常に緊密である。RNAは、タンパク質と異なり、分子内部を充填するような多様な疎水性側鎖をもたないので、タンパク質のような球状の構造体を形成し難い。16Sと23SのrRNAの立体構造には大きな間隙があり、これらの間隙が分子の表面とつながっている。こうした特徴をもつRNAの構造は、球状タンパク質と比べて不安定であり、RNA構造体がタンパク質と複合体を作って存在していることの大きな理由でもある。リボソームタンパク質の球状のドメインは、RNAの表面の凹みに位置し、アームはRNAの間隙に入り込んで伸びている。これまでの実験結果と併せて考えれば、タンパク質はRNA構造構築の足場としての役割を果たし、同時に、できあがったりリボソームの安定化に寄与していることがわかる。

リボソームの構造解析の中で最後まで構造が解明されていなかったストーク領域の構造についても、近年、構造解析が行われた。この部位は、はじめに言及した複数のコピーをもつタンパク質からなる部位であり、われわれの構造解析した古細菌の場合、リボソーム本体に固く結合したP0モノマーに対し、P1ダイマーが3分子結合して、それらから伸びた7本のアーム(P0, P1のC末端部位)の先端に翻訳因子結合部位がある。これにより、リボソームがその本体に匹敵する程の長さをもつストーク部でさまざまな翻訳因子を捕捉してリボソームに運ぶイメージが確立した。⁵⁾

文 献

- 1) A. Nakagawa, T. Nakashima, M. Taniguchi, H. Hosaka, M. Kimura and I. Tanaka: *The EMBO J.* **18**, 1459 (1999).
- 2) H. Hosaka, A. Nakagawa, I. Tanaka, N. Harada, K. Sano, M. Kimura, M. Yao and S. Wakatsuki: *Structure* **5**, 1199 (1997).
- 3) I. Tanaka, A. Nakagawa, H. Hosaka, S. Wakatsuki, F. Mueller and T. Brimacombe: *RNA* **4**, 542 (1998).
- 4) T. Nakashima, M. Yao, S. Kawamura, K. Iwasaki, M. Kimura and I. Tanaka: *RNA* **7**, 692 (2001).
- 5) T. Naganuma, N. Nomura, M. Yao, M. Mochizuki, T. Uchiyumi and I. Tanaka: *J. Biol. Chem.* **285**, 4747 (2010).

リボソームと翻訳因子

横山茂之

リボソームは、大小2つのサブユニットからなり、分子量は原核生物で約250万(沈降係数70S, サブユニットは50Sと30S)、真核生物では約450万(沈降係数80S, サブユニットは60Sと40S)に達し、主成分であるリボソームRNA (rRNA)と、さまざまな大きさのリボソームタンパク質から構成される、内部に対称構造をもたない巨大な分子複合体である。その機能は、メッセンジャーRNA (mRNA)に転写された遺伝情報を、トランスファーRNA (tRNA)を用いて翻訳することで、セントラルドグマの一端を担う、あらゆる生物に保存されている重要な細胞内小器官である。

翻訳の過程は複雑であるが、おおまかには「開始」, 「ペプチド鎖伸長」, 「終結」, 「リボソーム再生」の4つに分けられる。mRNAの開始コドンと開始tRNAがリボソーム上で正しく対合し(開始), mRNAの遺伝情報に従ってtRNAが運んでくるアミノ酸を1つずつ結合し(伸長), mRNAを読み進んだ後、できあがったタンパク質を放出(終結), mRNAとtRNAを放出(再生)して次の翻訳サイクルへ向かう。この間、複数の翻訳因子がリボソームと結合して協働する。リボソームの機能を深く理解するためには、リボソーム本体のみの構造は元より、リボソームが翻訳因子と結合している姿、すなわち、多数存在する翻訳過程のそれぞれの局面における構造を解析することが必要である。

リボソームの結晶化の歴史は長い。1981年に原核生物50Sサブユニットの結晶化とその反射イメージがA. Yonathらによって報告されてから、1999年に原核生物の30Sサブユニット(A. Yonathら, およびV. Ramakrishnanら)と70Sリボソーム(H. F. Nollerら), 古細菌の50Sサブユニット(T. A. Steitzら)の原子分解能の結晶構造解析が相次いでなされるまで、実に18年の歳月がかかっている。これらの構造は、それまで電子顕微鏡像しかわかっていなかったリボソームのはっきりとした全体像を示し、さらに、同結晶構造は2001年までにより正確に構造精密化され、mRNA, tRNAのリボソーム上での結合部位の詳細が明らかになった。

これを皮切りに、リボソームの結晶構造解析は加速し、さまざまな翻訳因子との複合体構造の決定に向かうこととなる。分子量10 kDaという小さなタンパク質である原核生物の開始因子IF1は、翻訳反応の一場面を捉えた最初の結晶構造として、2001年にV. Ramakrishnanらが30Sサブユニットとの複合体で報告し、開始tRNAの結合部位が限

定されるように機能しているIF1の様子を明らかにした。その後、2003年にJ. H. Cateらが*E. coli*の70Sリボソーム、2005年にV. Ramakrishnanらが高度好熱菌70Sリボソームのさらに高分解能の結晶構造を明らかにしてからは、70Sリボソームとして関与する、伸長、終結、再生過程の構造解明が本格的に進みはじめ、2009年には遂に、リボソームによる翻訳反応の一連の主な過程がほぼ、構造のスナップショットによって繋がったのである。同年、リボソームの構造解析による翻訳機構の解明への功績が讃えられ、V. Ramakrishnan, T. A. Steitz, A. Yonathの3名にノーベル化学賞が授与された。翻訳の分野は著者の興味を中心であり、結晶構造解析が困難であるリボソームは、日本では著者らのみが手がける重要な研究である。著者らの研究で解かれた構造から、30Sサブユニットおよび70Sリボソームの全体像を図1に示す。70Sリボソームについては未発表であるが、翻訳反応中のtRNAとの相互作用のうち、まだ解かれていない状態を報告する予定である。その中で、リボソームと翻訳因子の構造生物学において貢献した研究を以下に紹介したい。

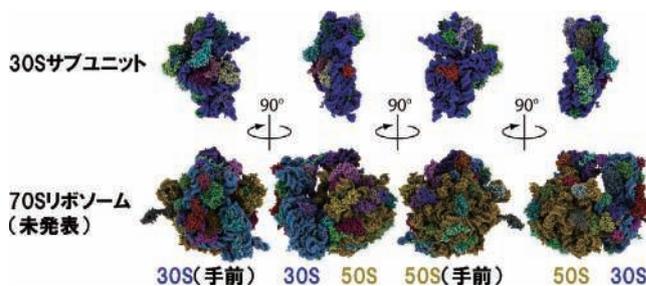


図1 30Sサブユニットおよび70Sリボソームの全体像

mRNAの開始コドンは、翻訳開始時に30Sサブユニット上の特定の位置で開始tRNAと対合しなければならない。原核生物では、開始コドンの上流にシャイン・ダルガノ(SD)配列と呼ばれるプリンに富んだ共通配列が存在する。これに対し、30Sサブユニットの構成要素の1つである16S rRNAの中に、SD配列に相補的なアンチシャイン・ダルガノ(aSD)配列と呼ばれるピリミジンに富む配列が存在する。SDとaSDが二重鎖を形成することで、開始コドンを30Sサブユニット上の特定の位置に局在させやすくするための機構である。これは、50Sサブユニットと解離した30Sサブユニット上で始まる開始反応の1つである。著者らは2007年、30Sサブユニット上でSDとaSDが二重鎖を組んだ、開始反応の初期の瞬間を捉えた構造解析に成

功した(PDBID:2E5L). この構造では, SD-aSDの形成したRNAの二重鎖がチャンバーと名付けられた30Sサブユニット上のくぼみに安定して収まっており(図2), 開始反応初期の30Sサブユニット上でmRNAの位置の制御がなされる様子を明らかにした.¹⁾ 2006年にM. Yusupovらが報告していたSD-aSDの構造は70Sリボソームで, これは開始反応後期にあたり, SD-aSDとの相互作用はチャンバーとは異なる場所であったため, 開始反応時, SD-aSD二重鎖がリボソーム上で大きく動きながら開始コドンの位置を制御していることが明らかとなった.

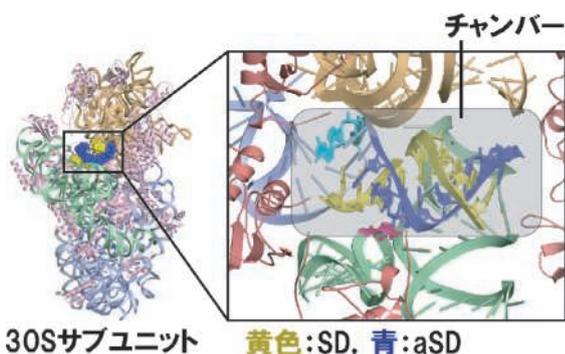


図2 SD-aSDが30Sサブユニットのチャンバー内で二重らせん構造をとっている様子

ペプチド鎖伸長の過程では, リボソームがtRNAを利用してmRNAを読み進む. この時, tRNAはリボソームのA, P, E部位と呼ばれるtRNA結合部位を順に進んでいき(転座), その過程でペプチド鎖が伸長される. GTPの加水分解エネルギーを利用して転座を触媒するのが伸長因子の1つ, EF-Gである. これによってリボソームの2つのサブユニットは大きく配向を変え, tRNAの転座が進み, A部位が空になることで次のアミノアシルtRNAを迎える準備が整い, 新たな伸長サイクルへと向かう. 転座はダイナミックな反応であるにもかかわらず, 基本的にはエネルギー障壁の低い反応とされており, 転座が正方向に進むのを助けるのがEF-Gの役割である. 2007年, C. Spahnらは低温電子顕微鏡による単粒子解析にて, リボソームとGTP結合型EF-Gとの複合体構造を明らかにした. この研究で著者らはGTP結合型EF-Gの単体構造(PDBID:2DY1)を明らかにしている.²⁾ GTP結合型EF-Gでは, 重要なGTP結合モチーフが初めて可視化され, 電子顕微鏡像の電子密度において, そのモチーフとリボソームとの相互作用を合理的に解釈することができた. この結果, EF-Gが転座を触媒する際の活性型にどのようにして変化するかが示唆され, ペプチド鎖伸長過程における重要な素過程の1つを説明することができた. 活性型EF-Gは, 転座反応中のリボソーム上でtRNAを押しながらかえ棒の役割を果たしている状態であるが, 転座反応初期となる, 70Sリボソーム上にEF-Gが来た瞬間の結晶構造はいまだ報告されていない.

EF-Pは1975年, M. C. Ganozaらによって, ペプチド鎖伸長反応を促進する因子として大腸菌で発見, 命名されたが, 長い間, 機能の詳細は不明のままであった. 著者らは2004年, EF-Pの結晶構造解析(PDBID:1UEB)に成功し, その構造がtRNAを模していることをつきとめ, リボソームのtRNA結合部位で機能する可能性があることを提唱した.³⁾ その後, T. A. Steitzらが2009年に70Sリボソームとの複合体構造を報告し, 実際にEF-PがtRNA結合部位であるE部位に存在することを明らかにした. 2010年には, 翻訳後修飾を受けたEF-Pが活性をもつことを著者らが報告⁴⁾している.

今日, 原核生物においては, 一連の翻訳反応サイクルにおけるリボソームの動きや, 翻訳因子との相互作用の詳細が, 結晶構造解析によって明らかにされているが, 膨大な量の生化学的データや, 翻訳因子, リボソームタンパク質, リボソームRNAフラグメントといった部分的な構造情報の蓄積があったからこそなされたものであり, 翻訳, リボソームに携わる研究者の総合力がなせた結果とも言える. また, 超分子複合体のX線結晶構造解析という観点では, 放射光施設の光学系や検出系ハードウェアと計算機の飛躍的な進化も忘れてはならない貢献であり, この研究が急激に進んだ理由の1つである. 構造間をつなぐ遷移状態は不明な部分もいまだ多く, 解明の待たれる部分は多い. 2009年のV. Ramakrishnanらによる伸長因子との複合体構造は, それまでの構造情報を元にリボソームタンパク質の改変を行い, 結晶中でも伸長因子が近接分子の影響を受けることなく安定に結合できる空間を作ることで生成可能になった結晶であった. このように, 報告された構造情報を利用して新たな安定状態を作り出し, さらに詳細な構造情報が蓄積されることが今後期待される. また, 結晶構造で得た原子レベルの構造, 相互作用から, 合成機能を拡張した改変リボソームの設計を行うなどのエンジニアリングにも期待したい.

文 献

- 1) T. Kaminishi, D. N. Wilson, C. Takemoto, J. M. Harms, M. Kawazoe, F. Schlutzenzen, K. Hanawa-Suetsugu, M. Shirouzu, P. Fucini and S. Yokoyama: *Structure* **15**, 289 (2007).
- 2) S. R. Connell, C. Takemoto, D. N. Wilson, H. Wang, K. Murayama, T. Terada, M. Shirouzu, M. Rost, M. Schuler, J. Giesebrecht, M. Dabrowski, T. Mielke, P. Fucini, S. Yokoyama and C. M. Spahn: *Mol. Cell* **25**, 751 (2007).
- 3) K. Hanawa-Suetsugu, S. Sekine, H. Sakai, C. Hori-Takemoto, T. Terada, S. Unzai, J. R. Tame, S. Kuramitsu, M. Shirouzu and S. Yokoyama: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 9595 (2004).
- 4) T. Yanagisawa, T. Sumida, R. Ishii, C. Takemoto and S. Yokoyama: *Nat. Struct. Mol. Biol.* **17**, 1136 (2010).

第5章

タンパク質結晶学

6. 恒常性維持に資する細胞内輸送・分解系

プロテアソームおよびユビキチン系タンパク質

水島恒裕

26Sプロテアソームはプロテアーゼ活性を有する20Sプロテアソームに19S制御因子複合体が結合し、形成された33種類、66個のサブユニットからなる分子量250万の巨大なタンパク質分解酵素複合体である。プロテアソームはユビキチンの付加されたタンパク質を特異的に分解することで細胞周期、アポトーシス、代謝調節、免疫応答などさまざまな生命現象の調節を行っている。¹⁾ この特異的タンパク質分解において、不要タンパク質の目印となるのが76個のアミノ酸からなるユビキチンであり、標的タンパク質への修飾はユビキチン活性化酵素(E1)、ユビキチン結合酵素(E2)、ユビキチンリガーゼ(E3)と呼ばれる酵素群から形成されたユビキチン経路により行われている。この修飾反応はユビキチンがE1の活性部位Cysとチオエステル結合を形成し、E2に受け渡した後、E3により認識された標的タンパク質のLys残基とユビキチンのC末端のカルボキシル基がイソペプチド結合を形成することで進行する。さらに本修飾はユビキチン内のLys残基(7ヶ所)またはN末のMetにユビキチン付加を繰り返すことにより、多様なユビキチン鎖を形成することでさまざまな情報伝達のシグナルとなる。

ユビキチン-プロテアソーム系は、日本での研究がその発展において大きく貢献してきたことから、関連する多くの分子の構造解析研究が報告されている。分子量75万、28個のサブユニットからなる20Sプロテアソームの構造解析は1993年に古細菌の結晶化、1995年にウシの結晶化が報告された後、同じ1995年にBaumeister, Huberらにより2種類のサブユニットからなるプロト型の古細菌20Sプロテアソームの立体構造が報告された。その後、1997年に出芽酵母、2000年に月原富武、田中啓二らのグループにより14種類のサブユニットからなる、ウシ由来の20SプロテアソームのX線結晶構造が報告された。²⁾

真核生物の20Sプロテアソームはそれぞれ7種類の α サブユニット($\alpha 1$ - $\alpha 7$)と β サブユニット($\beta 1$ - $\beta 7$)がリングを形成し、 $\alpha\beta\alpha$ の4層に重なった円筒形の構造をとる(図1)。タンパク質の分解は中央に位置する β リング中の $\beta 1$ (青)、 $\beta 2$ (薄紫)、 $\beta 5$ (黄緑)サブユニットが担っており、それぞれがペプチジルグルタミルペプチド活性、トリプシン様活性、キモトリプシン様活性の異なる特異性をもつ。また、哺乳類の20Sプロテアソームでは酵母などとは異なり常に一定量発現している構成型プロテアソーム以外に、 $\text{IFN}\gamma$ に応答して $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 、 $\beta 5$ サブユニットがそれぞれ $\beta 1i$ 、 $\beta 2i$ 、 $\beta 5i$ に置換した免疫型プロテアソームを形成する。さらに、近年、

脊椎動物の胸腺皮質上皮細胞に特異的に発現する $\beta 5t$ サブユニットを組み込んだ胸腺型プロテアソームが報告されており、これらの多様なプロテアソームの機能を理解するためにも、高等動物20Sプロテアソームの立体構造を理解することは重要である。筆者らは構成型のウシ20Sプロテアソームの構造を分解能2.75 Åで決定した。²⁾ その全体構造は酵母20Sプロテアソームと類似しており、円筒型の内部に活性部位をもち外側に位置する α リング中央に各サブユニットのN末領域で形成されたゲートを有する不活性型構造をとっており、制御因子の結合による可逆的な活性調節機構が示された。そして、哺乳類に特徴的な構造として構成型と免疫型で入れ替わりが起るサブユニット($\beta 1$ 、 $\beta 2$ 、 $\beta 5$)および、それらと隣接するサブユニット間の接触が酵母と比較して少ないことを示した。これはサブユニット間の特異性を減少させることで、サブユニットの入れ替わりによる構成型、免疫型、胸腺型といった異なる複合体を形成するために適した立体構造である。また、得られた構造を基に、免疫型プロテアソームがどのような構造をとり、機能しているかを分子動力学による計算モデル構造から推定した。その結果、 $\beta 1$ が $\beta 1i$ に変化することによりS1ポケットが塩基性より疎水性に変化しキモトリプシン様活性が上昇するとともに、 $\beta 2$ から $\beta 2i$ への変換によりS1ポケット中のSer32、Asp53が塩基性の残基を収納するのに有利なGluに変換することでMHCクラスI分子に結合する抗原ペプチドの産生に有利な構造をとることを示した。さらに、これまで触媒活性部位として報告されていない $\beta 7$ サブユニットが活性を取り得る立体構造を形成しており、哺乳類に特有な活性を与えている可能性を立体構造から示唆した。

ユビキチン系タンパク質の構造解析研究は、その反応経

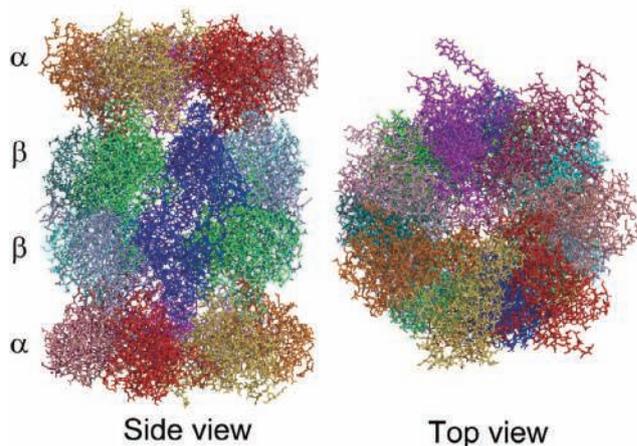


図1 ウシ20Sプロテアソームの結晶構造(PDB code: 1IRU)

路に多数のタンパク質が関与していることから、多くの研究成果が報告されている。ユビキチン自身の構造研究ではユビキチンが連結鎖を形成することによる多様な構造と情報伝達の理解を目的として、種々の結合様式のユビキチン2量体や4量体のX線結晶構造解析や機能解析が行われている。また、E2、E3やユビキチンのC末端を切断する脱ユビキチン化酵素など多くの構造解析結果が報告されている。以下では、これらユビキチン経路にかかわるタンパク質の構造研究成果の中からわれわれが行ったE3の構造解析の成果を中心に紹介する。

E3は不要タンパク質を認識し、特異的にユビキチンを付加する酵素であり、ヒトではそれぞれの基質に対応したE3が約600種類存在している。その大多数がRING型と呼ばれるE3であり、E2-E3複合体を形成することにより基質にユビキチンを付加する。われわれが構造解析を行ったSCF型E3はRING型に属し、共通サブユニットSkp1、Cullin1、Rbx1と基質認識の役割を担う可変サブユニットF-boxタンパク質(Skp1と結合するFbox領域と基質認識領域を含む)からなる複合体である。SCF型E3は細胞内において、細胞周期の制御やタンパク質の品質管理など、重要な役割を果たしていることから、E3の中でも多くの構造研究が行われている。われわれはタンパク質の品質管理において、不要タンパク質の糖鎖を目印としてユビキチンを付加するSCF型E3であるSCF^{Fbs1}の構造解析を行った。³⁾

SCF^{Fbs1}はF-boxタンパク質にFbs1をもち、小胞体関連分解において小胞体より細胞質に逆行輸送された、立体構造異常や余剰サブユニットタンパク質の糖鎖を認識し、ユビキチンを付加することで分解へと導くE3ファミリーである。SCF型のE3の構造研究ではタンパク質のリン酸化を認識するFboxタンパク質をもったSCF^{Skp2}やSCF^{Fbw1}の構造が報告されていたが、Fbs1の基質認識部位はそれらとの相同性をもたない新規なものであり、N型糖タンパク質の根元に位置するGlcNAc2分子の認識、特異的分解のための糖鎖利用など、Fbs1はこれまでにないまったく新しい機能をもったタンパク質であった。SCF^{Fbs1}の構造解析はN型糖鎖を認識する基質認識領域(SBD)、SBDとGlcNAc2分子からなるキトビオースとの複合体、Fbs1全長とSkp1の複合体、SBDと糖タンパク質RNaseBとの複合体の4種類で行った。

Fbs1のSBDは10本の逆平行βシートからなるβサンドイッチ構造をとり、両端に基質結合部位とSkp1に結合するFbox領域が位置していた。βサンドイッチ構造は糖鎖と結合するレクチンによく見られる構造であるが、通常のレクチンではβシート領域で糖鎖と結合しているのに対し、Fbs1はループ領域で結合しており、新規な結合様式をとることが明らかとなった。また、RNaseBとの複合体構造解析より、Fbs1のSBDは基質タンパク質の糖鎖の根元部分のGlcNAcのアセチル基を疎水性ポケットで特異的に認

識するとともに、その先に位置するマンノース2分子と結合することで、基質の配向を規定していることが示された(図2)。この時、Fbs1と糖タンパク質との相互作用は、標的となる糖タンパク質の糖鎖部分が接触面積の約70%を占め、RNaseBのタンパク質部分との相互作用には特異的なものは見られなかったことから、Fbs1はN結合型糖鎖が共通にもつ糖鎖のMan₃GlcNAc₂だけを認識することで、小胞体関連分解で生じる多様な基質に対応する合理的なシステムをとっていることが明らかとなった。また、Skp1-Fbs1複合体構造解析では異なる2種類の結晶系から立体構造を決定し、立体構造既知のSkp1-Cull1-Rbx1-Fbox構造を用いSCF^{Fbs1}複合体モデルおよび標的タンパク質であるRNaseBとの複合体構造モデルを構築した(図2)。SCF^{Fbs1}複合体モデルより糖鎖結合部位からユビキチンが付加されるE2の活性部位の間は約60 Å離れており、Fbs1と結合した糖タンパク質はこの空間に位置することで、ユビキチン化修飾を受けると考えられる。さらに、2種類の構造を比較した結果、Fbs1はSBDとFbox領域の間に存在するリンカー領域に構造の自由度をもち、その動きにより結合した基質糖タンパク質中のユビキチン化修飾されるLys残基の位置を調節する分子機構が示唆された。これは逆行輸送された不特定の不要糖タンパク質にユビキチンを付加する合理的なシステムであると考えられる。

ユビキチン経路にかかわるタンパク質の構造解析は、紹介した以外にも国内外で多くの研究が行われており、国内では深井周也らによるK63結合ユビキチン鎖により制御される、生命現象の制御機構に関する一連の研究のほか、ユビキチン認識タンパク質、E3など、多くの重要な成果が報告されており、今後のさらなる発展が期待できる。

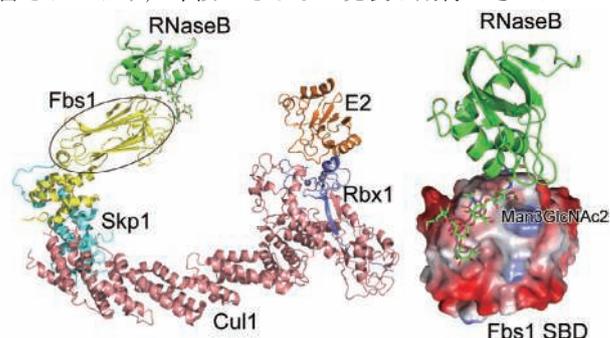


図2 Skp1-Fbs1複合体構造を基に作製したSCF^{Fbs1}-E2-RNaseBモデル(Fbs1のSBDを丸で表示)(左)、とFbs1の糖タンパク質結合部位とRNaseB(右)

文献

- 1) A. Hershko and A. Ciechanover: *Annu. Rev. Biochem.* **67**, 425 (1998).
- 2) M. Unno, T. Mizushima, Y. Morimoto, Y. Tomisugi, K. Tanaka, N. Yasuoka and T. Tsukihara: *Structure* **10**, 609 (2002).
- 3) T. Mizushima, Y. Yoshida, T. Kumanomidou, Y. Hasegawa, A. Suzuki, T. Yamane and K. Tanaka: *Pros. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 5777 (2007).

サイトカインおよびサイトカイン受容体

池水信二

免疫タンパク質は、ヒトの生体防御機構において重要な働きをしており、さまざまな疾病にかかわることから、古くから世界中で研究が行われている。日本ではインターフェロンやサイトカインの研究が盛んに行われ、多くの分子が日本の研究者により同定された。インターフェロン(現在IFN- β と呼ばれる分子)は、ウイルスの増殖を抑制する因子として発見され、谷口維紹博士らによりクローニングされた。谷口博士は、さらにT細胞増殖因子として発見されたインターロイキン(IL)-2のクローニングも行った。

この領域の日本での結晶学的研究では、三井幸雄博士らがIL-2の結晶を調製し、2.5 Å分解能までのデータ収集に成功した。¹⁾この結晶化の論文は、1986年9月*J. Biol. Chem.*に投稿され、1987年4月号に掲載された。コロラド大学のMcKayらは、IL-2の結晶構造解析を3.0 Å分解能で行い、1987年9月に*Science*に投稿して同年12月に掲載された。IL-2はFour Helix Bundle構造をもつサイトカインで初めて構造が報告された。構造の類似性をもつと思われるGM-CSFが1991年に、IL-4が1992年に結晶構造が報告された。しかしながら、これらの構造は1987年に報告されたIL-2の構造とはtopologyが大きく異なっており、UCSFのBazanにIL-2の構造が間違っている可能性を指摘され、指摘に対するResponseで2.5 Å分解能で精密化された正しい構造が1992年に報告された。1987年のMcKayらによる構造の発表後、三井博士らは構造解析を止められた。より良質のデータをもっておられたので、続けていけばIL-2およびFour Helix Bundleサイトカインの正しい構造を日本から最初に報告できたと思われ、残念である。

三井教授らは、1992年にIFN- β の結晶構造を世界で初めて解析し、IFN- β が5本の α -ヘリックスより構成されていることを明らかにした。Four Helix Bundleサイトカインでは、4つの α -ヘリックスをN末端側からA, B, C, Dと呼び、AとBの間、およびCとDの間に長いループ領域をもつ。IFN- β はこの2番目のループの大部分が α -ヘリックスになった構造をしている。三井教授らは、数多く行われた変異体を用いた実験結果を立体構造上にマッピングすることにより、受容体結合に重要なホットエリア1とホットエリア2という2つの領域があることを見出した。この研究成果により、三井教授は1994年に国際インターフェロン学会よりミルシュタイン賞を受賞した。

IL-15は、CD8 T細胞、NK細胞やメモリー T細胞の活性化や維持などにかかわる。IL-15受容体は、 α 、 β 、 γ 鎖

3つのサブユニットからなり、抗原提示細胞上のIL-15R α がIL-15と結合して、 β および γ 鎖を発現している近隣のT細胞やNK細胞にIL-15を提示するtrans-presentationによりシグナルを伝達する。池水らはIL-15/IL-15R α 複合体の構造解析を行い、(a) IL-15とIL-15R α の認識機構、(b) IL-15の負に荷電した結合面とIL-15R α の正に荷電した結合領域が静電的引力で強く結合すること、(c) IL-2のシグナル伝達複合体の結晶構造を基にIL-15のシグナル伝達複合体モデルを作製してtrans-presentationに適した構造をしていること、などを明らかにした。²⁾

顆粒球コロニー刺激因子(GCSF)は、マクロファージが産生するサイトカインで、前駆細胞上のGCSF受容体に結合して好中球への分化を誘導する。森川博士らは、GCSF-GCSFR複合体の結晶構造解析を行い、GCSF/GCSFR複合体が2:2の複合体形成することを明らかにした。GCSFには2ヶ所のGCSFR結合領域があり、GCSFRがGCSFの側面にある主結合領域に結合して1:1の複合体を形成して、2つの1:1複合体がGCSF上の副結合領域を介してGCSFRと結合することにより2:2のGCSF/GCSF複合体を形成するメカニズムが提唱された。

免疫タンパク質はさまざまな疾患にかかわっていることから、古くから多くの研究が行われてきた。免疫タンパク質の多くは細胞外にあり、ヒトのタンパク質では糖修飾などを受けており調製が困難であった。近年になり、糖修飾などに対する解決法などが確立されたことにより、多くの構造が明らかにされつつある。免疫タンパク質のリガンドや受容体の多くは、Four Helix Bundleやイムノグロブリンフォールドなどの共通した基本骨格をもったドメインから構成されているが、アミノ酸配列の相同性が低く、構造予測が困難である。そのため、今後もターゲットとなるタンパク質の構造を解析して創薬へと研究を展開していく必要がある。今後、構造生物学的知見を基に低分子阻害薬の開発が活発に行われることを期待したい。

文 献

- 1) C. Sano, K. Ishikawa, N. Nagashima, T. Tsuji, T. Kawakita, K. Fukuhara, Y. Mitsui and Y. Iitaka: *J. Biol. Chem.* **262**, 4766 (1987).
- 2) M. Chirifu, C. Hayashi, T. Nakamura, S. Toma, T. Shuto, H. Kai, Y. Yamagata, S. J. Davis and S. Ikemizu: *Nature Immunol.* **8**, 1001 (2007).

免疫系細胞表面受容体の分子認識

前仲勝実

免疫系の中心分子の1つとして挙げられるのが、白血球の血液型を決める主要組織適合性抗原(MHC: Major Histocompatibility complex)である。T細胞がMHCの種類によって反応を制御されるというMHC拘束性およびペプチドによる反応制御など、免疫制御の中心となる現象がなぜ起きるのか、まったくわかっていなかった。1987年にPamela BjorkmanとDon Wileyが初めてX線結晶構造解析に成功し,¹⁾ MHCの膜から遠い頭部分に溝があり、そこにペプチドと思われる分子が収まっていることがわかった。²⁾ その後、単独のペプチドとの複合体が決定され、なぜペプチドによる制御を受けるのか、見事に説明できるものであった。さらに、1996年には、MHCがT細胞表面にあるT細胞受容体(TCR: T cell receptor)に直接認識され、これも複合体での結晶構造がDon Wileyのグループから発表された。³⁾ TCRは、抗体分子のFab断片と似た構成からなり、多様なペプチドに対応できるように、遺伝子組み換えにより多様性を生じる超可変領域を使って、MHCの頭部にあるペプチドを直接見ていた。特に、最も多様性に富むCDR3領域がペプチドの中心部分を見ており、これにより、膨大な種類のペプチドに対して、反応ができることの裏付けとなっていた。

MHCの初めての構造解析では、遺伝子工学がまだ十分に進展しておらず、ガン細胞表面からMHC分子をペプシンで処理して、切り出して収集するという今では考えられないような大変な努力の上に行われた。MHCには多様なペプチドが提示されるため、この構造解析の結果、ペプチドの電子密度はモデルをおけるものではなかったが、ペプチドと十分に予想できるものであった。次に、MHCタンパク質を大腸菌で封入体として作製し、化学合成したペプチドと一緒に巻き戻すという技術が進み、単独ペプチドとの複合体の構造決定に至った。現在では、これらMHCやTCRのほか、細胞表面タンパク質については、S-S結合があること、糖鎖修飾を受けることなどの問題があり、通常の可溶性タンパク質に比べ、発現系の構築が難しく、これらを技術的に克服することは非常に重要である。1992年に、糖鎖が均一となる特殊な変異CHO細胞を利用して、T細胞共刺激分子のCD2の構造が決定された手法が画期的にこれらの細胞表面タンパク質の構造解析を進めることとなった。現在では、同様に糖鎖が均一となる変異HEK293細胞を用いた系や、糖転移酵素を阻害する薬剤を加えて培養することで特定の糖鎖に限定する手法などが開発され、難易度の高い細胞表面受容体の構造生物学の著しい発展へ

とつながってきている。他方、上述のTCR-MHCなどに代表される免疫系細胞表面受容体とその抗原との分子認識についての物理化学的な解析も、表面プラズモン共鳴法を用いたリアルタイムの結合解析や滴定型カロリメトリーによる熱量測定の手法が汎用されるようになり、免疫系細胞表面で起きる現象の特徴が次々と明らかになってきている。具体的には、免疫系細胞とその標的となる細胞が細胞-細胞間でコミュニケーションを取ると考えた時に、膜間の非常に狭い空間で表面タンパク質が結合する場合には、生体機能を巧みに制御するシステムはどのようなものか、がとても興味深いと言える。物理化学的な解析から見ると、これを解決するために、どうも免疫系細胞表面タンパク質は比較的弱い相互作用(マイクロモルオーダー)で、かつ速度論的に早い結合を選んでいるようである。また、立体構造の側面から見ると、比較的フラットな表面を用いて、側鎖間の相互作用が多く、厳密な特異性というよりも、少し特異性の甘い部分があるような認識機構であることが明らかになりつつある。これらの認識システムをうまく操ることにより、創薬へと展開できる可能性が高く、実際に最近の新薬の多くを占める抗体医薬品は免疫系細胞表面タンパク質をターゲットとするものが相当数臨床で用いられ、また開発が進められている。

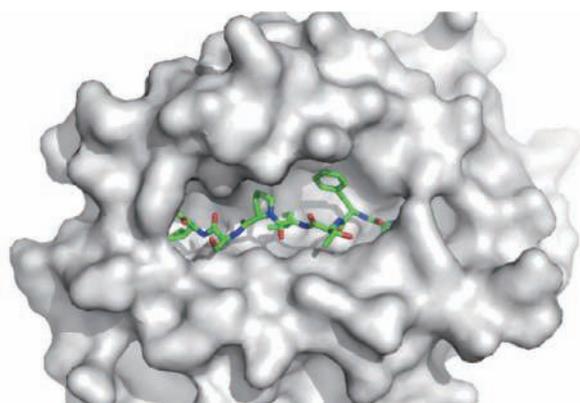


図1 MHCクラスIの構造(ペプチド部分がスティックモデル)

文献

- 1) P. J. Bjorkman, M. A. Saper, B. Samraoui, W. S. Bennett, J. L. Strominger and D. C. Wiley: *Nature* **329**, 506 (1987).
- 2) P. J. Bjorkman, M. A. Saper, B. Samraoui, W. S. Bennett, J. L. Strominger and D. C. Wiley: *Nature* **329**, 512 (1987).
- 3) D. N. Garboczi, P. Ghosh, U. Utz, Q. R. Fan, W. E. Biddison and D. C. Wiley: *Nature* **384**, 134 (1996).

第5章

タンパク質結晶学

7. 膜を介した情報伝達および 膜をターゲットにした輸送

多剤排出トランスポーター

村上 聡

病原性細菌やがん細胞が、抗生物質や抗がん剤など多くの薬剤に対して抵抗性を示す多剤耐性化は、臨床上の大きな問題である。これは薬剤の分解や、ターゲット部位の変化などいくつかの原因により起こるが、それらのうち多剤排出膜輸送体(トランスポーター)による薬剤の能動的排出は、単一の原因タンパク質が多くの薬剤を耐性化せしめる最も強力な耐性化機構として知られている。

多剤排出膜輸送体は、原核細胞から真核細胞に至るまで広く存在する膜タンパク質で、膜を介したプロトン駆動力やATP加水分解エネルギーを使って、細胞内に入ってきた、あるいは入ってこようとする薬剤分子を、細胞外に能動的に排出する働きをもつ。その結晶構造は多基質認識機構や、その能動輸送機構など、多剤排出の本質的な理解に繋がるとともに、排出されない薬剤や、排出を阻害する薬剤などの特効薬開発など応用研究の門戸を拓くことが期待されていたため、長らくその解析が待たれていた。多剤排出膜輸送体は、イオン濃度勾配の電気化学的ポテンシャルエネルギーと共役するもの(MFS, RND, SMR, MATE)と、ATP加水分解のエネルギーと共役するもの(ABC)など、いくつかのファミリーに分類される。これらのなかで最初の結晶構造解析成功例は2002年わが国発でRNDに対するものであった。¹⁾ RND (Resistance-Nodulation-cell division) 型膜輸送体は大腸菌や緑膿菌など多くのグラム陰性細菌に見出される最も強力な排出輸送体として知られており、細胞膜を介したプロトン駆動力によって抗生物質、抗がん剤、消毒剤、抗菌剤、脱共役剤、界面活性剤や色素など構造に共通性を見出すことのできないさまざまな化合物を基質として排出する。RND型膜輸送体は基質認識や能動輸送にかかわる系の中心的役割を担う内膜輸送体本体のほか、外膜チャンネルと、内外膜間(ペリプラズム)に存在する水溶性タンパク質で、上記2つの膜タンパク質を取りもち、結合させる膜融合タンパク質の3種の構成タンパク質が共役して細胞膜と細胞外膜の両方を貫通する超分子複合体として機能する。大腸菌ではそれぞれAcrB, TolC, AcrA, 緑膿菌ではMexB, OprM, MexAなどが知られている(図1)。

内膜輸送体については、大腸菌AcrBの結晶解析が2002年、著者らによりなされた。¹⁾ それは多剤排出膜輸送体としてばかりでなく、広義の膜輸送体としても世界初の結晶構造解析例であり、国内外で大きな注目を集めた。2006年には非対称的な三量体として機能する構造が結合基質とともに解析され、輸送機構が明らかとなった。²⁾ それは今日

RND型膜輸送体の機能を考える上での基盤となっている。

外膜チャンネルについては、大腸菌由来TolCが2000年に英国のルイージ/コロナキスらにより解析された。 β バレルの膜貫通部分を持ち、さらにそれに α ヘリックスで構成される筒が接続し、全体として筒のような構造をもつもので、内膜輸送体により能動輸送された薬剤などの基質を輸送する管として機能する。院内感染菌としてしばしば問題となる緑膿菌由来OprMは2004年に赤間浩之らによって解析された。基本的にはTolCと似た全体構造を有していた。³⁾

膜融合タンパクについては、緑膿菌由来MexAが2004年、コロナキスらと赤間らによってほぼ同時に解析された。⁴⁾ ともに全体の7割程度の部分構造であったが、RND型輸送体の機能を考える上で重要な示唆を与えた。

以来、国内外においてホモログの構造、解像度の向上や、新たな基質複合体など結晶解析における進展がみられるが、根本的なブレイクスルーはここに挙げた成果が礎となっている点において、当該分野におけるわが国の貢献は大であると言える。今後、完全な三者複合体の原子レベル構造解析など、より生体内に近い状態での結晶解析が待たれる。

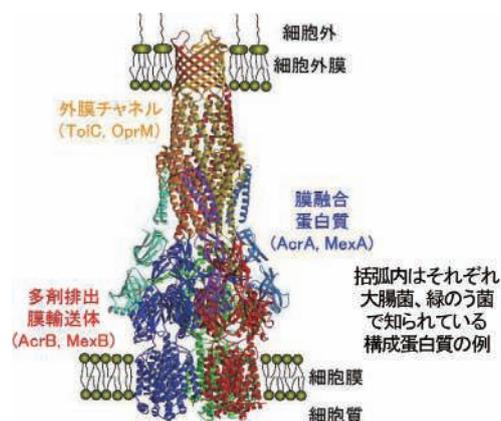


図1 内膜輸送体、外膜チャンネル、膜融合タンパク質の複合体モデル

文献

- 1) S. Murakami, R. Nakashima, E. Yamashita and A. Yamaguchi: *Nature* **419**, 587 (2002).
- 2) S. Murakami, R. Nakashima, E. Yamashita, T. Matsumoto and A. Yamaguchi: *Nature* **443**, 173 (2006).
- 3) H. Akama, M. Kanemaki, M. Yoshimura, T. Tsukihara, T. Kashiwagi, H. Yoneyama, S. Narita, A. Nakagawa and T. Nakae: *J. Biol. Chem.* **279**, 52816 (2004).
- 4) H. Akama, T. Matsuura, S. Kashiwagi, H. Yoneyama, S. Narita, T. Tsukihara, A. Nakagawa and T. Nakae: *J. Biol. Chem.* **279**, 25939 (2004).

膜をターゲットにした輸送

深井周也

真核生物の細胞は、脂質二重膜により複雑に区切られており、各区画は時々刻々と変化している。それぞれの膜区画をターゲットとしてタンパク質や脂質を輸送することは、細胞が機能する上で重要であり、各区画の目印となる分子として低分子量GTPase Rab, Rho, Ralやイノシトールリン脂質が知られている。筆者らは、これらの目印を認識して、タンパク質や脂質が載った分泌小胞を細胞膜上へと導くタンパク質複合体Exocystに着目し、その構造解析に取り組んできた。細胞内のほかの膜区画にも、同様な機能を担うタンパク質複合体が複数知られており、その機能と構造の特徴からCATCHR (complexes associated with tethering containing helical rods) ファミリーと総称される。

Exocyst複合体は、Sec3, Sec5, Sec6, Sec8, Sec10, Sec15, Exo70, Exo84の8つの異なるサブユニットで構成される分子量75万の巨大な複合体である。出芽酵母では、分泌小胞上のSec4(Rab)がSec15と結合し、細胞膜上のRho/Cdc42がSec3やExo70と結合するモデルが提唱されている。一方、高等真核生物では、分泌小胞上のRab11あるいはRalが、それぞれSec15あるいはSec5と結合し、細胞膜上のTC10(Rho)がExo70と結合する。また、Exo70およびSec3は、細胞膜に豊富に存在するイノシトールリン脂質PtdIns(4,5)P₂と結合する。これらのGTPase-ExocystあるいはPtdIns(4,5)P₂-Exocystの相互作用により細胞膜への輸送が保証される。

筆者らは、Exocyst複合体による細胞膜への輸送メカニズムを明らかにすることを目的として、低分子量GTPaseとExocyst複合体、さらに、その制御因子の立体構造解析を行ってきた。2003年に留学先のStanford大学Brunger研究室でSec5のN末ドメインと低分子量GTPase RalAとの複合体の結晶構造を決定し、Exocyst複合体の最初の部分構造を発表した。¹⁾この結晶構造により、Sec5-Ralで形成される小胞膜側の認識メカニズムを初めて明らかにした。

その後、同じくBrunger研からExo84のPHドメインとRalAとの結晶構造が発表され、さらに、ほかの研究室からもSec6, Sec15, Exo70, Exo84の4つのサブユニットについて、複合体の核を構成すると推測されるヘリックスバンドルで構成される構造が次々と報告された。一方、帰国した筆者らは、複合体全体の形を見ることを第一の目標として、ブタやラットの脳からの複合体の精製と電子顕微鏡による観察を続けながら、Sec15サブユニットと相互作用してSec4のヌクレオチド交換を促進するSec2の構造解析を進

めた。2007年にYale大学のReinischらとほぼ同時に、Sec2単体およびSec4-Sec2複合体の結晶構造に基づいたSec4の活性化メカニズムを報告した。^{2),3)}さらに2010年には、Rho1とSec3のN末ドメインとの複合体の結晶構造を決定し、細胞膜側の認識メカニズムを初めて明らかにした。⁴⁾

2003年に筆者らが初めての部分構造を発表して10年が経つが、いまだにサブユニット同士の複合体の構造は未決定であり、サブユニット間の相互作用と複合体内のそれぞれの配置はまったくわかっていない。筆者らは、生体組織から複合体を精製する方法を確立したものの、残念ながら電子顕微鏡を用いた単粒子解析やX線結晶構造解析にはいまだ成功していない。日々進歩している試料調製や構造解析の技術をフル活用して、複合体全体の構造とその機能メカニズムに迫りたい。

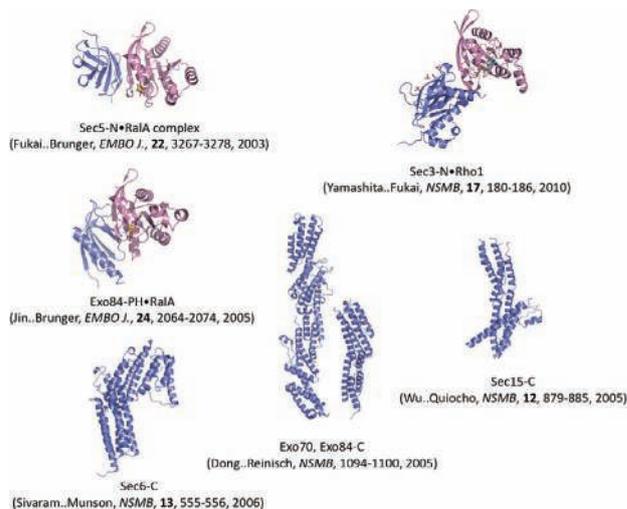


図1 これまでに構造決定されているExocyst複合体のサブユニット。上2つを筆者らが決定した。

文献

- 1) S. Fukai, H. T. Matern, J. R. Jagath, R. H. Scheller and A. T. Brunger: *EMBO J.* **22**, 3267 (2003).
- 2) Y. Sato, R. Shirakawa, H. Horiuchi, N. Dohmae, S. Fukai and O. Nureki: *Structure* **15**, 245 (2007).
- 3) Y. Sato, S. Fukai, R. Ishitani and O. Nureki: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 8305 (2007).
- 4) M. Yamashita, K. Kurokawa, Y. Sato, A. Yamagata, H. Mimura, A. Yoshikawa, K. Sato, A. Nakano and S. Fukai: *Nat. Struct. Mol. Biol.* **17**, 180 (2010).

核膜孔を介したタンパク質の核内輸送の構造基盤

佐藤 衛

真核生物の細胞では、核と細胞質が核膜によって隔てられているため、DNA複製・修復・組換え・転写因子やヒストンなどの核内タンパク質は細胞質で合成された後、核内に輸送される。このようにタンパク質の核内輸送は遺伝子の発現や調節など機能的に重要な役割を担っており、生体内のプロセスの中でもその重要性はきわめて高い。核と細胞質を隔てる核膜にはそれを貫くように分子量60~120 MDaの核膜孔複合体が存在し(図1)、分子量30 kDa以下の小分子やイオンはその内部を通して拡散により核内に自由に移行できるが、それ以上大きなタンパク質などの巨大分子は自由に移行できない。このような巨大分子には核局在化シグナル(NLS)と呼ばれるタンパク質の荷札が存在し、この荷札を核内輸送受容体と呼ばれるタンパク質が認識・結合することによって核膜孔複合体を通過することができる。ここでは、このような核内輸送受容体の1つで、hnRNP A1分子に含まれるグリシンに富む核局在化シグナル(M9 NLS)を認識して核内に輸送する受容体として発見されたトランスポートイン1(TRN1)について、輸送基質の細胞質での認識と核内での解離機構の構造基盤を概説する。

TRN1は、HEATリピートと呼ばれる2本の逆平行 α ヘリックスから構成される基本ユニットが20ユニット繰り返されて全体としてS字形の超らせん構造をとっている(図1)。TRN1単独およびTRN1とM9 NLS、TRN1とhnRNP M NLS、TRN1とhnRNP D NLS、TRN1とTAP NLS、TRN1とJKTB NLSの複合体のX線結晶構造解析の結果¹⁾⁻³⁾ TRN1は輸送基質のB-X_(2,5)-P-Y配列(B:塩基性のアミノ酸残基、X:任意のアミノ酸残基)を特異的に認識するために、輸送基質の構造に対応してS字形超らせん構造のC末端側のアーチ構造を柔軟に変化させて輸送基質を認識・結合することが明らかとなった。また、TRN1には63残基からなる長いループが分子の中央部に存在している(図1上)が、このループの大部分の電子密度はTRN1単独および前述のいずれの複合体でも観測されず、通常は天然変性状態として存在している。

核膜孔複合体を通過して核内に移行したTRN1と輸送基質との複合体は、核内において高濃度で存在するRanGTPと相互作用する。RanGTPとの相互作用はTRN1のS字形超らせん構造のN末端側のアーチ領域で起こるが(図1

下)、RanGTPがこの領域に結合すると天然変性状態の長いループがC末端側に追いやられ、その先端がC末端側のアーチに結合してループが安定化される。しかし、このループが結合する領域の大半は輸送基質のNLSが結合する領域と重複するために、両者の間に立体障害が生じ、その結果、輸送基質NLSはTRN1から解離していくと考えられる。

以上のように、TRN1は非常に柔軟な構造をもち、結合する相手分子の構造や性質に対して自身の構造を巧みに変化させている。核内には多数のタンパク質が存在していることを考えると、TRN1のこのような構造の柔軟性は機能との関連で非常に重要である。

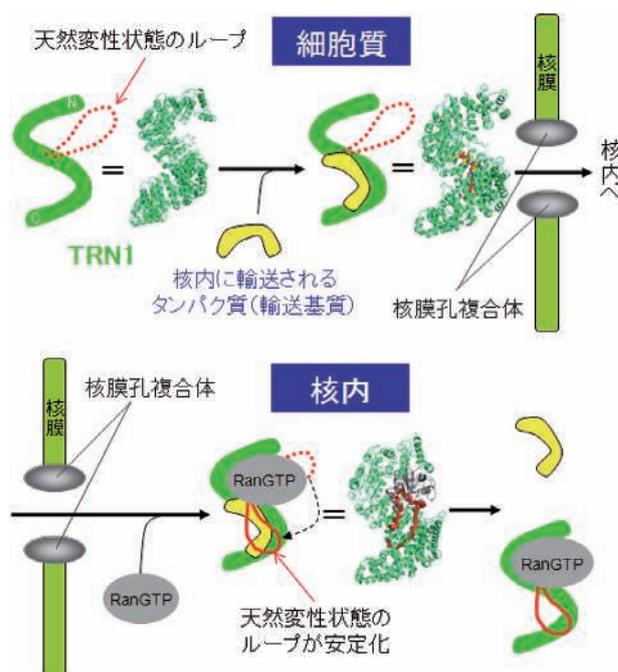


図1 TRN1によるタンパク質の核内輸送機構

文献

- 1) B. J. Lee, *et al.*: *Cell* **126**, 543 (2006).
- 2) A. E. Cansizoglu, *et al.*: *Nature Struct. Mol. Biol.* **14**, 452 (2007).
- 3) T. Imasaki, *et al.*: *Mol. Cell* **28**, 57 (2006).

ペルオキシソーム生合成タンパク質

加藤博章

ペルオキシソーム (PX) は真核細胞中にある一重の膜小胞であり、膜組成は小胞体 (ER) とよく似ている。ミトコンドリア (MC) のように自身の遺伝子をもっていない。1954年に新たな細胞内小器官として発見され、1966年に Christian de Duve によって定義された。ヒトの PX の機能は、 α および β 酸化による長鎖および極長鎖脂肪酸の代謝、プラズマローゲンなどのエーテルリン脂質および胆汁酸の生合成、プリン、アミノ酸、ポリアミンなどの分解である。短鎖から長鎖脂肪酸の代謝は MC で行われており、PX は、極長鎖脂肪酸を代謝していることが特徴である。PX の名前は、脂肪酸代謝反応で過酸化水素を生成する酸化酵素と分解するカタラーゼが存在することにちなんで命名された。PX の形成過程異常は、ペルオキシソーム病と総称される重篤な遺伝性神経疾患を生じ、多くの患者は乳児期に死亡する。これは、脂肪酸代謝の異常が、神経繊維の保護と安定化に必須なミエリン鞘の異常を来すからであると言われている。

藤木幸夫は、1991年に初めて PX 生合成に必須の因子 PAF1 (Pex2p と改名) を PX 形成不全症患者の細胞から発見した。同じ頃、酵母から同様の因子として PAS1 (Pex1p と改名) が発見された。以来、これら PX の生合成に必須の因子は、ペルオキシシン (Pex) と呼ばれ、すでに 20 種類以上が発見されている (Pex の接頭語に番号を付して命名されている)。その多くは、タンパク質輸送シグナルの受容体や輸送体、分子シャペロン、あるいは、翻訳後修飾酵素などであり、PX へのタンパク質輸送やその増殖をそれらが協調して達成している。

PX へ輸送されるタンパク質は、配達先の特用に 3 種類のシグナル配列を利用している。PX の中へ運ばれる可溶性タンパク質には、PTS1 と PTS2 のいずれかを使用する。一方、PX の膜中へ運ばれる膜タンパク質は mPTS と呼ばれるシグナルを用いると考えられているが、その実態はいまだ確定されていない。PTS1 は、運搬されるタンパク質の C 末端にある SKL という配列であることが、米国の Saburamani と藤木らによって解明された。PTS1 は、受容体である Pex5p によって特異的に認識される。一方、PTS2 は、運搬されるタンパク質の N 末端側に存在し、ヒトでは受容体 Pex7p と Pex5p の翻訳異性体 Pex5Lp によって認識される。ただし、パン酵母では Pex5Lp の代わりに Pex18p または Pex21p がその作用をする。膜タンパク質については、その運搬体あるいはシャペロンとして Pex19p が作用し、PX 膜上で待ち構えている受容体 Pex3p によって捉えられることが判明している。運ばれてきたタンパク質はいずれの場合も、PX 膜上

の Pex13p-Pex14p 複合体の作用でそれぞれ目的の場所へとさらに移送されると考えられている。

Pex がかわるタンパク質輸送機構の分子構造に基づいた解明は、2000年に Pex5p の PTS1 認識ドメインと PTS1 を含むペプチドとの複合体が X 線結晶解析されたことから始まった。2009年には、Pex5p の WxxxY/Y モチーフと結合する Pex14p のドメイン領域の分子構造が三木邦夫と藤木との共同研究によって解明された。¹⁾ また、得られた分子構造に基づいた部位特異的アミノ酸変位導入によって、認識部位構造の障害が PX 形成異常を引き起こすことが細胞において確認されている。

2010年には、筆者らによって Pex3p-Pex19p 複合体の結晶構造解析が達成され、細長い α ヘリックスの周囲に 6 本の α ヘリックスが巻き付く Pex3p のまったく新規な構造が明らかとなった。²⁾ 2013年には潘東青らにより、Pex7p-Pex21p-PTS2 複合体の結晶構造が決定され、普段は別に存在する 2 つの受容体タンパク質が PTS2 を認識するために協調的に働く仕組みが明らかとなった (図 1)。³⁾ Pex21p にはヒトの Pex5Lp とよく似た配列が存在するが、その部位が認識に重要な役割を果たしており、ヒト、酵母を問わず、一般的な認識の仕組みが明らかになったのである。PTS2 は、MC の輸送配列と似ている。このことは、配達先を厳密に制御するために、その違いを正確に区別することが求められる。PTS2 によって運ばれる PX タンパク質の認識は、そのためにより複雑な進化を遂げたと考えられる。

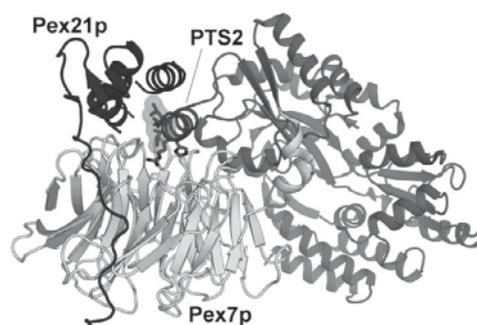


図 1 Pex7p-Pex21p-PTS2 複合体の結晶構造の模式図

文献

- 1) J. R. Su, K. Takeda, S. Tamura, Y. Fujiki and K. Miki: *Proc Natl Acad Sci U.S.A.* **106**, 417 (2009).
- 2) Y. Sato, H. Shibata, T. Nakatsu, H. Nakano, Y. Kashiwayama, T. Imanaka and H. Kato: *EMBO J* **29**, 4083 (2010).
- 3) D. Pan, T. Nakatsu and H. Kato: *Nat. Struct. Mol. Biol.* **20**, 987 (2013).

細菌リポタンパク質輸送

竹田一旗

細菌類において脂質修飾されたりポタンパク質は、膜タンパク質や脂質などとともに細胞膜を構成する主要成分である。しかし、その疎水的性質により細胞質や生体膜間の親水的環境を移動できない。内膜と外膜の二重の膜構造をもつ大腸菌などのグラム陰性細菌は、脂質修飾された疎水性のリポタンパク質を内膜から外膜へと膜間輸送するための超分子システムをもつ。この輸送システムはLol(Localization of lipoprotein)システムと名づけられ、5つのタンパク質(Lol-ABCDE)から構成される(図1)。¹⁾ LolCDEは複合体を形成して内膜に結合している。ATPのエネルギーを利用してリポタンパク質を内膜から引き剥がし、運搬体であるLolAとの可溶性複合体を形成させる。リポタンパク質と結合したLolAは、ペリプラズム空間を横切って外膜に移動し、外膜に結合しているリポタンパク質受容体であるLolBにリポタンパク質を渡す。最後にLolBが、受け取ったりポタンパク質を外膜に組み込む。

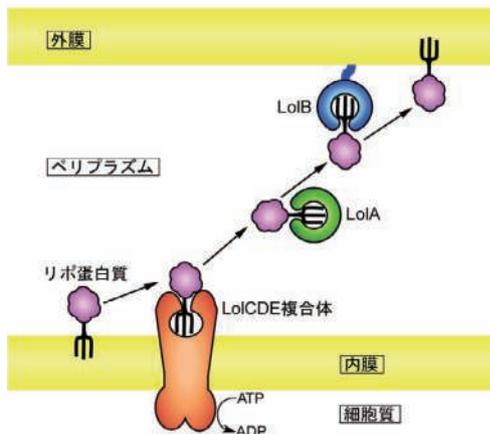


図1 Lolシステムの概念図

これらのタンパク質のうち、これまでにLolAおよびLolBの結晶構造が筆者らにより決定されている。²⁾ LolAとLolBはアミノ酸配列の相同性はほとんどない(8%以下)にもかかわらず、全体構造は非常によく似ている。どちらも筒を縦に半分に分ったような形に β シートが湾曲しており、内部に疎水性のキャビティをもっている(図2)。このキャビティにリポタンパク質の脂質部分が収納される。LolAにはキャビティにフタをするように α ヘリックス($\alpha 1$ - $\alpha 3$)が存在し、外部からは完全に遮断されている。一方、LolBにも同様のフタはあるもののキャビティはオープンな状態にある。実際に結晶化に使用したポリエチレングリコール

がLolBのキャビティに入り込んでいることも確認されている。また、LolAとLolBにはキャビティ内の芳香族残基の配置に違いが見られる。このような構造の違いにより、リポタンパク質の脂質部分に対する親和性に違いが生じ、ATPエネルギーの消費なしに自発的にLolAからLolBにリポタンパク質が受け渡されると考えられる。

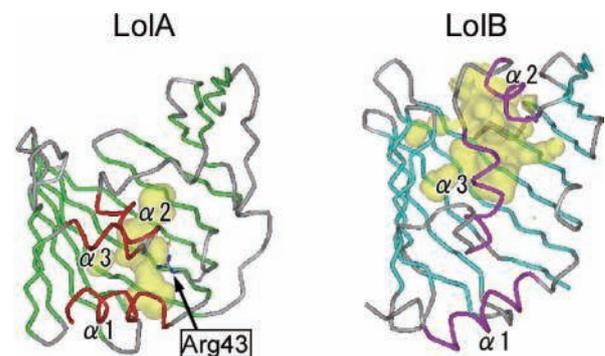


図2 LolAとLolBの結晶構造。分子内部にある疎水性キャビティの表面を黄色で示した。

LolAのフタを形成している α ヘリックスはArg43を介した水素結合により β シートに固定されていて、このArg43に変異を入れると、リポタンパク質を結合することはできるが受容体であるLolBに渡せなくなる。この変異体の1つR43Lについては、2つの結晶形で構造が明らかにされ、キャビティを塞ぐフタの開閉運動が捉えられた。³⁾ この動きが機能発現に重要であることは生化学実験により確認されている。

LolAとLolBの構造は、それまでに解析されたタンパク質とは異なる新規フォールドとして分類されている。LolA/LolB以降、LppXやVioE、RseBなどの類似構造が相次いで報告され、細菌における疎水性物質の輸送や代謝に関連したタンパク質に広く利用される基本構造であることが明らかとなっている。¹⁾

文献

- 1) T. Okuda and H. Tokuda: *Annu. Rev. Microbiol.* **65**, 239 (2011).
- 2) K. Takeda, H. Miyatake, N. Yokota, S. Matsuyama, H. Tokuda and K. Miki: *EMBO J.* **22**, 3199 (2003).
- 3) Y. Oguchi, K. Takeda, S. Watanabe, N. Yokota, K. Miki and H. Tokuda: *J. Biol. Chem.* **283**, 25414 (2008).

第5章

タンパク質結晶学

8. 細胞接着および細胞間情報伝達

細胞間情報を直接に連絡するギャップ結合チャンネル

山下栄樹

細胞間シグナル伝達は多細胞生物において最も基本的な機能の1つである。細胞間シグナル伝達のなかでも、情報伝達物質とその受容体を介したシグナル伝達とは異なり、ギャップ結合は、隣接する細胞間を直接繋ぎ、イオン、代謝物質、ペプチド、ヌクレオチドなどの分子量約1,000 Da以下の低分子を通すチャンネルである。ギャップ結合は、ギャップ結合チャンネルと呼ばれる膜タンパク質複合体が密集して形成されている。ギャップ結合チャンネルは、2つの隣接細胞のそれぞれの細胞膜に存在するヘミチャンネル(コネクソン)が細胞外領域で結合したチャンネルである。1つのコネクソンは、コネキシンと呼ばれる4回膜貫通型タンパク質が6つ会合して形成したものである。ギャップ結合は、細胞間の恒常性維持や心筋の同期した収縮、細胞分化の際のシグナル伝達などに不可欠であり、コネキシンの突然変異は、心臓の拍動、神経伝達の異常、白内障や難聴などの疾患を引き起こすことが知られている。ヒトでは21種類のコネキシンが確認されており、ギャップ結合チャンネルを構成するコネキシンにより、物質透過性や電位応答性が異なる。

ギャップ結合チャンネルの構造研究は、細胞膜において集積して存在することから、主に電子顕微鏡による解析が多く行われていた。1980年代の解析から、6量体が同時に回転するチャンネル開閉モデルが提唱され、そのうち、コネキシンの膜貫通ヘリックスの配置が明らかになった。2007年の変異体を用いた電子顕微鏡解析では、チャンネル孔にプラグが存在し、そのプラグがチャンネルの開閉に関与するという新たなモデルが示唆された。

2009年に、筆者らが、ヒトコネキシン26の12量体(ABCDEF-ABCDEF)からなるギャップ結合チャンネルの結晶構造を3.5 Å分解能で決定することに成功し、アミノ酸残基の正確な配置を決定した(図1)。¹⁾コネキシン単量体の構造では、これまで言われていた4つの膜貫通ヘリックスと2つの細胞外ループ以外に、新たにN末端にチャンネルポアに入り込んだヘリックス(N末端ヘリックス)が見つかった。4つの膜貫通ヘリックスの配置が電子顕微鏡解析で提唱されていた配置と異なっていた。コネキシン単量体内および単量体間の相互作用にかかわるアミノ酸残基の大部分はコネキシンファミリー間で保存されており、コネキシンファミリー内ではそのフォールディングや相互作用の様式が保存されていることが示唆された。また、これらアミノ酸残基の変異が難聴や皮膚病に関与していることが知られており、それらの変異がチャンネル構造に及ぼす影響を初めて示した。さらに、2つのコネクソンの細胞外領

域での結合様式を明らかにし、2つの細胞外ループのそれぞれの役割について理解が深まった。ギャップ結合チャンネル内部の構造から、透過経路におけるチャンネルの電荷選択性や特性にかかわる領域が明らかになった。また、N末端ヘリックス内のアミノ酸残基の配置とそれに繋がるループ構造から、プラグによるチャンネル開閉機構モデルが、電気生理学的研究によって報告されている細胞間膜電位依存性ゲーティング機構をよく説明できることを示した。

今後、コネキシン26の結晶構造を基にした機能解析や、ほかのコネキシンの構造決定やコネキシン26の構造で決まっていない細胞内領域の構造決定などにより、ギャップ結合チャンネルの特性やゲーティング機構の理解がさらに深まることを期待したい。

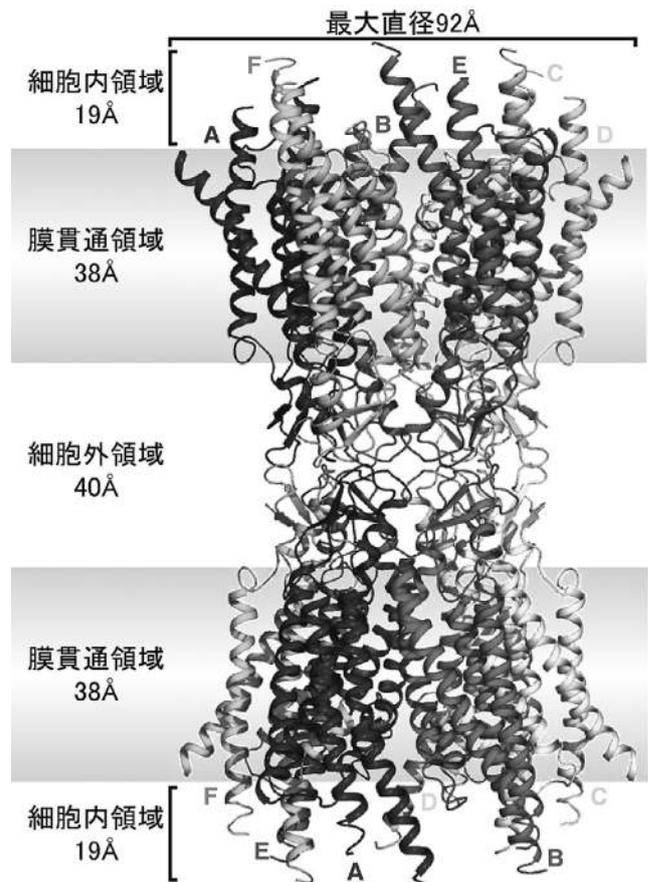


図1 コネキシン26ギャップ結合チャンネルの全体構造

文献

- 1) S. Maeda, S. Nakagawa, M. Suga, E. Yamashita, A. Oshima, Y. Fujiyoshi and T. Tsukihara: *Nature* 458, 597 (2009).

シナプス形成を誘導する細胞接着分子・ ニューレキシン／ニューロリギン複合体の相関構造解析

禾 晃和

中枢神経系を構成するニューロンは、シナプスと呼ばれる接触部位を介して相互作用し、情報伝達を行っている。シナプスは、情報伝達の様式に基づいて、さらに化学シナプスと電気シナプスに分類される。化学シナプスにおいては、情報を伝達するプレシナプス側にニューレキシンというI型の膜タンパク質が、情報を受け取るポストシナプス側にニューロリギンという同じくI型の膜タンパク質が発現しており、互いの細胞外ドメインを介して結合している。細胞外における2者の複合体形成は、細胞質側におけるシナプス関連タンパク質の集積を促し、その結果としてシナプス形成が誘導されると考えられている。

これらニューレキシンとニューロリギンに関しても、シナプス間隙における相互作用様式の解明に向けた結晶学的研究が国外を中心に活発に行われてきた。まず、1999年にテキサス大学のRudenkoらによってニューレキシンのうち配列が短いタイプである β -ニューレキシンの細胞外ドメインの結晶構造が報告され、14本の β -ストランドからなるゼリーロール構造をとることが明らかになった。その後、2007年から2008年にかけて複数の研究グループが、 β -ニューレキシンとニューロリギンの複合体構造をX線結晶解析によって明らかにした。ニューロリギン細胞外ドメインは、 α/β ヒドローゼフォールドをとっており、ホモ2量体を形成していた。そして、この2分子のニューロリギンに対して、 β -ニューレキシンがそれぞれ1分子ずつ結合することで、全体としてはヘテロ4量体の複合体が形成されることが明らかになった。

一連の構造解析により、ニューレキシンとニューロリギンの結合様式は解明されたが、複合体形成がなぜシナプス関連タンパク質の集積を誘導するのかという問題は未解明のままであった。そのような状況の中、大阪大学蛋白質研究所の高木淳一氏を中心とする筆者らの研究グループも β -ニューレキシン／ニューロリギン複合体の結晶化に成功していた。そして、その結晶は、結晶化条件および結晶構造の両面から非常にユニークなものであった。筆者らは、 β -ニューレキシンとニューロリギンを等モル量混合し、終濃度で数mM程度の塩化カルシウムを添加するのみという生理的溶液条件に近い状態で結晶を得ていた。結晶の非対称単位中にはほかの報告と同様のヘテロ4量体の複合体が存在しており(図1(A))、複合体の2回軸は空間群 $P2_1$ の結晶の**b**軸と平行であった。このような向きに並んだ複合体同士は、結晶の**ac**面上において二次元膜状の集積構造を形成しているかのように見えた(図1(C))。また、 β -ニュー

レキシンとニューロリギンそれぞれの膜貫通領域へとつながるカルボキシル末端は、集積構造の平面に対して互いに反対側へと伸びていた(図1(D))。仮にこの二次元膜状の集積構造が、シナプス間隙においても形成されるとすれば、これを足場としてシナプス関連タンパク質の集積が起こる可能性が考えられる。そこで筆者らは、光学顕微鏡下において観察する領域を決定した後に、電子顕微鏡によって高解像度の画像を得るという複合的なイメージング法を用いることで、培養細胞上に発現させたタンパク質においても集積構造が形成されることを検証した(図1(B))¹⁾。このような複数の解析手法から得られる、解像度や性質の異なる構造情報を統合する研究手法は相関構造解析法と呼ばれ、生体超分子の構造と動態を明らかにするための有効なアプローチとして近年注目されている。筆者らは、ニューレキシンのうち配列が長いタイプである α -ニューレキシンについても、X線結晶解析と電子顕微鏡単粒子解析を組み合わせた相関構造解析を行うことによって、巨大な細胞外領域の分子構造を明らかにしている²⁾。

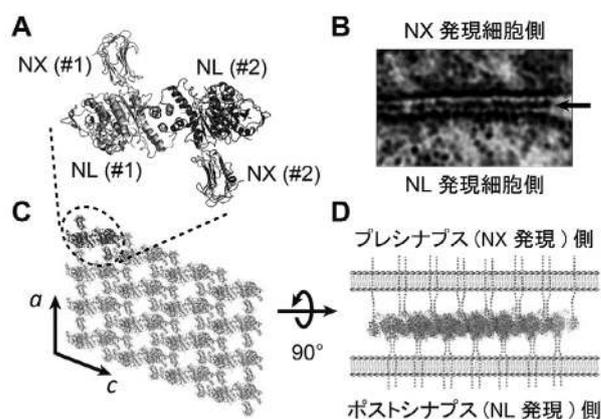


図1 (A)ニューレキシン(NX)／ニューロリギン(NL)ヘテロ4量体の結晶構造 (B)細胞間に形成された集積構造の電子顕微鏡像 (C)結晶中で形成された二次元膜状の集積構造 (D)結晶中での集積構造をシナプス間隙に配置した模式図

文献

- 1) H. Tanaka, N. Miyazaki, K. Matoba, T. Nogi, K. Iwasaki and J. Takagi: *Cell Rep.* **2**, 101 (2012).
- 2) H. Tanaka, T. Nogi, N. Yasui, K. Iwasaki and J. Takagi: *PLoS One* **6**, e19411 (2011).

第5章

タンパク質結晶学

9. Gタンパク質共益受容体 (GPCR)

多様化するロドプシンの構造と機能, その応用

村上 緑

ビタミンA誘導体であるレチナールを発色団として分子内に含む一群のタンパク質はレチナールタンパク質、ロドプシンと総称され、吸収した光エネルギーを利用して情報変換やエネルギー産生など生命活動に必須な働きを担う。ロドプシンは可視光を吸収するために鮮やかに発色し、光反応サイクルを光で制御することができる。古くから動物の眼の光センサタンパク質ロドプシンやバクテリアの光駆動プロトンポンプタンパク質バクテリオロドプシンなどが同定され、天然試料の大量調整が可能なることから現在に至るまで日本を含めた世界中でロドプシン研究が盛んに行われている。

バクテリオロドプシンは高度好塩菌の細胞膜中で二次元結晶様に存在し(紫膜と呼ばれる)、光反応が1サイクル回ると細胞内から細胞外へプロトンを1個輸送する。1975年Hendersonらが紫膜を用いて電子線結晶解析を行い、バクテリオロドプシンの7回膜貫通ヘリックス構造を初めて明らかにした。この先駆的な研究以降、ロドプシンは膜タンパク質の構造研究の分野でも世界を牽引している。1997年、藤吉好則のグループは紫膜の極低温電子線解析により3.0 Åという高分解能でバクテリオロドプシンの構造を求め、天然脂質膜中でのバクテリオロドプシンの存在様式が観察された。¹⁾

1990年代後半からバクテリオロドプシンの三次元結晶を用いたX線構造解析も報告されるようになった。神山勉のグループは膜融合法により天然の脂質を含んだバクテリオロドプシンの三次元結晶化に成功し、光反応中間体のX線構造解析を進めている。塩素イオンポンプハロロドプシンの構造解析も含めた一連の結果から、水分子の動きがベクトル輸送に重要な役割を果たすことを示し、ポンプ機能の分子機構の解明に迫りつつある(PDBID: 1IW6, 3A7Kなど)。

視覚は動物にとって重要な感覚であり、視物質ロドプシンがGタンパク質共役型受容体(GPCR)の一員であることから世界中で構造決定の先鞭をつける争いが繰り返されてきたが、ついに2000年に岡田哲二らによってウシロドプシンの結晶構造が発表された。²⁾その構造によると細胞外第2ループがβシートを形成し活性部位の一部をなしており、脊椎動物ロドプシンの超高速、超高感度な光センサ機能の構造基盤が示された。さらにこの構造を鋳型にしたGPCRのモデリング研究が一気に進展するきっかけとなった。また、筆者らは2008年に無脊椎動物のロドプシンとしてイカロドプシンの構造を決定し、細胞質側に長く伸びたヘリックスVとVIによって形成された固いGqタンパク質結合サイトの構造を明らかにした。³⁾現在光反応中間体の

構造解析が精力的に行われており、光情報変換の素過程が原始レベルで解明されることが求められている。

2000年以降、分子生物学の進歩によりさまざまな機能をもつ新しいロドプシンの発見が相次いでいる。クラミドモナスの眼点に存在するチャンネルロドプシンは走光性を制御する光駆動イオンチャンネル型のロドプシンで、最近では高等生物の神経細胞へ発現させることで個体の行動を光制御する光遺伝学のツールとしての研究が盛んに行われている。2012年加藤英明らはチャンネルロドプシンの結晶構造を決定し、陽イオン透過経路を特定することに成功した。⁴⁾これにより効果的な遺伝子改変によって光遺伝学の一層の発展が可能となった。

和田崇らは新しい無細胞タンパク質合成技術を適用してカサノリ由来の光駆動プロトンポンプ型ロドプシンの大量合成に成功し、2011年に結晶構造を発表した。⁵⁾この合成法は生細胞を用いた一般的な発現方法では調整困難な膜タンパク質へ広く適用され、研究の突破口となると考えられる。その第一歩としてロドプシンが用いられたことは、ロドプシンの学理的知見の蓄積が技術開発にも役立つことを示している。

ロドプシンは構造機能相関研究が最も進んだ膜タンパク質の1つであり、モデルタンパク質として応用面においてもロドプシンの果たす役割は大きい。今後新奇ロドプシンを用いた新技術の開発がますます進展することが期待される。

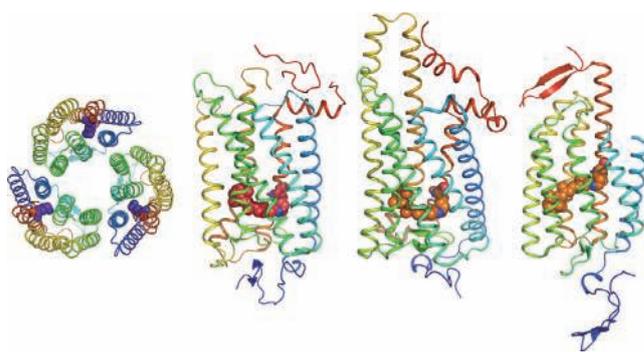


図1 左からバクテリオロドプシン, ウシロドプシン, イカロドプシン, チャンネルロドプシンの結晶構造

文献

- 1) Y. Kimura, *et al.*: *Nature* **389**, 206 (1997).
- 2) K. Palczewski, *et al.*: *Science* **289**, 739 (2000).
- 3) M. Murakami and T. Kouyama: *Nature* **453**, 363 (2008).
- 4) H. E. Kato, *et al.*: *Nature* **482**, 369 (2012).
- 5) T. Wada, *et al.*: *J. Mol Biol.* **411**, 986 (2011).

グルタミン酸受容体とシナプス構成因子

大山拓次

1986年から2005年まで活動した蛋白工学研究所(PERI)／生物分子工学研究所(BERI)が貫いたポリシーは「研究グループ間の密接な連携」であり、本稿で紹介する一連の研究は構造解析チーム(森川耿右部門長)と機能解析チーム(陣上久人部門長)の連携の賜物である。PERI改組後、1995年に発足したBERIの主要課題の1つが、細胞生物学のみならず、医学・薬学的にも重要な「細胞表面における受容体のリガンド認識と細胞内への伝達機構の解明」であった。当時は複雑な構造をもつ受容体の先行解析は少なかったが、BERIではサイトカインの1つである顆粒球コロニー刺激因子(G-CSF)とその受容体の複合体(PDB ID: 1CD9)に続き、低分子リガンド受容体の1つである代謝型グルタミン酸受容体(mGluR)の構造解析に着手した。

mGluRは神経細胞の膜上に局在し、中枢神経系で興奮性神経伝達に重要なグルタミン酸に依存して、二次情報伝達物質の代謝を変化させることでシナプス伝達を調節する。そのため、記憶や学習といった高次脳機能の理解に重要であり、また統合失調症などの精神疾患にかかわる。mGluRは7回膜貫通型Gタンパク質共役受容体(GPCR)に属し、全長は約900~1,200アミノ酸残基であり、8つのサブタイプは3つのファミリーに分類される。N末端側からリガンド結合領域(LBR)とシステインリッチドメイン(CR)を含む細胞外領域(EC)、膜貫通ドメイン(TM)および細胞内領域からなり、2量体単位で機能する。サブタイプ1(mGluR1)の詳細な機能解析を行い、LBR領域のみでもグルタミン酸と機能的相互作用をすることがわかった。そこで、LBRから主要な機能構造が明らかになると期待し、国島直樹研究者らはmGluR1 LBRの結晶化に取り組み、1つのリガンド結合型と2つのリガンドフリー型の計3つの結晶構造を決定した。¹⁾

mGluR1 LBRはN末端側LB1とC末端側LB2の2つのドメインからなる二枚貝様の外形をもち、ドメイン間のクレフトでリガンドを結合する(図1)。mGluR1は3つの結晶型でいずれも2量体であり、プロトマー間の接触はLB1同士のみが存在した。3つの構造を精査すると、リガンド結合型は2個のプロトマーが近づいたA型、リガンドフリー型は結合型と同じA型と2個のプロトマーが離れたR型の2種類の構造であった。この結果と、土屋大輔研究者らによるmGluR1 LBR-アンタゴニスト複合体(PDB ID: 1ISS)を合わせ、mGluR1は不活性型と活性型の平衡状態がグルタミン酸の結合によって活性型へ大きくシフトし、その際の構造変換がTMを通じて細胞内領域に伝搬して活性化シ

グナルを発する、という動的平衡モデルを提唱した。

2002年より参加したバイオ産業情報化コンソーシアム「生体高分子立体構造情報解析」では、mGluRとその下流の情報伝達機構にまで研究範囲を拡げ、mGluR ECとシナプス構成因子の解析に挑んだ。ECについては武藤隆則研究者らが網羅的に実験を行い、サブタイプ3 ECの構造を決定した。その結果、CR領域は小さいながらもLBRからTMへの構造変化の伝達に重要であることがわかり、より精密な動的平衡モデルを導いた。また、結晶中で隣接する2量体間でCRを介した相互作用が観察され、mGluRが膜上でクラスターを形成して協調的に活性調節を行う姿が想像された。²⁾一方シナプス構成因子では、mGluRと結合する足場タンパク質Tamalinを同定し、杉拓磨所外研究者らがmGluRとの結合に特に重要なPDZドメインについて構造解析を行った。そして、自己阻害会合体(4量体)(図1)として存在しているTamalinは、細胞内mGluR濃度が高くなるとmGluRとの結合に伴って自己阻害が解消され、別のシナプス因子を含む3者複合体を形成し、mGluRのシナプス膜局在を促す、という役割が明らかとなった。³⁾

以上の研究がmGluRおよび関連受容体の活性化機構を議論する上で重要な基盤となったことは、2000年に発表したmGluR1 LBRを始めとする一連の論文の被引用数が、本稿執筆2013年5月末時点で1,000を超えていることからもうかがえる。

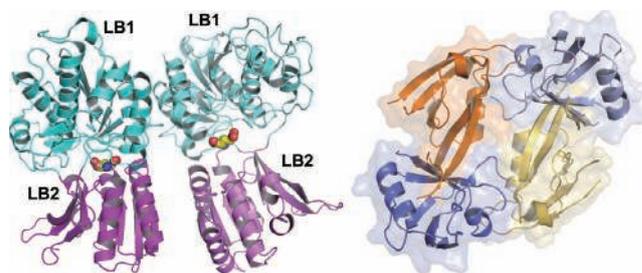


図1 mGluR1 LBRリガンド結合A型(左)とTamalin自己阻害型4量体(右)

文献

- 1) N. Kunishima, Y. Shimada, Y. Tsuji, T. Sato, M. Yamamoto, T. Kumasaka, S. Nakanishi, H. Jingami and K. Morikawa: *Nature* **407**, 971 (2000).
- 2) T. Muto, D. Tsuchiya, K. Morikawa and H. Jingami: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 3759 (2007).
- 3) T. Sugi, T. Oyama, T. Muto, T. Nakanishi, K. Morikawa and H. Jingami: *EMBO J.* **26**, 2192 (2007).

第 5 章

タンパク質結晶学

10. 膜酵素

MAPEGとしてのロイコトリエン C₄合成酵素

宮野雅司

ロイコトリエンC₄合成酵素(LTC₄S)[EC. 4.4.1.20]は、医薬品開発の主要なターゲットであるアラキドン酸(AA)代謝カスケードの炎症、免疫などにかかわるプロスタグランジン(PG)、ロイコトリエン(LT)を代謝合成する酵素の1つである。LTC₄Sは基質LTA₄にグルタチオン(GSH)転移をする膜貫通型酵素で、LTC₄を産生する。5-リポキシゲナーゼ(5LO)がAAから生成したLTA₄は、LTA₄水解酵素とLTC₄Sによって、それぞれ炎症性脂質メディエーターLTB₄とLTC₄へ代謝され、LTC₄はさらに細胞外ペプチダーゼによりGSH部分が加水分解されたLTD₄、LTE₄とともに、アナフィラキシー遅反応性物質SRS-Aとして知られ、喘息とアレルギー鼻炎に関連する。

LTC₄Sは、MAPEG (Membrane-Associated Proteins of Eicosanoid and Glutathione metabolism: Pfam01124) タンパク質ファミリーに属し、ほかには、FLAP, mPGES1と3種の膜貫通型GST, MGST1からMGST3が知られている。酵素機能のないFLAPは、5LOを活性化する。各種LTC₄産生免疫細胞でこの5LOとFLAPとともに、LTC₄Sが同じ細胞内分布を示し、複合体形成が提案されている。

LTC₄Sの立体構造は、MAPEGとして中心に3回回転対称軸をもつホモ3量体構造である(図1: pdb 2PNO)。¹⁾ 結晶は、非結晶学的単位に3量体が4組充填し、基質GSHと界面活性剤(DDM)がよく見えた(図1(B))。単量体は4本膜貫通 α ヘリックスバンドルに5番 α ヘリックスが続く。3量体の隣り合う単量体界面が作る隙間が活性部位となる。N末、C末は膜に対して同じ側で、反対のループ側は親水性の隙間を形成して、親水性基質であるGSHが、多くの荷電側鎖で安定化されたユニークなU字型で結合している。GSHが結合した外側にV字型のおおきな疎水性隙間が脂質2重膜の疎水部に開いていて、底にはTrp116のインドール環で囲った穴がある(図1(B))。DDM分子が結合したこのV字間隙が両親媒性基質LTA₄結合部位である。

LTC₄Sの触媒機構は、LTA₄のドッキングモデルから、Arg104の荷電したグアニジル基と水素結合してチオレートに活性化されたGSHのチオール基が塩基としてLTA₄のエポキシのC6炭素を求核攻撃するとともに、外側に突き出た同じエポキシ基の酸素原子をArg31が酸触媒として攻撃する酸-塩基触媒反応機構を提唱し、変異体の酵素反応速度パラメータからこれらを確認した(図1(C))。²⁾ グルタチオンのチオール基をグアニジノ基で活性化する機構は初めてである。LTA₄を両側から挟み込む酵素触媒構築もユニークで高い立体特異性を支持し、LTC₄はC6炭素の立

体配置は反転しており、S_N2反応と理論的に整合する。

LTC₄S結晶構造研究は、吾郷日出夫が中心となりハーバード大/ブリガム婦人病院のF. Austenラボとの共同研究として実施した。Austenラボの金岡禎秀と入倉大祐が分裂酵母*Schizosaccharomyces pombe*を使いLTC₄Sの大量生産法を確立した。ICL岩田想ラボでの経験を活かした島村達郎の助言で得られた初期結晶から、最初の解析で使った低塩結晶を得た。Austenラボから理研播磨に移籍した入倉大祐は変異導入SeMetタンパク質を生産し、その結晶で実験位相を決めた。最初の論文が出たのは共同研究を開始して6年目であった。¹⁾ その後、スウェーデンのグループの高塩条件の結晶を考慮し(pdb 2UUH), 2.0 Åを超える高分解能解析に耐える新しい高塩結晶を得た(pdb 3PCV)。²⁾ この結晶を使い、Se化した界面活性剤置換で実験位相決定が可能なことを示した(pdb 3B29)(齊野廣道, 吾郷ら, 2011)。泰地真弘人, 沖本憲明らと行ったLTC₄Sのインシリコ・スクリーニングでは、細胞の膜透過性をもつ阻害剤を見出した。³⁾ かかわってきたH-PGDS, L-PGDSなどを含め、触媒残基システインの活性化されたチオレートが、求核触媒として働く一連の反応機構において、最後の水素化での水素源などいくつかの詳細についてはまだ議論の余地が残っている。

鶴村俊治, 浮田陽子, 高橋直子, SPring-8ビームラインスタッフほか多くの本研究の協力者に改めて深謝します。

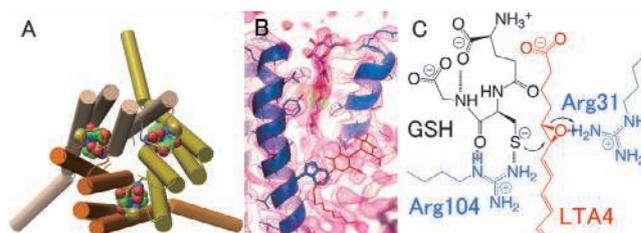


図1 (A) ロイコトリエンC₄合成酵素3量体。¹⁾ (B) 活性部位付近の界面活性剤DDM分子(赤)と電子密度図(ピンク)(pdb2PNO)。¹⁾ (C) 酸塩基触媒によるLTC₄合成反応機構。²⁾

文献

- 1) H. Ago, Y. Kanaoka, D. Irikura, B. K. Lam, T. Shimamura, K. F. Austen and M. Miyano: *Nature* **448**, 609 (2007).
- 2) H. Saino, Y. Ukita, H. Ago, D. Irikura, A. Nisawa, G. Ueno, M. Yamamoto, Y. Kanaoka, B. K. Lam, K. F. Austen and M. Miyano: *J. Biol. Chem.* **286**, 16392 (2011).
- 3) H. Ago, N. Okimoto, Y. Kanaoka, G. Morimoto, Y. Ukita, H. Saino, M. Taiji and M. Miyano: *J. Biochem.* **153**, 421 (2013).

ジスルフィド結合形成 (DsbB)

鈴木 守

細胞外タンパク質などでみられるジスルフィド結合は共有結合であり、正しいジスルフィド結合形成はタンパク質の立体構造の形成に重要である。大腸菌においては呼吸鎖からユビキノンを介して酸化力を受け取った膜タンパク質DsbBがペリプラズマ領域に存在するDsbAの活性部位にジスルフィド結合を導入し、DsbAが分泌タンパク質のシステインを酸化する。

DsbAの活性部位に存在するジスルフィド結合は、システインのチオール基を酸化もしくは還元する酵素の中で、最も酸化力が強い性質をもつことが知られている。一方、DsbBのもつ2つのジスルフィド結合Cys41-Cys44とCys104-Cys130はDsbAのジスルフィド結合に比べて遙かに酸化力が弱いにもかかわらず、DsbBがDsbAを酸化できることは1つの謎であった。この一見するとDsbAとDsbBの間に存在する酸化力の差に逆らう反応が何故可能なのかを説明する機構を明らかにするために、膜タンパク質DsbBの結晶構造解析に着手した。

一般に、細胞膜の中に組み込まれたタンパク質は、水に溶けにくいなど、取り扱いが難しく、結晶構造解析も困難である。DsbBについても、世界中で試みられていたにもかかわらず、それまで構造解析は成功していなかった。数年の歳月をかけて実験条件を細密に最適化し、また、比較的low resolutionのX線回折データからも正しい主鎖構造を決定するため、メチオニンマーキング法(図1右図)を開発し、構造決定に成功した。その結果、DsbA-DsbB複合体においては、本来はDsbB内部でジスルフィド結合を作っていたシステインのペア(Cys104とCys130)が引き離されるような構造変化が引き起こされ、このことにより、DsbBはDsbAに特化した強力な酸化酵素として機能し得ることが示された。¹⁾

DsbBは、DsbAを選択的に酸化する能力に加え、ユビキノンの結合によって自らの分子中にCys41-Cys44の間のジスルフィド結合を作り出す能力を有している。そして、ここで作られたジスルフィド結合が、DsbAを介して、多数の基質タンパク質へ繰り返し導入可能となる。この反応中心を立体構造の上で突き止め、ユビキノンをDsbBのCys44などいくつかの鍵となるアミノ酸と相互作用し得る位置に配置されていることを明らかにした。

以上のように、DsbA-DsbB-ユビキノン複合体の結晶構造から、DsbBがユビキノンの酸化力をタンパク質内のジスルフィド結合へ変換する反応機構が明らかとなり、また、DsbAとDsbBの間の大きな酸化力の差による壁は両

タンパク質の特異的な相互作用に基づく巧妙な構造変化により克服されていることが示された。この構造解析において、DsbBの構造は非常に低分解能のものであり、アミノ酸側鎖に関する情報や一部の領域の構造情報が欠失していた。そこで、モノクローナル抗体との複合体結晶を作製することにより高分解能の構造解析を行った。DsbAと結合する前の始状態DsbBの構造²⁾を明らかにし、2006年に発表したDsbB-DsbA反応中間複合体¹⁾さらに2008年にアメリカのグループにより報告されたDsbA解離後のDsbB中間状態(Zhou, *et al.*, 2008)の構造と比較照合することにより、DsbBがDsbAにジスルフィド結合を受け渡す過程における構造ダイナミクスが明らかとなった。以上の結果を統合し、大腸菌の中でタンパク質ジスルフィド結合が作り出され、高次構造形成途上のタンパク質に受け渡されるシステムの巧妙な分子メカニズムの全容が原子分子レベルで明らかになった。

本研究は当時京都大学でさきがけ研究員をしていた稲葉謙次博士(現：東北大学多元物質科学研究所・教授)の血ののにじむような努力の結晶である。研究の経緯と構造解析への執念は文献³⁾に詳しい。ご一読をお勧めする。

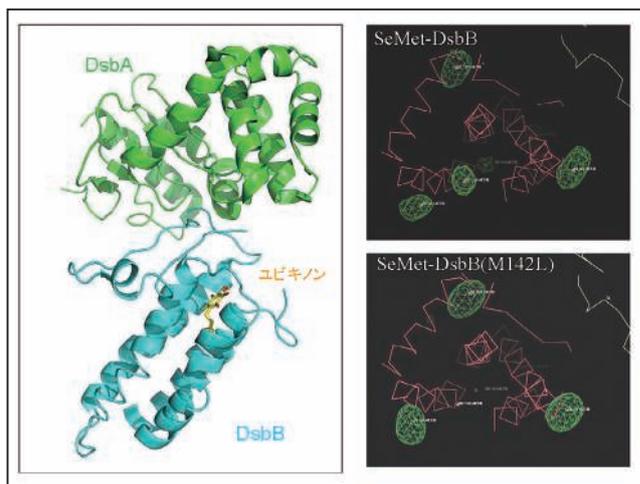


図1 左図 DsbB-DsbA 複合体の結晶構造
右図 メチオニンマーキング法によるアサイン例

文献

- 1) K. Inaba, S. Murakami, M. Suzuki, A. Nakagawa, E. Yamashita, K. Okada and K. Ito: *Cell* **127**, 789 (2006).
- 2) K. Inaba, S. Murakami, A. Nakagawa, H. Iida, M. Kinjo, K. Ito and M. Suzuki: *EMBO. J.* **28**, 779 (2009).
- 3) 稲葉謙次: *PROTEIN COMMUNITY* **1**, 005 (2008).

第5章

タンパク質結晶学

11. 情報伝達関連タンパク質

細胞内シグナル伝達

箱嶋敏雄

細胞の巧妙な働きは、さまざまな刺激に調和的に応答できる制御回路、細胞内シグナル(情報)伝達経路、により制御されている。この経路は種々の「シグナル伝達タンパク質」によって構成されており、それらが、「どのような特異的な相互作用を通してシグナルを検知して、どのようなメカニズムで伝達するのか?」を原子レベルで解明することは、複雑な経路を紐解く鍵であり、それゆえ、現代生物学や化学の重要な課題である。この四半世紀(1988～2013年)は細胞内シグナル伝達タンパク質が次々に単離されて、「分子細胞生物学」が確立された時期である。タンパク質X線結晶学は、それと同期するように強靱な方法論に変貌しつつ、次々とこの分野の分子構造上の問題に答えてきた。筆者はこの新しい学術領域を「構造細胞生物学」と呼んでいる。

分子細胞生物学の進展には、アダプタータンパク質(酵素活性は有していないが相互作用することで機能する)の発見と、それに端を発した相互作用ドメインの概念の確立が大きな駆動力になった。シグナル伝達タンパク質はこれらの相互作用ドメインを複数もつことで、独自の相互作用機能を獲得して特異な伝達経路を形成する。したがって、これらドメインの構造-機能の研究は、シグナル伝達経路を記述する「言語」を定義することになる。構造研究は1992年から始まり、新しい相互作用ドメインの発見と構造決定が続々と発表されていった。現在、200近い細胞内シグナル伝達に関与するドメインが知られており、それ以外のものも含めると既知のドメインは1,000種類を超える。ここでは、日本でいち早くこの方向の研究に着手した筆者らの成果を紹介する。

「二成分系」は、細菌などの原核生物や酵母やカビなどの下等真核生物、あるいは植物に特有な細胞内シグナル伝達経路であり、センサーキナーゼと応答レギュレータの2つのタンパク質から構成されるとされていた(これが名前の由来)。センサーキナーゼはシグナルの受容体であるとともにヒスチジンキナーゼであり、シグナル受容により活性化されると、ヒスチジンがリン酸化されて、そのリン酸を応答レギュレータのアスパラギン酸に転移することで応答レギュレータ(多くは転写因子)を活性化する。1990年代初頭には、植物のホルモン応答もこの経路であることが判明して、世界中で研究熱が再燃した。その過程で、実はこの経路は多段階のリン酸転移反応を介する可能性が出てきた。筆者らは名古屋大学農学部の水野猛教授と共同して、センサーキナーゼArcB(嫌気性センサー)中の新た

にリン酸を転移させると考えられる領域を構造決定して、この領域はヒスチジンを活性残基としてもつ α -ヘリックス・バンドル構造を形成する新規なドメイン(HPtドメインと命名)であることを解明した(図1青)¹⁾

HPtドメインは酵母や植物ではそれ自身が独立したタンパク質として存在することもわかってきて、リン酸基が活性残基であるヒスチジンとアスパラギン酸を交互に転移していくという概念が確立していった。この多段階のリン酸転移反応は「His-Aspリン酸リレー」と呼ばれており、最期に応答レギュレータと呼ばれるタンパク質がリン酸化されて活性化する。このHPtドメインに対するフォスファターゼSixAの構造を決定して、両者に構造的な相補性があることを報告している(図1)。

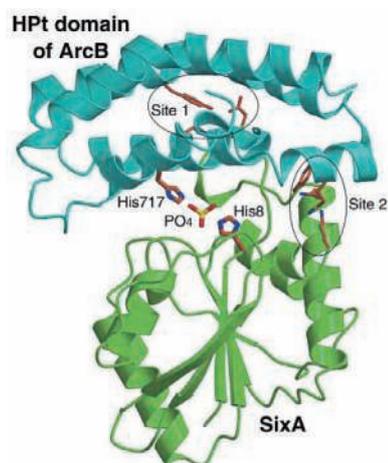


図1 Hip-Aspリン酸リレーのHPtドメイン(青)とフォスファターゼSixA(緑)との結合モデル(Hamadaら, *Genes to Cells* 2007)

一方、ヒトなどの高等真核生物でのシグナル伝達研究では、1990年前後に、新しい低分子量Gタンパク質が次々と発見されて、その機能解明のための、直接相互作用して活性化する下流の標的タンパク質(エフェクタータンパク質と呼ぶ)の同定が分子細胞生物学上の中心課題となった。最初に発見された低分子量Gタンパク質Ras(細胞増殖シグナルを制御、変異すると発癌することで有名)は、構造解析も米国(Sun H. Kim教授)やドイツ(Alfred Wittinghofer教授)から1989年に報告されており、機能研究も先行していたが、ほかのGタンパク質についてはまったく未知であった。

筆者らは、細胞生物学の中心的役割を果たしており、日

本での研究が世界に先導していたRhoファミリーの低分子量Gタンパク質に注目して、貝淵弘三教授(当時奈良先端大, 現名大医)らとともに、アクチン細胞骨格を制御するRhoA(細胞の運動や細胞接着, 癌の浸潤・転移と関係)の活性型の構造や, そのエフェクター分子(ここではタンパク質キナーゼPKN)との相互作用の詳細を世界に先駆けて解明した。これにより, RhoAの標的タンパク質認識がRasとまったく異なることを証明した(図2).²⁾

これ以降の研究も合わせて, 低分子量Gタンパク質はファミリーごとに異なった様式で下流のエフェクタータンパク質を認識することが確立して現在に至っている。

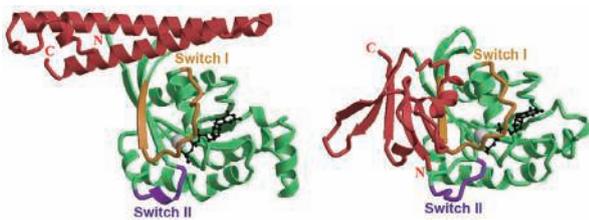


図2 低分子量Gタンパク質RhoAの最初の複合体の構造。RhoA-PKN複合体(左図, RhoA緑, PKN茜)とRap1A-c-Raf1複合体(右図, Rap1A緑, c-Raf1茜)の比較。Rap1AはRasファミリーのGタンパク質。

Rhoファミリーの低分子量Gタンパク質のエフェクタータンパク質の探索は激烈な競争下にあったが, 貝淵弘三教授, 成宮周教授(京大医), Lim教授(英国)らにより, RhoAが活性化するセリン・トレオニンタンパク質キナーゼであるRho-キナーゼ(別名ROCK)が発見された。Rho-キナーゼは, 細胞の運動や伸長制御のみならず, 平滑筋収縮や血管収縮あるいは神経細胞軸索伸長抑制の鍵酵素であり, この酵素の阻害剤は, 心筋梗塞や脳卒中あるいは脊椎損傷回復の特効薬としての潜在性を秘めていたので医学的インパクトは絶大であった。RhoAのエフェクタータンパク質の中で, 細胞生物学や医学上最も重要であったというのが歴史認識である。

筆者らは, 昆虫細胞を用いてタンパク質試料を調製してRho-キナーゼと, 汎用され始めていた阻害剤(ファスジルやY-27632)との複合体の構造決定に成功した。これにより, 二量体を形成する触媒ドメインの独自の活性制御機構や, 阻害剤の特異性について詳細な情報を提供することができた(図3).³⁾

タンパク質キナーゼの構造生物学は1991年のタンパク質キナーゼA(PKA)から始まったが, 筆者らの成果以前には日本の貢献は皆無であった。これは, 昆虫細胞とバキュロウイルスを用いたタンパク質発現系の日本の構造生物学への導入が遅れたことが原因である。ほとんどのタンパク質キナーゼは, 大腸菌などのタンパク質発現系では生産できず, 昆虫細胞(あるいは哺乳動物細胞)の利用が必須であった。

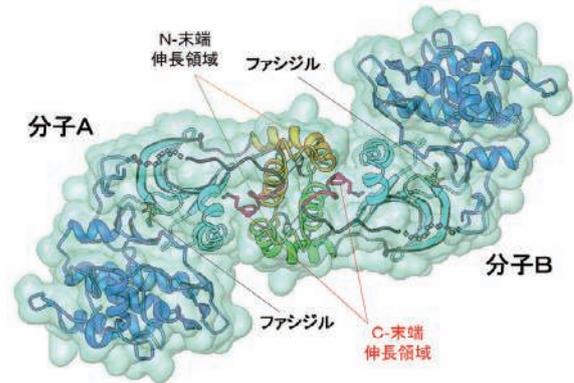


図3 Rho-キナーゼ-阻害剤(Fasudil)複合体の構造

1990年代後半から, Rho-キナーゼの標的タンパク質の探索が始まり, 細胞の細胞外基質への接着を媒介する細胞接着分子を認識して, アクチン細胞骨格に連結するアダプタータンパク質であるERMタンパク質が含まれることがわかってきた。筆者らはこのタンパク質のもつFERMドメインが細胞膜のリン脂質や, ICAM-2, PSGL-1, CD43, CD44といった血球の血管への接着など, あるいは癌の浸潤などに関与する接着分子, あるいはNEP, あるいはNHERFを特異的に認識する機構を, 複合体の結晶構造決定を通して解明した(図4)。

このFERMドメインは汎用性の高い相互作用ドメインとして多くのシグナル伝達系タンパク質に見出されるようになり, 非典型ミオシンなどの積荷認識などでも重要であることがわかってきた。最近, 非典型ミオシン-XのFERMドメインがほかのドメイン(MyTH4ドメイン)と融合して, 微小管や小胞上の受容体を新しい様式で認識することを構造決定とともに明らかにしている(Hiranoら, *EMBO J.* 2011)。

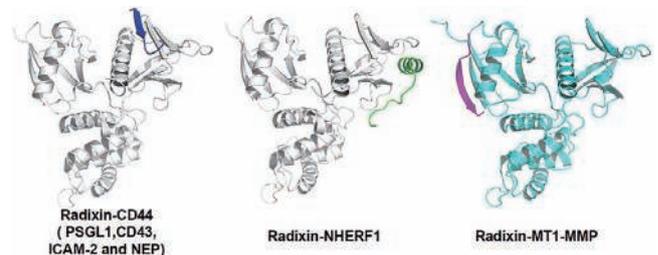


図4 ERMタンパク質の多様な分子認識(Hamadaら, *EMBO J.* 2000, 2003; Terawakiら, *Structure* 2006など)。

また, ERMタンパク質のホモログのNF2(別名merlin)は難病であるII型神経繊維腫症の病院遺伝子産物であるとともに, 広く発癌に関連することが明らかとなり, 発癌研究も含めて活発な研究が展開されている。筆者らは, 世界に先駆けてこのFERMドメインを構造決定して, 三次元構造上で発癌変異を評価するとともに, 新しい発癌機構を提案する複合体の構造解析も進めている。

細胞内シグナル伝達経路の解析には相互作用ドメインの理解が鍵となることは述べたが、日本で発見されたり、構造決定されたドメインの数は多くない。その中で、筆者らは新しいドメインを同定して構造レベルで機能を解明する研究を進めている。最近では、T-リンパ腫の浸潤・転移を促進するGタンパク質活性化因子Tiam1は、PHCCExとわれわれが命名したドメインをもっており、細胞膜や受容体を認識することを明らかにした(図5)。

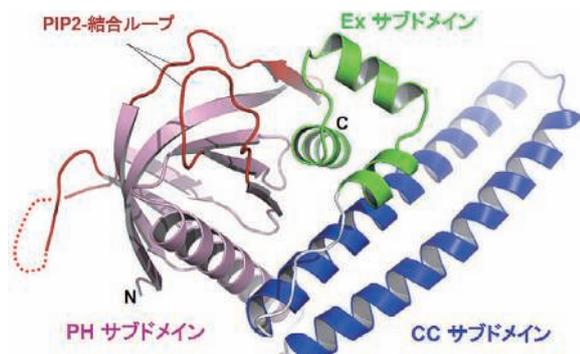


図5 Tiam1のPHCCExタンパク質の多様な分子認識 (Terawakiら, *EMBO J.* 2010)

以上、低分子量Gタンパク質のシグナル伝達経路に沿ってこの四半世紀の進展を紹介した。一方、三量体Gタンパク質の研究では、その活性化因子であるGPCR受容体と三量体Gタンパク質の複合体の構造決定によって、長い間謎であった活性化機構が明らかにされて、2012年度のノーベル化学賞が授与されたことは記憶に新しい。GPCRを標的とした薬剤開発は製薬業界の大きな潮流ではあるが、一方、三量体Gタンパク質そのものを薬剤標的とした試みはほとんどなかった。

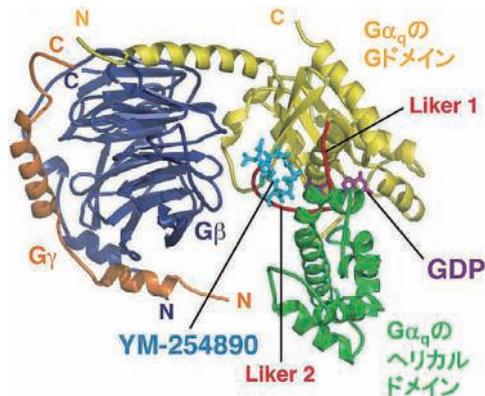


図6 三量体Gタンパク質と薬剤の複合体構造

そこで、三量体Gタンパク質の専門家である伊東広教授(奈良先端大)や製薬会社と共同で、三量体Gタンパク質の特異的な阻害剤(YM-254890)との複合体の構造決定に成功して、三量体Gタンパク質にはヒンジと呼ばれる可変領域に薬剤が特異的に結合可能なポケットが存在すること

を世界で初めて明らかにした(図6).⁴⁾

このような化合物は、新たなスクリーニングでさらに発見される可能性は十分にあり、構造に基づいた薬剤開発などが進むことを願っている。

上述した構造細胞生物学の展開に加えて、この数年の間に、植物ホルモン受容体の単離とともに、それらの構造決定が一気に進んだ(次項参照)。筆者らは、ジベレリンGA4とジベレリン受容体GID1Aと下流のエフェクタータンパク質GAIとの三者複合体構造決定を世界に先駆けて報告した。⁵⁾

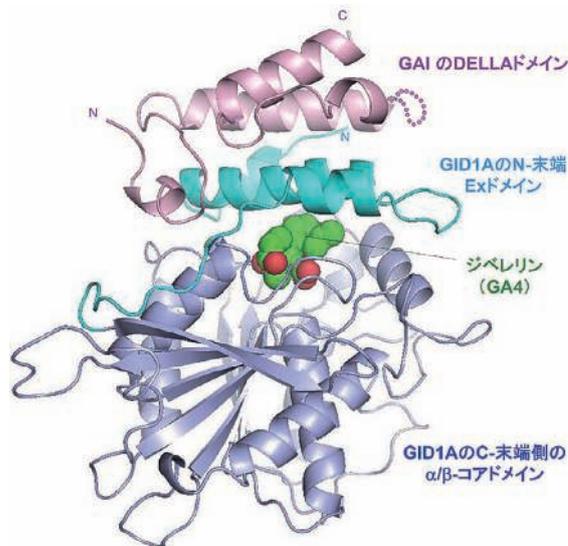


図7 ジベレリン受容体GID1-GA4-GAIの三者複合体構造

これは植物ホルモン受容体の構造決定としては世界で2番目であり、数十年にわたって謎であったジベレリン認識とエフェクター認識とスイッチ機構の詳細を解明した。この直後から、植物の構造生物学の隆盛が始まった。

以上に加えて、稲垣冬彦教授、深井周也准教授、横山茂之教授、神田大輔教授、若槻壮市教授らの研究も日本の構造細胞生物学を支えた。

文献

- 1) M. Kato, T. Mizuno, T. Shimizu and T. Hakoshima: *Cell* **88**, 717 (1997).
- 2) R. Maesaki, K. Ihara, T. Shimizu, S. Kuroda, K. Kaibuchi and T. Hakoshima: *Molecular Cell* **4**, 793 (1999).
- 3) H. Yamaguchi, M. Kasa, M. Amano, K. Kaibuchi and T. Hakoshima: *Structure (Cell Press)* **14**, 589 (2006).
- 4) A. Nishimura, K. Kitano, J. Takasaki, M. Taniguchi, M. Mizuno, K. Tago, T. Hakoshima and H. Itoh: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 13666 (2010).
- 5) K. Murase, Y. Hirano, T. -P. Sun and T. Hakoshima: *Nature* **456**, 459 (2008).

植物ホルモンの構造生物学

田之倉 優

植物ホルモンは、植物の発生、生長、環境ストレス・病原体に対する防御応答など、植物の生理機能において中心的な役割を担っている低分子の有機化合物である。近年では島本功らが同定したフロリゲンのように、その実体がタンパク質である植物ホルモンの存在も認知されている。1940年代から1960年代にかけて穀物の大量増産を可能にした農業革命、いわゆる「緑の革命」には、植物ホルモンの1つであるジベレリンの合成遺伝子に変異を加えた半矮性品種が利用された。この一例からも、植物ホルモンとそれを制御する分子基盤の理解は、国際社会が直面している食糧不足を解決する生産技術の開発において、中心的な課題の1つであると言える。

植物体内には、植物ホルモンの作用点である受容体が存在する。2007年のオーキシン受容体の結晶構造の報告を皮切りに、現在まで6種類の植物ホルモンとその受容体の結晶構造が決定されている。わが国では、2008年に箱嶋敏雄らのグループと加藤博章・松岡信らのグループがジベレリン受容体GID1の結晶構造を、2011年に児島長次郎・島本功らのグループがフロリゲンHda3とその受容体である14-3-3タンパク質の複合体構造を報告している。筆者らは2009年にアブシジン酸 (abscisic acid: ABA) 受容体PYL1とタンパク質フォスファターゼ2C (PP2C) タンパク質ABI1との複合体の結晶構造を決定し、報告した。¹⁾

ABAは、植物が乾燥状態に陥った際に、水分の蒸散を抑える“気孔の閉鎖”や細胞の保湿機能を高める“ストレス応答遺伝子の発現”を誘導するために、リン酸化酵素SnRK2を介したリン酸化シグナリングを活性化する。通常の生育条件では、PP2Cの脱リン酸化活性によりSnRK2は自己リン酸化が抑制され不活性化状態にある。このため、ABAによるリン酸化シグナルの活性化には、PP2Cの機能阻害が必須のイベントである。ABA、PYL1およびABI1 (PP2Cタンパク質)の一連の結晶構造解析は、ABAが受容体PYL1への結合を介してPP2Cの脱リン酸化活性を阻害する分子機構の構造基盤を明らかにした(図1)。²⁾

PYL1のABA結合ポケットに対して、ABAはカルボキシル基を内側に、シクロヘキセン環を外側に向けて結合する。ABAのシクロヘキセン環はABA結合ポケット内の疎水性残基とともに溶媒に露出した疎水性表面を形成する。そのため、それを覆うようにPYL1の2つのループが、開から閉へと構造変化する。この構造変化により、PYL1の分子表面にはABI1との相互作用界面となる特徴的な構造が形成される。2つの閉じたループの間に形成された疎水

性のクレフトは、PP2Cタンパク質に保存されたTrp残基(ABI1 W300)のインドール環を結合する。この複合体では、水分子を介してABA、PYL1の2つのループ、およびABI1 W300が水素結合ネットワークを形成し、複合体形成の安定化に重要な役割を果たす。一方、ABAの結合に伴って構造変化したループの一部は突出して、ABI1の触媒部位に突き刺さるように配置し、ABI1の触媒部位に対するSnRK2のリン酸化部位の接触を競合的に阻害する。こうして、PP2CによるSnRK2の脱リン酸化がABA依存的に解除され、リン酸化シグナリングが活性化される。

以上のように、ABAはその受容体の機能発現において構造変換を誘起するアロステリック制御物質であることが示された。これは、ABA受容体を標的とした物質のデザインにおいて、考慮すべき重要な視点である。今後、ABA受容体の機能を自由に制御することが可能な物質のデザインをとおして、近年の著しい気候変動下においても安定的な作物生産を実現する技術への展開が期待される。

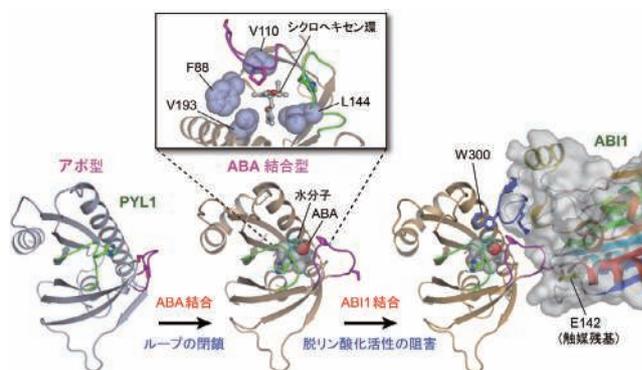


図1 ABAのPYL1を介したABI1阻害の分子機構。ABA結合によりPYL1の2つのループ(マゼンタ・緑)に構造変化が生じ、ABI1との相互作用界面が形成される。PYL1のABA結合ポケットにおいて、シクロヘキセン環は2つのループとポケット内の4つの疎水性残基に接触している(挿入図)。

文献

- 1) K. Miyazono, T. Miyakawa, Y. Sawano, K. Kubota, H. J. Kang, A. Asano, Y. Miyauchi, M. Takahashi, Y. Zhi, Y. Fujita, T. Yoshida, K. S. Kodaira, K. Yamaguchi-Shinozaki and M. Tanokura: *Nature* **462**, 609 (2009).
- 2) T. Miyakawa, Y. Fujita, K. Yamaguchi-Shinozaki and M. Tanokura: *Trends Plant Sci.* **18**, 259 (2013).

発光・蛍光タンパク質

中津 亨

自然界にはホタルをはじめとしてノーベル賞で一躍有名になったオワンクラゲ、食用としても有名なホタルイカ、そしてバクテリア、キノコ、ミミズ、エビなどさまざまな発光生物が存在する。1885年にDuboisがヒカリコメツキムシの発光組織を水と熱湯を使い、それぞれから抽出した液を混合し、発光を観測する実験が行われた。これが生物発光に関する最初の研究である。この発光反応は後にルシフェリン-ルシフェラーゼ(L-L)反応と呼ばれ、多くの生物発光反応の総称となっている。1916年から1920年頃にかけてHarveyや神田左京は、ホタルやウミボタルなどを材料として用い、L-L反応の研究を精力的に行った。その結果、L-L反応の礎ができ上がり、酸素が必須であることが明らかとなった。ルシフェリンは発光のもととなる基質の総称であり、ルシフェラーゼは酸化的に発光反応を触媒する酵素の総称として用いられている。ルシフェリンやルシフェラーゼの構造は一部同じものも存在するがほとんどの生物種でまったく異なっている。したがって、一般的にはホタルルシフェリンのような呼び方をする必要がある。オワンクラゲのGFPは、青色の光を吸収し、より波長の長い緑色の光を放出する蛍光反応を行う。このようにL-L反応を用いない発光系も存在する。

ホタルが放つ黄緑色の光は、ルシフェラーゼ中で行われる以下に示す2段階の反応により生じる。第1段階目はルシフェリンのカルボキシル基がATPの α リン酸を攻撃し、ルシフェリルAMP中間体がルシフェラーゼ中で生成される。第2段階目では酸化反応が起こり、励起状態のオキシルシフェリンが生じ、基底状態に戻る際に黄緑色の発光が生じる。1969年に後藤俊夫によりオキシルシフェリンの構造が決定され、発光反応機構が明らかとなった。その後、1985年にDeLucaによりアメリカ産ホタルルシフェラーゼのクローニングが行われた。1991年、梶山直樹らはゲンジボタルルシフェラーゼのわずか1アミノ酸に変異を導入するだけで発光色が赤色に変化する変異体を作製し、非常に魅力的な現象を世に示した。

1995年にRaymentらにより発光バクテリア¹⁾ 1996年にはBrickらによりアメリカ産ホタルのルシフェラーゼの立体構造が明らかになった。²⁾ しかしいずれも発光体の結合状態を捕らえるまでには至らなかった。当時、筆者らもゲンジボタルルシフェラーゼの立体構造決定を進めていたところであったが、良好な結晶が得られるには至っていなかった。しかし明らかにされた立体構造では詳細な発光反応機構、発光色決定機構は何もわからない状況であったため、

さらに研究を続けた。その結果、2006年によく野生型(図1)および梶山が作製したS286N赤色発光変異体と発光中間体アナログとの複合体の立体構造をそれぞれ1.30 Å, 1.45 Å分解能で決定することができた。ルシフェラーゼによる発光色決定には、ルシフェラーゼとオキシルシフェリンとの相補性が発光波長(エネルギー)の調節に重要であることを報告することができた。³⁾

ほかの発光、蛍光タンパク質については、1996年にGFP (Remington)、2000年にイクオリン(下村脩)、2005年に渦鞭毛藻のルシフェラーゼ(Hastings)の立体構造が決定されている。日本では宮脇敦史がGFP、中川敦史が下村とともにイクオリンの立体構造決定を行っている。2013年12月末現在でPDBにはGFP関連の立体構造は300個以上登録されているものの、ルシフェラーゼ関連はわずか46個である。ルシフェラーゼ、特にホタルのルシフェラーゼは非常に古くから研究がなされているが、反応の複雑さゆえ、GFPに較べるとその理解はまだまだ進んでいない。しかしわれわれの高分解能の立体構造をもとにした計算機化学、そして物理化学、有機化学の融合研究が近年行われるようになり、詳細な発光のメカニズムの解明が進んできている。



図1 ゲンジボタルルシフェラーゼの立体構造

文献

- 1) A. J. Fisher, F. M. Raushel, T. O. Baldwin and I. Rayment: *Biochemistry* **34**, 6581 (1995).
- 2) E. Conti, N. P. Franks and P. Brick: *Structure* **4**, 287 (1996).
- 3) T. Nakatsu, S. Ichiyama, J. Hiratake, A. Saldanha, N. Kobashi, K. Sakata and H. Kato: *Nature* **440**, 372 (2006).

酸素センサータンパク質FixLなど

宮武秀行

マメ科植物などの根粒中には根粒菌が存在し、大気中の窒素をアンモニアに還元して固定し、宿主である植物に供給することによって共生関係を築いている。その際、根粒菌のニトロゲナーゼが窒素固定反応を行うが、この酵素は酸素に弱いために、根粒中の環境が低酸素濃度の場合にのみ発現されるように制御されている。その制御を行うのが、酸素センサータンパク質FixLおよび転写制御因子FixJからなる二成分情報伝達系 (Two-component signal transduction system) である。二成分情報伝達系は、原核生物を中心に生物界に広く存在する環境感知・適応システムである。このシステムは、FixL/FixJのような酸素濃度を感知するもののほかにも、栄養分、光、塩濃度、温度などのさまざまな環境刺激を感知するタイプが存在する。典型的なセンサータンパク質では、センサードメインにヒスチジンキナーゼドメインがタンデムに結合しており、センサーヒスチジンキナーゼとも呼ばれる。センサードメインは、PASフォールドと呼ばれるセンサータンパク質に典型的な構造である場合が多く、FixLもPASフォールドをもつ。PASフォールドは、5本の反平行 β ストランドからなる β シートと、4本の α ヘリックスにより空洞が形成され、多くの場合その内部に補欠分子が結合する。一方、ヒスチジンキナーゼドメインは、four-helix bundleを形成してホモ二量体で機能する。環境情報は、①～⑤の過程を経て遺伝子レベルまで伝達される(図1)。すなわち、①環境シグナルがセンサードメインに入力され、②センサードメインの構造が変化し、③ヒスチジンキナーゼドメインのATPase活性が活性化され、内部のヒスチジンが自己リン酸化し、④そのリン酸基が転写制御因子にトランスに転移され、⑤転写制御能が活性化されて、関連遺伝子群の転写を促進させる。FixLのセンサードメインの結晶構造は、2000年に宮武秀行・城宜嗣・飯塚哲太郎らの研究グループにより*R. meliloti*由来種(*rm* FixLH)が報告された。¹⁾ その三次構造は、1998年にM. L. Changらの研究グループにより報告されていた、*B. japonicum*由来種(*bj* FixLH)とほぼ同一であったが、われわれの構造はホモ二量体あるのに対し、*bj* FixLHは単量体であり、四次構造が異なっていた。酸素結合型と非結合型のFixLHの構造比較から、ヘム鉄に酸素分子が配位結合すると、ヘム鉄のスピン状態が高スピンから低スピンの状態に変化し、それに伴ってヘムの平面構造の歪みが生じ、ヘムのプロピオン酸とその周辺の水素結合の状態が変化する。また、酸素分子にアルギニン残基が水素結合し、それに伴うフレキシブルなループ

構造の変化が、酸素感知と関連した構造変化の一端であることが示唆された。一方、われわれの*rm* FixLHの二量体構造は、多量体を形成する性質があることが知られていたPASドメインとして、初めてのホモ二量体構造解析例であったが、この時点で、二量体形成と酸素センサー機能との関連は不明であった。しかし2008年に、K. Moffatらの研究グループは、それまで単量体として報告されていた*bj* FixLHも、*rm* FixLHと同様にホモ二量体構造を取り、その会合状態がヘム鉄の配位状態に伴って変化することを明らかにした。²⁾ その間多くのPASセンサードメインが多量体構造として報告され、センサー機能と四次構造変化との関連性が議論されるようになった。³⁾ 現在では、センサードメインへのシグナル分子結合が引き起こす、わずかな構造変化が、センサードメイン間の結合の、回転・会合・乖離などの四次構造変化をとおして増幅され、センサードメインとヒスチジンキナーゼドメイン間の相互作用を変化させることによりキナーゼ活性を制御するモデルが提唱されている。しかし、現在までに、シグナル結合型・非結合型の2つの状態で、全長センサーヒスチジンキナーゼの構造を比較した例は報告されておらず、センサーヒスチジンキナーゼの構造と機能の詳細な関係については、依然として不明な点が多く、今後の研究の進展が待たれている。

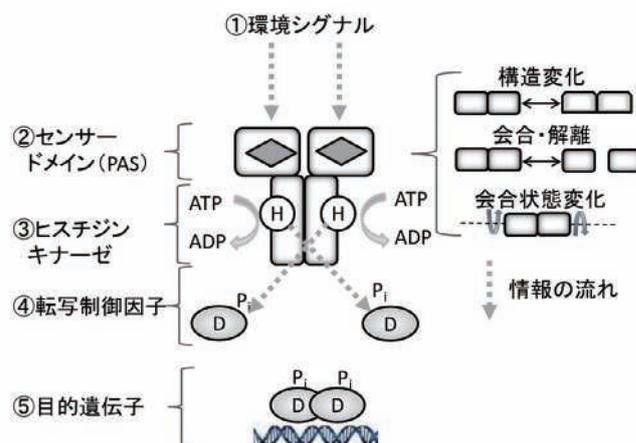


図1 典型的な二成分情報伝達系の情報の流れ。環境シグナルが①→⑤の順序で伝達され目的遺伝子の転写を引き起こす。

文献

- 1) H. Miyatake, et al.: *J Mol. Biol.* **301**, 415 (2000).
- 2) W. Gong, et al.: *Pro. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **95**, 15177 (1998).
- 3) M. Andreas and K. Moffat: *Structure* **17**, 1282 (2009).

第5章

タンパク質結晶学

12. その他の酵素

炭酸固定酵素の反応機構

甲斐 泰

大気中の二酸化炭素は植物の光合成によって固定され、生命を支える有機化合物へと変換される。二酸化炭素固定の第一段階反応は、C3植物ではリブローズビスリン酸カルボキシラーゼ (RuBisCO) が、C4植物やCAM植物ではホスフェノールビルビン酸カルボキシラーゼ(PEPC)が触媒する。

RuBisCOは植物の葉の全可溶性タンパク質の約30%を占めるなど自然界に大量に存在し、抽出精製および結晶化も比較的容易であったため、早くから構造研究が進んだ。それでもなお、1971年に最初の結晶化の論文が発表されたのち、その立体構造が得られるのに20年を要している。¹⁾ RuBisCOは、分子量約15 kDのSサブユニットと55 kDのLサブユニットから構成されており、Form IはL₂、Form IIはL₈S₈、Form IIIはL₁₀で表される複合体タンパク質である。

RuBisCOの活性化段階では、活性部位のリジンがCO₂によってカルバメート化され、活性中心金属Mg²⁺を固定し、そこに基質のリブローズビスリン酸が結合する。RuBisCOは、基質CO₂の大気中濃度が0.037%と低く、O₂による拮抗阻害を受け、反応速度が一般酵素の10⁻²~10⁻³であることなど、酵素反応効率の低い酵素である。そのため、機能改善の研究対象として、立体構造解析後も詳しい構造研究が進められた。最近の松村浩由らのイネRuBisCOの研究から、²⁾ NADPHあるいは6PG複合体では、活性部位にあるloop 6がデイスオーダーしたopen-state (活性型)であるのに対し、基質類似体の2CABP複合体ではclosed-state (不活性型)であることが明らかとなり、NADPHおよび6PGによって誘導される活性化機構が解明された。

PEPCはアロステリック酵素であり、基質結合部位とは異なる部位に活性化因子、活性阻害因子などが結合して酵素活性を制御するため、それら因子が結合した複合体の構造を解析することによって、化学反応機構を知る直接の手掛かりが得られる。PEPCは日本で研究が進んだ酵素であるが、RuBisCOに比べ構造研究を進めるうえで困難な条件が多く存在し、結晶化の論文が1989年に筆者らによって報告されたのち、立体構造の報告はその10年後になった。十分量の精製試料を得るために遺伝子組換えの系を確立する必要があったこと、十分な大きさの結晶が得難くかつ不安定であったことなど、近年の構造生物学分野のソフト、ハード両面にわたる飛躍的な進歩があって初めて最終構造へ到達できたものである。構造解析は、まず筆者らによって大腸菌PEPCの活性阻害因子複合体について行われ(1999年)、³⁾ 次いで松村らによって阻害因子複合体に活性中心金属が結合した複合体、さらにその金属に基質類似体が

結合した複合体の構造解析が順次行われた。その後、トウモロコシのC4代謝経路で働くPEPCおよびその活性化因子類似体複合体についての構造解析も行われた(2002年)。

トウモロコシPEPCの活性型構造を大腸菌PEPCの不活性型構造と重ね合わせることで、PEPCによって触媒される炭酸固定反応が手に取るように解明された(図1)。酵素活性発現に必須のArg587(トウモロコシでは647)を例にとると、この残基はGRGGXYG⁵⁸⁷RGG(X:T or S, Y:V or I)という保存性の高い非常に柔らかいループに保持されており、阻害因子複合体では阻害因子のアスパラギン酸と相互作用して活性中心から遠ざけられているが、活性化因子複合体では活性中心方向に15 Å以上移動して基質PEPが活性中心金属に結合するのを助ける役割を果たしている。酵素の各種複合体の構造解析をつなぎ合わせることでその反応機構を解明する研究は、手法としてはオーソドックスなものであるが、PEPCにおいて見事に実現されたと言える。

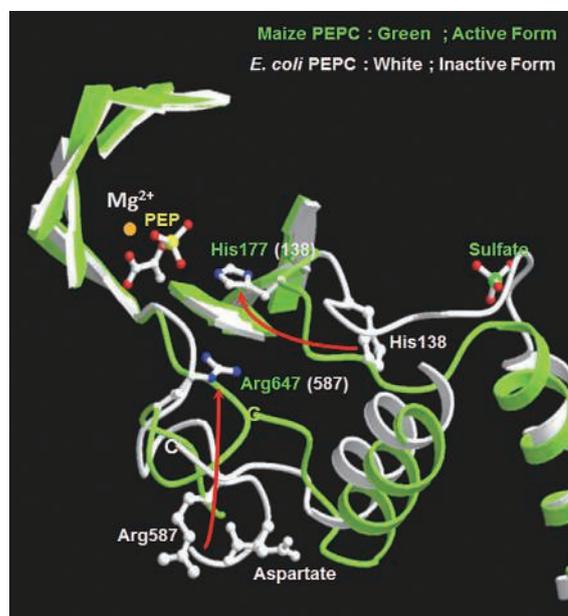


図1 PEPCの活性型構造(緑)と不活性型構造(白)の比較

文献

- 1) C. -I. Branden and G. H. Lorimer, *et al.*: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **B313**, 359 (1986).
- 2) H. Matsumura, E. Mizohata, T. Inoue, A. Yokota and Y. Kai, *et al.*: *J. Mol. Biol.* **422**, 75 (2012).
- 3) Y. Kai, H. Matsumura, T. Inoue and K. Izui, *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **96**, 823 (1999).

多彩にして多才：シトクロムP450

安武義晃

シトクロムP450 (P450) は、1962年に大村恒雄と佐藤了により命名された日本に縁の深いタンパク質であり、その名前は、本タンパク質が一酸化炭素と結合することで波長450 nmの光を強く吸収することに由来する。¹⁾ P450は共通の立体構造を維持しながら発散進化したヘムタンパク質の一群であり、基質分子に対して位置・立体選択的に酸素原子を添加する反応(モノオキシゲナーゼ反応)を触媒する。この反応は有機化学合成の手法で効率的に達成することが難しく、複雑かつ高度に制御されたP450の触媒反応機構を理解することは、P450構造研究における大きな目標であった。またP450は多様な基質特異性を示すことが知られており(図1)、有用物質の合成への利用など、応用研究も盛んに行われている。

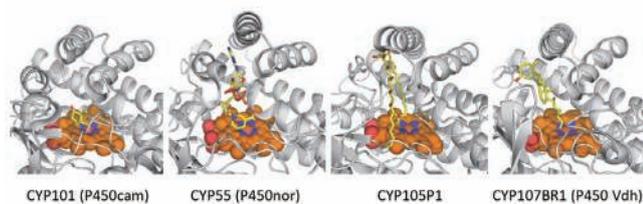


図1 さまざまな基質を取り込むことができるP450の基質結合ポケット。基質分子をスティックモデルで示した。

P450の最初の結晶構造は、*Pseudomonas*属細菌由来のP450camという分子種のものであり、Poulosらによって1985年に報告された。P450camは樟腦(camphor)の5位炭素を選択的に水酸化する酵素で、以後P450camはP450構造研究のモデル分子として広く用いられている。日本では、永野真吾らが種々のP450cam変異体の構造解析を行い、フェレドキシンとの相互作用や、分子酸素の活性化機構の詳細を明らかにした。また近年、林高史らはヘムのプロピオン酸側鎖を1つずつ欠失させた「片足ヘム」と結合したP450camを解析し、プロピオン酸側鎖の触媒機構に果たす役割を明らかにした。

城宜嗣や祥雲弘文らのグループは、長年にわたりカビの一種フザリウムが保持するP450norについて研究を行ってきた。P450norはカビの脱窒反応にかかわる酵素であり、一酸化窒素(NO)から一酸化二窒素(N₂O)に変換する機能を担う。この変換反応は一般のP450が触媒する水酸化反応とは異なり、反応に必要な電子をNADHから直接受け取ることで進行する。P450norの結晶構造は日本初のP450の結晶構造であり、朴三用らによって1997年に報告された。²⁾ その後の研究で、構造変化を伴ったNADHの認識機構や、触媒反応機構の詳細が考察された。枯草菌がもつP450_{BSP}は過酸化水素依存的に脂肪酸の特定部位を水酸化するペル

オキシゲナーゼであり、P450nor同様にユニークな存在として知られている。一般にP450は過酸化水素を使って基質分子の水酸化を行うことが可能だが、その反応効率はきわめて低い。P450_{BSP}はこの反応の触媒に適合しており、P450nor同様に外部還元システムと相互作用することはないとされる。P450_{BSP}の結晶構造は2003年に発表され、その特徴的な反応機構が提唱された。さらには、疑似基質分子(デコイ分子)を活性部位に取り込ませることにより、P450_{BSP}に新しい機能を付与することにも成功している。

一方、薬剤中間体などの有用物質生産を目指す上でP450は魅力的な酵素として認知されており、応用を見据えたP450の構造研究も多くなされている。2006年、牧野正知らにより解析されたP450 StaPは*Streptomyces*属細菌より単離されたP450で、抗癌剤として臨床試験が進んでいるインドロカルバゾール骨格の生合成を担う酵素である。2010年には許蓮花らにより、別の*Streptomyces*属細菌が生産する抗菌物質フィリピンの生合成に関与する二種のP450 (CYP105D6, CYP105P1)の構造が解析された。フィリピンは現在ニーマン・ピック病C型の診断に応用されている。P450によるこれら物質の生合成機構を解明することで、新たな薬剤の開発に繋がることが期待されている。また近年、ビタミンD₃ (VD₃)を水酸化し、薬剤である活性型VD₃を生成する酵素、P450 SU-1およびP450 Vdhの構造が相次いで報告された。立体構造に基づいた変異導入による酵素の高活性化も報告されている。

2013年4月現在、Protein Data Bankには500近くものP450の結晶構造が登録されている。よく似た立体構造を構築する同一ファミリーのタンパク質においてこれほど多数の結晶構造が報告されている理由は、P450分子種がそれぞれに個性的な機能を持ち、その立体構造に興味もたれているからだろう。現在までに、さまざまな生物種のゲノムもしくはメタゲノムに由来する膨大なP450遺伝子情報が蓄積しており、これらP450遺伝子の機能解析が進めば、新たな反応様式をもつP450や、新規化合物の合成に有用なP450が見出されるだろう。それらP450の構造にもおおいに興味もたれるところである。

文 献

- 1) T. Omura and R. Sato: *J. Biol. Chem.* **237**, 1375 (1962).
- 2) S. Y. Park, H. Shimizu, S. Adachi, A. Nakagawa, I. Tanaka, K. Nakahara, H. Shoun, E. Obayashi, H. Nakamura, T. Iizuka and Y. Shiro: *Nat. Struct. Biol.* **4**, 827 (1997).

プロスタグランジンD合成酵素

井上 豪

さまざまな生理機能を有するプロスタグランジン (PG) 類は、生体内の局所ホルモンとして産生され、生体膜から誘導される PGH_2 を共通の基質として、さまざまな酵素の働きにより合成されている。中でも PGD_2 は、大阪バイオサイエンス研究所 (OBI) の早石修・裏出良博らを中心にその機能に関する研究が推進され、脳などの中枢神経系においては、睡眠誘発・体温低下・黄体ホルモン分泌の抑制・痛みや匂いの応答などの調節作用などを示し、末梢神経系においては、肥満細胞や Th2 細胞から放出されるアレルギーの媒介物質として、末梢血管拡張・気管支収縮・血小板凝集阻害などの生理作用を有することが知られ、それぞれ脳型 PGD 合成酵素 (L-PGDS)、および、造血器型 PGD 合成酵素 (H-PGDS) の働きで合成されることが明らかとされた。これら酵素の結晶構造解析については、いずれも日本が世界に先駆けて成功した。

L-PGDS については、2000年にOBIの入倉大祐らが SeMet 誘導体結晶の調製を、理研の山本雅貴・熊坂崇らが SPring-8 の 45XU における MAD データの収集を行い、最終的には理研の宮野雅司・吾郷日出夫らが 2.1 \AA 分解能の初期構造を決定した。全体構造はアップダウン β -バレル構造を有し、レチノール結合タンパク質 (RBP) の構造と類似していることが判明し、阪大の大久保忠恭らによる NMR を用いた構造解析でもこれが確認された。¹⁾

一方、H-PGDS については1997年に、当時日本たばこ産業 (JT) に所属していた宮野・吾郷らがラット由来の構造を 2.3 \AA 分解能で報告した。²⁾ 全体構造および活性部位の構造はグルタチオン転移酵素 (GST) と類似し、構造に基づいた反応機構も予測された。

われわれのグループは、1977年にラット由来構造が報告される半年ほど前に、岡崎伸生 (現 J-PARC, CROSS 東海) がヒト由来酵素の結晶化に着手し、理研の山本、熊坂らと共同で水銀誘導体結晶を用いた MAD データの収集を行い、 Ca^{2+} 結合型および Mg^{2+} 結合型の構造を解明した。同時に、 Mg^{2+} または Mn^{2+} によって補酵素 GSH の K_m 値が4倍、酵素活性が1.5倍に上昇することも明らかとし、金属イオンによる活性化の機構を構造化学的に解明した。また、グルタチオン S 転移酵素 (GST) の反応機構に基づいた新たな PGD_2 の生合成メカニズムについて提唱した。³⁾

L-PGDS と H-PGDS は全体構造がまったく異なるにもかかわらず (図1)、いずれも PGH_2 から PGD_2 への異性化反

応を触媒することから、その分子進化についても興味深い酵素であるが、一方で、これら酵素の阻害剤は、それぞれ、覚醒剤、抗アレルギー剤として機能する可能性も秘めており、応用化研究にも着手した。

これら両酵素にはいずれもテトラゾール誘導体 (図2) が阻害剤として有効であると知られていたが、AT-056 は L-PGDS のみに、HQL-79 は H-PGDS のみに有効に作用し、特異性がまったく異なっていた。そこで宇宙研究開発機構 (JAXA) の支援のもと、宇宙空間において複合体結晶を作製し、OBI の有竹浩介・裏出らと共同で阻害剤複合体の構造を報告した。⁴⁾ その後、松村浩由・岡崎・門祐示らとともに種々の阻害剤と H-PGDS の複合体構造を解析し、製薬企業とも連携して、筋ジストロフィーの進行抑制効果や、抗アレルギー作用を有する阻害剤の開発に貢献した。両酵素の特異的阻害剤の開発により、医薬品の開発に繋がるだけでなく、阻害剤の利用による新たな医学・生理学、および生化学に関する研究がさらに発展することが期待されている。

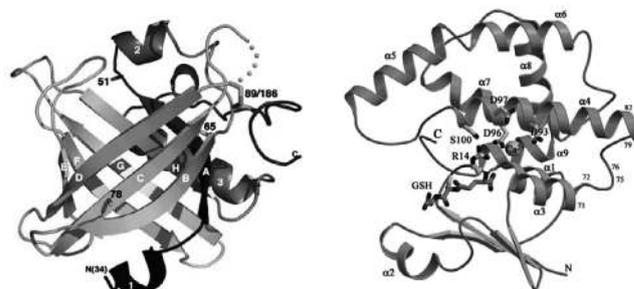


図1 L-PGDS (左) と H-PGDS (右) の全体構造

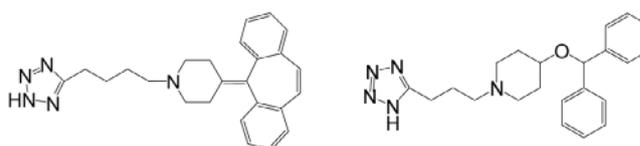


図2 特異的阻害剤 AT-056 (左) と HQL-79 (右) の構造式

文献

- 1) Y. Urade and O. Hayaishi: *Vitam Horm.* **58**, 89 (2000).
- 2) Y. Kanaoka, *et al.*: *Cell* **90**, 1085 (1997).
- 3) T. Inoue, *et al.*: *Nat. Struct. Biology* **10**, 291 (2003).
- 4) K. Aritake, *et al.*: *J. Biol. Chem.* **281**, 15277 (2006).

Tsuyoshi Inoue, 大阪大学

プレニル鎖伸長酵素の構造と鎖長制御機構

藤橋雅宏

イソプレノイドは原核生物から高等動植物にまで幅広く存在し、ホルモン・色素・光受容体・シグナル伝達の担い手・生体膜の構成成分としてなど、生体内におけるさまざまな働きを行う化合物群である。これまでに50,000種以上のイソプレノイドが発見されているが、これらはすべてプレニル鎖伸長酵素によって合成される直鎖状プレニル二リン酸を前駆体として合成される。

プレニル鎖伸長酵素は、その生成物の幾何異性によって *trans* 型と *cis* 型に分けられる。どちらの型の酵素も、アリル性基質（炭素数5の倍数）をプライマーに、炭素数5個のイソペンテニル二リン酸を決まった数だけ縮合させる反応を触媒する（図1(A)）。

trans 型プレニル鎖伸長酵素の構造については、Tarsisらによってニワトリ由来ファルネシル二リン酸合成酵素（C₁₅合成）の結晶構造が1994年に決定されている（図1(B)）。¹⁾ その後もゲラニル二リン酸合成酵素（C₁₀合成）からデカプレニル二リン酸合成酵素（C₅₀合成）まで、さまざまな鎖長のプレニル鎖を合成する酵素の構造が多数報告されている。ほとんどの *trans* 型プレニル鎖伸長酵素は、10本強の α ヘリックスを中心に形成されたサブユニットが2つ集まったホモ二量体（図1(B)）、またはそのホモ二量体がさらにいくつか集まった形で機能している。それぞれのサブユニットの中央付近には疎水性のクレフトが存在し、その入り口付近にはFARM, SARMと呼ばれる2つのアスパラギン酸に富む保存配列が存在する。これらの保存配列は、3つのマグネシウムイオンを介して、アリル性基質のピロリン酸部位を認識する。疎水性炭素鎖はクレフト奥に収容され、それぞれの酵素の最終生成物の鎖長はこのクレフトの深さによって規定されると考えられている。クレフトの深さを遺伝子工学的に改変することにより、生成物鎖長の制御に成功した報告もなされている。従来は *trans* 型プレニル鎖伸長酵素のクレフトは α ヘリックスに平行に伸びると考えられてきたが、最近 $\alpha\beta$ ヘテロ二量体酵素や $\alpha_2\beta_2$ ヘテロ四量体酵素の構造解析も報告され、クレフトは α ヘリックスを横切る方向に伸びることもあることが示された。

一方、*cis* 型プレニル鎖伸長酵素の構造については、筆者の属するグループにより *Micrococcus luteus* 由来ウンデカプレニル二リン酸合成酵素（C₅₅合成）の結晶構造が2001年に報告されている（図1(C)）。²⁾ その後C₁₅からC₅₅までのいくつかの鎖長のプレニル鎖を合成する酵素の構造解析がなされたが、*trans* 型酵素と比べるとあまり多くの報告はなされていない。これまでに決定された *cis* 型プレニル鎖

伸長酵素はすべてホモ二量体構造をしており、それぞれのサブユニットは β シートからなるコア構造を α ヘリックスが取り囲む構造をしている（図1(C)）。図1(B)および図1(C)から明らかなように、*trans* 型と *cis* 型酵素の立体構造はまったく異なる。また、それぞれの酵素で保存されているアミノ酸配列もまったく異なる。これらのことから、*trans* 型と *cis* 型のプレニル鎖伸長酵素は、それぞれ進化的にまったく異なるグループに属していることが示唆される。

cis 型プレニル鎖伸長酵素も、その二量体構造中に大きなクレフトを2つもっており、それぞれがプレニル鎖の伸長にかかわると考えられている。クレフトの入り口付近には保存されたアルギニンやアスパラギン酸が存在し、アルギニンは直接、アスパラギン酸はマグネシウムイオンを介して基質のピロリン酸部位を認識することが知られている。クレフトの内部は疎水的であり、伸長したプレニル鎖はこのクレフトに収容されると考えられている。しかしながら現在のところ、*cis* 型酵素の鎖長制御機構は *trans* 型酵素と比べてあまりよくわかっていない。今後、さまざまな鎖長のプレニル鎖との複合体の構造解析や、対応するカイネティクス解析を行うことにより、*cis* 型プレニル鎖伸長酵素の鎖長制御機構を解明することが望まれる。

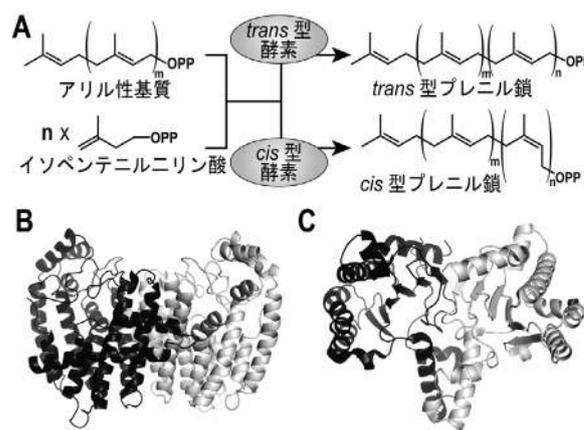


図1 (A) プレニル鎖伸長酵素の触媒する反応。OPPはピロリン酸 ($\text{OP}_2\text{O}_6^{3-}$) を表す。(B) ニワトリ由来ファルネシル二リン酸合成酵素 (*trans* 型酵素) の全体構造。(C) *M. luteus* 由来ウンデカプレニル二リン酸合成酵素 (*cis* 型酵素) の全体構造。

文献

- 1) L. C. Tarsis, M. Yan, C. D. Poulter and J. C. Sacchettini: *Biochemistry* **33**, 10871 (1994).
- 2) M. Fujihashi, Y. W. Zhang, Y. Higuchi, X. Y. Li, T. Koyama and K. Miki: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **98**, 4337 (2001).

ディールス・アルダー反応触媒酵素

尾瀬農之

Diels-Alder反応は、ジエンおよびジエノフィルが上下から接近し、二重結合の電子軌道の重なりから協奏的にシクロヘキセン環を合成する[4 + 2]付加反応である。この反応を大成させたドイツ化学者O. Dielsとその弟子K. Alderには、1950年ノーベル化学賞が授与されている。Diels-Alder反応は容易にシクロヘキセン環を合成することができるので、有機合成化学に対するブレイクスルーをもたらし、製薬産業の発展に多大な貢献をした。タンパク質がDiels-Alder反応を触媒するためには、活性部位において二種の基質を必要な方位にトラップしさえすればよく、基質同士が近づけば自発的に環状化合物が生成する。これまでに、抗体(Donald Hilvertら)¹⁾や計算化学による設計を基に(David Bakerら)作り出されたDiels-Alder反応触媒が、人工的なタンパク質として創製されている。一方で、天然には多種類の炭素-炭素結合反応を触媒する酵素が知られるが、化学構造からDiels-Alder反応生成物と予想される化合物は微生物、植物および海産動物に多く見出される。しかしながら、実際に単離された酵素(ディールス・アルダラーゼ)としてはわれわれの研究(2003年)までロバスタチンノナケタイト合成酵素、ソラナピロン合成酵素およびマクロフォミン酸合成酵素(MPS)のみであった。われわれはこのうちMPSに関して、結晶構造解析および詳細な速度論的解析を行って、Diels-Alder反応が含まれている可能性に関して検討した。²⁾

MPSは中心に(β/α)₈-barrelからなるコアを形成し、六量体として機能していた(図1)。MPSの触媒反応は図1に示したように3段階に分けることができる。第一段階目はオキサロ酢酸の脱炭酸反応であり、オキサロ酢酸のみを基質とした場合、生成したエノラートが水分子と反応しピルビン酸を与える(図1)。二段階目の反応はオキサロ酢酸が脱炭酸して得られたピルビン酸エノラートと、2-ピロンが[4 + 2]付加反応を行って、架橋型構造体3(bicyclo[2, 2, 2]octene)を形成する反応である。ここで、中間体の絶対配置が決定済みであったこと、および活性部位に配位しているピルビン酸の配置から、2-ピロンが活性部位で認識されるモデルを一義的に決定することができた。最後の反応は脱水-脱炭酸による芳香環の形成である(図1)。本変換反応全体を眺めると酵素のもつ本来の機能は脱炭酸であり、ほかの反応は後天的に付け加えられたものであろう。

天然のディールス・アルダラーゼ型酵素の場合、[4 + 2]環化付加反応が協奏的に起こっているかどうかを実験的に

解析することは容易ではなく、MPSに関しても現在までに他グループによって詳細な計算解析が報告されている。最近になりHung-wen Liuらのグループによってspinosyn A合成の一部を担う環化酵素SpnFが発見され、その性質が詳細に報告された。³⁾ほかの天然ディールス・アルダラーゼの候補は、1つのタンパク質が多くの反応を触媒し、そのうちの1つの反応が[4 + 2]環化反応であるが、SpnFはトランスアニュラーなシクロヘキセン環形成反応のみを触媒するため、今後この反応が協奏的かどうかなどの解析を進める上でも注目されている。

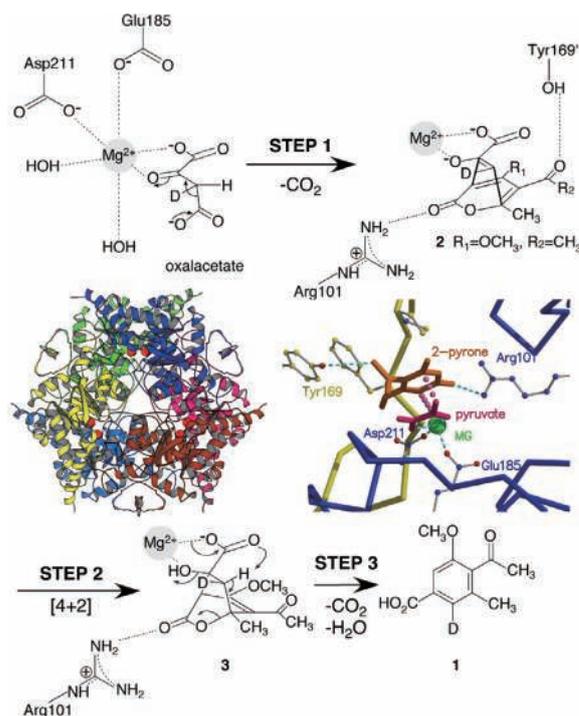


図1 MPSが触媒する反応および立体構造・活性部位

文献

- 1) D. Hilvert, K. W. Hill, K. D. Nared and J. -T. Auditor: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9261 (1989).
- 2) T. Ose, K. Watanabe, T. Mie, M. Honma, H. Watanabe, Y. Yao, H. Oikawa and I. Tanaka: *Nature* **422**, 185 (2003).
- 3) H. J. Kim, M. W. Ruszczycky, S. -H. Choi, Y. -N. Liu and H. -W. Liu: *Nature* **473**, 109 (2011).

二機能酵素FBPアルドラーゼ／ホスファターゼ

伏信進矢

解糖系と糖新生系はいずれも基本的な代謝経路であるが、原始的な生命環境においては糖新生系のほうが先にできたと考えられる。一方、超好熱菌は生命の進化系統樹の根の付近に存在していることから、初期生命のなごりを有しているのではないかと考えられている。超好熱性古細菌のゲノム配列が明らかになり始めた時点で、独立栄養性の菌を含めて、それらに糖新生経路の酵素がいくつか見つからないことが問題となった。例えば、フルクトース-1,6-ビスリン酸(FBP)から脱リン酸(加水分解)反応を触媒しフルクトース-6-リン酸(F6P)を生成するFBPホスファターゼ(FBPase)の存在が不明であった。2002年に京都大学の今中忠行・跡見晴幸らのグループにより、超好熱性古細菌から新たなFBPase(クラスV FBPase)が発見され、¹⁾その後これが「真の」古細菌型FBPaseであることが証明された。筆者らのグループではこの結果を受けて *Sulfolobus tokodaii* のクラスV FBPaseであるST0318タンパク質の結晶構造解析を行った。²⁾その結果、クラスV FBPaseは既知のタンパク質とは異なる新しいフォールドをもつことが明らかになった。ST0318は環状の四量体が2つ重なった八量体構造をとっており、二量体の接触面に挟まれた場所に存在する活性部位に、直鎖状のFBPと触媒に関与するMg²⁺が結合していた。一方、糖新生系のFBPaseの1つ前の段階は、ジヒドロキシアセトンリン酸(DHAP)とグリセルアルデヒド3-リン酸(GA3P)からFBPを生成するFBPアルドラーゼ(FBPA)が担うが、この存在も不明であった。2010年にドイツのRafael F. SayとGeorg Fuchsは、クラスV FBPaseはFBPA活性をもつ二機能酵素「FBPアルドラーゼ／ホスファターゼ(FBPA/P)」であるという、衝撃的な報告を発表した。³⁾彼らはさらに、DHAPがST0318のLys232にあたる残基とシッフ塩基を形成することを示した。しかし、われわれが決定した「FBPase型」の構造では、Lys232は活性部位に結合したFBPからは遠く離れており、ここで大きな構造変化が起こることが予想された。そこで、われわれは、ST0318の「FBPA型」構造を決定することを試みた。ST0318をDHAPの存在下で結晶化することにより、反応がシッフ塩基状態で停止した中間体の結晶構造を決定することに成功した。⁴⁾「FBPA型」と「FBPase型」を比較すると(図1)、全体構造はほぼ同じであったが、活性部位付近において、Lid(ふた)ループ(青)、シッフ塩基ループ(黄)、C末端ループ(ピンク)の3ヶ所で顕著な違いが見られた。FBPA型(左)ではシッフ塩基ループが中に入ってほかの2つの

ループが外に開いており、FBPase型(右)ではシッフ塩基ループが外に出てほかの2つのループが閉じる。シッフ塩基ループのLys232の近傍には高度に保存されたTyr229があった。FBPA型ではこれがDHAPのすぐ近くに存在しており、通常のクラスI FBPAの酸／塩基触媒残基と同じ位置にあることがわかった。さらに、Y229F変異体ではFBPA活性が完全に消失したことから、Tyr229が酸／塩基触媒残基であることが明らかとなった。一方、FBPaseとしての触媒機構は、C1位のリン酸の周囲に結合している4個のMg²⁺のうちMg1(紫色)が、脱リン酸化反応直後に生じる負電荷を安定化することにより触媒を助けることがわかっている。FBPA型の構造では、それ以外の3個のMg²⁺(緑色)しか結合しておらず、Mg1の結合部位は、FBPA型からFBPase型への構造変化で、Asp233が外から中へひっくり返るのに伴ってできあがる。

われわれがこのFBPA型の結晶構造を発表したのと同時に、Georg Fuchsらのグループも別の超好熱性古細菌の酵素を用いてほぼ同様の構造を発表したが、双方の論文で基本的に同じ結論が得られたことから、上記の分子機構が確かなものであることが示された。⁵⁾FBPA/Pは原始的な独立栄養性の好熱性生物がもっていた酵素のなごりではないかと推測されている。

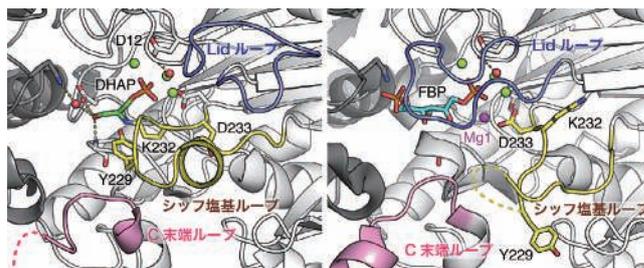


図1 FBPase型(左)とFBPase型(右)の活性部位

文献

- 1) N. Rashid, H. Imanaka, T. Kanai, T. Fukui, H. Atomi and T. Imanaka: *J. Biol. Chem.* **277**, 30649 (2002).
- 2) H. Nishimasu, S. Fushinobu, H. Shoun and T. Wakagi: *Structure* **12**, 949 (2004).
- 3) R. F. Say and G. Fuchs: *Nature* **464**, 1077 (2010).
- 4) S. Fushinobu, H. Nishimasu, D. Hattori, H. -J. Song and T. Wakagi: *Nature* **478**, 538 (2011).
- 5) J. Du, R. F. Say, W. Lu, G. Fuchs and O. Einsle: *Nature* **478**, 534 (2011).

腎機能検査に用いられるクレアチナーゼの構造と機能

芳本 忠

クレアチナーゼはクレアチニンからクレアチンへの開環反応を可逆的に触媒する酵素である。筋肉における高エネルギーリン酸としてクレアチンリン酸が利用され、クレアチニンが生成する。哺乳類はクレアチニン代謝系酵素をもたないため、腎糸球体でろ過されたクレアチニンは再吸収されずに尿中へと排泄される。これを利用し、腎機能検査にクレアチニクリアランスが用いられる。われわれのグループによって *Pseudomonas putida* のクレアチニン代謝酵素 (クレアチナーゼ, クレアチナーゼ, サルコシンデヒドロゲナーゼ) を組み合わせた腎機能検査試薬が開発され、広く臨床の場で用いられている。特にクレアチナーゼ (creatinine amidohydrolase [EC 3.5.2.10]) において、その野生型酵素は2個の Zn^{2+} イオンをもつが、組み換え酵素の精製段階初期に Mn^{2+} イオンを含有した緩衝液にさらすと、その1個が Mn^{2+} に置換されるとともに活性が4倍程度上昇することを見出した。これが検査試薬としての実用化に役立っている。この酵素の構造と触媒機構および金属置換による活性化について研究を行った。

P. putida は常温菌であるが、クレアチナーゼの至適温度は $75^{\circ}C$ と比較的高い耐熱性を有する。本酵素は、アミノ酸260残基の同一サブユニットが点群32の分子対称をもつ六量体である (図1(a))。サブユニットは、 α ヘリックスに挟まれた平行 β シートからなるコア領域、ここから飛び出たループ領域で構成される (図1(b))。このうち1つのループ領域が、隣接サブユニットのコア領域 β シートと逆平行に配置され、1枚の β シートを形成する。加えて、このループ領域のストランド部分を除いた21残基のうち8残基がProとループ領域の配向が固定化されることにより、非結晶学的三回軸で関連付けられる分子同士の相互作用をより強固にする。このような六量体構造の安定化が耐熱性に大きく寄与すると考えられる。

クレアチナーゼの活性部位は上述のコア領域とループ領域間に存在し、活性中心として、二核の金属イオンを有する。野生型とMn置換型の活性部位構造を比較すると、共通の Zn^{2+} には、His36, Asp45, Glu183, 水分子 (Wat1) が配位する。このWat1は、His178と水素結合を形成している。Mn置換型における Mn^{2+} は、Glu34, Asp45, His120, 二核中心のWat1, Glu122と水素結合する水分子 (Wat2) との5配位錯体を形成する (図1(c))。一方、野生型における他方の Zn^{2+} は、Glu34, Asp45, His120, 水分子 (Wat3) が4配位し、Wat1とは 2.8 \AA , Wat2とは 2.6 \AA と離れた距離にある。Mn置換型酵素において、野生型のWat3に相当す

る水分子は Mn^{2+} から 3.2 \AA 離れていた。またクレアチンとの複合体では、Wat1とWat3の位置にクレアチンのカルボキシル基が存在する。Wat2を保持するGlu122をGlnへと変異したE122Q変異体酵素では片方の金属イオンが欠損しており、その活性は天然型の約0.1%に過ぎない。野生型の組み換え酵素に金属イオンを添加せず、EDTA存在下で精製すると0.6モル当量の Zn^{2+} を含むセミアポ型酵素が調製される。セミアポ型の酵素活性は、野生型の約25%であった。 Mn^{2+} 存在下のE122Q変異体とセミアポ型の活性は、それぞれ約29倍、13.5倍上昇したが、セミアポ型がMn置換型と同程度の活性を示したのに対して、E122Q変異体の活性はきわめて低い。E122Q変異体を Mn^{2+} 存在下で結晶化したところ、活性部位に Mn^{2+} に相当する電子密度図が確認された。その一方で、Wat2に相当する電子密度図は見つからなかった。またE122Q変異は、速度論定数において k_{cat} に大きく影響すると明らかにした。

これらは、Wat1がクレアチニンのカルボニル炭素を求核攻撃し、Wat2からアミド基窒素へプロトンが供給されることで炭素-窒素結合が切断され、クレアチニンが開環するというわれわれが提唱した触媒機構を支持する。

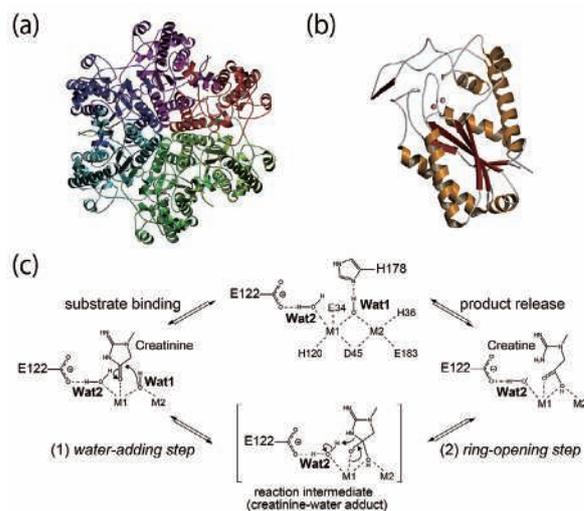


図1 クレアチナーゼの構造と反応機構の模式図

文献

- 1) D. Tsuru, I. Oka and T. Yoshimoto: *Agr. Biol. Chem.* **40**, 1011 (1976).
- 2) T. Yoshimoto, N. Tanaka, N. Kanada, T. Inoue, Y. Nakajima, M. Haratake, K. T. Nakamura, Y. Xu and K. Ito: *J. Mol. Biol.* **337**, 399 (2004).
- 3) K. Yamashita, Y. Nakajima, H. Matsushita, Y. Nishiya, R. Yamazawa, Y.-F. Wu, F. Matsubara, H. Oyama, K. Ito and T. Yoshimoto: *J. Mol. Biol.* **396**, 1081 (2010).

スーパーオキシドジスムターゼ

北川康行

スーパーオキシドジスムターゼ (Superoxide Dismutase : SOD) は酸素毒から生体を防御するのに重要な酵素で、スーパーオキシドアニオン (O_2^-) を酸素 (O_2) と過酸化水素 (H_2O_2) に変換する以下の不均化酸化還元反応を触媒する。



生成された過酸化水素はさらにカタラーゼにより分解され、生体は酸素毒からまもられている。SODには金属として銅と亜鉛を含むSOD (Cu,Zn-SOD)、マンガンまたは鉄を含むSOD (Mn-SOD, Fe-SOD)、ニッケルを含むSOD (Ni-SOD) の3種類が知られている。これら3種類のSODの立体構造はまったく異なっており、同じ酵素作用を示すにもかかわらず立体構造がまったく違うことにはいまだに結論が出ていない。

筆者は、1987年に植物種として初めてホウレンソウ由来のSODの立体構造を多重同型置換法にて2 Å分解能で決定した。¹⁾ 当時、SODの立体構造としては、ウシ血球由来のSODのみ構造決定が報告されていた。ホウレンソウ由来のSODはCu,Zn型のSODで、単量体分子は154アミノ酸残基よりなり、溶液中では2量体として存在し活性を示す。結晶の非対称単位中には4分子が含まれ、これら4分子の電子密度を平均化することにより良質な電子密度図を得ることができ、タンパク質分子モデルを構築することができた。単量体の全体構造は、8本の逆平行β鎖よりなるバレル構造で3ヶ所のループ構造をもっている。Cu,Zn-SOD分子は非結晶学的2回軸により関係づけられ、2量体分子として存在する。活性中心を構築する金属であるCuは平面4配位、Znは四面体4配位構造で、His63により橋渡しされる複核錯体構造である。Cu,Zn-SODにおいては、Cuが活性中心、Znはその構造維持の役割をもっているとされる。その後、Mn-SOD、Fe-SODの立体構造が次々と報告された。これら2種類のSODは配列に相同性があり、また基本的な立体構造はほぼ同じである。金属であるFeまたはMnは、3つのHisと1つのAspにより配位されており、全体構造はαヘリックスと3本の逆平行β鎖よりなるシート構造からなる。Cu,Zn-SODとはまったく異なる立体構造であり、同じ機能をもつにもかかわらず異なる祖先より進化してきたと考えられている。Fe-SODは山倉文幸、杉尾成俊らにより遺伝子変異体の立体構造解析が報告され、その活性金属特異性の変換に成功した。²⁾

筆者はホウレンソウ由来のCu,Zn-SODの立体構造を決定したが、その段階で、つくばでの放射光を用いた実験を

行い、通常のX線の方法では決定することが非常に難しいCuとZnの識別を明確に行うことに成功した。金属にはそれぞれ特異的な吸収端があり、CuとZnではその波長に0.1 Åの違いがある。この違いは放射光においては十分に分別することができるエネルギー分解能であり、容易に波長の異なるX線を利用することができた。複数の波長を用いてのX線強度測定においては、金属の原子散乱因子の異常分散部分に大きな違いを生じることになる。複数の異なった波長での強度測定を行うことにより、差フーリエ合成の電子密度図を計算し、1つの電子しか差のない2種類の金属 (CuとZn) を明確に識別することができた。³⁾

近年、Cu,Zn-SODは筋委縮性側索硬化症 (Amyotrophic Lateral Sclerosis : ALS) の原因遺伝子として世界的に注目されている。筆者は構造化学的な見地からSODの構造研究を行ってきたが、今日、その立体構造が医学的な治療に役立っていく可能性があることはたいへん喜ばしいことである。

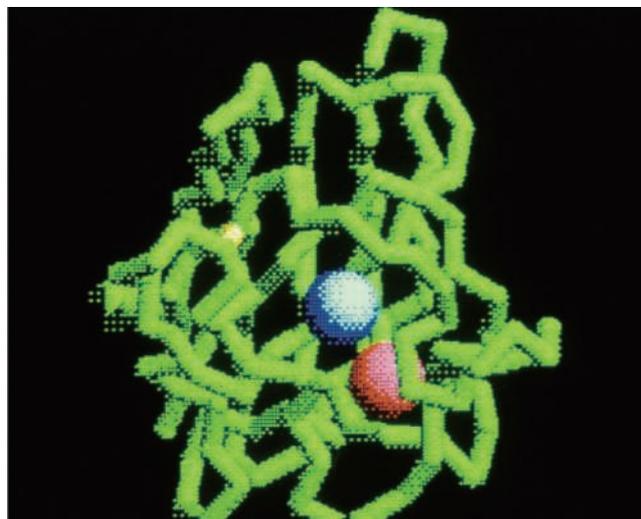


図1 Cu,Zn-SOD 中央球Cu, 右下球Zn, 中央やや左に分子内S-S結合が存在する

文献

- 1) Y. Kitagawa, N. Tanaka, Y. Hata, M. Kusunoki, G. Lee, Y. Katsube, K. Asada, S. Aibara and Y. Morita: *J. Biochem.* **109**, 477 (1991).
- 2) F. Yamakura, T. Sugio, B. Y. Hiraoka, T. Yokota and D. Ohmori: *Biochemistry* **42**, 10790 (2003).
- 3) Y. Kitagawa, N. Tanaka, Y. Hata, Y. Katsube and Y. Satow: *Acta Crystallogr.* **B43**, 272 (1987).

ビタミンB6酵素とアミン脱水素酵素

広津 建

ビタミンB6酵素 (B6酵素) とは補酵素ビタミンB6を活性中心に結合するタンパク質のことであり, さまざまなアミノ酸とアミンの合成・分解過程で重要な役割を担う. 一群のB6酵素は, 活性部位のビタミンB6が基質アミノ酸と複合体を形成し, 基質のC α 炭素の周りの3つの結合のどれか1本を切断することにより, アミノ基転移反応, ラセミ化反応, 脱離反応, 脱炭酸, アルドール開裂などの多彩な反応を触媒する (図1左). 一方, 特定のB6酵素は一般に厳密な基質特異性と反応特異性をもつ. 研究の目的は, B6酵素群の多様性と特異性そして詳細な触媒反応機構を, 立体構造に基づいて理解することである.

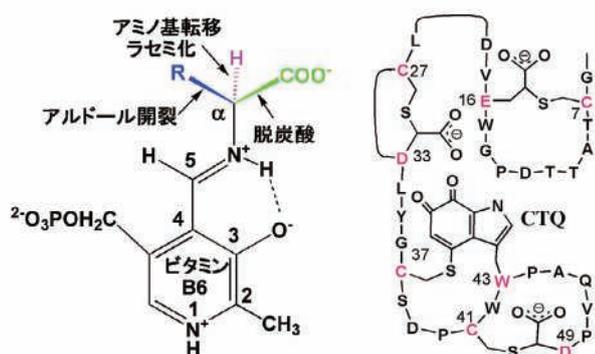


図1 ビタミンB6-アミノ酸複合体 (左), QH-AmDH中の新規補酵素CTQと異常なチオエーテル架橋 (右)

ビタミンB6酵素の中で, 最も研究が進んでいたのは大腸菌のアスパラギン酸アミノ基転移酵素 (AspAT) であった. AspATは2つの半反応, (1) アスパラギン酸のアミノ基をB6に渡しオキザロ酢酸を生成する, (2) B6からアミノ基を2-オキソグルタル酸が受け取りグルタミン酸を生成する, を触媒する. 樋口泰一らは1984年に大腸菌 AspATの研究に着手し, 神鳥茂弘らが1988年最初の構造を,¹⁾ 岡本明弘, 宮原郁子らが1994年に精密構造を, 中井忠志らが1999年に高度好熱菌 AspATの構造を決定し, 基質認識機構, 小ドメインの誘導適合などを報告した. 1987年には大量発現系が構築され, 比較的早い時期に大腸菌の変異型 AspATとさまざまな基質, 基質アナログなどとの複合体の構造を決定した. これらの構造と速度論的研究に基づいて, 活性部位のアミノ酸残基が, B6-基質複合体との相互作用により, 電子溜としてのB6の電子状態を制御し, 反応を進行させる仕組みを明らかにしていった.

分岐鎖および芳香族アミノ酸アミノ基転移酵素 (BCATとAroAT)の触媒する反応は, AspATの基質アスパラギン酸が分岐鎖あるいは芳香族アミノ酸に置き換わったものと考え

えられる. これらの酵素は疎水性アミノ酸とグルタミン酸を, 同じ部位で認識 (二重基質認識) できねばならない. 岡田健吾らが1997年大腸菌BCATの構造を, 岡本明弘らが1998年パラコッカスのAroATの構造を, 後藤勝らが2005年抗痙攣薬ガバペンチンのターゲット酵素であるヒトのサイトゾルBCATの構造を決定した. さらに, ヒスチジノールリン酸アミノ基転移酵素など4種類のアミノ基転移酵素を決定し, 反応の立体化学と二重基質認識機構を考察した.²⁾

トレオニン合成酵素はB6酵素の中で最も複雑な7ステップの反応を触媒する. 近江理恵らは複合体の構造に基づいて, 2003年に遊離リン酸の触媒反応への関与を提案した. 脳の高次機能の発現にかかわるセリンラセマーゼは, L-セリンをNMDAリセプターのコアゴニストであるD-セリンに変換する. 2009年分裂酵母の酵素について活性化機構, 活性部位の修飾について報告した. セレノシステインリアーゼはセレノシステインに特異的に働き原子状セレンを遊離させるB6酵素であり, セレノタンパクの合成にかかわる. 2010年ラット由来の酵素についてセレノシステインとシステインを識別する機構を提案した.

アミンやアルコールを酸化する酵素の中には, 分子内のチロシンあるいはトリプトファンが特異的に酸化されて生成するキノンを補酵素として持つキノプロテインと呼ばれるものがある. 1990年に分子内のチロシンから生成した補酵素トパキノンが発見されてから1996年までにトリプトファントリプトフィルキノン (TTQ) など4種類の新規キノン補酵素が同定された.

プチダ菌由来のキノヘモプロテインアミン脱水素酵素 (QH-AmDH) は, 2個のヘムを結合し, TTQと同じではないがTTQに似たキノン補酵素をもつと推定された. 佐藤敦子らは2002年QH-AmDHの構造を決定し, 活性中心に分子内のシステインとトリプトファンから生成する新規キノン補酵素システイントリプトフィルキノン (CTQ) を同定した (図1右).³⁾ さらにシステインとアスパラギン酸あるいはグルタミン酸がチオエーテル結合により, 前例のない分子内架橋を形成しCTQを取り囲んでいるのを見出した.

文献

- 1) S. Kamitori, *et al.*: *J. Biochem.* **104**, 317 (1988).
- 2) K. Hirotsu, M. Goto, A. Okamoto and I. Miyahara: *Chem. Rec.* **5**, 160 (2005).
- 3) A. Satoh, *et al.*: *J. Biol. Chem.* **277**, 2830 (2002).

銅含有アミン酸化酵素 アミノ酸残基が補酵素に自己変換

山口 宏

アミン酸化酵素は、一級アミン類の酸化的脱アミノ反応を触媒する酵素である。アミン酸化酵素には、補酵素としてフラビンをもつファミリーと銅イオンと補酵素としてトパキノン (2,4,5-トリヒドロキシフェニルアラニルキノン, 図1) をもつ銅含有アミン酸化酵素のファミリーがある。後者における補酵素であるトパキノンは、遺伝子情報としてはチロシン残基としてコードされているが、タンパク質生合成の後、翻訳後修飾により自己触媒的に生成する。ペリドキサールリン酸やNADPHなど一般的な補酵素はほかで作られタンパク質に取り込まれるが、アミノ酸の翻訳後修飾によって誘導される補酵素は遺伝子中に一般のアミノ酸としてコードされているので、最初からその前駆体がタンパク質中に存在することになる。このことから、これらの一連の補酵素をビルトイン補酵素と呼ぶ。今までに見つかっているビルトイン補酵素は、キノンを含むキノノイド補酵素であり、本酵素中のトパキノン以外にも数種類見つかっている。

これらビルトイン補酵素を含むタンパク質のうち、大腸菌由来の銅含有アミン酸化酵素のトパキノンをもちた活性ホロ型の構造決定が最初になされた。その後、トパキノンに変換される前の銅イオンを有しないアポ型と活性ホロ型の構造が谷澤克行, 山口宏, Hans C. Freemanらの共同研究によって、土壌菌である *Arthrobacter globiformis* 由来のアミン酸化酵素の1つであるフェニルエチルアミン酸化酵素で決定され、その構造の差異からトパキノンの生成機構が提唱された。¹⁾ さらに現在までに、多くの種由来の銅含有アミン酸化酵素の構造が決定されたが、図2の下部に付加的なドメインをもつものもある。日本では、このフェニルエチルアミン酸化酵素を用いて、トパキノンの生成機構や酵素反応の反応機構の研究が谷澤克行, 岡島俊英, 山口宏らによって構造生物学的に精力的に行われ、多くの成果が発表されている。銅含有アミン酸化酵素は、ホモダイマー構造を有し、各サブユニットは長くのびたβ構造をもったアームが2本つきだして互いに相手のサブユニットを抱きかかえるようになっている。これらのサブユニットの間には、外界から隔離された大きな溶媒領域が存在しており、反応に関与する小分子のプールとも考えられているが、その役割は確定していない。活性部位は分子の奥深くに存在し、分子表面からは基質チャネルによって活性部につながっている。反応性に富むトパキノンがタンパク質外部に存在する分子と直接接触できないようになっており、

不必要な反応を防ぐためにきわめて合理的である。

チロシン残基からトパキノンへの生合成過程は、結晶中での反応を低温トラップにすることによる時間分割構造解析により明らかにされている。²⁾ また、トパキノンを用いた酵素反応の時間分割構造解析も行われ、いくつかの反応中間体の構造が時系列で決定され、酵素反応をスムーズに行う酵素の戦略が明らかになっている。

近年、翻訳後修飾を受けるタンパク質が次々と見つかり、ポストゲノム研究のなかで、翻訳後修飾によるタンパク質の成熟過程の研究や、その修飾の意義の研究などもさらに重要になっていくものと考えられる。また、本酵素の構造研究で行われたように、時間分割的な構造変化の解析や中間体構造解析など作用中の構造情報の取得の必要性は、タンパク質の作用機構の研究を行う上でますます増してくるものと考えられる。

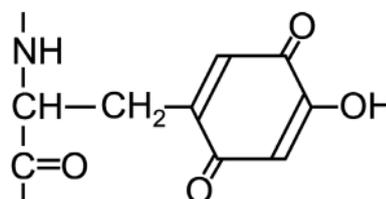


図1 トパキノン補酵素の構造



図2 フェニルエチルアミン酸化酵素の二量体構造

文 献

- 1) M. C. Wilce, D. M. Dooley, H. C. Freeman, J. M. Guss, H. Matsunami, W. S. McIntire, C. E. Ruggiero, K. Tanizawa and H. Yamaguchi: *Biochemistry* **36**, 16116 (1997).
- 2) M. Kim, T. Okajima, S. Kishishita, M. Yoshimura, A. Kawamori, K. Tanizawa and H. Yamaguchi: *Nature Struct. Biol.* **9**, 591 (2002).

ヘムを分解する酵素：ヘムオキシゲナーゼ

海野昌喜

ヘムオキシゲナーゼ (heme oxygenase: HO) は、ヘムを酸化的に分解し、一酸化炭素 (CO)・鉄・ビリベルジンを生成する酵素である。ビリベルジンは、ビリベルジン還元酵素によりビリルビンに変換された後、グルクロン酸抱合され、胆汁に排出される。HOの役割は、ヘムの代謝だけでなく、鉄の恒常性維持、ビリベルジンやビリルビンの抗酸化作用、COによる神経伝達など、重要かつ多岐にわたっている。哺乳類には、主に脾臓や肝臓に局在し、さまざまな要因に応じて発現が上昇する誘導型のHO-1と、主に脳や精巣に恒常的に発現する非誘導型のHO-2が存在する。両者ともC末端側に短い疎水領域が存在し、ミクロソーム膜に結合する。HO-2はHO-1とアミノ酸配列で43%同一であるが、N末端側が20残基長い。HOは、植物、ラン藻類、病原性細菌などにも存在する。前二者では、生成物ビリベルジンが色素の前駆体として利用されている。また、病原性細菌では、自身の増殖と生存および毒性の発現に必要な鉄を、HOのヘム分解で獲得する。これらのHOは、哺乳類HOのC末端側疎水性領域に相当する部位をもたず、水溶性である。

その生理的重要性に加え、HOが触媒する化学反応は非常に興味深い。HOは本来ヘムをもたない単純タンパク質であるが、一端、基質であるヘムを結合すると、あたかもヘム酵素のように振る舞う。同じ酸素添加酵素であるシトクロムP450と途中まで類似の反応経路を辿るが、フェリル ($\text{Fe}^{4+}=\text{O}$) ポルフィリンラジカル種 (Compound I) を活性種として利用するP450とは異なり、HOでは、その前駆体であるヒドロペルオキシ型中間体 ($\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{OH}$) が活性種であり、さらなるプロトン化で、ヘム自身の α 位炭素の水酸化反応を行い、 α 位選択的ヘム開環反応へと導いていく。

1969年、R. Schmidらは、世界で初めて、この酵素のキャラクターゼーションの論文を発表した。¹⁾ HOの特異な反応は、タンパク質構造に制御されているはずであるので、反応機構の解明には立体構造を原子レベルで解明する必要があった。初めて報告されたX線構造は、2000年、T. PoulosらによるヒトHO-1の可溶性部分である。主に α ヘリックスで構成される球状の構造であり、Glyに富んだヘム遠位側ヘリックスが、基質であるヘム近辺で折れ曲がり、巧妙に、狭い反応場空間を形成していた。この構造解析により、HOの研究は加速していった。その年に、K. Fukuyamaらによって、ラットHO-1の可溶性部分の構造、2007年には、G. N. Phillips, Jr.らによりヒトHO-2の可溶性部分の構造が報告された。HO-1より20残基長いHO-2のN末端の構造は決定できず、現在も不明である。そのほかに、2001年には髄

膜炎菌 *Neisseria meningitidis* 由来HemO、2004年に緑膿菌 *Pseudomonas aeruginosa* 由来PigAの全長構造がPoulosらによって、また、ジフテリア菌 *Corynebacterium diphtheriae* 由来HmuOの全長構造が、M. Ikeda-Saitoらによって、高分解能で報告された。さらにFukuyamaらによってラン藻類 *Synechocystis* sp. PCC 6803由来のHO-1、HO-2の構造も2004、2005年に発表された。哺乳類HOの可溶性部分と病原性細菌、ラン藻類それぞれのHOの構造には本質的な違いはない(図1)²⁾ただし、ヘム δ 位(と β 位)を開環するPigAに結合した基質ヘムの向きは、ほかのHOのヘムと比べて 100° 回転しており、位置選択性の違いが生まれる仕組みの一端が垣間見られた。また、生化学的な反応解析と並行して、反応中間体や変異体の構造、ヘム鉄にリガンドが結合した構造が次々に明らかにされ、ヘム遠位側の水分子の重要性などが示され、機能との相関の理解が進んだ²⁾特に、Ikeda-Saitoらが解明した、ヘム鉄に酸素 (O_2) が結合した中間体構造は、ユニークな O_2 結合様式を示し、 O_2 の親和性が高い理由、位置選択的ヘム分解機構などの解明に大きく貢献したと言える。また、この解析は、中間体の状態とそのX線照射還元の影響を調べるために、HOのX線構造解析では初めて結晶用分光光度計を用いた例であり、HO反応中間体のX線解析法に一石を投じた³⁾

近年、黄色ブドウ球菌のIsdGやIsdIなど、従来のHOとは構造がまったく異なるヘム分解酵素が発見された。これらは、HO同様に反応に O_2 を使うが、COを生成しないなど、従来型HOとは生成物が異なることがごく最近明らかにされ、注目を浴びている。今後も興味が尽きないテーマである。

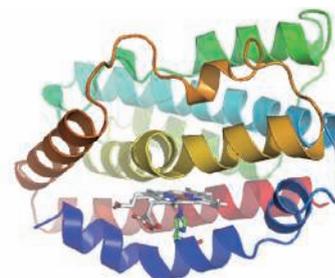


図1 ジフテリア菌 *C. diphtheriae* 由来のHO, HmuO

文献

- 1) R. Tenhunen, H. S. Marver and R. Schmid: *J. Biol. Chem.* **244**, 6388 (1969).
- 2) M. Unno, T. Matsui and M. Ikeda-Saito: *Nat. Prod. Rep.* **24**, 5530 (2007).
- 3) M. Unno, *et al.* and M. Ikeda-Saito: *J. Biol. Chem.* **279**, 21055 (2004).

ヒドロキシルアミン酸化還元酵素

五十嵐教之

ヒドロキシルアミン酸化還元酵素 (HAO) は、窒素循環系のうち硝化プロセスの一部を担う酵素であり、分子中に24個のヘムをもつ多ヘム酵素である。化学合成独立栄養細菌である硝化細菌中に広く存在し、ヒドロキシルアミンから亜硝酸まで、2段階の2電子酸化反応により酸化する酵素である。この反応によって得られた電子は、シトクロム電子伝達系に受け渡され呼吸鎖を駆動し、硝化細菌の生育に必要なエネルギーを生み出している。シトクロム電子伝達系は、4つのヘムをもつCyt c554と細菌型モノヘムCyt c552、Cyt c酸化酵素からなる。Cyt c552、Cyt c酸化酵素は生命共通のシステムであることから、HAOとCyt c554が硝化細菌特有の電子伝達系であり、その触媒機構および電子伝達機構を理解することが重要なポイントとなる。特に、HAOにおけるヘムを使った2段階2電子酸化反応はほかに例を見ない反応であり、反応機構の解析に原子レベルでの構造決定が不可欠であった。

HAOは1965年にAlan B. Hooperらにより*Nitrosomonas europaea*から抽出、精製され、その後日本の山中健生らのグループと競い合うように、その機能と構造について研究が進められた^{1),2)}しかし、その構造は複雑で、さまざまな実験から分子量やサブユニット構造が推定されたが決め手に欠き、90年代後半になっても決定することができていない状況であった。活性部位も特徴的で、還元時に460 nmに吸収を示すヘムP460が酸化還元反応を担うと言われていたが、どのような構造をしているのかわかっていなかった。遺伝子解析も肝心のヘムP460周辺で分岐してしまい、何かしらの架橋構造があるのはわかったが、その詳細は不明のままであった。また、24個ものヘムの配置やそれぞれの機能についてもわかっていなかった。

1997年にその構造が2.8 Å分解能で決定されると、それらの疑問がほとんどすべて氷解した³⁾ X線結晶構造解析の威力が発揮された非常に良い例だと思われる。HAO分子は三量体構造を形成しており、メインコア部分はニンニク様の外形である。C末端側47残基のモデルを組むことはできなかったが、分子から離れた位置に電子雲があり、何かしらの構造をもつことが推定される。24個のヘムはすべてメインコア内に配置しており、三量体を形成することでヘムはすべて互いに隣り合ったヘムと相互作用できるようになっている。単量体は、ほぼ球状なN末ドメインと、3本の長いヘリックスを中心に構成される細長いセントラルドメインからなる。これら2つのドメインの間に活性ポケットがあり、その奥に5配位のヘムP460が存在する。セント

ラルドメインから37残基からなる長いループがあり、活性ポケットの屋根の役割をしているが、ターンやβヘアピンに加え、プロリンリッチ領域(PXPPXPXXP)により安定化され、長いループにもかかわらず低い温度因子で活性ポケットの形成に役立っている。単量体間には、幅30 Å、深さ8 Åのクレフとがある。この大きさは下流電子伝達担体であるCyt c554を収容するのに適した大きさである。

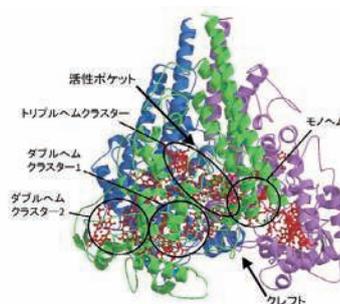


図1 HAOの全体構造。三量体の内部に24個のヘムが包含されており、モノヘムによって隣の単量体のヘムとも相互作用できるようになっている。単量体中央に活性ポケット、下のほうにクレフとが形成されている。

HAOのヘム配置の中で最も特徴的なのは、ヘムの重なり合い構造である。この重なり合いの様式から、3枚のヘムが重なり合ったトリプルヘムクラスター、2枚のヘムが重なり合った2つのダブルヘムクラスター、そして残りのシングルヘムと分類できる。この重なり合いによって2電子伝達が可能になるものと思われる。新規クラスのヘム、ヘムP460はトリプルヘムクラスターの一員であり、隣のヘムとの重なり合いは、ほかの重なり合いがすべて平行配置なのに対し、60度ズレて重なっている。これらクラスターの間はすべて、ヘムのチオエーテル結合を介した同一の相互作用により結びつけられており、この相互作用はほかの多ヘム酵素でも見られていたもので、ヘム間で電子伝達を行う上で最も確実に効率的な配置であると考えられる。分子中に24枚ものヘムが存在するが、ヘム間の相互作用はこの2種類の重なり合い配置とチオエーテル結合配置の3種類に集約される。新しく見つかった2種類のヘム重なり合い構造であるが、その後Cyt c-亜硝酸酸化還元酵素やCyt c554、Cyt c-quinol脱水素酵素NrfH、テトラチオネート還元酵素などで次々見つかり、多ヘムの共通モチーフとして定義されるようになった。また、ヘムの全体配置についても、一時配列上の相同性がまったくないにもかかわらず類似したものが見つかり、機能的に最も適した配置であることが言える。

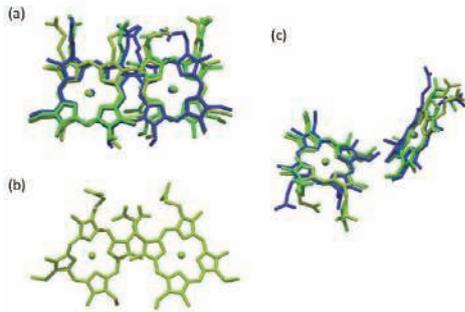


図2 HAOに見られる3種類の特徴的なヘム-ヘム間相互配置. (a) 平行配置の重ね合わせ構造 (b) 60度ズレた重ね合わせ構造 (c) チオエーテル結合を介した相互作用.

ヘムP460は、これまで見つかった中で最も長波長にソーレー吸収をもつヘムであり、なぜこれほど長波長にシフトするのか長く謎であった。HAOのヘムP460は、チロシン側鎖 (Tyr467) のベンゼン環炭素がヘムのメソ位の炭素に直接共有結合している構造だった。しかもこのチロシン側鎖は、隣の単量体の残基であり、この側鎖とヘムとの結合によって単量体間が架橋されていたことがわかる。この結合により、ヘムとチロシンが1つのユニットとして機能することができるようになると考えられる。通常ヘムは1電子の受け渡ししかできないが、この修飾によりP460ヘムユニットは2電子酸化を行うことができる。また、ヘムP460はトリプルヘムクラスターの残りの2つの重なり合ったヘムと密接に相互作用しており、奪い取った2電子をすぐさまこれら2つのヘムに受け渡すことができる。そして空になったヘムP460が2段階目の2電子酸化反応を行うのであろう。ヘムP460とトリプルヘムクラスターは、ヒドロキシルアミン酸化反応に必須な、連続する2回の2電子酸化反応に最も適した構造であることがわかる。2007年にHooperらのグループが、同じく硝化細菌のCyt P460の結晶構造を明らかにしたが、そのヘムP460の構造は、HAOのヘムP460と同様にメソ位に修飾が加わっているが、場所がプロピオン酸側 (HAOはチオエーテル側) であるのと、共有結合している残基がリジンであることの違いがある。⁴⁾しかし、いずれにせよメソ位に側鎖が共有結合することで、ヘムの平面性を崩しソーレー吸収が長波長シフトし、ヘム鉄の電子受容性を変化させているのであろう。

ヘムP460とトリプルヘムクラスターによって奪い取った4電子は、2つのダブルヘムクラスターに順次受け渡されていく。2つ目のダブルヘムクラスターは上述のクレフトにヘム端を露出しており、その周辺は酸性残基で覆われている。下流電子伝達担体であるCyt c554が強く正に帯電しているため、静電相互作用により結合し、電子伝達を行うものと思われる。1998年にHooperらのグループがCyt c554の結晶構造を報告したが、HAOとのドッキングモデルを計算したところ、予想どおりクレフトへの結合が最も整合性が取れていることがわかった。Cyt c554の

構造解析の結果で最も驚いたのが、Cyt c554の4つのヘムは、HAOのトリプルヘムクラスターの一部と隣のダブルヘムクラスターと同一の配置をとっており、その周辺の主鎖構造も酷似していたことである。この構造とドッキングモデルから、HAOのダブルヘムクラスターからCyt c554のダブルヘムクラスターに2電子伝達され、Cyt c554内で60度ズレたダブルヘムクラスターに渡されて1電子ずつCyt c552に受け渡されるものと予想される。このように、HAOとCyt c554はヘムを巧みに使い、4電子酸化から2電子伝達し、最後は標準的な1電子受け渡しをするコンバーターのような役割をしていることがよくわかる。

結晶学的に述べておかなければならないのは双晶解析についてである。HAOの結晶は当時タンパク質結晶では珍しい、回折点が完全に重なるHemihedral双晶であり、放射光の微小ビームを使って結晶を丹念に精査し、強度分布から統計的に双晶率を見積もることで双晶の構造を明らかにした。⁴⁾この評価を用いて最終的に単結晶構造解析まで導くことができたが、その後同様の評価方法を基にタンパク質結晶においても双晶になることが数多く報告され、現在では代表的なデータ処理ソフトに双晶評価が標準で実装され、一部の構造精密化ソフトでは双晶率を考慮に入れた解析が可能になってきている。

2013年に入ってから、HooperらのグループよりHAOの高分解能構造解析 (2.1 Å分解能) の結果が報告された。⁵⁾さらに詳細なヘムP460の構造や、活性ポケット近傍に結合する新しく見つかったアクセサリタンパク質NE1300との複合体構造が報告されている。また、私信ではあるが、著者の元共同研究者である藤原健智らのグループにより、別種の硝化細菌から抽出されたHAOおよび基質アナログとの複合体構造が解析されつつある状況にある。これらの解析によりヘムP460の機能やヒドロキシルアミン酸化反応機構、HAOの細胞膜への局在性等の性質が明らかにされることを期待したい。また、近年計算機化学や種々の物理化学的手法の進展が著しい。HAOのような多ヘム酵素におけるタンパク質やヘム間相互作用を用いた電子伝達能の制御機構や、ヘムP460を形成するのに必須な単量体間のcross linkageを作り出すfolding機構などが解明される日も近いのではないだろうか。

文 献

- 1) A. B. Hooper and A. Nason: *J. Biol. Chem.* **240**, 4044 (1965).
- 2) T. Yamanaka, M. Shinra, K. Takahashi and M. Shibasaka: *J. Biochem.* **86**, 1101 (1979).
- 3) N. Igarashi, H. Moriyama, T. Fujiwara, Y. Fukumori and N. Tanaka: *Nat. Struct. Biol.* **4**, 276 (1997).
- 4) N. Igarashi, H. Moriyama, T. Mikami and N. Tanaka: *J. Appl. Cryst.* **30**, 362 (1997).
- 5) P. Cedervall, A. B. Hooper and C. M. Wilmot: *Biochemistry*. **52**, 6211 (2013).

ビタミンB₁₂関与ラジカル酵素

柴田直樹

ビタミンB₁₂は生体内では2つの補酵素型(アデノシルB₁₂およびメチルB₁₂)として機能する。シアノB₁₂はB₁₂化合物を単離する際に得られる人工産物である。アデノシルB₁₂は酵素に結合するとラジカル発生源として働き、異性化、脱離、転移、還元などの反応に寄与する。一方、メチルB₁₂は細菌や動物ではメチオニン合成酵素の補酵素として働くが、反応はラジカル機構ではなく、イオン機構によって進行する点でアデノシルB₁₂とは大きく異なる。¹⁾

B₁₂酵素の多くはラジカル酵素と言えるが、ラジカル酵素にはB₁₂以外のラジカル発生源(例えばS-アデノシルメチオニンなど)をもつものも数多く見つかっている。例えば、グリセロールデヒドラターゼにはB₁₂依存型と非依存型があり、後者はS-アデノシルメチオニンをラジカル発生源とする。

ビタミンB₁₂に関する研究者は欧米に多く、アジア人は少ないようである。これはB₁₂欠乏症を発症する割合が白人に多いことに関係しているようだ、と聞いたことがある。日本人研究者ではB₁₂の生化学的研究において、岡山大学の虎谷哲夫教授(現名誉教授)が国際的に大変著名な方である。虎谷教授はアデノシルB₁₂を補酵素する代表的なB₁₂酵素ジオールデヒドラターゼ(DD)について長年研究を続けて来られたが、20年程前に姫路工業大学の安岡則武教授(現名誉教授)のグループとDDの構造解析を行う共同研究が始まった。筆者は姫路工業大学に赴任した1997年からこの研究に参画させていただいたが、幸運なことにちょうどその時にDDの良質な結晶が得られつつあった。当初は結晶化の再現性は良くなかったが、得られる時には数多くの結晶が析出したので、初期位相決定に必要な重原子誘導体の調製には困らなかった。1999年にDDの構造解析の第一報²⁾を発表した後、結晶化の再現性の問題はシーディング法によってかなり改善されたので、基質や補酵素アナログが異なる試料の解析などの結果を続けて発表することができた。

ラジカル酵素はラジカル種を反応の駆動力として利用するため、ラジカル副反応によって酵素が失活しやすい性質がある。アデノシルB₁₂酵素では酵素反応に必要なアデノシルラジカルを発生するためにコバルト-炭素結合が可逆的に開裂するが、副反応が起こると不可逆的にアデノシルラジカルが消失する。それによって反応が途中で止まり、アデノシルB₁₂が再生されなくなってしまう。その結果、補酵素が損傷を受けて酵素は失活するのだが、損傷補酵素が自発的に外れることはほとんどないため、酵素活性を復活させるためには外部から補酵素の交換を促す必要がある。

虎谷教授らはATP依存的にDDの補酵素交換を行う外部因子を発見した。これはジオールデヒドラターゼ再活性化因子と呼ばれる分子シャペロン的一种である。これについても構造解析を行い、補酵素交換の分子機構を提唱した。³⁾

その後、アデノシルB₁₂酵素のもう1つの「スタンダード」であるエタノールアミンアンモニリアーゼについても構造を基盤とする反応機構について発表した。⁴⁾

すでに安岡教授と虎谷教授は御退官・御退職なさったが、その後もアデノシルB₁₂酵素の構造に関する共同研究は続いており、複数のテーマが進行中である。

ここで取り上げたアデノシルB₁₂酵素とその再活性化因子の構造に関する研究は、姫路工業大学 安岡則武教授(現名誉教授)、岡山大学 虎谷哲夫教授(現名誉教授)、兵庫県立大学 樋口芳樹教授のグループで行われた。多くのスタッフ・学生がかかわってきたが、すべての方を紹介することはできないため割愛することをお詫び申し上げる。

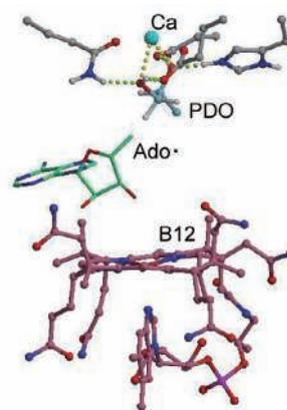


図1 アデノシルラジカルが基質の水素原子を引き抜く際の構造モデル。ジオールデヒドラターゼの構造を基に作製した。上から基質結合部位と基質(S)-1,2-propanediol (PDO)、アデノシルラジカル(Ado[•])、B₁₂を表す。

文献

- 1) 虎谷哲夫: 生化学 **69**, 1281 (1997).
- 2) N. Shibata, J. Masuda, T. Tobimatsu, T. Toraya, K. Suto, Y. Morimoto and N. Yasuoka: *Structure* **7**, 997 (1999).
- 3) N. Shibata, K. Mori, N. Hieda, Y. Higuchi, M. Yamanishi and T. Toraya: *Structure* **13**, 1745 (2005).
- 4) N. Shibata, H. Tamagaki, N. Hieda, K. Akita, H. Komori, Y. Shomura, S. Terawaki, K. Mori, N. Yasuoka, Y. Higuchi and T. Toraya: *J. Biol. Chem.* **285**, 26484 (2010).

蛇毒由来の抗血液凝固タンパク質

水野 洋

血液凝固因子に結合し、抗凝固活性をもつタンパク質が蛇毒に存在する。最初に見つけられたのは、凝固IX因子とX因子のどちらにも結合するタンパク質(IX/X-bp)で、ハブ毒から単離され、1991年にアミノ酸配列が決定された。¹⁾ほぼ同時期にIX因子に結合するIX-bpがハブ毒から、X因子に結合するX-bpが百歩蛇毒から見出された。これらの配列は互いによく似ており、ジスルフィド結合により結ばれたA鎖とB鎖からなるヘテロ2量体である。各鎖は、C型レクチンの糖鎖認識ドメイン(C型CRD)の配列と相同性があるにもかかわらず、糖鎖を特異的に認識するレクチン活性をもたない。このようにC型CRDと相同性の高い配列をもちながら、血液凝固因子と結合するという、レクチンとは異なる生理機能を表すメカニズムを立体構造の立場から明らかにするためにX線結晶解析が行われた。

IX/X-bp, IX-bpとも1991年に結晶化に成功していたが、当時はin-houseのX線装置を使っていたため、構造解析は順調には進まなかった。しかし、ランタナイド族が有効な重原子誘導体になるという感触は得られた。高エネルギー加速器研究機構(PF)の利用は1994年になってからである。IX-bpのデータ測定を先行して行っていたが、IX/X-bpの結晶が分解能2.5 Åの回折像を示したので、以降IX/X-bpの解析に専念した。波長1.00 ÅのX線を用いて、Nativeおよびランタナイド誘導体結晶のデータセットを収集した。ランタナイドとしては波長1.00 Åにおいて異常分散効果の大きいルテチウム(Lu)を選び、バイフット対の測定も行った。ほかに有効な重原子誘導体は得られず、SIRAS法による解析方針をとった。差パターン図より、まず3個の重原子位置が決まり、残りは差フーリエ図より求め、合計6個の重原子が見出された。非対称単位にIX/X-bpが3分子存在すると予想され、IX-bpの解析(非対称単位に1分子)ですでに求められていた2個の重原子間距離を参考にして、非対称単位中のIX/X-bp3分子に重原子2個ずつを帰属させた。重原子パラメータの精密化をMLPHAREにより行い、位相の改善には、DMに含まれているsolvent flatteningとhistogram matchingを併用し、溶媒領域を50%として4.0 Å分解能から始めて100サイクルの繰り返しにより2.5 Å分解能まで拡張し、Rfree値を0.29に下げることができた。この位相で計算したフーリエ図の上には、非対称単位中の3個のIX/X-bp分子を示す電子密度が明瞭に現れ、 α -ヘリックスや β -ストランドを解釈し、2個の重原子位置を含め、それぞれ3分子間で重ね合わせることができた。次にNCS平均化法をDMにより100

サイクル計算し、Rfree値が0.27に下がった。改良された電子密度図は非常に明瞭で、主鎖や側鎖を示す特徴的な電子雲が明確になった。しかし、AB鎖間を結ぶジスルフィド結合位置の少し手前から始まる長い中央ループについては、電子密度が存在するにもかかわらず、今までに整合性のあるモデルを構築することができなかった。これは、単量体のC型レクチンMBP(PDB ID: 1MSB)を参考にしてきたために中央ループは本体側に折り返すものだという先入観が働き、ジスルフィド結合を主鎖と間違えて解釈したためであった。改めて解釈した結果、問題の両鎖の中央ループは本体から外側に向かい、互いに隣鎖本体に深く入り込んでいた。これは、A鎖(B鎖)の本体部分とB鎖(A鎖)の中央ループを組み合わせる、言い換えれば中央ループを交換することによって、もとのC型レクチンの基本骨格C型CRDフォールドを再現できた。すなわち、2量化に際して中央ループのドメインスワッピングが起きたと考えられた。これは、IX/X-bp(PDB ID: 1IXX)の構造²⁾の大きな特徴であり、2量化によって、新しい凹型表面が生じ、ここに凝固因子が結合すると予想された。生化学実験により、凝固因子側の結合部位はGlaドメインであると確認されていたが、X-bpとX因子のGlaドメイン複合体のX線解析の結果、予想どおり、GlaドメインがX-bpの凹型表面に結合していた(PDB ID: 1BJ3)³⁾

その後、IX/X-bpと同様の構造をもつタンパク質が次々と蛇毒から見つかり、現在、C型レクチン様タンパク質ファミリーと呼ばれている。それらは、血小板膜表面のGPIbやGPIa/IIa、フォン・ヴィレブラント因子等に結合し、血小板の凝集促進あるいは阻害を引き起こす。これらの複合体のX線解析により、ターゲットとなるタンパク質はいずれも蛇毒タンパク質の凹型表面に結合していること、結合領域のアミノ酸は変異しやすく、種々のターゲットに対応可能なことなどが明らかにされてきた。おそらく、蛇毒は進化の過程でC型CRDという構造単位を合理的かつ有効に利用し、攻撃的な新機能を獲得したものと推察した。

文 献

- 1) H. Atoda, M. Hyuga and T. Morita: *J. Biol. Chem.* **266**, 14903 (1991).
- 2) H. Mizuno, Z. Fujimoto, M. Koizumi, H. Kano, H. Atoda and T. Morita: *Nature Structural Biol.* **4**, 438 (1997).
- 3) H. Mizuno, Z. Fujimoto, H. Atoda and T. Morita: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **98**, 7230 (2001).

熱帯熱マラリア原虫由来酵素群のX線結晶構造解析

田中信忠

「マラリア」は、「エイズ」や「結核」とともに世界三大感染症の1つとして知られており、ハマダラ蚊によって媒介される原虫性疾患である。世界中で毎年数億人がマラリアに感染し、100万人以上が死亡している。しかも、既存の抗マラリア薬耐性原虫の出現により被害は拡大傾向にあり、新規抗マラリア薬の開発が求められている。ヒトに感染する5種類のマラリア原虫の中で、熱帯熱マラリア原虫 *Plasmodium falciparum* は最も危険な原虫である。そのゲノムの塩基配列にはAT含量が80%を超えるという特徴があるため、熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質の大量調製は困難な場合が多く、それらに関する知見はさきわめて少ない。

1990年代後半から、熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質群のX線結晶構造解析が報告され始めた。熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質に関する最初の立体構造解析は、海外のグループにより熱帯熱マラリア原虫のアスパラギン酸プロテアーゼであるプラスメプシンに関して報告された。¹⁾ その後、京都薬科大学の木曾良明(現・長浜バイオ大学)らにより、強力な同酵素阻害剤が合成されている。²⁾

国内における熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質群に関する結晶構造解析に目を向けると、大阪大学の長谷俊治、栗栖源嗣らは、熱帯熱マラリア原虫由来フェレドキシンの結晶構造解析に成功している(PDB ID: 1IUE, released in 2003)。

岐阜大学の北出幸夫、中西雅之(現・松山大学)らは、昭和大学の日下部吉男、田中信忠、中村和郎らとの共同研究により、熱帯熱マラリア原虫由来S-アデノシル-L-ホモシステイン加水分解酵素(PfSAHH)の構造解析を報告した。³⁾ ヒト由来酵素(HsSAHH)との構造比較の結果、HsSAHHの活性部位で分岐側鎖であるThr60が位置する箇所がPfSAHHではCys59となっており、PfSAHHの活性部位にはHsSAHHには存在しない「くぼみ」があった。SAHH阻害剤(アデニン類似化合物)の種選択的に注目すると、アデニン環2位にフッ素を導入したSAHH阻害剤は、PfSAHH選択性を示した。これは、2位置換基がPfSAHH特有に存在する「くぼみ」に収容されるためである。

大阪大学の堀井俊宏、井上豪らは、熱帯熱マラリア原虫ピリミジン生合成酵素の1つであるオロチジン-リン酸脱炭酸酵素(PfOMPDC)の構造解析に成功し、反応機構を詳細に検討している。その後、*in silico*スクリーニングにより新規PfOMPDC阻害剤を見出し、その阻害剤との複合体の構造解析にも成功し、阻害様式を明らかにしている。⁴⁾

昭和大学の梅田知伸、田中、中村らは、岐阜大学の北

出、松山大学の中西らとの共同研究により、熱帯熱マラリア原虫非メバロン酸経路酵素の1つである1-デオキシ-D-キシルロース-5-ホスフェートレダクトイソメラーゼ(PfDXR)の構造解析に成功し、阻害剤結合に伴う構造変化や阻害剤結合様式の詳細を明らかにした。⁵⁾ 非メバロン酸経路はヒトに存在しない代謝経路であるため、抗マラリア薬の理想的標的として注目されている。

2013年5月時点で、Protein Data Bankには100以上の熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質の立体構造が登録されている。この10年間で飛躍的に構造解析数が増えているという見方もあるが、ほかの生物種由来タンパク質群に関する網羅的構造解析の成功例に比べると、熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質群に関する構造解析の成功率は著しく低い。前述のように、熱帯熱マラリア原虫のゲノム配列におけるコドンバイアスが組換え体の大量調製を困難にしているが、この点に関してはコドン最適化遺伝子を合成することによって理論的には解決可能である。一方、熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質はほかの生物種由来タンパク質に比べ挿入配列を含んでいる場合が多い点にも注目しなければならない。著者の私見ではあるが、このことが原虫由来タンパク質群の結晶化あるいは良質の結晶を得ることの妨げとなっているのではないかと考えられ、構造解析の成功率が低いことの本質的な原因であると推定される。今後、技術改良によって多くの熱帯熱マラリア原虫由来タンパク質群の結晶構造解析がなされ、新規抗マラリア薬創製に貢献することが期待される。

文 献

- 1) A. M. Silva, A. Y. Lee, S. V. Gulnik, P. Maier, J. Collins, T. N. Bhat, P. J. Collins, R. E. Cachau, K. E. Luker, I. Y. Gluzman, S. E. Francis, A. Oksman, D. E. Goldverg and J. W. Erickson: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 10034 (1996).
- 2) A. Nezami, T. Kimura, K. Hidaka, A. Kiso, J. Liu, Y. Kiso, D. E. Goldberg and E. Freire: *Biochemistry* **42**, 8459 (2003).
- 3) N. Tanaka, M. Nakanishi, Y. Kusakabe, K. Shiraiwa, S. Yabe, Y. Ito, Y. Kitade and K. T. Nakamura: *J. Mol. Biol.* **343**, 1007 (2004).
- 4) Y. Takeshima, E. Mizohata, S. R. Krungkrai, Y. Fukunishi, T. Kinoshita, T. Sakata, H. Matsumura, J. Krungkrai, T. Horii and T. Inoue: *J. Biochem.* **152**, 133 (2012).
- 5) T. Umeda, N. Tanaka, Y. Kusakabe, M. Nakanishi, Y. Kitade and K. T. Nakamura: *Sci. Rep.* **1**, manuscript number 9 (2011).

serine/threonine protein phosphatase 1 触媒サブユニット (PP1C)–阻害剤複合体

喜田昭子

生体内に存在するタンパク質の多くは何らかの修飾を受ける。リン酸化は修飾の1つであり、細胞内シグナル伝達の多くはリン酸化を受けたタンパク質がスイッチの役割をする場合が多い。リン酸化の対象となるアミノ酸はセリン、トレオニン、チロシンであり、中でもセリン/トレオニンが99%を占める。リン酸化を触媒する酵素がキナーゼであり、リン酸化されたタンパク質の脱リン酸化を触媒するのがホスファターゼである。ホスファターゼはアミノ酸残基に対する特異性からセリン/トレオニンホスファターゼとチロシンホスファターゼに分類され、セリン/トレオニンホスファターゼは化学的性質からさらにPP1, PP2A, PP2B, PP2Cなどに分類される。400個以上のセリン/トレオニンキナーゼがヒトの遺伝子上に同定されているが、セリン/トレオニンホスファターゼは40個に満たない。PP1は触媒サブユニット (PP1C), 制御サブユニット (PP1R) に分かれており、さまざまな複合体を形成することで多数存在するキナーゼに対応している。PP1Rは100種類以上存在するとされており、PP1Cの活性、基質特異性、局在などを制御している。

PP1Cの最初の構造は1995年にGoldbergらによって、阻害剤であるmicrocystin-LRとの複合体として明らかにされた。¹⁾この構造から、PP1Cの活性部位にはアスパラギン残基と水で架橋された2金属イオン中心 (MnとFeであると考えられている) が存在し、密なネットワークで強固に保持されていることが明らかになった。PP1Cの分子表面には、活性中心を分岐点として3方向にY字型に伸びる溝が存在する (図1(A))。これらの溝は、その性質によって疎水溝、酸性溝、C末端溝と名付けられている。microcystin-LRは分子の一部がPP1Cの活性部位を覆い、残りの部分は疎水溝に伸びて結合していた (図1(B))。

その後、PP1Cと、Okadaic acidやCalyculin Aなどをはじめとする各種阻害剤との複合体の結晶構造が明らかにされた。²⁾これら阻害剤はすべて活性部位を覆うように結合し、酵素反応を阻害する点で共通している。Calyculin Aは海綿から単離された毒素であり、PP1Cを強力に阻害することが明らかになった分子であるが、長鎖の中心に存在するリン酸基を活性部位に配置して疎水溝と酸性溝の2方向に鎖を伸長して結合していた (図1(C))。^{3), 4)}ほかの阻害剤はすべて活性中心から疎水溝へのみ伸長してPP1Cに結合している。

PP1Cと制御サブユニットの安定な複合体の作製は困難で、これまでに結晶構造解析された例は少ないが、2010

年に明らかにされたPP1C, spinophilin (グルタミン酸受容体の脱リン酸化状態調整などに関与する制御タンパク質) と、阻害剤の複合体の結晶構造⁵⁾では、制御タンパク質 (サブユニット) がPP1CのC末端溝の一部と結合している様子が示された (図1(D))。このことより、この複合体の基質は酸性溝または疎水溝を使ってPP1に結合するであろうことが考えられた。またこの立体構造より、PP1CにPP1Rまたはその一部が結合することで分子表面に各基質に特異的な結合部位が形成されることが示唆された。キナーゼに比して種類が少ないPP1Cが他サブユニットの組み合わせにより多くの基質に対応する能力を発揮するしくみが結晶構造解析により明らかになった例である。

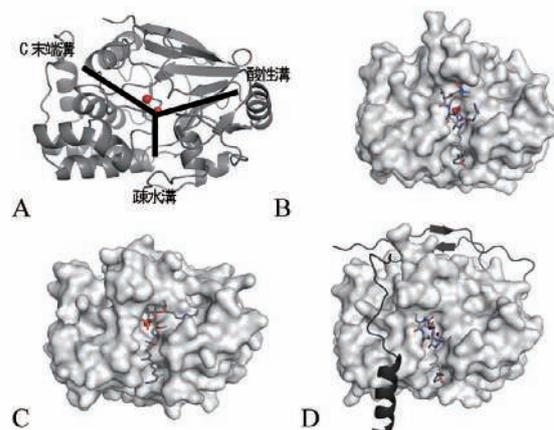


図1 PP1Cの結晶構造。活性中心の金属イオンはballで示す。B-Dでは、PP1Cは分子表面で表し、阻害剤はstickモデルで表す。A: PP1C結晶構造 (リボンモデル, PDB: 1IT6), B: PP1C-microcystin-LR複合体 (PDB: 1FJM), C: PP1C-calyculin A複合体 (PDB: 1IT6), D: PP1C-PP1R (一部)-阻害剤 (noduralin) 複合体 (PDB: 3EGH)。PP1Rであるspinophilin (一部) はリボンモデルで表す。

文献

- 1) J. Goldberg, H. B. Huang, Y. G. Kwon, P. Greengard, A. C. Nairn and J. Kuriyan: *Nature* **376**, 745 (1995).
- 2) W. Peti, A. C. Nairn and R. Page: *FEBS J.* **280**, 596 (2012) など.
- 3) M. Suganuma, H. Fujiki, H. -F. Suguri, S. Yoshizawa, S. Yasumoto, Y. Kato, N. Fusetani and T. Sugimura: *Cancer Res.* **50**, 3521 (1990).
- 4) A. Kita, S. Matsunaga, A. Takai, H. Kataiwa, T. Wakimoto, N. Fusetani, M. Isobe and K. Miki: *Structure* **10**, 715 (2002).
- 5) M. J. Ragusta, B. Dancheck, D. A. Critton, A. C. Nairn, R. Page and W. Peti: *Nat. Struct. Mol. Biol.* **17**, 459 (2010).

リボザイム

角田佳充

酵素の構成成分は、タンパク質である場合がほとんどであるが、リボ核酸(RNA)である場合も知られている。触媒活性をもつRNAはリボザイムと命名され、この発見は大きなインパクトを与えた。これまでに、多数の天然リボザイムが報告されている。ほとんどのリボザイムは、自己触媒を行い、RNAの切断を行うものと、RNAのスプライシング反応を行うものがある。一方、基質に対して反応を触媒するリボザイムとしては、ペプチド結合生成を行うリボソームと、前駆体tRNAの5'リーダー配列の切断を行うリボヌクレアーゼP (RNase P) (図1) がある。リボソームとRNase Pは、生体内ではRNAがタンパク質との複合体を形成して酵素反応が行われる。つまり、RNA-タンパク質複合体を形成し、活性部位をRNAが担っていることになる。

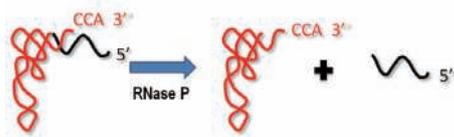


図1 RNase Pの酵素活性

RNase Pはリボソームと同様、RNAとタンパク質から構成されているが、そのサブユニット組成は進化系統(真核生物、真正細菌、アーキア)間で異なっている。すなわち、大腸菌を代表とする真正細菌のRNase Pは、1分子のRNAと1分子のタンパク質からなり、 Mg^{2+} の高濃度条件下ではRNAサブユニットのみでpre-tRNAを切断する。真正細菌RNase Pの結晶構造解析については、2010年に真正細菌 *Thermotoga maritima* のRNase Pホロ酵素とtRNA^{Phe}と5'リーダー配列RNAの複合体として報告された。¹⁾ 活性部位は、広く生物に存在するRNase Pにおいて高度に保存されているウリジン塩基のリン酸骨格と、活性に重要な2つの金属イオンによって形成されていた。この活性部位の構造と、保存されたRNase P-tRNAの相互作用は、バクテリアからヒトまで広く生物に存在するRNase Pが共通な反応メカニズムをとっていることを示唆していた。

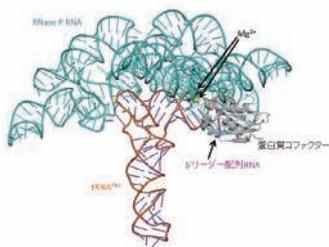


図2 真正細菌RNase Pの結晶構造

一方、アーキアのRNase Pは、真核生物のRNase P同様、1分子のRNAと複数のタンパク質サブユニットからなる。アーキアのRNase Pについては、RNA成分を含んだ結晶構造解析の例はこれまでのところ報告されていないが、RNase Pを構成するタンパク質サブユニットの結晶構造解析は数多く報告されている。そのうち、超好熱アーキア *Pyrococcus horikoshii* OT3のRNase Pのタンパク質サブユニットにおいては、タンパク質成分のみで複合体を形成していることが2例示されている。つまり、PhoPop5-PhoRpp30複合体の結晶構造は、ヘテロ四量体を示し、PhoRpp21-PhoRpp29複合体は、ヘテロ二量体として決定されている。^{2),3)} 両複合体とも、生化学的な実験により、それぞれの複合体の形成がRNase Pの酵素活性に重要であることが示されている。また、PhoRpp38はPhoRNAに結合することで、PhoRNAの耐熱性構造を形成していることが示されている。したがって、アーキアや真核生物のRNase Pは、真正細菌のRNase Pよりも、さらに複雑なRNA-タンパク質複合体を形成していると考えられる。

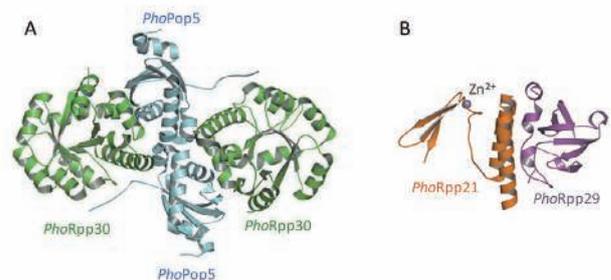


図3 PhoRNase Pタンパク質の多量体の結晶構造
A) PhoPop5-PhoRpp30, B) PhoRpp21-PhoRpp29

ここでは、リボザイムの発見の端初となったRNase Pについて概説した。今後、ますます多くの発見がなされていることが期待でき、われわれの想像をはるかに超えて、リボザイムの重要性が明らかになっていくと想像される。

文献

- 1) N. J. Reiter, A. Osterman, A. Torres-Larios, K. K. Swinger, T. Pan and A. Mondragon: *Nature* **468**, 784 (2010).
- 2) S. Kawano, T. Nakashima, Y. Kakuta, I. Tanaka and M. Kimura: *J. Mol. Biol.* **357**, 583 (2006).
- 3) T. Honda, Y. Kakuta, K. Kimura, J. Saho and M. Kimura: *J. Mol. Biol.* **384**, 652 (2008).

イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素と酵素の耐熱化機構研究

熊坂 崇

タンパク質の合目的改変技術開発のための基礎研究は1980年代後半から始まった。その代表例であるイソプロピルリンゴ酸脱水素酵素 (IPMDH) は、微生物や植物のロイシン生合成系で働き、補因子 NAD^+ 、 Mg (あるいは Mn) 存在下、3-イソプロピルリンゴ酸 (IPM) を脱水素および脱炭酸して2-オキソイソカプロン酸を生産する。クエン酸回路で働くイソクエン酸脱水素酵素 (ICDH) も類似の反応を司るが、IPMDHはこの酵素から進化的に分岐し、異なる基質特異性を獲得したものと考えられる。またロイシン生合成系に属するホモイソクエン酸脱水素酵素 (HICDH) も反応機構は共通で、これらは β -脱炭酸脱水素酵素ファミリーを形成する。

本酵素の最初の構造 (PDB ID: 1ipd) は、1991年に今田勝巳と勝部幸輝らが決定した。¹⁾ この酵素は大島泰郎が発見した高度好熱菌 *Thermus thermophilus* (*Tt*) に由来し、高等動物を除く多くの生物に存在し高い相同性を有する。大島を中心に展開されたタンパク質工学の基礎研究で、構造構築原理や耐熱化機構の解明の材料に供された。

*Tt*IPMDHは二量体を形成し、345残基のペプチド鎖は2つのドメイン (中央の二量体形成部分と両側に張り出した部分) で構成される (図1)。他構造との比較から、基質は両ドメイン間の溝に結合し、反応に伴うドメインの開閉が示唆された。さらに耐熱化因子として、分子内疎水性コアの空間充填の効果などを見出している。なお、回折強度測定には当時開発中のイメージングプレート自動回折計がその威力を発揮した。

さらに耐熱化機構を探るため、田中信夫と森山英明らは大島らとともに、*Tt*IPMDHと常温で生育する枯草菌のIPMDHを融合したキメラ酵素群とその変異体について数十種類に及ぶ一連の構造研究を行った。その結果キメラ酵素に固有のループ部分での水素結合やペプチド二面角の最適化などの耐熱化因子を見出した。さらに異なる温度での解析も手がけ、1996年に中迫雅由らとクライオ条件での水和構造の変化を、2000年に白色ラウエ法による時分割測定で昇温時に生じる分子表面の親水性側鎖の構造変化を観察した。

これらの耐熱化にかかわる変異は、天然および変性状態の間の自由エネルギー差を生育温度で最適化する一般的な戦略と言える。竹中章郎と関口武司らはその観点から、1994年に対照となる中等度好熱性乳酸菌のIPMDH構造 (PDB ID: 2ayq) を解析して比較し、冗長なループなどユニークな特徴を見出し、²⁾ 耐熱性向上にも成功した。今日、酵素の耐熱化戦略は、分子内相互作用の強化・最適化、分子表面積のコンパクト化、変性状態の不安定化などに整理

されている。この理解に至るには、他酵素の成果はもちろん、G. A. Petsukoらなど多くの研究者により、さらに多種のIPMDH構造が解析されたことも重要であった。新展開として、2012年には渡邊信久らが650 MPaの高圧条件で深海微生物のIPMDHの構造を調べ、耐圧化と高圧変性の機構を検討した。

一方、基質認識と反応機構の研究も進められた。1994年にJ. H. Hurleyらが NAD^+ 複合体構造 (PDB ID: 1hex) を、1998年には今田と稲垣賢二らが鉄酸化細菌由来酵素とIPMの複合体 (PDB ID: 1a05) を高分解能で解析し、IPM結合によるドメイン開閉を示した。S. A. Doyleらが2000年に大腸菌ICDHのIPM、 Mg 、 NADP 複合体構造を報告し共通の反応機構の理解は進んだが、IPMDHは補酵素が異なり、その特異的阻害剤は抗菌剤開発などにつながる。柿沼勝巳と江口正らは大島らと共同で基質類縁体を合成して反応機構の研究を進め、田中と筆者らとともに解析した阻害剤との複合体構造 (PDB ID: 2ztw) では、脱炭酸した合成基質が互変異性をもって開構造状態で結合し阻害することがわかった。³⁾ その後2013年には NADH 存在下で未反応のIPMが結合した複合体構造 (図1) が報告され、基質認識と開閉の機構が明らかとなった。なお、西山真らはこれらの酵素群の構造比較により、HICDHの基質特異性改変に成功し、2005年には構造も決定した (PDB ID: 1x0l)。ここまで多面的に研究された酵素は貴重で、今後も幅広く研究の試料に活用されるだろう。

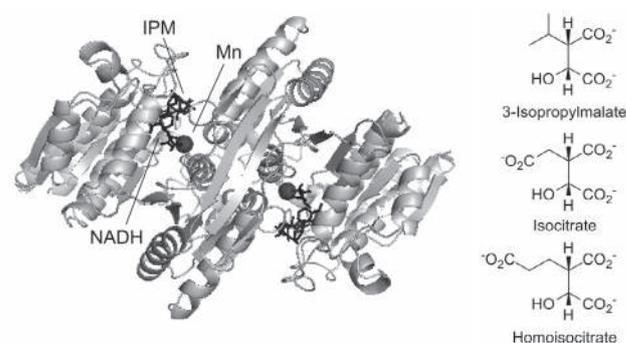


図1 *Tt*IPMDHの結晶構造 (PDB ID: 4f7i) と基質

文献

- 1) K. Imada, M. Sato, N. Tanaka, Y. Katsube, Y. Matsuura and T. Oshima: *J. Mol. Biol.* **222**, 725 (1991).
- 2) D. Tsuchiya, O. Matsumoto, T. Gorai, T. Sekiguchi, Y. Nosoh and A. Takenaka: *Prot. Eng.* **7**, 1166 (1994).
- 3) E. Nango, T. Yamamoto, T. Kumasaka and T. Eguchi: *Bioorg. Med. Chem.* **17**, 7789 (2009).

クラミドモナスの炭酸脱水酵素

鈴木 薫

炭酸脱水酵素 (Carbonic anhydrase : CA) は、二酸化炭素 (CO₂) の炭酸化とその逆反応を触媒する酵素である。活性中心に亜鉛原子を保持する金属タンパク質で、10⁶/s というきわめて高い酵素活性をもつことに着目して、古くから数多くの研究が行われてきた。最近では、CAは光合成に限らず、酸-塩基のバランス、CO₂や炭酸イオンの輸送、呼吸、骨の再吸収、尿の産生、糖新生、脂質合成など広範囲に及ぶ生理反応に関与していることが明らかにされた。CAはアミノ酸配列および立体構造の比較から、 α CA、 β CA、 γ CAの3種類に分類されている。本酵素の構造は、1975年にK. K. Kannanらによってヒト由来CAが構造解析された (PDB ID : 2cab)。細菌、植物から哺乳類に至る広範囲に存在するCAの構造研究は、分子進化の点からも構造生物学の新たな発展につながるものと期待されている。

特に α CAでは数多くのアイソザイムの存在が発見された。例えばD. A. Whittingtonら (2001年) がヒトCAのアイソザイムである α CA12の構造 (PDB ID : 1jd0) を、V. Alterioら (2009年) が α CA9の構造 (PDB ID : 3iai) を、J. A. Cuesta-Seijoら (2011年) が麹菌CAの構造 (PDB ID : 3q31) を明らかにしている。 β -CAの構造は、P. Stropら (2001年) が好熱性古細菌 *Methanobacterium thermoautotrophicum* 由来の二量体構造 (PDB ID : 1g5c) を、三橋敏ら (2000年) が赤藻由来の四量体構造 (PDB ID : 1ddz) を、さらに同年M. S. Kimberらがエンドウ豆由来の八量体構造 (PDB ID : 1ekj) を報告し、溶媒の塩濃度に依存してオリゴマーとしての多様な状態で存在することが明らかになった。 γ -CAの構造は、1996年にC. Kiskerらが古細菌の *Methanosarcina thermophila* 由来の構造 (PDB ID : 1thj) を解析した。

単細胞緑藻クラミドモナス (*Chlamydomonas reinhardtii*) は、単細胞の真核生物である。大きな葉緑体を用いて光合成を行い、ミトコンドリアを保有し、2本の鞭毛を使って水中を泳ぐことができるなど、植物と動物の性質を兼ね備えた奇妙な生物である。アミノ酸配列の相同性からクラミドモナスの α CAは、ほかの生物とはまったく異なる独立の分子進化系統を示すなど分子生物学的にも大変興味深い。クラミドモナスは光合成のCO₂固定のために、低CO₂濃度条件下で発現する高いCA活性をもつ α CA1と、高CO₂濃度条件下で発現する低いCA活性をもつ α CA2が存在することを、福澤秀哉、藤原祥子らは見出した。また、

宮地重遠のグループにより本酵素は分泌性の糖タンパク質であることが報告されている。筆者らは、X線解析によって以下のような α CA1の立体構造 (PDB ID : 3b1b) を明らかにした。サブユニットは一部のペプチドが切除されて長鎖と短鎖に分かれるが、両鎖はジスルフィド結合で結ばれている。さらにサブユニット同士もジスルフィド結合で結ばれて二量体の形成 (図1参照) を補強している。¹⁾このような特異な構造はほかの生物種では見られない新しい特徴である。しかし、サブユニット内の活性部位の構造は高度に保存されている。活性部位では亜鉛原子が3つのヒスチジン残基と水分子に結合している。サブユニット当たり3つのアスパラギン残基にN-グリコシル化が起こっている。

α 、 β 、 γ の3つのタイプのCAの間には有意なアミノ酸配列の相同性はなく、全体の立体構造は互いにまったく異なっている。しかし、活性部位では、亜鉛原子が触媒としての重要な機能を果たしていることから、これら3つのタイプのCAは類似の酵素活性部位を創生するために異なる祖先遺伝子から独立的に進化したものであると考えられる。

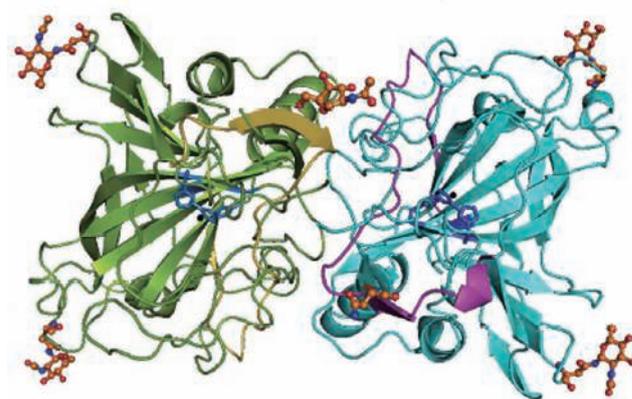


図1 α CA1の分子構造 (PDB ID : 3b1b)。サブユニット (長鎖を緑色、短鎖を黄色) とサブユニット (長鎖を青色、短鎖を紫色) が二量体を形成している。各サブユニット真中の濃青色の部分は活性中心を示す。

文献

- 1) K. Suzuki, S. -Y. Yang, S. Shimizu, E. C. Morishita, J. Jiang, F. Zhang, M. M. Hoque, Y. Sato, M. Tsunoda, T. Sekiguchi and A. Takenaka: *Acta Cryst.* **D67**, 894 (2011).

分子置換法の発展を促したリポアミド脱水素酵素

竹中章郎

脱水素酵素 (DH) には多くの種類があり、それらは生体内の至るところで機能しているので、X線解析の数も非常に多く、現在すでに2,637個がPDBに登録されている。本稿はこれらを網羅するものではない。タンパク質結晶学の歴史を顧みると、ヘモグロビンやミオグロビンの次にX線解析が発表されたのは、D. C. Phillipsらによる糖加水分解酵素のリゾチームであったが、その後DHでは、M. G. Rossmannらによる乳酸脱水素酵素とD-グリセルアルデヒド-3-リン酸脱水素酵素、そしてH. Eklundらによるアルコール脱水素酵素とX線解析が続いた。日本ではリポアミド脱水素酵素 (LPDH) の解析が行われた。本酵素は分子置換法で位相決定が試みられた最初の例でもあったので、本稿ではこれらに焦点を当てることにする。

LPDHは米Texas大のL. J. Reedと小池正彦・吉子らが1950年代から1970年代にかけて明らかにしたピルビン酸脱水素酵素複合体 (PDC) の構成成分 (E1, E2, E3) の1つである。彼らは電顕像や種々の物理化学的手法を用いて、イースト菌のPDCは60個のE1と60個のE2そして24個のE3が対称532に従ってフットボールのような形をしていることを明らかにした。このPDCは中央代謝において解糖系由来のピルビン酸からアセチル基をCoAに結合させてクエン酸回路に送り込む機能を担い、呼吸系の生命体にとって非常に重要なタンパク質複合体である。E1がピルビン酸脱水素酵素で、E2はアセチル基をCoAに結合させるアセチル転移酵素、そしてE3がE2の還元型リポイル基を酸化型に戻す酵素のLPDHである。このPDCは多数のタンパク質で高度に組織化された超分子の典型例である。単体で機能するタンパク質は多数存在するが、PDCのような超高次複合体の分子機械としての仕組みを解明することはたいへん興味深いことであった。しかし当時はこのような超分子に挑戦するのは簡単ではなかった。1980年頃に東工大の笹田義夫先生のもとに三共 (現在の第一三共) の田村千尋氏よりイースト菌から集めたLPDHのサンプルが提供された。筆者はこのサンプルをX線解析することになった。

LPDHは塩析効果を示さないので、脱塩法によって単結晶を得た。管球X線源を用いてプリセッションカメラでX線回折像を撮影し、空間群と格子定数を決めた。マルチフィルムで収集した回折パターンを処理するために阪大蛋白質研究所のデンストメータを使用した。しかし、バックグラウンドが高くダイナミックレンジが狭かったので、良質の強度データを得ることができなかった。その後、笹田研ではノニウス社製のArndt-Wonnacott回転カメラを購入

したので、これを用いて回折パターンを再度収集し、回折写真のデジタル化、指数付けならびに積分強度導出の処理をケンブリッジのMRC研究所に依頼した。送られてきたデータの最高分解能は4.5 Åであった。

本結晶は少しでも塩が混じると溶解したので、位相決定には同形置換法が使えなかった。別の方法を苦慮していたとき、LPDHはすでにX線解析されているグルタチオン還元酵素とアミノ酸配列の相同性が高いという論文が発表された。そこで気づいたのが前例のない以下のシナリオであった。¹⁾ (1) 自己回転関数およびグルタチオン還元酵素の座標を用いたクロス回転関数でLPDHの方位を決める。(2) Rマップ法で並進位置を決める。(3) 分子対称および溶媒領域の電子密度図を改良しながらフーリエ変換/逆変換で位相の改善と拡張を行う。

(1) の計算ではRossmannらが作製したソフトを利用して、2回回転対称をもつ二量体LPDH分子の方位を有意なレベルで決めることができた。(2) では自作したプログラムを用いて、R因子の値がわずかに凹む位置を見つけた。(3) では既存のソフトをリンクして利用し、位相変化が収斂するまで計算を繰り返した。その結果、 α ヘリックスや β シートの電子密度が改善され、加えていないFAD分子の電子密度が現れたので、分子置換が成功したとの実感をえた。²⁾ その後、坂部知平先生のご好意によりPFの放射光で測定した2.5 Å分解能のデータを用いて解析した結果、4.5 Å分解能の構造が正しかったことを実証できた。

われわれより少し早い時期にオランダの友人J. DrenthとW. HolらがバクテリアのLPDHを解析したことを、J. N. Jansoniusが知らせてくれたので、彼らを訪問して真核生物のLPDHには手を出さないとの確約を得た。驚いたことに彼らも分子置換法で構造決定をしていたのである。その後、われわれは分子置換において残基の確認に有効な R_{omit} 法を考案した。非対称単位に複数のタンパク質が存在する場合の多体分子置換法の開発ではJ. Navazaに先を越された。LPDHの構造研究はブタ→ヒト→高度好熱菌に、複合体ではブタのPDCやOGDC (2-オキシグルタル酸脱水素酵素複合体) に発展したが、残念ながら東工大の定年退職で頓挫した。

文 献

- 1) 竹中章郎：日本結晶学会誌 48, 311 (2006).
- 2) A. Takénaka, et al.: *J. Biochem.* 103, 463 (1988).

糖質代謝の理解と糖生産に有用な糖異性化酵素

神鳥成弘

「TIMバレル」としてよく知られるトリオースリン酸イソメラーゼをはじめ、糖の異性化酵素は、生体内の糖質代謝で重要な役割を果たしている。また、ブドウ糖(D-グルコース、アルドース)⇌果糖(D-フルクトース、ケトース)の反応を触媒するD-グルコースイソメラーゼ(別名D-キシロースイソメラーゼ)は工業的に重要で、デンプンから作られたブドウ糖を果糖に変換するのに使われている。清涼飲料水の原料表示にある「ブドウ糖果糖液糖」は、この酵素により生産されており、この技術開発は日本において行われた。¹⁾ここでは、単糖を基質とし、アルドース⇌ケトース異性化、および1つの炭素の立体配置を変換させるエピマー化を触媒する酵素について述べる(図1)。

D-リボース5-リン酸イソメラーゼは、D-リボース5-リン酸⇌D-リブローース5-リン酸の反応を触媒する酵素で、ペントースリン酸経路において重要な酵素である。石川一彦らは2002年に*Pyrococcus horikoshii*由来の酵素、浜田恵輔・宮野雅司らは2003年に*Thermus thermophilus* HB8由来の酵素についてX線結晶解析を報告した(PDB ID: 1LK5, 1UJ4)。この酵素はオープンβシート構造をもつ2つのα/βドメインからなり、4量体または2量体を形成し、シスエンジオレート中間体を経る反応機構が予想された。よく似た基質に働くまったく異なる酵素として、中村頭・三木邦夫らは、2012年に古細菌のAMP代謝経路において見出された*Thermococcus kodakarensis* KOD1由来D-リボース1,5-ビスリン酸イソメラーゼのX線結晶解析を報告した(PDB ID: 3A11)。この酵素は、αドメインとα/βドメインからなり、6量体を形成し、1位炭素がリン酸化された糖の開環を含めた反応機構が提唱されている。吉田裕美・神鳥成弘らは、2007年に*Pseudomonas stutzeri*由来L-ラムノースイソメラーゼのX線結晶解析を報告した(PDB ID: 2I56)。²⁾この酵素は、L-ラムノース(アルドース)⇌L-ラムニュロース(ケトース)のほか、D-アロース⇌D-プシコースの異性化も触媒できることから、D-プシコースからD-アロースの生産に使われている。構造は、TIMバレルからなり、4量体を形成し、冒頭に触れたD-グルコースイソメラーゼと相同性をもつ。変異体を用いたX線結晶解析により反応の各ステップでの構造を得て、水素原子が結合電子対とともに1位と2位炭素間で移動するhydride shift反応機構が予想された(図2)。また、2010年にはD-アラビノース⇌D-リブローースの反応を触媒する*Bacillus pallidus*由来D-アラビノースイソメラーゼのX線結晶解析を報告している(PDB ID: 3A9R)。

伊藤貴文・三上文三・村田幸作らは、2000年にN-アセチルD-グルコサミンの2位をエピマー化し、N-アセチルD-マンノサミン(シアル酸の前駆体)を生成するブタ腎臓由来N-アシルD-グルコサミン2-エピメラーゼのX線結晶解析を報告した(PDB ID: 1FP3)。構造は特徴あるα6/α6バレルからなり、興味深いことに、この酵素ときわめて構造相同性が高い*Salmonella enterica*および*Escherichia coli*由来Yihsタンパク質が、D-マンノース⇌D-フルクトースの異性化を触媒することも報告している(PDB ID: 2ZBL, 2RGK)。吉田・神鳥らは2007年にD-タガトースの3位をエピマー化する*Pseudomonas cichorii*由来D-タガトース3-エピメラーゼのX線結晶解析を報告した(PDB ID: 2QUL)。この酵素は、リン酸化されていないケトースの3位をエピマー化する最初の例で、D-フルクトースにも作用しD-プシコースを生成できることから、D-プシコースの生産に利用されている。構造はTIMバレルからなり、2量体を形成し、シスエンジオレート中間体を経る反応機構が予想された。

糖異性化酵素をはじめ糖質関連酵素についての研究・産業への応用は、日本の得意とするところであり、今後のさらなる発展が期待される。

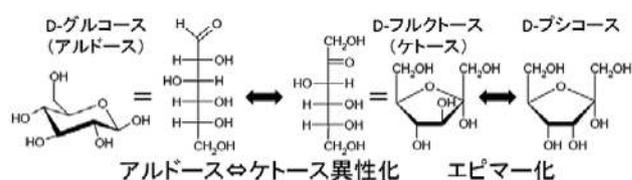


図1 アルドース⇌ケトース異性化とエピマー化の例

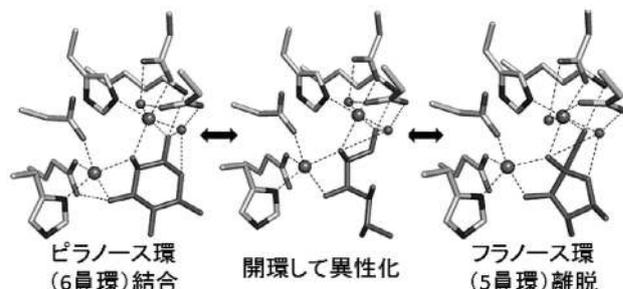


図2 L-ラムノースイソメラーゼ触媒反応の各ステップにおけるX線構造

文献

- 1) Y. Takasaki: *Agr. Biol. Chem.* **30**, 1247 (1966).
- 2) H. Yoshida, M. Yamada, Y. Ohyama, G. Takada, K. Izumori and S. Kamitori: *J. Mol. Biol.* **365**, 1505 (2007).

シクロフィリン

今野美智子

免疫抑制剤シクロスポリン A (CsA) に結合するタンパク質シクロフィリンは, *in vitro*においてプロリンを含むペプチドのシス-トランス異性化反応を促進する活性をもつ。原核生物から真核生物まで広く存在し, 真核生物では多種のアイソザイムがあり, シクロフィリン A (CyPA) は, 細胞質に大量に存在する。ヒトでは細胞質, 核, ミトコンドリア, 小胞体など8種類以上知られている。大腸菌では, 細胞質とペリプラズマに存在する。1991年から1992年にかけて活性化されたT細胞におけるCsAによるインターロイキン2の分泌の阻害機構が解明された。それは, Ca²⁺/カルモジュリン依存シグナル伝達過程で, CsAとCyPAの複合体がホスファターゼであるカルシニューリンに結合し, その活性を阻害し転写因子NFATの細胞質から核への移動を阻止することによる。構造的に関連がない免疫抑制剤FK506に結合するタンパク質FKBPも, 複合体がカルシニューリンに結合し, 同じように転写因子NFATの核への移動を阻止する。このFKBPとの複合体の立体構造は1995年にJ. P. Griffithらによって報告され(PDB ID: 1TCO), CyPAとCsAとカルシニューリンの複合体は, 2002年にH. KeらとS. C. Harrisonらにより報告された(PDB ID: 1M63, 1MF8)。しかし, CsAは, 生体内では存在せず, 依然シクロフィリンの働きは未知である。HIV-gagのプロテアーゼ切断から得られる核酸を覆っているタンパク質カプシドとCyPAの結合で宿主に対して感染可能な完全なウイルス粒子の形成の阻害が報告され, この複合体の立体構造は, Gly-*trans*-Proがつく(PDB ID: 1AK4)ことを示す。

1991年から1993年にかけてヒトCyPAの立体構造およびCsAとの複合体の立体構造がX線結晶構造解析とNMRを手段としてスイスのM. D. Walkinshaw, K. WuthrichらとアメリカのH. Ke, C. T. Walsh, G. Wagnerらにより報告された。彼らは, またシス型プロリンを含むペプチドとCyPAの複合体の立体構造を報告し, ペプチドのプロリンのC=Oの酸素とシクロフィリンに共通に存在するアルギニン側鎖のNとの間に水素結合の形成が示され, これらを反応中間体として捉えた。筆者らは, プロリンを含むペプチドと大腸菌由来CyPA (PDB ID: 1LOP)¹⁾ およびCyPBの複合体の立体構造 (PDB ID: 1V97, 1VAI)²⁾ を決め, CyPBにおいて, 初めて歪んだトランス型プロリンを含むテトラペプチドを観測した(図1)。筆者は, 水溶液中での反応において, アルギニンの側鎖がペプチドのプロリンの骨格のC=Oの酸素でなく窒素原子にプロトンを渡してAla-Pro間のC-N結合が一重結合となり異性化反応が進むことを指摘し,

アルギニン側鎖のNとC=Oで水素結合を形成しているペプチドフォームはインヒビターであるとした。

シクロフィリンは, シス-プロリンを含むRHaseA, イムノグロブリン軽鎖, carbonic anhydrase II, コラーゲンタイプIII, RNase T1などタンパク質のリフォールディングを促進することから, 生体内でフォールディングを助ける機能をもつとの意見もある。しかし, 酵母菌においてすべてのシクロフィリンとFK506結合タンパク質の欠損型菌においても生存することが報告され, 生体における本来の機能の追及がなされ, 興味ある実験が近年報告された。不滅であるが腫瘍ポテンシャルの欠けたRWPE-1細胞をアラキドン酸に浸すとミトコンドリアに存在するCyPDのリン酸化とミトコンドリアの膨潤が観測される。アポトーシス誘導剤をHEN293T細胞に加えるとミトコンドリアからチトクロームcの放出が誘導されアポトーシスとなる。アンチアポトーシス因子Bcl2タンパク質を大量に発現させるとアポトーシスを抑えるが, ヒトCyPDの大量発現は, この抑制効果を促進する。CyPDとCsAの複合体の立体構造は, 三木邦夫ら(京大)により報告された(PDB ID: 2Z6W)。CyPDはミトコンドリア分裂の過程でミトコンドリアのセントロメアの形成の段階に関与しているとする上記の実験結果は説明可能であることを指摘し, 今後, シクロフィリンの機能の解明に向け更なる研究がなされることを期待する。

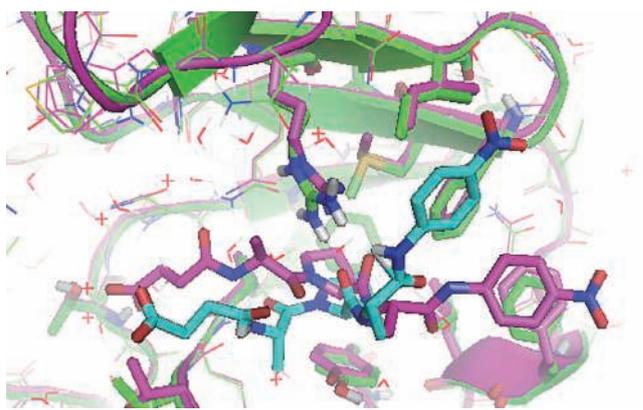


図1 Suc-Ala-Pro-Ala-pNAのcis-Proと結合するCyPA(緑)と歪んだtrans-Proと結合するCyPB(赤)の比較

文献

- 1) M. Konno, M. Ito, T. Hayano and N. Takahashi: *J. Mol. Biol.* **256**, 897 (1996).
- 2) M. Konno, Y. Sano, K. Okudaira, Y. Kawaguchi, Y. Yamagishi-Ohmori, S. Fushinobu and H. Matsuzawa: *Eur. J. Biochem.* **271**, 3794 (2004).

第 5 章

タンパク質結晶学

13. その他のタンパク質

パスツレラ毒素

北所健悟

細菌が産生するタンパク毒素は、一般に細菌感染の成立において主要な病原因子としての役割を果たしている。細菌性タンパク毒素の特徴は「病気を起こすのに必要なすべての機能を一分子内に包含する」という点にある。一般に、タンパク毒素は、宿主体内を適切に移行し、標的組織および細胞を的確に認識し、必要な場合は細胞内侵入を果たしたあと、確実に標的分子に致命的な影響を与える。タンパク毒素は厳格な宿主生体分子認識能を駆使してこれらの全過程を自律的に行うことができる、巧みに構成された超分子複合体であり、それ自体が分子マシーナリーであると言える。このように複合的な機能をもつ毒素タンパクの構造解析は1990年頃始まった。最初に構造決定された細菌毒素は、毒素原性大腸菌の易熱性エンテロトキシンであり、¹⁾これを契機としてジフテリア毒素などの構造が立て続けに決定された。構造決定された毒素は特徴的に多くのドメインを有し、新規な構造モチーフも見受けられ、構造的に興味深いものが多かった。

パスツレラ・マルトシダ (*Pasteurella multocida*: *Pm*) はウシの出血性敗血症、ブタ萎縮性鼻炎、家禽コレラ、など多種類の動物に種々の症状の病気を起こす病原細菌である。最近ではペットを介して感染する本菌による人獣共通伝染病(パスツレラ症)が問題となっている。実際にペットとなるイヌやネコの本菌の保有率は70%以上であると言われている。*Pm*の病原性と感染症の病態との関連性については不明な点が多いが、特定の血清型の*Pm*が特有のタンパク性毒素(PMT)を産生することが知られていた。PMTは種々の動物に対して致死活性を示すほか、細胞レベルでは、ヘテロ三量体GTP結合タンパク質のGqやG_{12/13}など細胞の生命活動にかかわる情報伝達分子を活性化することが知られており、その活性化メカニズムの詳細は不明であった。われわれは、本菌が産生するタンパク性毒素(PMT)のうち、宿主細胞内で作用する領域(C-PMT)を結晶化し、大型放射光施設SPring-8/BL44XUのビームを利用してX線結晶構造解析することで、その立体構造を決定することに成功した。²⁾その結果、C-PMT分子はトロイの木馬様の全体像を呈しており、それぞれ木馬の脚(C1)、体躯(C2)、頭(C3)に相当する3つの機能ドメインから構成されていることがわかった(図1)。C1ドメインには細胞膜成分である脂質に結合するシグナルがあり、実際にC-PMT分子を宿主細胞膜の細胞質側表面に誘導する機能があることがわかった。さらに、C3ドメインには酵素活性中心と思われるクレフトが存在し、毒素分子の酸化還元状態によってC3ドメイン

の構造が大きく変化して還元条件下でのみ、触媒トライアド(酵素活性にかかわる3種のアミノ酸の配置構造)がクレフト内で形成されることを見出した。また、C-PMTで見出された触媒トライアドの空間配置はパパインなどの典型的なシステインプロテアーゼのものと一致した。これらは、野生型のC-PMTに加えて、二種の還元型毒素変異体の立体構造解析の結果から解明できた。つまり、PMTがパパイン様の触媒領域をもつこと、PMT分子の構造自体が酵素活性のオン・オフの制御にかかわっていること、PMTは宿主の細胞膜の細胞質側表面で作用していることがわかった。一般に細菌毒素は宿主体内の移行、標的組織への侵襲、標的細胞への結合と侵入、生体成分の修飾を自動的に行う多機能分子であり、PMTにおいてその多機能性を担うメカニズムの一端が構造解析から明らかとなった。

その後の研究から、PMTの活性の本体であるC3ドメインが脱アミド化酵素で、Gタンパク質のグルタミンをグルタミン酸に変換して、恒常的に活性をオンにするメカニズムの解明に役立った。またPMTのC1ドメインが膜融合に必須の機能を担っていることを明らかにした。³⁾これは、構造生物学手法から、機能が不明であった毒素の酵素活性の本体を明らかとした一例であると言える。

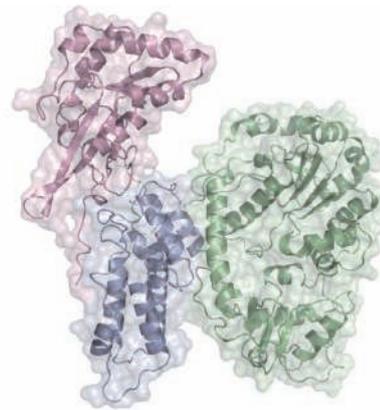


図1 C-PMTの立体構造

文献

- 1) T. K. Sixma, S. E. Pronk, K. H. Kalk, B. A. van Zanten, A. M. Berghuis and W. G. Hol: *Nature* **351**, 371 (1991).
- 2) K. Kitadokoro, S. Kamitani, M. Miyazawa, M. Hanajima-Ozawa, A. Fukui, M. Miyake and Y. Horiguchi: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 5139, (2007).
- 3) S. Kamitani, K. Kitadokoro, M. Miyazawa, H. Toshima, A. Fukui, H. Abe, M. Miyake and Y. Horiguchi: *J. Biol. Chem.* **285**, 25467 (2010).

蛇毒メタロプロテアーゼとADAM/ADAMTS

武田壮一

ハブやマムシなどのクサリヘビ科の蛇毒はタンパク質が毒素の主成分であり、触媒部に亜鉛イオンを有するメタロプロテアーゼSVMP (snake venom metalloproteinase) がその30%以上を占める。SVMPは血管壁を破壊する出血因子の本体であり、他方で、血栓形成にかかわるさまざまなタンパク質分子を標的に切断することで止血機構を破綻させ、獲物を死に追い詰める。多くの場合、1つのヘビが毒素としてドメイン構造や標的の異なる複数のSVMPを合わせもつ。1990年前後からSVMPの一次構造の解明が進むと、同時期に配列決定され始めたI型膜タンパク質であるADAM (a disintegrin and metalloproteinase) との類似性が見出され、関心が高まった。SVMPは蛇毒ADAMとも呼ばれる。

成熟したADAMはN末端からメタロプロテアーゼ (M)、ディスインテグリン (D)、システインリッチ (C) のMDCドメインを共通してもち、多くの場合EGF様ドメインをスパーサーとしてもち、その後膜貫通部と続く。哺乳動物膜型ADAMの細胞外ドメインはMDCドメインすべてをもつP-III型SVMPと約50%のアミノ酸同一性をもつ。¹⁾

1997年にTNF- α をその膜結合型前駆体から遊離型活性体に転換する酵素として17番目のADAM (ADAM17) が報告されると、シェディング酵素としてのADAMが注目されるようになった。ADAMはEGFファミリー増殖因子前駆体やさまざまなサイトカイン前駆体、それらの受容体、カドヘリンなどの細胞接着分子、アミロイド前駆体タンパク質など、さまざまな膜タンパク質分子をシェディングする。特定のADAMによる特定のタンパク質分子の時間・空間的なシェディングは発生分化の過程のみならず、生体の恒常性の維持に必須であり、その機能破綻はさまざまな疾患に結びつく。ADAMの切断配列にはコンセンサスがなく、基質認識のエキソサイトが存在することが予想されていた。

2006年にP-III型SVMPの1つVAP1の結晶構造が解明され、はじめてADAMのMDCドメインの三次元立体構造が明らかになった。²⁾ MDCドメインはC字型の分子形状を取り (図1A)、CドメインがMドメインの触媒部と対面する。これまでタンパク質間相互作用に重要と考えられていたDドメインは、主にC字型の分子形状形成のためのスキヤホールドとして機能すると考えられた。他方、CドメインのMドメインと対面する部分はADAM間で最もアミノ酸配列もその長さも可変なループ構造をもつことから、HVR (Hyper-variable region) と名付けられ、基質認識のエキソサイトとして機能する可能性が示唆された。この立体構造を基にADAMによる膜タンパク質分子のシェディ

ングのモデルが提案されている (図1B)。

ADAMTS (ADAM with thrombospondin type-1 repeat) ファミリーはADAMと類縁の可溶性プロテアーゼであり、膜貫通領域をもたないかわりに複数のthrombospondin type-1構造をもつ。ADAMTS13の部分立体構造の解明により、すべてのADAMTSはディスインテグリン様構造をもたず、かわりにADAMのCドメイン様の構造を2つもつことが判明した。³⁾ 変異体解析によりADAMTS13がもつ2つのCドメインのHVRおよびその周辺ループ部が実際に基質VWFを認識するエキソサイトであることが示された。

ADAMおよびADAMTSがもつCドメインは新規のタンパク質間相互作用モチーフであり、プロテアーゼ活性を欠失したADAMやADAMTSL (ADAMTS-like protein) などにおいても重要な役割を担うと考えられる。

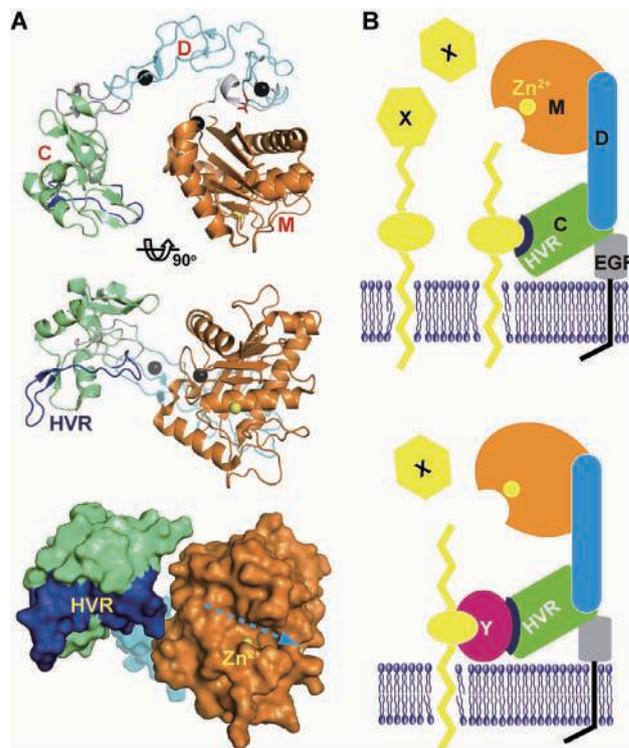


図1 ADAMのC字型分子構造と基質認識のモデル

文献

- 1) S. Takeda, H. Takeya and S. Iwanaga: *Biochim. Biophys. Acta: Proteins and Proteomics* **1824**, 164 (2012).
- 2) S. Takeda, T. Igarashi, H. Mori and S. Araki: *EMBO. J.* **25**, 2388 (2006).
- 3) M. Akiyama, S. Takeda, K. Kokame, J. Takagi and T. Miyata: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106**, 19274 (2009).

わが国のレクチン構造研究

畑 安雄

レクチンの発見は古く、1888年にH. Stillmarkがトウゴマ種子から抽出した毒素(Ricin)による赤血球凝集現象を初めて捉えた。その後、この種のタンパク質による糖結合特異性の発見が相次ぎ、1954年にW. C. Boydがラテン語の“legere(選ぶ)”から、糖に特異的に結合して凝集するタンパク質を英語でLectinと命名した。レクチンは、これらのタンパク質のうち酵素や抗体を除外したものと狭義には定義されているが、今では「糖鎖に結合活性を示すタンパク質の総称」という広義の概念が広がってきている。代表的サブファミリーとしては、R型レクチン、C型レクチン、ガレクチン、豆科レクチン、P型レクチン、アネキシン、I型レクチンなどが挙げられる。レクチンの結晶構造研究は、1919年のJ. B. Sumnerによるタチナタマメ由来コンカナバリンAの結晶化に始まり、これまでに数多くのレクチン関連の構造解析が行われており、2013年5月末の時点でPDBに1,041(X-ray)の登録がある。わが国の研究成果も多数あるが、そのうちの代表的な研究を紹介する。

わが国の先導的レクチン構造研究の1つは、1990年後半～2000年初期にわたる原田一明博士(産総研)らのアグルチニンの研究である。彼らは小麦胚芽やセイヨウイラクサ由来イソレクチンおよび糖複合体の結晶構造を決定し、二量体形成機構や糖結合様式を解析した。この研究で、レクチンの多量体形成および糖鎖を介した架橋形成による凝集能発現機構を明らかにした。¹⁾その後2000年前半に多くの研究がなされた。山根隆教授・白井剛博士(名大院工)らは、ガレクチンファミリーに属すアナゴ由来コンジェリンI、IIおよび糖複合体の結晶構造を決定し、遺伝子重複に追従した加速進化によるβ鎖スワップ構造という新規構造の出現および付加糖結合サイトを用いた寄生虫細胞表面の標的糖鎖への親和性向上による皮膚粘液での防御機構の存在を明らかにした。ほぼ同じ頃、三木邦夫教授(京大院理)らは、ヒロチャワンタケ由来フコース特異性レクチンとフコースとの複合体の結晶構造解析を行った。彼らは六回対称β-プロペラ構造をとるレクチンの糖複合体構造を決定し、糖と相互作用するアルギニン残基の構造安定化が糖結合サイトの親和性の違いを作り出し、疎水性接触が糖認識に重要であることを示した。また、畑安雄教授・藤井知実博士(京大化研)らは、アメリカヤマゴボウ由来レクチン-C、D1、D2およびそれらの糖複合体の結晶構造解析を行った。レクチン-D2は赤血球凝集活性とマイトジェン活性を有するが、Cは赤血球凝集活性をD1はマイトジェン活性を示さない。彼らは、構造解析から活性発現機構解

明だけでなく、従来から注目されてきたタンパク質-糖相互作用よりもタンパク質-タンパク質相互作用の方が強力であることからペプチド性インヒビター開発の有用性を示唆した。²⁾2000年代中～後半に楠木正巳教授(阪大蛋白研・山梨大医)らは、N-アセチルガラクトサミン特異的なまこ由来C型レクチンCELおよび糖複合体の構造研究を行い、2個のβ-トレフォイル構造と特徴ある糖認識機構を初めて明らかにした。同時期に、若槻壮市教授・加藤龍一准教授らは、二十日鼠由来ガレクチン-9 NCRDの糖複合体の構造解析からユニークな糖認識機構を明らかにした。また、藤本瑞博士(農生資研)らは、みみず由来ガラクトース結合R型レクチンのC末端ドメインとその糖複合体の構造研究を行い、β-トレフォイルフォールドの3つのサブドメインの2つが糖結合に関与し、単一ドメインで赤血球凝集能をもつことを示した。また、神鳥茂弘教授(香大医)らは、システイン残基の酸化で共有二量体を形成して失活するガレクチン-1のシステイン除去変異体の調製と構造解析を行い、それが医学的応用可能であることを明らかにした。2000年代末～最近では、竹中章夫教授(いわき明星大院理工)らの放線菌由来アクチノヒビンの構造研究が注目される。このレクチンは、HIVの高マンノース型糖鎖をもつ糖タンパク質gp120に特異的に結合してHIVのヒト細胞への感染を阻止する能力をもっている。彼らは、アクチノヒビンの、逆β-シートと₃₁₀-ヘリックスからなる糖結合モジュール3個の擬似三回対称構造HIV-gp120の糖鎖に特異的に結合するメカニズムを生化学的・遺伝学的手法に加えてX線結晶構造解析により明らかにした。これは、HIV感染予防薬開発につながるものが期待される成果で注目値する。³⁾

ここに記した以外にもわが国の研究者のレクチン構造研究の進展をもたらす成果は多数あり、その貢献は大で、今後もさらに増え続けるものと期待される。

文 献

- 1) K. Harata, H. Nagahora and Y. Jigami: *Acta Cryst.* **D51**, 1013 (1995).
- 2) M. Hayashida, T. Fujii, M. Hamasu, M. Ishiguro and Y. Hata: *J. Mol. Biol.* **334**, 551 (2003).
- 3) H. Tanaka, H. Chiba, J. Inokoshi, A. Kuno, T. Sugai, A. Takahashi, Y. Ito, M. Tsunoda, K. Suzuki, A. Takenaka, T. Sekiguchi, H. Umeyama, J. Hirabayashi and S. Omura: *PNAS* **106**, 15633 (2009).

植物種子グロブリン

三上文三

マメ科の種子は主要な種子タンパク質として7Sグロブリンと11Sグロブリンをもち、それぞれビシリンとレグミンと呼ばれている。ダイズ種子中の7Sグロブリンと11Sグロブリンはそれぞれグリシニンとコングリシニンと呼ばれ、サブユニットが6量体と6量体を形成する四次構造をもつことが明らかにされていた。グリシニンは大腸菌で発現すると6量体は形成できず、3量体(プログリシニン)の構造をとる。ダイズ種子タンパク質の構造解析は京都大学食糧科学研究所の故内海成教授の下で、1988年頃から開始したが、結晶化には大変苦労した。その理由はグリシニンには種類の異なる5種類のサブユニット(グループI: A1aB1b, A2B1a, A1bB2, グループII: A3B4, A5A4B3)が、コングリシニンには3種類のサブユニット(α , α , and β)が存在し、3量体や6量体には種類の異なるサブユニットが混在することであった。そこで、大腸菌での発現系を用いて単一のサブユニットからなるグリシニンとコングリシニンの精製を行い1993年に初めてプログリシニンの結晶が得られた。結晶データの測定は大阪大学蛋白質研究所と京都大学食糧科学研究所のシーメンスマルチワイヤーデテクターを用いた。重原子同型置換法によって位相決定を行い、安達基泰(現日本原子力機構)らによってA1aB1bサブユニットからなるプログリシニンの構造¹⁾が明らかにされたのは2001年のことである。一方、コングリシニンの構造は丸山伸之(現京都大学農学研究科)らによって同年に β サブユニットの3量体の構造²⁾が明らかにされた。グリシニンとコングリシニンのアミノ酸配列と分子量は異なるが、両者の3量体の構造には高い類似性があり、2つの相同なジェリーロール構造からなるサブユニットが3量体を形成している。大変興味深いことに、プログリシニン分子の23%はモデルを置くことができず、それらは分子の4ヶ所に存在し、最大の領域(ディスオーダー領域4)は114残基にも及ぶ。これらのディスオーダー領域は一次構造のアラインメントにおける可変領域と一致している。また、最近の天然変性領域の予測法によって、高いスコアを与える領域とも一致している。プログリシニンとコングリシニンの構造を比較すると、基本構造は一致するが、両者でサブユニット内の2つのジェリーロール構造のヒンジ角度が異なり、ディスオーダー領域の位置も異なっている。

ダイズ種子中ではポリソームで合成された3量体グリシニン分子は、小胞体からプロテインボディーに輸送されてそこで翻訳後修飾を受けて6量体の形で高密度に集積する。3量体から6量体への構造変化は、プロセッシング酵素により

Asn320とGly321の間のペプチド結合が切断される必要がある。6量体グリシニンの構造は、育種的に得られたA3B4の単一サブユニットのみを有するダイズ種子からグリシニンを精製、結晶化することにより、2003年に安達らによって初めて明らかにされた。³⁾ その結果、3量体グリシニン分子は、疎水性の強い面で会合し6量体を形成するが、各3量体は5°ずれている。プロセッシング部位はディスオーダー領域4のC末端側近くに存在し、プロセッシングによって、ディスオーダー領域4の構造が変化し、3量体の疎水性面から側面への移動が起きることによって6量体を形成すると考えられた。これは分子内の天然変性領域が機能を有する一例である。

ダイズのグリシニン(A1aB1bとA3B4)とコングリシニン(β)の構造が明らかにされて以来、その他の単一サブユニットからなるグリシニンとコングリシニンの構造が決定されている。さらに、内海研究室ではナタネ、カボチャ、エンドウ、アマランスなどの種子のプロ11Sグロブリンとアズキ、緑豆、ピーナッツなどの種子の7Sグロブリンの結晶構造の解析が精力的に行われている。

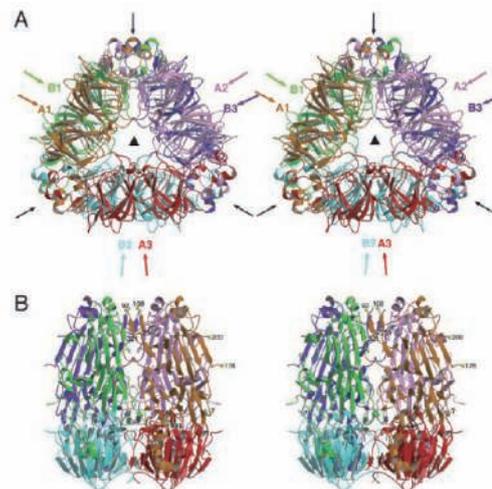


図1 ダイズグリシニンA3B4ホモ6量体の構造³⁾(左右ステレオ図)。Aは3回対称軸に対して垂直な方向から、Bはそれを右横から見た図。

文献

- 1) M. Adachi, Y. Takenaka, A. B. Gidamis, B. Mikami and S. Utsumi: *J. Mol. Bio.* **305**, 291 (2001).
- 2) N. Maruyama, M. Adachi, K. Takahashi, K. Yagasaki, M. Kohno, Y. Takenaka, E. Okuda, S. Nakagawa, B. Mikami and S. Utsumi: *Eur. J. Biochem.* **268**, 3595 (2001).
- 3) M. Adachi, Y. J. Kanamori, T. Masuda, K. Yagasaki, K. Kitamura, B. Mikami and S. Utsumi: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **100**, 7395 (2003).

鉄硫黄クラスター生合成マシーナリ

福山恵一

鉄硫黄タンパク質は、細菌から高等動物まで広く生物に分布しており、エネルギー代謝や遺伝子の発現調節をはじめ、さまざまな生体反応で多彩な役割を果たしている。これらのタンパク質中の鉄硫黄クラスターは自発的に生成する考えが支配的であったが、1999年になって鉄硫黄クラスター合成に関与するオペロン (*isc*) が高橋康弘によって同定された。¹⁾ 現在では窒素固定に関与するNIFマシーナリのほか、ISCとSUFマシーナリが独立して働いていることがわかっている。これらマシーナリを構成するタンパク質成分は生物種によって異なっており、代表例として大腸菌のISCとSUFマシーナリを示す(図1)。高等動物では複雑で多様なマシーナリが明らかにされつつある。

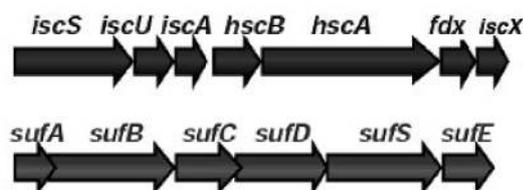


図1 大腸菌がもつ鉄硫黄クラスター合成オペロン (上: ISCオペロン, 下: SUFオペロン)

鉄硫黄クラスターは鉄硫黄タンパク質によって、もつべきクラスターのタイプ(2Fe-2Sや4Fe-4Sなど)が決まっている(図2)。すなわちクラスターのタイプは生合成マシーナリで決まっているのではない。言い換えれば同一の生合成マシーナリが、異なるタイプの鉄硫黄クラスターを合成する。したがって、どのようにアポ型タンパク質に、それに適合するタイプの鉄硫黄クラスターをはめ込んでいるか、機構解明にさまざまな研究がなされているが全容解

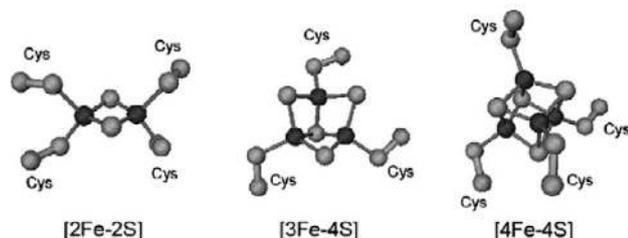


図2 代表的な鉄硫黄クラスター

明には至っていない。

大腸菌の場合、ISCマシーナリの構成タンパク質はIscS, IscU, IscA, HscB, HscA, Fdx, IscXである。IscSはシステインデスルフラゼで、これがシステインの硫黄原子を引き抜く。Fdxは2鉄フェレドキシンに似ており、鉄を適当な酸化還元状態にすると考えられている。IscUが鉄と硫黄から適切なタイプのクラスターを作り、アポ鉄硫黄タンパク質にクラスターを渡す。IscAは鉄イオンを中間的に保持すると考えられており、HscAとHscBはシャペロンとコシャペロンである。これらのタンパク質の結晶構造は、福山らが中心になってほとんどが解析されている。IscUアポ体では単量体であるが、鉄硫黄クラスターをもつと非対称な三量体になる(1サブユニットのみがクラスターをもつ)²⁾ すなわち、IscUが三次および四次構造を変えて、アポタンパク質にクラスターを受け渡していると考えられている。

SUFマシーナリの構成タンパク質は、大腸菌の場合SufA, SufB, SufC, SufD, SufS, SufEであり³⁾ SufSとSufAの機能はそれぞれIscSとIscAのそれらと同じである。これら以外ISCマシーナリと対応関係にはない。SufB, SufCとSufDは1:2:1の複合体をとって、IscUと同等の機能を果たしていると考えられている。構成タンパク質の立体構造は多くが解析されているが、肝心のSufBは不安定さのためこの複合体の構造は決定されていない。

ISCおよびSUFマシーナリともに、構成タンパク質がどのように協調して鉄硫黄クラスターを合成し、アポ鉄硫黄タンパク質に伝達しているかが研究の中心となっている。したがって、鉄硫黄クラスターの生合成には、成分タンパク質や複合体の構造変化を捉えることが重要になってくる。

文献

- 1) Y. Takahashi and M. Nakamura: *J. Biochem.* **126**, 917 (1999).
- 2) Y. Simomura, K. Wada, K. Fukuyama and Y. Takahashi: *J. Mol. Biol.* **383**, 133 (2008).
- 3) Y. Takahashi and U. Tokumoto: *J. Biol. Chem.* **277**, 28380 (2002).

第 5 章

タンパク質結晶学

14. 超分子

ウイルス・ボルト・巨大ヘモグロビン

中川敦史

自然界には、限られた種類のタンパク質サブユニットが多数集合して、巨大な複合体構造を形成する生体超分子複合体が数多く存在している。

1. ウイルス

巨大な生体超分子複合体の代表的なもの1つがウイルスである。ウイルスは1種類から数種類のタンパク質サブユニットが殻を作り、内部に遺伝子やタンパク質を内包した構造をとっている。

ウイルス粒子の構造決定は、Harrisonらによるトマトブッシュスタントウイルス (TBSV, PDB ID: 2TBV, Harrison, 1978) が最初のものであるが、わが国においても1980年代初め頃から、福山恵一、月原富武らにより精力的に研究が進められてきた (Takemoto, *et al.*, 1985; Fukuyama, *et al.*, 1987)。原子レベルでのウイルス粒子の構造解析は1994年に月原らによるタバコネクロシスウイルス (TNV) の5 Å分解能の構造決定 (PDB ID: 1TNV) から始まり (Bando, *et al.*, 1994)、引き続いて2000年に福山らによりTNVの2.25 Å分解能の構造 (PDB ID: 1C8N) が決定された。¹⁾ さらに、2003年には中川敦史、月原らにより二重殻構造をもつイネ萎縮ウイルス (RDV, PDB ID: 1UF2) の3.5 Å分解能の構造が決定された。²⁾ このほかに、中川らによる超好熱菌由来ウイルス様粒子 (PDB ID: 2E0Z, Akita, *et al.*, 2007)、月原らによるメロンえそ斑点病ウイルス (PDB ID: 2ZAH, Wada, *et al.*, 2008) や、松浦善治らによるE型肝炎ウイルス様粒子 (PDB ID: 2ZTN, Yamashite, *et al.*, 2009) などの構造決定が行われている。

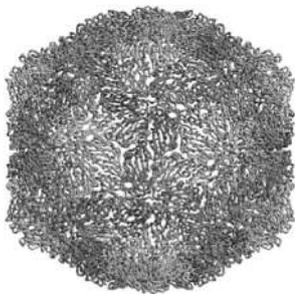


図1 タバコネクロシスウイルス (TNV) の構造 (文献1), PDB ID: 1C8N)

RDVは、レオウイルス科に属する分子量7500万の巨大な球状ウイルスであり、7種類のタンパク質と12本に分節した2本鎖RNAを遺伝子としてもつ。RDVのキャプシドは、P3タンパク質120分子から作られる内殻と780分子から作られる外殻の二重の構造をもつ直径約700 Åの正二十

面体に近い球殻構造をとっている。内殻は、123 kDaのP3タンパク質120個から、外殻は46 kDaのP8タンパク質780個から構成されている。さらに、内殻の内側の正二十面体の5回軸に近いところに、P3タンパク質とβシートを形成する形でP7タンパク質の一部が強く結合している。900以上もの分子が自発的に会合し、1つの規則正しい構造を形成するという事は、一見非常に難しいことのように思われる。しかし、自然界は階層的な構造構築という非常に巧妙な仕組みを使ってこの問題を解決しているようである。この階層構造を直接観察することは難しいが、それぞれのサブユニット同士がどのような相互作用をしているかということから、構造構築機構が提案された (図2)。ウイルスがごく限られた種類のタンパク質を用いて、対称性によって自己会合しながら巨大な超分子複合体を形成するためには、特異的な強い相互作用を使うとすると、場所によっては強い不安定性を引き起こすことになる。このため、比較的あいまいな相互作用を使いながら、重要な鍵となる場所においては特異的な相互作用を使って全体として安定な集合体を作り出しているのであろう。

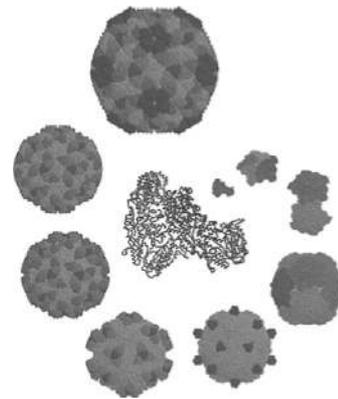


図2 イネ萎縮ウイルス (RDV) の立体構造 (文献2), PDB ID: 1UF2) から提案された階層的な構造構築機構

2. ボルト

ボルトは幅広い真核生物の細胞内に存在する分子量100万の巨大なタンパク質核酸複合体であり、発見されてから20年以上、その機能が謎に包まれた細胞小器官であった。ボルトの結晶は、格子定数が700 Åを超える巨大な格子定数 ($a = 707.2$, $b = 383.8$, $c = 598.5$ Å, $\beta = 124.7^\circ$) をもつため、回折点間のオーバーラップが激しく、高分解能のデータ収集には平行性の高いアンジュレータ光の利用が不可欠であった。構造解析の過程で、39回回転対称というこれまでに知られていない対称性をもつことを明らかにし (Kato,

et al., 2008), 3.5 Å分解能の原子構造が決定された(図3).³⁾

この構造解析の結果, ヒトが緑膿菌に感染した時に細胞が緑膿菌を死滅させるのを助ける働きをボルトがもっていることが示唆された。

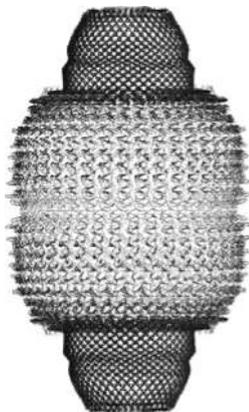


図3 ボルトの結晶構造
(文献3), PDB ID: 2ZUO, 2ZV4, 2ZV5)

3. 巨大ヘモグロビン

(本章: 沼本修孝(東京医科歯科大学))

動物が呼吸によって取り入れた酸素分子は, 多くの場合ヘモグロビン(Hb)中のヘムに結合することにより, 全身の細胞へと運搬される。脊椎動物のHbはミオグロビンとともに, X線結晶構造解析で立体構造が明らかにされた初めてのタンパク質として有名であるが, これ以降, 無脊椎動物も含めたさまざまな生物種のHbについて構造解析がなされ, 多様な会合構造が明らかにされてきた。

ある種の環形動物は, 分子量が約40万あるいは約360万にもなる巨大なHbをもつことが古くから知られている。2000年にHendricksonらによりツリミミズの分子量360万の巨大Hbの5.5 Å分解能での結晶構造解析が行われ, 分子のおおよその会合状態が明らかにされた(Royer, *et al.*, 2000)。

沼本修孝, 三木邦夫らはマシコヒゲムシのもつ分子量約40万の巨大Hbについて, 酸素結合型の結晶構造を2.85 Å分解能で決定し,⁴⁾ 4種類のサブユニット(グロビン鎖)が6つずつ会合した24量体の球状構造を明らかにした(図4)。同じ時期にRoyerらが報告したガラパゴスハオリムシの巨大Hb(Flores, *et al.*, 2005)はマシコヒゲムシと同じ24量体構造をとり, ツリミミズの巨大Hbとも一部共通する会合体構造を有していた。次いで三木らはマシコヒゲムシ巨大Hbについて, 4種類のサブユニットのうち3種で酸素非結合型(deoxy型)構造にきわめて近いと考えられる構造を1.95 Å分解能で決定し, その三次構造, および四次構造が先に解析したoxy構造から有意に変化していることを明らかにしたほか, 酸素親和性と協同性をともに大きく上

昇させることが確認されていたMg²⁺とCa²⁺の二種のイオンが結合した状態での構造解析を, それぞれ1.7, 1.6 Å分解能で決定した。⁵⁾ Mg²⁺結合型, Ca²⁺結合型ともに得られた構造はoxy型であり, これらの金属イオンは, 巨大Hbのoxy型をより安定化することで協同性を上昇させている機構が明らかにされた。また協同性については, 巨大Hbの24量体構造中で, 互いのヘム分子を向かい合わせるように会合している二量体構造の接触領域において, oxy型構造とdeoxy型構造との間で特徴的な構造変化の伝達が見られることも見出している。

分子量360万の巨大Hbについては, 一酸化炭素結合型の3.5 Å分解能での結晶構造がRoyerらにより報告され(Royer, *et al.*, 2006), 巨大Hbの構造解析において大きな節目となった。今後, これら巨大Hbの完全なdeoxy型での構造解析など, 巨大Hbの構造基盤が順次解明されていくことが期待されている。

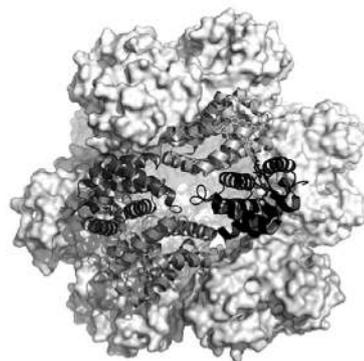


図4 巨大Hbの結晶構造(文献4), PDB ID: 2D2M). 4種のサブユニットをリボンモデルで表す。

文 献

- 1) Y. Oda, K. Saeki, Y. Takahashi, T. Maeda, H. Naitow, T. Tsukihara and K. Fukuyama: *J. Mol. Biol.* **300**, 153 (2000).
- 2) A. Nakagawa, N. Miyazaki, J. Taka, H. Naitow, A. Ogawa, Z. Fujimoto, H. Mizuno, T. Higashi, Y. Watanabe, T. Omura, R. H. Cheng and T. Tsukihara: *Structure* **11**, 1227 (2003).
- 3) H. Tanaka, K. Kato, E. Yamashita, T. Sumizawa, Y. Zhou, M. Yao, K. Iwaaki, M. Yoshimura and T. Tukahara: *Science*, **323**, 384 (2009).
- 4) N. Numoto, T. Nakagawa, A. Kita, Y. Sasayama, Y. Fukumori and K. Miki: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 14521 (2005).
- 5) N. Numoto, T. Nakagawa, A. Kita, Y. Sasayama, Y. Fukumori and K. Miki: *Proteins* **73**, 113 (2008); *idem*, *Biochemistry* **47**, 11231 (2008).

The bacterial flagellum: a long journey to understand its mysteries

Fadel A. Samatey

The bacterial flagellum is supra-complex machinery that enables bacteria to swim in their living environment. It is made of more than 30 different proteins that are present from tens to more than ten thousands copies. The flagellum can be divided in three major parts: the basal-body, the hook and the filament. The basal-body contains of a bi-directional rotating motor powered, depending on the bacterium, by a H^+ gradient or a Na^+ gradient. The hook is a short flexible segment that plays the role of a universal joint. It allows an off-axis rotation of the flagellum. The filament, that is the most visible part of the flagellum, functions as a propeller. Two proteins, FlgK (HAP1) and FlgL (HAP3), form a structural junction between the hook and the filament. Together with the hook and the filament proteins, FlgK and FlgL form the axial proteins of the flagellum. These proteins assemble in a supra-complex structure by the interaction of their N- and C- termini. Overall, the axial proteins make a tubular structure with a channel that runs through it. Through this channel, with a diameter of about 20 Å, the axial proteins will be exported during the building of the flagellum. The export is done by the flagellar type III secretion system (T3SS) that mainly consists of 6 membrane proteins (FlhA, FlhB, FliO, FliP, FliQ and FliR) and 2 cytoplasmic proteins (FliI and FliJ). The start of the crystallography projects on the proteins of the bacterial flagellum almost coincided with the start of the Japanese 3rd generation synchrotron, SPring-8. Success came along together with new technical developments and the improvement of beam lines at SPring-8.

The bacterial filament

In *Salmonella*, the filament is made by the polymerization of more than 10 thousands units of a single protein, FliC (51 KDa). Polymerization of the filament occurs by interaction between the N-terminal and the C-terminal chains. During the straight swimming step, the flagellar filaments have a left-handed helical shape and form a bundle that propels the cells. Upon quick reversal of the motor, the bundle collapses, making the cells to tumble and change direction. During that short period the filaments are in a right-handed helical shape. Accurate measurements, by X-ray fiber diffraction, show that the repeat distances of the L- and R-type protofilaments are 52.7 Å and 51.9 Å, respectively. To understand the polymorphism and the

function of the flagellar filament, we crystallize a 41 KDa fragment of FliC (F41) and solved its structure by X-ray crystallography.¹⁾ The space group of the crystal was $P2_1$, with the cell dimensions $a = 51.8$, $b = 36.5$, $c = 118.7$ Å and $\beta = 90.9^\circ$. F41 has three domains. The repeat distance along the crystallographic a axis of the F41 crystal is 51.8 Å (± 0.1 Å). It is identical to the repeat distance found in the R-type protofilament. The protofilament structure with F41 molecules was lined up along the a axis in the same orientation (Fig. 1). The overall shape of the protofilament looks exactly the same as those found in lower resolution density maps obtained by electron cryo-microscopy. These results enabled the building of the first high-resolution model of the bacterial filament and the description of the functional mechanism.¹⁾

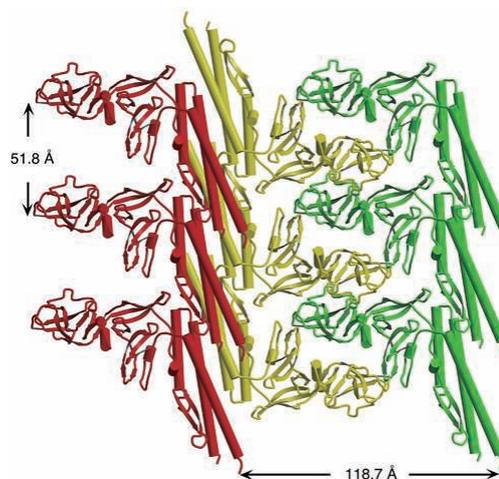


Fig. 1 Crystal packing of molecules in the crystal of F41, the flagellin protein and simulation of the switch mechanism from R- to L-type protofilament.

The bacterial hook

The hook has a well-defined length and is made by the assembly of about 120 proteins, FlgE. The molecular weight of FlgE varies widely depending on the bacterium, but the overall feature of the hook is well conserved. The hook is formed by a coiled-coil interaction between the N- and C-termini. To understand the function of the hook and its flexibility, we crystallized a 31 KDa fragment of FlgE from *Salmonella typhimurium* (*Salmonella*) that correspond to residues 71-369 (FlgE31). In *Salmonella*, FlgE consists of 402 amino acid residues. FlgE31 was successfully crystallized. The structure of FlgE31 shows two domains and is mostly composed of β -strands. By combining low-

resolution data of the hook obtained by electron density and the crystallographic structure of FlgE31, we were able to reconstruct a high-resolution model of the Hook from *Salmonella*²⁾ (Fig.2A). In the model, the innermost and outermost protofilaments on the left and right, respectively, shows the difference of the molecular packing (Fig.2B). To understand these changes, simulated extension and compression of hook protofilament was done by molecular dynamics simulation. Results of the molecular dynamics simulation (Fig.2C) show a model of protofilament in five different stages with 5 Å intervals are superimposed with different colors: dark blue, light blue, green, yellow and red, from the most compressed to the most extended state. The top corner of the triangular loop of the top subunit (indicated by an arrow for the most extended) shows stepwise movements whereas the middle subunit stays more or less in the same position. The side-chains involved in the stabilizing interactions can have distinct bonding partners depending on the state of extension or compression. After solving the structures of the filament and the hook, we understood more how important it was to know how the hook connects to the filament?

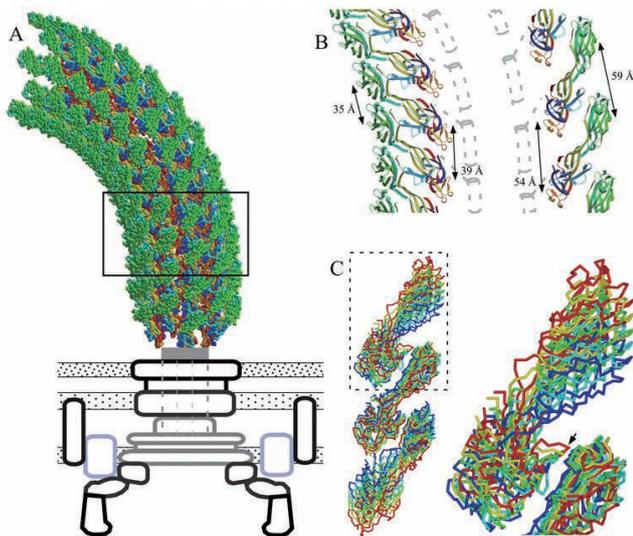


Fig.2 Model of the coiled hook based on the crystallography structure of a major fragment of its protein, FlgE. The inner core domains formed from both terminal chains are represented by dotted grey lines.

The hook-associated proteins

Between the hook and the filament are two set of rings made by two distinct proteins: the hook-associated proteins 1 and 3 (HAP1 & HAP3). By the end of 2004, Prof. K. Namba and his colleagues, at Osaka University, started working of both HAP1 and HAP3. By the end of 2005 he successfully crystallized the proteins collected X-ray diffraction data at SPring-8. The structures were solved and helped to explain how HAP1 and HAP3 combined to perfectly connect the hook and the filament.

By this time, many of the questions we had in the field were answered. However, there were still many membrane proteins, part of the flagellar system, which needed to be tackled.

The membrane proteins and the T3SS

There are many sets of membrane proteins in the flagellar system that make intricate structures. While attempting the crystallization of membrane proteins, researchers in the fields also tried to crystallize soluble parts of these membrane proteins. MotA and MotB form a complex that makes the proton pump that helps to rotate the flagellum in *Salmonella*. In 2008, Prof. K. Imada, from Osaka University, and his collaborators from Nagoya University, solved the periplasmic domain of MotB and proposed an activation mechanism of the flagellar motor. This result was made possible because Prof. K. Imada and his collaborators crystallized the protein in 3 different forms. They later solved the structure of MotY that is part of the stator of the flagellum of *Vibrio*.

To understand how the proteins that make the flagellum are exported, researchers also attempted to crystallize the proteins of the flagellar T3SS. In 2006, the team led by Pro. K. Namba showed that FlhI, a cytoplasmic component of the T3SS, has structural similarity with the F1-ATPase subunits.³⁾ In 2009, Prof. Imada and his collaborators at Osaka University crystallized and solved the structure of the cytoplasmic domain of FlhA, one of the membrane proteins of the T3SS. In 2011, we solved the structure of the cytoplasmic domain of FlhB, another membrane protein from the T3SS, and show that the deletion of a 4 amino-acid-residue loop inhibits the function of the T3SS.

The projects that brought the first big success in this quest to solve the structures the flagellar proteins started in the early 1990. By the time SPring-8 came on line, crystals were successfully being made. And While SPring-8 was gradually being upgraded, going from manually handled large image-plate detectors, to automatic image-plate and finally CCD camera detector, structures were being solved. With the soon to come fast readout detectors, I am confident that more discoveries will be done in this field in the years to come.

文 献

- 1) F. A. Samatey, K. Imada, S. Nagashima, F. Vonderviszt, T. Kumasaka, M. Yamamoto and K. Namba: *Nature* **410** (2001).
- 2) F. A. Samatey, H. Matsunami, K. Imada, S. Nagashima, T. R. Shaikh, D. R. Thomas, J. Z. Chen, D. DeRosier, A. Kitao and K. Namba: *Nature* **431** (2004).
- 3) K. Imada, T. Minamino, A. Tahara and K. Namba: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** (2007).

筋肉・筋タンパク質

若林克三

筋肉の回折学的研究は、筋タンパク質の構造変化と筋収縮というダイナミックな機能が直裁的に関係する構造生物学の主要な研究課題となっている。筋肉は非結晶タンパク質繊維なので、構造解析は結晶とは異なる手法がとられる。筋肉の回折実験は、強いX線源、高性能収束光学系と高感度高分解能の検出器の開発、発展を促してきた。1983年頃から、PFの放射光の利用が本格化し、わが国の筋肉回折研究も放射光によって高レベルの研究が行われてきた。画期的なことは、当時医療用に開発された積分型の二次元検出器(IP)の利用によって世界に先駆けて収縮中の骨格筋の二次元X線回折像が短時間に高空間分解能で測定されたことであった(雨宮慶幸ら, 1987)。それは、アクチンとミオシンが不整合な周期のまま相互作用していることを示した(図1)。筋収縮の舞台である細いアクチンフィラメントの層線反射が特徴的な強度変化を示し、収縮中ミオシンが硬直状態とは違った形でアクチンと相互作用をしていることの初めての証となり、その後の筋研究に大きな指針を与えた(若林克三ら, 1991)。

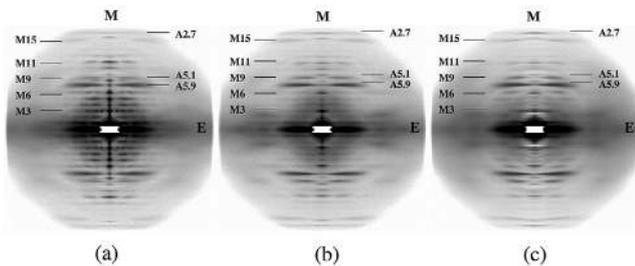


図1 イメージプレート(IP)によるカエル骨格筋のX線繊維回折像。(a) 弛緩状態、(b) (等尺的) 収縮状態、(c) 硬直状態。

1990年に入って筋収縮の主要タンパク質アクチン(モノマー)とミオシン頭部(S1)の結晶構造が欧米で明らかにされ、筋肉の研究は新しい局面に入った。その後は、これらの分子が収縮中どのように結合し、構造を変えて両フィラメント間で力を発生するかという具体的な研究に移行した。S1の結晶構造は、ATPの結合部位が分子先端ドメイン内の溝にあることを示した。結晶構造が出される前年、S1がATPを加水分解しているときにグローバルに分子形態を変えていることがX線小角散乱(SAXS)で初めて示された(若林(克)ら, 1992)。結晶構造を使っての解析は、ATP結合部位とは遠いネックドメイン(レバーアーム部分)が大きく屈曲することを明らかにした(杉本泰伸ら, 1994)。これはその後のATPアナログ結合S1の結晶解析やSAXS解析(杉本, 荒田敏昭, 若林(克)), さらにアクチンフィラ

メントに結合したHMMの急速凍結電顕(EM)法によって(片山栄作, 1998)、「レバーアーム屈曲モデル」が筋肉の収縮力発生の主要な構造変化と見なされるようになった。一方、アクチンモノマーの結晶構造が明らかにされた後、配向試料のX線繊維回折像を最もよく説明するアクチンフィラメントの原子構造を構築する研究がなされた。小田俊郎ら(2009)は高磁場配向装置を使ってアクチンフィラメントを高配向させた試料から良質なX線回折像をSPRing-8(後述)で測定し、MD法を組み合わせた原子構造モデリングを行った。フィラメント中でのアクチン分子間の結合様式の詳細が解析され、G-F変換(重合)に伴ってアクチンモノマーのドメイン構造がロバストに変わることが示された。クライオEMの単粒子解析による三次元再構成像に結晶構造をドッキングさせる手法によっても、同様の構造変化が明確にされた(藤井高志ら, 2010)。またアクチンのATP加水分解の構造メカニズムが変異アクチン結晶データも使って解析された(村上健次ら, 2010)。

生筋を電気刺激すると筋細胞を取り巻く筋小胞体(SR)から Ca^{2+} が細胞内に放出され、細いアクチンフィラメントが活性化され筋収縮が起こる。 Ca^{2+} がSRに取り込まれることで筋肉は弛緩する。これは、1960年初頭、江橋篤郎がトロポニン発見に至る過程でみつけたSR弛緩因子Caポンプの活性による。SRのP型ATP分解酵素であるCaポンプの一連の結晶解析が、後年豊島近ら(2000, 2004)によって行われ、その作用機序が明らかにされた。骨格筋の細いアクチンフィラメントには筋収縮の Ca^{2+} 制御機構が備わっている。それはアクチンフィラメント上に結合したトロポニン(TN)とトロポミオシン(TM)と呼ばれる制御タンパク質によって行われている。TNに Ca^{2+} が結合すると構造が変わり、それがTMに場所的变化を起こさせてアクチンがミオシン頭部と相互作用できるようになるという説が1970年代に出された。2000年に入って、前田雄一郎グループ(現名大)によって $\pm\text{Ca}^{2+}\cdot\text{TN}$ の結晶構造が解析され(武田壮一ら, 2003)、またTMも未決定のC端フラグメントの構造が明らかにされた(南方志帆ら, 2008)ことで、制御タンパク質の全原子構造がほぼ決定された。江橋によって発見されたトロポニンは日本で初めて結晶解析された主要な筋タンパク質である。今では、 Ca^{2+} 結合時の筋肉の細いフィラメント全体の構造変化の解析がX線回折データを使って行われている(松尾龍人ら, 2010; 小田ら)。

アクチン、ミオシン頭部、制御タンパク質の結晶構造を参考にして、活動中のアクチン・ミオシン複合体や細いフィラメントの構造を解明する研究が進んだ。ミオシンがATPな

どのヌクレオチドを結合していない状態では、ミオシンはアクチンと強く結合して複合体を形成する。この構造については主としてEMによる三次元再構成法によって調べられてきた(若林健之グループ(東大))。最近では、高コヒーレント電子ビームを用いたクライオEMにより、氷包埋試料からのイメージを低線量で測定し、単粒子解析によって構造を三次元再構成できるようになった。この再構成像に原子構造をドッキングさせる手法により原子的分解能での解析が行われ、ミオシン頭部はフィラメント中のアクチン2分子にわたって立体特異的に相互作用していることが示された。わが国では若林(健)グループや最近では難波啓一グループ(阪大)で行われている。ただし、S1にヌクレオチドが結合していないいわゆる硬直状態の構造に相当するものである。ミオシンはATPを結合するとそれをADPとリン酸に分解したのちアクチンから解離し、再び結合する。ヌクレオチド依存的にS1の構造が変わり、それによってアクチンとの親和性が変化するメカニズムが次第に明らかにされつつある。筋肉においては、等尺収縮時と無負荷短縮時の二次元X線回折像が測定され、収縮時のアクチンとの強い相互作用と短縮時の弱い相互作用が比較された(八木直人ら, 1993)。

力とミオシン頭部の構造変化という点では、筋肉のX線回折像中のミオシンフィラメントの重合周期による基本子午反射について、等尺収縮筋に速い筋長変化を与えて張力が変化する過程を時分割測定によって調べられてきた。八木ら(1996)はKEK主リング(MR)放射光で0.5 kHzの正弦波筋長変化を収縮中の筋繊維束に与え、0.2 msの時分割実験を行った。ミオシン頭部がアクチンと結合したままレバーアームの配向を硬直筋とは逆位相で変えることが示された。筋肉中のアクチン、ミオシンフィラメントには収縮中に力がかかる。これによってフィラメントがどの程度弾性的なバネとして伸びるかは、筋収縮のメカニズムを考える上で大きな問題であった。実際、収縮中にアクチンやミオシンフィラメントの重合周期が $\sim 0.25\%$ 伸びることがX線回折像の精密測定で示された(若林(克)ら, 1994)。収縮の初期には制御機構と関連して両フィラメントとも $\sim 0.1\%$ ほど短縮することが明らかにされ、全体として収縮中 $\sim 0.35\%$ 伸展することが示された。力の発生レベルを変えた実験から両フィラメントとも伸びは力に対して線形で、純弾性的に伸展する(武澤康範ら, 1998)。これは筋収縮時の力発生機構に対するクロスブリッジ説に重大な修正を迫る発見であった。その他、田中秀洋ら(1986, 2002)は筋肉に適当な間隔で単収縮を繰り返させた実験で、構造変化と張力発生との間に常に一定の時間ラグがあることを見出した。また田嶋佳子ら(1994, 2008)は貝の平滑筋(ABRM)の収縮時においてもアクチンの伸展を観測し、収縮とキャッチ状態の構造的違いも解析した。さらに、収縮初期のフィラメントの短縮は、収縮初期の張力の小さな一過性低下(潜伏弛緩)と関連することが回折学的に調べられた

(八木, 2007)。収縮中のアクチンフィラメントの伸展性が示されて以来、欧米では無視されがちなアクチンフィラメント自身の構造変化が解析されるようになった(若林(克)ら, 2010)。筋肉中のアクチンフィラメントの長さは一定に保たれているが、そのB端のキャップタンパク質(CapZ)が結晶解析され、アクチンとの結合様式が示された(山下敦子ら, 2003)。また、アクチンフィラメントの両端の分子構造が異なっていることがEM法で解析され、トレッドミリングの機構が説明された(成田哲博ら, 2006)。

2000年になって、第3世代の目的志向型放射光が本格稼働し、細くて平行性の高い高輝度放射光の利用により、測定の精度が著しく向上した。SPring-8では、ヘリカルアンジュレータから世界最高強度のX線が利用できるビームラインも建設された。ここではサブミリ秒の時分割測定が可能となり、収縮筋の急速筋長解放時にアクチン層線と呼ばれる非常に弱い反射の測定が行われた。大多数のミオシン頭部が構造変化した後数ミリ秒以内にアクチンから解離することが明確にされた(八木ら, 2005)。また、筋細胞内 Ca^{2+} 濃度変化の同時測定によって、 Ca^{2+} 結合によるTNやTM分子のアクチンフィラメント上での構造変化もサブミリ秒で測定され、制御機構の理解が深められた(松尾ら, 2010)。また零長化学架橋筋で、収縮中ミオシン頭部の立体特異的な結合がないことが確認された(岩本裕之ら, 2001)。第3世代放射光X線の高角度分解能(\sim 数百nm)を利用した研究も行われた。APSの放射光で、筋節内の筋フィラメントの中心対称配列によるミオシン子午反射の微細な干渉縞を測定し、筋肉中のミオシンフィラメントの構造がS1の原子モデルを使って解析された(大島勘二ら, 2007, 2012)。骨格筋弛緩状態のミオシンフィラメントは、クロスブリッジ周期の規則的な領域とMyBP-Cの結合により周期的摂動を受けた2つの領域からなることが示された。両領域でクロスブリッジの2つのミオシン頭部が分子内および分子間で相互作用して弛緩状態の構造が安定化されていることが示された。収縮中にはこの摂動構造が弱められることも示され、これらは骨格筋の収縮の制御にミオシン頭部間の相互作用も関与していることで注目されている。SPring-8では、微小な昆虫飛翔筋(岩本ら, 2006)や心筋の動的研究(八木ら)も行われている。時分割SAXSの研究として、アクチンのG-F変換における核形成の研究も行われている(小田, 若林(克))。

筋肉・筋タンパク質の中性子線回折・散乱研究は原研で行われている。藤原悟ら(2009)は筋肉の横断面構造の位相決定に重水によるコントラスト変調法の利用が有効であることを示した。その他、アクチンフィラメントの水和構造の小角散乱やアクチンの非弾性散乱などの研究が原子力機構の藤原・松尾(龍)グループで行われている。今後、高輝度パルス中性子の利用(J-PARC)による研究が期待されている。

細胞中心方向への輸送エンジン「ダイニン」

昆 隆英

私たちの体を構成する細胞の中では、分子モーターと呼ばれる3種類のタンパク質群—ミオシン、キネシン、ダイニン—がATP加水分解で得られた化学エネルギーを力学的運動へと変換することで、生命活動に必要なさまざまな細胞運動を駆動している。

主に筋肉の収縮を駆動するミオシンと、細胞の周辺方向(微小管プラス端方向)への物質輸送を主に担うキネシンについては、1990年代に最初の結晶構造が決定され、その運動メカニズムを原子レベルで議論することが可能な段階にまで研究が進展している。これらの構造研究において特筆すべきは日本人研究者の貢献である。ミオシンについては、須藤和夫・Raymentらが、メカニズム研究に重要なATP加水分解反応中間体の結晶構造を明らかにしている。キネシンについては、廣川信隆らが、結晶構造解析、電子顕微鏡解析、1分子計測などを組み合わせたハイブリッドアプローチによる研究を展開し、その運動メカニズム解明についてめざましい成果を上げている。

対照的に、細胞の中心方向(微小管マイナス端方向)への物質輸送のほぼすべてを担う『ダイニン』については、分子が同定されてから半世紀が経つにもかかわらず、その運動メカニズムに関して多くの未解明問題が残されている。ダイニン研究の進展を阻んできた主要因は、1,000 kDaを超える分子としての巨大さと多数のサブユニットからなり複数のATP加水分解部位を内包するといった分子としての複雑さである。これらの特徴ゆえにダイニンの構造解析は困難であり、ダイニンの構造についての私たちの知見は、ごく最近まで主に負染色電子顕微鏡像に依存している状況にあった。

しかし、組換え体発現と構造解析の技術進展に伴い、ダイニンの構造研究はここ数年で急展開を迎えている。まず2004年に、西浦昌哉らにより、構造・機能解析の鍵となる組換えダイニンの発現系が初めて開発され、ダイニンの中核領域であるモータードメイン(MD:運動活性を発揮する3,300アミノ酸残基長の単一ポリペプチド鎖)を大量かつ均質に得ることが可能となった。次に2011年には、筆者ら(昆隆英, 大山拓次, 須藤和夫, 栗栖源嗣ら)大阪大学蛋白質研究所の研究チームにより、ダイニンMD全領域の結晶化と4.5 Å分解能での構造解析が達成され、二次構造レベルの構造情報が明らかになった。¹⁾ さらに翌年には、同研究チームが2.8 Å分解能での結晶構造解析を行うことに成功し、各アミノ酸残基レベルで運動メカニズムの議論が可能なダイニンMDの原子構造を決定した。²⁾

これらの構造解析によりもたらされた重要知見としては、まず、ATP加水分解を担う「リング」構造とエネルギー源であるATP/ADP分子との結合様式が原子レベルで明らかになったことが挙げられる。また、ATP加水分解を力発生に変換するうえで重要であると考えられる構造—力発生ユニット「リンカー」や微小管結合ユニット「ストーク」とATP加水分解リングをつなぐ構造—が明らかになったことも重要である(図1)。これらの構造的知見を基盤として、今後の構造・機能解析によりダイニンの運動メカニズム理解がさらに深まることを期待したい。

最後に、これら一連のダイニン構造研究は、米国UCSFおよび英国MRC/LMBの研究チームとの激しい競争状況の中でなされたものであり、SPRING-8 BL44XUおよび、高エネルギー加速器研究機構PF-17Aビームラインの関係者の方々ならびに、大阪大学蛋白質研究所の諸先生方をはじめとする多くの研究者の方々の支援があって初めて達成されたものであることを強調したい。

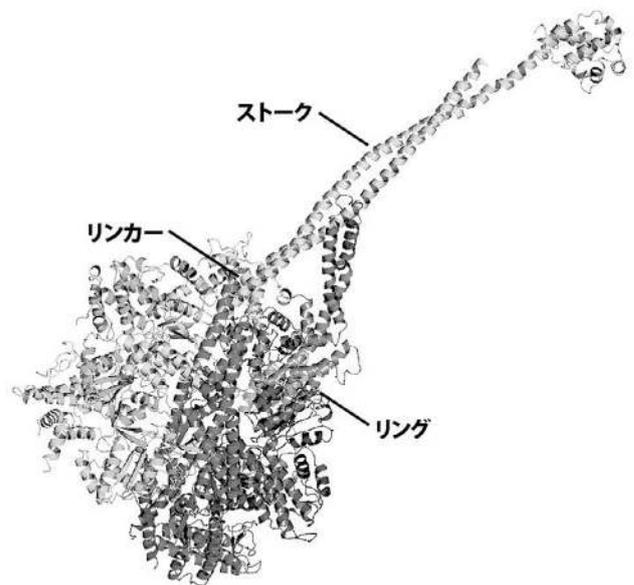


図1 ダイニンモータードメインの結晶構造。モータードメインは、6個のATP加水分解ユニットからなる「リング」、微小管結合ユニット「ストーク」、力発生ユニット「リンカー」を含んでいる。

文 献

- 1) T. Kon, K. Sutoh and G. Kurisu: *Nature Struct. Mol. Biol.* **18**, 638 (2011).
- 2) T. Kon, T. Oyama, R. Shimo-Kon, K. Imamula, T. Shima, K. Sutoh and G. Kurisu: *Nature* **484**, 345 (2012).

第5章

タンパク質結晶学

15. タンパク質科学および技術

好熱菌 丸ごと一匹 プロジェクト

倉光成紀

1つの生物個体全体の生命現象が、構成する分子の立体構造と機能に基づいて化学的に理解できるようになれば、与えられた環境下での生命現象が、予測できるようになると期待される。以前から、ある反応を触媒する酵素の活性部位は、いずれの生物種のものでも類似しているということが知られていた。そこで、細胞全体を化学的に理解する目的のために、「タンパク質が安定な好熱菌」「遺伝子操作が可能」の2つのキーワードで、高度好熱菌 *Thermus thermophilus* HB8 をモデル生物として選んだ。この好熱菌は、大島泰郎らによって伊豆の峰温泉で単離され、約85℃まで生存することが可能である。このような極限環境生物は、地球が熱かった太古の地球に生息した生物の起源であり、多くの生物に共通な基本的生命現象に参与する約2,000種類のタンパク質(遺伝子)をもっている。

その細胞全体の生命現象の化学的理解に向けて、研究は以下の4段階で並行して進行すると考えられる(図1)。第1段階は、タンパク質その他生体分子のゲノムワイドな立体構造解析。第2段階は、タンパク質その他生体分子のゲノムワイドな機能解析(機能未知遺伝子(タンパク質)の機能推定を含む)。第3段階は、細胞内各システムの各論的個別解析(機能未知遺伝子(タンパク質)の機能発見を含む)。最終の第4段階は、予測可能なレベルのシミュレーション(システム生物学)。

第1段階のゲノムワイドな立体構造解析は、「タンパク質の立体構造予測するために、大規模に立体構造情報を収集するプロジェクト」と相俟って進行し、立体構造解析のみならず、その後のタンパク質の機能解析に必要なタンパク質発現プラスミドや、精製の情報などのリソースが収集

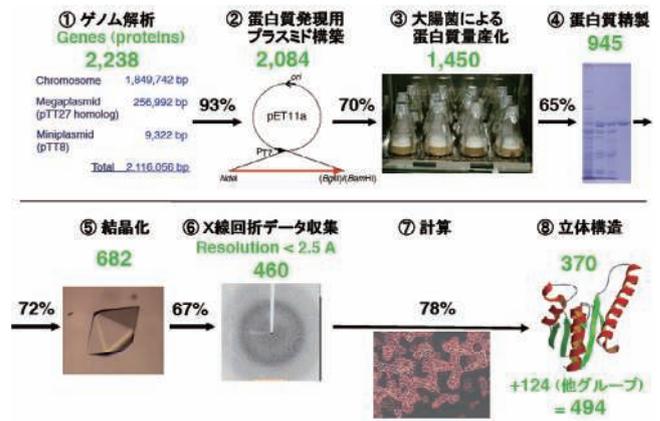


図2 立体構造解析までの過程

できた。第1段階のタンパク質発現からX線結晶解析までの進行過程をまとめたのが、図2である。

プロジェクトで利用する方法の開発に際して基本としたことは、全タンパク質2,000種類のうち、(1)約1%に相当する約20種類のタンパク質を利用して、その時点で考えられるなるべく多くの方法から最も最適な方法を選択した。そして、(2)その最適な方法で、約10%に相当する200種類のタンパク質について研究を進め、(3)約10%を達成した時点でもう一度、100%まで進めるための方法を再検討するように心掛けた。その結果、以下のような方法を利用した。

タンパク質発現：大腸菌で発現させる高度好熱菌のタンパク質は、N末端にtagを付加しないpET-11aベクターへのクローニングを標準とした。その理由は、酵素タンパク質によっては、N末端のαアミノ基が触媒基になっていることがあるためである。もし、tagが必要な場合には、遺伝子操作で容易にtagを付加できるベクターも用意されている (http://www.merckmillipore.jp/life-science-research/question/japanese/c_gDWb.s10x04AAAEuONl9un_O)。

タンパク質精製：大腸菌に発現させた高度好熱菌タンパク質の精製では、大腸菌を溶菌後、(1)熱処理し、遠心して、大腸菌由来のタンパク質の多くを除去した。次に、(2)疎水クロマトグラフィーに最適の樹脂を3~4種類から選択した後、(3)イオン交換クロマトグラフィーで精製を行った。(4)さらに精製が必要な場合には、ヒドロキシアパタイトや、その他親和性クロマトグラフィーなどを利用した。そして最後は、(5)ゲルろ過クロマトグラフィーで精製した。発現したタンパク質の65%は精製可能であった(図2)。

発現タンパク質が不溶性の場合には、pH 10-11のアル

高度好熱菌 丸ごと一匹 プロジェクト — 基本的生命現象の系統的解明 —



図1 並行して進む研究過程

カリ性処理や、界面活性剤で可溶化を試みた。複合体を形成するタンパク質の場合には共発現させた。膜タンパク質の場合にはN末端にMistic-tagを付加する方法が、発現に有効であった。

タンパク質結晶化：最初の数百条件の結晶化条件探索の段階では、結晶化ロボットを利用した。結晶化に際して、hanging drop, sitting drop, oil batchの3種類の結晶化方法を利用する各ロボットの特徴を約20種類のタンパク質について比較したところ、それぞれのロボットに長所があり、可能ならば目的に応じて組み合わせ使用が望ましいことがわかった。結晶化条件の改善には手動法も併用した。そのようにして、精製タンパク質の約70%を結晶化した(図2)。以前から、本高度好熱菌 *T. thermophilus* のタンパク質が結晶化しやすいことは経験的に知られていて、リボソーム、電子伝達系複合体、RNAポリメラーゼや膜タンパク質などの立体構造解析に利用されてきた。このように、約80℃で生育する高度好熱菌由来のタンパク質の結晶化率が高かったため、100℃以上で生育可能な超好熱菌のタンパク質の結晶化が世界的に試みられたが、意外にもそれらの結晶化率は低かった。その原因の1つは、超好熱菌のタンパク質は安定性が高いため、室温で異なる立体構造(conformer)が共存するためであった。そのようなconformerが存在するかどうかは、MonoQカラムクロマトグラフィーで判定できることが多かった。2つのピークに分離できた場合、1つのピークを再度MonoQカラムクロマトグラフィーで1つのピークとして分離され、同じ溶出位置に出るような場合には、直ちに結晶化を試みれば結晶化に成功することが多かったが、二度目にも2つのピークになり、両者間の平衡がある程度速ければ、結晶化はうまく行かないことが多かった。

X線回折データ収集：X線回折データは、主にSPring-8ビームラインBL26のロボットで収集した。事前に、実験室系のX線発生装置を利用し、2.5 Å以上のデータが得られる良質の結晶を選別した。それによってビームラインの使用効率が、約6倍になった。このようにして、2.5 Å以上のX線回折データが得られたタンパク質は、結晶が得られたタンパク質の67%であった(図2)。

解析：新たなタンパク質の位相決定には、セレン原子(Se)のMAD法やSAD法を利用した。それらを含めて、解析の段階の成功率は78%であったが(図2)、国内外の多くの研究者の協力により、これまでに、本高度好熱菌の全タンパク質の約23%の立体構造情報が得られている(図3)。

それとともに、さまざまなタンパク質の立体構造情報が得られたことによって、立体構造を予測する精度が向上しており、「アミノ酸配列の一致度が30%以上のタンパク質の立体構造情報が存在すれば、実験するよりも先に計算したほうが良い」と言われる時代になった。また、ランダムに選んだタンパク質について、ドメイン単位での立体構造

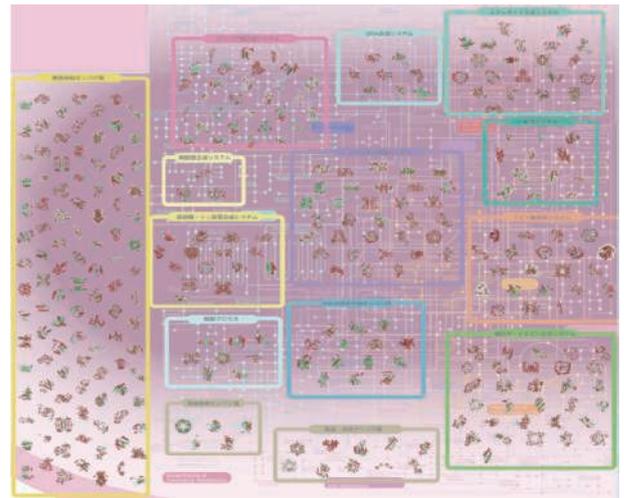


図3 高度好熱菌 *T. thermophilus* HB8タンパク質の立体構造

予測成功率は75%に達しているので、予測された立体構造を溶液論的方法で確認して利用すれば、研究が飛躍的に進展する時代になった。

タンパク質機能の発見に、立体構造情報はとても強力：細胞全体の生命現象をシステムとして、その構成分子の立体構造と分子機能に基づき、原子分解能で理解しようとする、現時点では大きな障壁が存在する。それは、機能不明のタンパク質が、いずれの生物種についても1/3~1/2程度残されているという事実である。ということは、「それらの機能を発見するチャンスがある」ということになる。機能未知タンパク質の中でもとくに、多くの生物に共通なものが約500種類、生命の起源に近いとも考えられている本高度好熱菌にも残されている。それらについても図2のようにして解析を試みた結果、機能推定には立体構造解析が最も有力で、約60%のタンパク質について機能予測ができた。

立体構造解析ができなかったタンパク質や、立体構造解析ができても機能が推定できない機能未知タンパク質については、さまざまな機能推定法が試みられている^{2),3)}その過程で、タンパク質への翻訳後修飾が次々に発見され、基本的な生命現象は真核生物も原核生物も共通点が多いことがわかってきた。

リソースの公開：高度好熱菌 *T. thermophilus* HB8のタンパク質発現プラスミドセットや、遺伝子破壊株作製のプラスミドセットなども、ほとんど使用制限なしで配布されている(http://dna.brc.riken.jp/en/thermus_en.html)とともに、タンパク質発現や精製の情報も公開されている(<https://database.riken.jp/sw/>; <http://www.thermus.org>)^{2),3)}

文 献

- 1) 倉光成紀, 増井良治, 中川紀子: 生物学が変わる! ポストゲノム時代の原子生物学, 大阪大学出版会 (2004).
- 2) 倉光成紀: 生産と技術 **61**, 17 (2009).
- 3) 倉光成紀: 生化学 **80**, 1 (2008).

タンパク質の安定性研究と構造解析

高野和文

1980年代から1990年代において、タンパク質安定性研究の主流は、変異体タンパク質を用いて安定化因子を同定することであった。安定化に寄与すると考えられる相互作用など、例えば水素結合を欠損または付与する変異体を設計し、その安定性測定と構造解析により、安定化因子が安定性に影響を与え、また設計どおりに相互作用が欠損・付与されているのを結晶構造から確認することで安定化因子が次々と見出された。米国では、オレゴン大のBrian W. MatthewsらがT4リゾチーム変異体を用いて精力的に研究を進めた。国内では、(株)蛋白質工学研の菊池正和や黒木良太らと阪大蛋白研の油谷克英らが、ヒトリゾチーム変異体により、プロリン残基やカルシウム結合によるエントロピー効果などを明らかにした。また、(株)蛋白質工学研の中村春木や金谷茂則らは、タンパク工学的立場から、結晶構造と安定化因子を利用して変異体タンパク質を設計し、実際にタンパク質が安定化できることをリボヌクレアーゼHを用いて実証した。東工大生命理工の大島泰郎、田中信夫や竹中章郎らは、好熱菌由来タンパク質を研究対象に、その安定化機構を探求した。

1990年代半ばになると、油谷と筆者らによって、ヒトリゾチームの系統的かつ網羅的な変異体を用いた研究が展開された。これは、これまで変異体タンパク質を利用して安定化因子が同定されてきたが、必ずしも期待どおりの効果が得られなかったり、変異部位によりその効果が異なるなど個々の変異体タンパク質の結果を説明できないため、統一的に安定化因子の寄与を評価することを目的とした。この研究は、京大理の郷信広を代表とする文科省重点領域研究「蛋白質立体構造の構築原理」の主要課題の1つとしても進められ、構造構築原理の理解に役立てられた。この研究により、100種以上のヒトリゾチーム変異体タンパク質の結晶構造が決定された。構造決定においては、当初は実験室の回折装置が用いられていたが、その後、高エネ研やSPRING-8の放射光施設の利用が可能となり、研究の進展が加速した。これらの変異体タンパク質の熱力学データと構造により、変異による構造変化の影響を考慮することで、安定化因子の寄与の定量的な算出、変異による安定性変化の統一的理解の指標が示された。¹⁾ また、タンパク質分子内部や分子周辺に存在する水分子が、タンパク質の安定化に寄与することも新たに見出された。²⁾ これは、高分解能の結晶構造解析により得ることができた知見である。

1990年代後半から2000年代には、超好熱菌由来の非常

に安定なタンパク質を用いた研究が展開されはじめた。多くの超好熱菌由来タンパク質の構造が決定され、その安定化機構に関して、さまざまな戦略が提唱された。分子表面のイオン結合の増加、分子内部の疎水性相互作用の増強、ループの短縮化などであるが、統一的な戦略はなく、タンパク質によって安定化の方法は異なると理解された。最近になり、超好熱菌でも古細菌(Archaea)と真正細菌(Bacteria)とで安定化戦略が異なっており、古細菌では疎水性相互作用の増強や分子のコンパクト化、真正細菌ではイオン結合や水素結合の増加よることがわかってきた。これは、元々高温環境に生息している古細菌の超好熱菌に対して、真正細菌の超好熱菌は、一度、中温環境を経由して高温環境に再適応したので、その結果、これらのタンパク質の安定化機構が異なっているためである。阪大工の金谷や筆者らは、超好熱菌由来タンパク質の安定化に関連する非常に遅い変性反応とその進化的背景(古細菌か真正細菌か)との関係を明らかにした。³⁾ さらに、その安定化戦略の違いが、タンパク質の進化する力(Evolvability)にも影響を及ぼす結果も得られている。⁴⁾

理研の油谷らは、150℃まで安定な超好熱菌由来のタンパク質CutA1を発見し、構造解析により、イオン結合や特殊な三量体構造が安定化に貢献していることを見出した。このCutA1は、現在報告されているタンパク質で最も安定なものである。

この約20~30年間、変異体タンパク質や超好熱菌由来タンパク質の利用とそれらの構造解析により、タンパク質の安定化機構の理解はおおいに進んだ。しかし、タンパク質の安定性を自由自在に操ることはまだできていない。今後、さらなる地道な研究の継続と新たな展開が求められている。

文献

- 1) K. Takano, Y. Yamagata and K. Yutani: *J. Mol. Biol.* **280**, 749 (1998).
- 2) J. Funahashi, K. Takano, Y. Yamagata and K. Yutani: *J. Biol. Chem.* **277**, 21792 (2002).
- 3) J. Okada, T. Okamoto, A. Mukaiyama, T. Tadokoro, D. -J. You, H. Chon, Y. Koga, K. Takano and S. Kanaya: *BMC Evol. Biol.* **10**, 207 (2010).
- 4) K. Takano, A. Aoi, Y. Koga and S. Kanaya: *Biochemistry* **52**, 4774 (2013).

ヘモグロビン

森本幸生

ヘモグロビンは、1959年にMax Perutzによって結晶構造解析が行われ、¹⁾ John Kendrewによるミオグロビン解析とともにタンパク質結晶学という学問領域を創出した酵素分子である。われわれの体にある血液の赤い成分として最も慣れ親しまれてきたタンパク質でもあり、タンパク質科学はヘモグロビンの研究を軸に進んできたと言っても過言ではない。それまで漠然と、特定の立体構造をもたないアミノ酸の塊として考えられてきたタンパク質が、初めて特定の立体構造をもちさらにそれが生物学的な機能に直結しているということが明らかとなり、その後の分子生物学の発展にもつながってきた。さらにミオグロビン様分子が複数(ヒトヘモグロビンの場合で4個)会合した複合体を形成し、そのこと自体がまた生理活性の根源をなすものであるという、三次構造のさらに上層である四次構造(高次構造)と機能の関係を明らかにした、まさに教科書的なタンパク質分子である。「球状」という意味の「グロビン」タンパク質分子内にヘムをもつことからヘモグロビンと命名され、細菌から藻類、真核生物・哺乳類まで幅広く存在する。ヒトヘモグロビンは、約140残基からなるペプチド鎖サブユニット4つが会合した $\alpha_2\beta_2$ 構造をとっている。この4量体は $\alpha\beta$ プロトマーを基本として2回軸で会合する。この α 鎖と β 鎖の相同性は約45%であり立体構造もほぼ同じであることから、これら $\alpha\beta$ は疑似の2回軸で関係付けられる。この2つの2回軸が直行することから結果的に4量体として疑似のD2対称をもった会合体となる。この疑似のD2対称の構造が血液中での酸素分子の運搬という精密で高度な、また最も重要な機能を果たす。さらにこの酵素分子の構造研究は、マラリア耐性にもつながる鎌状赤血球などの研究と連動し、ペプチド鎖の1点変異がD2対称を軸に駆動される酸素運搬能力を減じているということを明らかにして分子病、分子医学という領域にも発展した。鉄原子を中心にもつヘムを上下2カ所のヒスチジンが配位し、その一方(遠位)のヒスチジンに酸素分子が吸着する。その結果ヘム部分がより平面に近くなり、鉄原子と直接配位結合している反対側にある近位ヒスチジンが引っ張られる、そしてそのペプチド鎖(Fヘリックス)が立体障害のため向きを変える、このことにより2つの $\alpha\beta$ プロトマーの接触部分($\alpha_1\beta_2$ あるいは $\alpha_2\beta_1$)のヘリックスで互いの接触相手がヘリックスを巻き分ずれる。これにより $\alpha\beta$ プロトマー同士が滑り合ってより固く結合するようになり(Perutz機構)、四次構造全体が変化する(図1)。三次構造の変化が会合体の全体構造を変化させるアロステリック効果と呼ばれる。この

4量体分子の中の1つのサブユニットでの酸素分子の吸着により、4量体全体の構造が変化し残りの3カ所のヘムにも酸素分子が吸着しやすくなる。脱離の場合はこの逆となることからミオグロビンの酸素分圧に対する酸素吸着曲線(双曲線)と異なり、ヘモグロビンの酸素吸着はシグモイド曲線となる。これは肺のような酸素分圧の高いところではより酸素分子を吸着し、組織末端の酸素分圧の低いところでは酸素分子を脱離する、という酸素運搬機構の要となり酸素を生命活動のエネルギーとする生物では必須の機能となる。

Max Perutzのヘモグロビンの結晶構造解析から、さまざまな研究者によってヘモグロビンおよびヘムや鉄・酸素分子との結合などの構造と機能の研究が進められ、上記のような酸素脱吸着機構と四次構造変化も詳細に検討されPerutz機構の提唱につながった。これらの中では高分解能X線解析によって、上記のようなアミノ酸相互作用による構造変化、鉄の酸化型ヘムとなるメト型ヘモグロビンの解析など、原子レベルでの解析が非常に大きな役割を演じてきた。この中でも、肺・動脈での酸素(O_2)、末端組織・静脈での二酸化炭素(CO_2)の交換反応は、酸素運搬・二酸化炭素回収という絶妙な機構を達成している。これはpHを上げることにより低い酸素分圧でも酸素を吸着できることを発見したBohrによりボーア効果と呼ばれている。血中pHが変化することにより酸素吸着曲線がシフトするというボーア効果は、デオキシ型からオキシ型に変化する際、 $\alpha\beta$ プロトマー間での接触における α 鎖N末端アミノ酸と β 鎖C末端ヒスチジンとのイオン対形成が切断され解離基のpKが下がることに起因する。高分解能X線結晶解析(例えば文献2))により、このようなイオン対形成などの精密な機構も推察できるようになってきた。

現在の高輝度放射光利用によって1 Åを超える超高分解

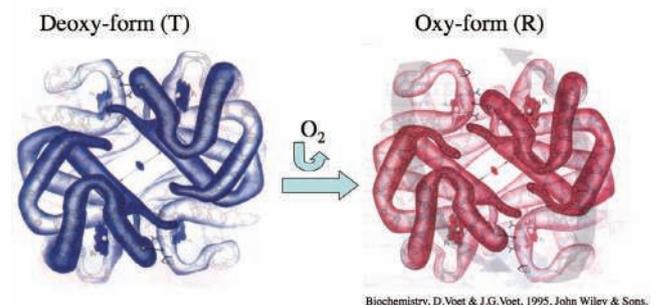


図1 ヘモグロビン T-R 状態の構造変化 (Biochemistry, D. Voet and J. G. Voet, 1995 より改変)

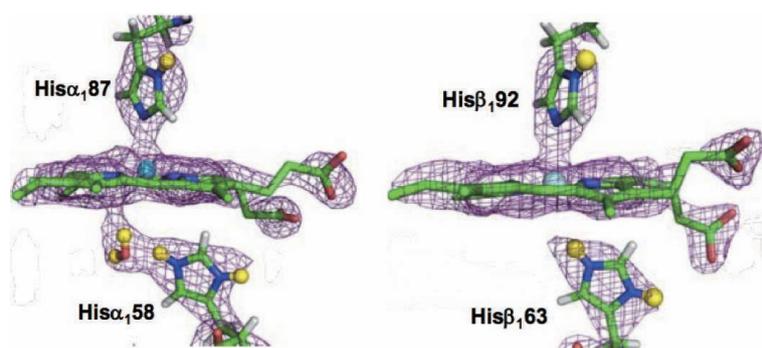


図2 ヘモグロビン $\alpha_1\beta_1$ サブユニットでのヘム近傍での核密度分布図. 遠位ヒスチジンのプロトン化を示した例. α_1 にはヘムとの間に水分子が存在する.

能解析が行われるようになり, 機能性アミノ酸のプロトン化を推察できるようになった. さらに原子核の散乱に由来する中性子線を利用することにより, タンパク質分子内の機能状態にあるプロトン化を正確に解析することが可能となる. 上述したようなボーア効果など, pH変化に対するアミノ酸のカルボキシル基, アミド基などの末端官能基のプロトン化の直接観察には大きな威力を発揮する. ヒトヘモグロビンについてもこれらの検証のため, 良質かつ大型の結晶化を行い中性子解析が行われた. 特にデオキシ型ヘモグロビンにおいてヘムに近接している遠位ヒスチジンのデオキシ状態でのプロトン化, N末端およびC末端残基同士のイオン結合などについてのプロトン化について調べられた. 日本におけるタンパク質中性子結晶解析は, 1990年頃から日本原子力研究所(現日本原子力研究開発機構)の20 MW級JRR-3M原子炉を用いて進められてきた. しかしながら加速器による放射光利用に比べて, 大型原子炉を必要とする中性子線利用は数が少なく, またその強度不足を補うため大型結晶を必要とした. 検出効率をあげるため中性子用イメージングプレートを装備した回折計が設置され運用されてきた. デオキシヒトヘモグロビンもここでのデータ収集が行われた. タンパク質分子は多くの水分子を含み水素原子も多い. 中性子は軽水(H)に対する非干渉性散乱が強く重水素(D)置換を行うのが一般的である. 上記のようにpHによるプロトン化の有無を実験的に求める際には, このH/D交換によるpH(pD)の変化には細心の注意が必要である. 国内最大の研究用原子炉を用いても格子の大きな結晶からの回折強度は弱く長期間の測定時間が必要であった. 近年大型定常炉中性子に代わって核破砕型パルス中性子線の利用が望まれるようになり, ロスアラモス研究所でのタンパク質データ測定が可能となり国内でもJ-PARCにタンパク質解析用回折計が設置された. ロスアラモス研究所でのパルス中性子線は同等のヘモグロビン結晶を用いた場合, 先の原子炉中性子利用に比べ約10倍近く測定時間が短縮できた. 国内での測定でもこれをさらに上回る装置の設置が行われ, また望まれている. 先の原子炉およびパルス中性子によるヘモグロビンの遠位ヒスチジンのプロトン化について, 核密度分布図により解析を進めた. 図2にはロ

スアラモス研究所でのパルス中性子で得られた α_1 および β_1 サブユニットでのヘムでのヒスチジンを示した. 近位ヒスチジンは中性で一方の窒素は直接ヘム鉄と配位している.³⁾ 遠位ヒスチジンはプロトン化していることがわかった. 原子力機構JRR-3M原子炉中性子によっても同様の観測ができ,⁴⁾分子内部に存在するヒスチジン, アスパラギン酸などのプロトン化を明らかにしてボーア効果を発揮する可能性を考察した.

ヘモグロビンは立体構造と生理機能が最もよく関連づけられ, 詳細に解明された酵素分子である. PDBで検索を行うと600件を超えるエントリーがある. 1つのタンパク質でこれほど多くの結晶構造解析が現在もお進められているのは稀な例であろう. 生物種が広いことやデオキシ型, オキシ型, メト型など, ヘム・鉄原子に由来する各種状態が存在し, さらに α サブユニットのみデオキシ型など, 会合体解析特有のバリエーションがあり, これほど多くのエントリーが行われている. 各種状態での結晶調整は困難であることから, 構造解析と平行して, あるいはそれより以前に, 超高速分光法やメスバウアー測定など, 鉄原子に由来するシグナルとアミノ酸の相互作用が広く研究され, 生物物理学の柱ともなった分子であると言える. 分子の構造が直接種々の生理機能, 疾病に関連することから医学を含む他分野の多くの研究者, 研究分野をひきつけてきた. 今後もまだまだ隠された原子構造, 物性, 機能が見つけれれていくと期待したい.

文 献

- 1) M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will and A. C. T. North: *Nature* **185**, 416 (1960).
- 2) S. Y. Park, T. Yokoyama, N. Shibayama, Y. Shiro and J. R. Tame: *J. Mol. Biol.* **360**, 690 (2006).
- 3) A. Kovalevsky, T. Chatake, N. Shibayama, S. -Y. Park, T. Ishikawa, M. Mustyakimov, Z. Fisher, P. Langan and Y. Morimoto: *J. Mol. Biol.* **398**, 276 (2010).
- 4) T. Chatake, N. Shibayama, S. -Y. Park, K. Kurihara, T. Tamada, I. Tanaka, N. Niimura, R. Kuroki and Y. Morimoto: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14840 (2007).

中性子回折法による創薬標的タンパク質の立体構造解析

黒木良太

医薬品開発において、開発候補となる医薬品が直接相互作用するなど創薬研究の標的となるタンパク質を創薬標的タンパク質と呼んでいる。創薬標的タンパク質と医薬品候補分子の相互作用を正確に予想するには、まず両者の相互作用様式を精密に解析し、知見を蓄積する必要がある。相互作用様式を具体的に知る効果的な手法の1つはX線結晶構造解析である。現代のX線結晶構造解析は解析対象となるタンパク質の立体構造を迅速に得ることができるようになった。しかし創薬標的タンパク質と医薬品候補分子との相互作用様式を解明するには、複合体形成時の相互作用様式を精密に解析するだけでなく、候補分子が結合する以前の状態、すなわち結合部位にあらかじめ存在する水分子(水和構造)や無機イオンとの相互作用情報を知る必要がある。医薬品候補分子との間で形成されるさまざまな非共有結合性相互作用の形成には水素原子の大きな寄与がある。また医薬品候補分子が結合する部位の水分子や無機イオンとの相互作用の特徴を把握するには、水素原子の位置の決定が重要になる。そのような解析には高い精度が期待できるX線回折法と水素原子の検出を得意とする中性子回折法を相補的に用いることが効果的である。

わが国におけるタンパク質の中性子構造解析では、まず中性子イメージングプレートの実用化が重要であった。しかし中性子回折法の創薬標的タンパク質構造解析への応用には、タンパク質試料の大量作製技術や結晶の大型化技術の高度化が必要であった。初めて中性子解析された創薬標的タンパク質はヒト免疫不全ウイルス(HIV)プロテアーゼの構造解析¹⁾である。ここで紹介する中性子解析には、原子力機構研究用原子炉の中性子ビームポート1G-A, Bに設置された生体高分子専用中性子回折計(BIX-3, 4)を用いている。

ヒト免疫不全ウイルス由来プロテアーゼは、後天性免疫不全症候群(AIDS)の創薬標的タンパク質の1つである。HIVプロテアーゼを含む一連の中性子構造解析では、同一結晶から取得したX線回折データも利用して構造解析を行った。軽水素原子が残るタンパク質試料では、X線回折データの利用により、軽水素原子が結合している炭素原子の位置精度が向上する。HIV-プロテアーゼの中性子解析では、医薬品候補分子であるKNI272との複合体試料を用いた。水素原子の位置を知ることによって、触媒残基の解離状態や基質の結合にかかわる非共有結合性の相互作用に関する知見を得ることができる。KNI272は基質の加水分解に対する遷移状態アナログであり、解析によって得られ

た水素原子位置の情報は、本酵素の加水分解メカニズムの解明に大きな手がかりとなった。

二例目の創薬標的タンパク質の中性子構造解析は、ブタ膵臓エラスターゼとFR130180の複合体である。²⁾ エラスターゼはセリンプロテアーゼの1つであり、触媒基の活性化には低障壁水素結合(LBHB)の関与が指摘されていた。中性子構造解析では、タンパク質構造に存在するLBHBを容易に検出できる。今回中性子解析したエラスターゼには、LBHBは観測されなかったが、LBHBの存在が予測されているほかのタンパク質の解析が進めば、その生成機構についてもさらに議論が進むであろう。

研究用原子炉からの中性子ビームは、タンパク質の立体構造を解析できる唯一のビームラインであったが、近年稼働を開始しエネルギー増強中の大強度加速器施設(J-PARC)では、産業利用目的の茨城県生命物質解析装置(iBIX)を用いたタンパク質の立体構造解析も報告され始めた。中性子結晶回折法を用いたタンパク質の立体構造解析は、タンパク質が担う生物有機化学反応や分子認識メカニズムの解明に大きな貢献が期待されている。それらを一刻も早く実現するために、私たちはJ-PARCに、研究者の共同利用を目的としたタンパク質構造解析専用のパルス中性子回折装置の建設を目指している。

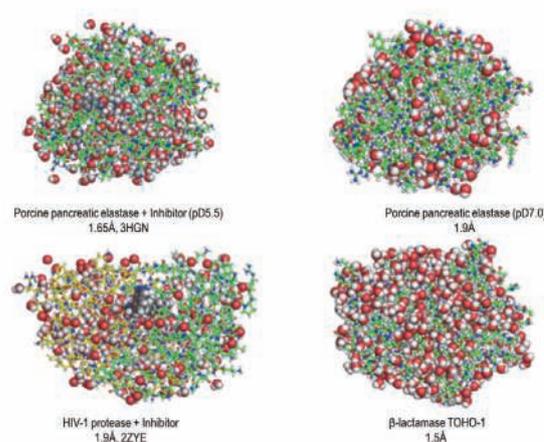


図1 中性子回折法で解析された創薬標的タンパク質^{1), 2)}

文献

- 1) M. Adachi, *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 4641 (2009).
- 2) T. Tamada, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11033 (2009).
- 3) R. Kuroki, *et al.*: *Acta Crystallgr. D.* **66**, 1126 (2010).

イエロープロテインの構造生物学

片岡幹雄

イエロープロテイン (Photoactive Yellow Protein, 以下 PYP) は、光合成細菌から見出された水溶性の光受容タンパク質であり、発色団として *p*-クマル酸を有している。発色団の光吸収による異性化反応に始まり、いくつかの反応中間体を経て元に戻る光反応サイクルをもつ。PYPは、情報伝達タンパク質に広く分布する PAS ドメインのプロトタイプとされ、その構造研究は広く情報伝達の分子機構の理解につながるものと期待されている。

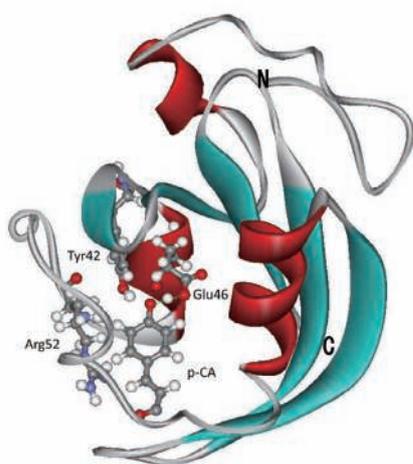


図1 PYPの中性子結晶構造

PYPの結晶構造を図1に示す。N端からN terminal cap, PAS core, helical connector, β scaffoldと呼ばれる4つのドメインで特徴づけられる。活性光反応中間体 (PYP_M, I₂, pB などと呼ばれる) についても、早い時期に結晶構造解析が行われている。結晶構造解析によれば光による構造変化は発色団の周辺に限られているが、NMR, X線溶液散乱あるいは各種分光法では溶液中での大きな構造変化が示されていた。高角X線溶液散乱により明らかにされた光反応中間体の溶液構造を図2に示す (図2)。¹⁾ 変化はN端, $\alpha 4$ ヘリックス, $\beta 4$ -5ループの3ヶ所で顕著である。

発色団からN端への情報伝達は水素結合ネットワークを介して行われる。発色団はY42およびE46と短距離水素結合を形成している。Getzoffらは0.8 Å分解能のX線結晶構造解析で、Moffatらは2.2 Å分解能の中性子結晶構造解析で、その実体を明らかにしようとしたが、水素原子の同定はできなかった。われわれは、1.5 Å分解能の中性子結晶構造解析を行い、PYPを構成する942個の水素原子のうち819個の水素原子の位置を同定することに成功した。²⁾ その

結果、E46のカルボニル酸素と発色団のフェノール酸素の間に見出された水素原子はどちらの酸素とも共有結合しておらず、低障壁水素結合であることが明らかになった。²⁾ 一方、発色団とY42間の水素原子はY42のフェノール酸素に共有結合しており、アクセプター-水素間距離が通常より短い強い水素結合であった (図1)。²⁾ タンパク質中の機能発現時、特にプロトン移動において、低障壁水素結合が重要な役割を果たすことが指摘されていたが、実際に検証されたのはPYPが初めてである。



図2 高角X線溶液散乱と揺らぎ解析による活性光反応中間体の溶液構造 (リボン) と暗状態の結晶構造 (線描)

PYPの時間分解X線結晶構造解析も精力的に行われてきており、MoffatおよびIheeらがナノ秒時間分解能に到達し、構造変化の様子を差電子密度の変化として示していた。われわれとAnfinrudは時間分解能を100ピコ秒にあげることに成功した。³⁾ さらに、光反応を構成する4つの中間体の構造を1.65 Å分解能で解くことに成功し、発色団からタンパク質への情報伝達の原子レベルでの理解が進展している。³⁾ XFELによる構造解析も試みられており、今後フェムト秒時間分解能に到達することが期待されている。

文献

- 1) H. Kamikubo and M. Kataoka, *et al.*: *Biophys. J.* **92**, 3633 (2007).
- 2) S. Yamaguchi and M. Kataoka, *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106**, 440 (2009).
- 3) F. Schotte, M. Kataoka and P. A. Anfinrud, *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 19256 (2012).

異常散乱による構造決定

渡邊信久

波長により変化する原子散乱因子の異常分散項を積極的に活用して位相決定する構造解析法(多波長異常分散法, MAD法)は1950年代には岡谷美治とPepinskyによってすでに提案されていた¹⁾が, その実現はその後30年余の方法論の課題であり, タンパク質結晶構造解析への放射光利用の開始を待つことになった。1983年, わが国においてもKEK PFに飯高洋一, 佐藤能雅らによって超伝導垂直ウィグラーを光源とする二結晶分光器のビームラインBL-14Aが建設された(*Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2390 (1989))。同実験ステーションには水平型の四軸X線回折装置が設置されて異常分散効果を広範に利用できることになった。佐藤らはHendricksonらとこのビームラインを使用して異常分散効果を使った先駆的な研究成果を上げた。Se原子の多波長異常分散法によるSelenobiotinyl化したstreptavidinの結晶構造解析も, 1988年に世界で初めて成功している。²⁾ MAD法への最初の貢献が岡谷とPepinskyの論文¹⁾であると考えれば, 実際の構造解析への最初の適用でも日本の寄与があった点は非常に興味深い。ちなみにこの時の測定に要したマシンタイムは97時間で, トータル8日間にわたって実験が行われている。

1987年には, 神谷信夫, 坂部知平らによってPFの2つ目のタンパク質結晶構造解析用ビームラインBL-6A2が建設され, イメージングプレートを検出器とする巨大分子用ワイセンベルグカメラでの運用が開始された。異常分散効果を利用するMAD法では, 使用するX線の単色性すなわち 10^{-4} 台のエネルギー分解能が必要と考えられていたが, 1989年に中川敦史らは水平分散型の三角結晶湾曲分光器のBL-6A2でもCytochrome c-553についてFe原子の異常分散利用のMAD法に成功している。³⁾ 次いで1993年に白色ラウエ法とMAD法の両方の実現を目的として, 筆者らによってPFの3本目のタンパク質結晶構造解析専用の二結晶分光器のビームラインBL-18Bが建設され(*Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1824 (1995)), 1997年にSPring-8にBL41-XUが建設されるまで, MAD法にも広く活用された。

こうした二結晶分光器のビームラインの整備・共用と並行して, 遺伝子工学的にタンパク質中のメチオニンをセレンメチオニンに置換し, Se原子の異常分散効果によるMAD法を用いる構造解析法(Se-MAD法)が, 重原子誘導体結晶を調製する試行錯誤を必要としない新規タンパク質の結晶構造解析法として急速に普及した。

さて, こうして本格化したMAD法による異常分散利用であるが, 注目する原子の吸収端の前後で複数のデータ取

集をする必要がある。通常は原子散乱因子の実数部 f' の差を最大にするための吸収端の上下の2ヶ所と, 原子散乱因子の虚数部 f'' が最小となる吸収端の合計三波長で測定し, それらの差分の寄与を位相決定に活用するためである。また, Bijvoet対間の強度差を使用する手法であるため, それぞれの波長ごとに逆空間を広く測定する必要があり, 試料結晶が放射線損傷を受けやすい。一波長のみでの測定データを用いて位相決定してしまう単波長異常散乱法(SAD法)を実現することができればこうしたことが避けられる。

日本でのSAD法による解析の最初の例は, 1988年に報告された福山恵一らによるFerredoxinの構造解析である。⁴⁾ 1978年にCu $K\alpha$ 特性線と四軸回折計で測定したデータを使用して, 4Fe-4SクラスターのFe原子の異常散乱が利用されている。SAD法の本格的な利用は2000年代に入ってから二次元X線検出器と構造解析ソフトウェアの進歩によって急速に進展し, 2006年度にはSAD法による新規タンパク質の構造解析数がMAD法を抜いた。さらに, ある一波長での異常散乱の虚数項 f'' のみを利用するSAD法での位相決定が可能になると, 測定に使用する波長の自由度が増す。長波長のX線を使用すればS原子の f'' も増大する。S原子は, ほとんどすべてのタンパク質中にメチオニンやシステイン残基として含まれている。イオウの異常散乱を用いたSAD法(S-SAD法)によれば, 重原子を導入しない非標識のネイティブタンパク質のまま位相問題を解決してしまえる。Cr $K\alpha$ 特性線の2.29 Åの長波長を用いてもS原子の f'' は1.14 eしかなく, 高精度のデータ収集が必要である。筆者らは, 2003年から結晶の凍結マウント法に工夫して長波長利用S-SAD法を展開した。⁵⁾ 現在では, PFにはミニポールアンジュレータを光源とする長波長利用ビームラインBL-1Aも整備されている。

文 献

- 1) Y. Okaya and R. Pepinsky: *Phys. Rev.* **103**, 1645 (1956).
- 2) W. A. Hendrickson, A. Pahler, J. L. Smith, Y. Satow, E. A. Merritt and R. P. Phizackorley: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **86**, 2190 (1989).
- 3) A. Nakagawa, Y. Higuchi, N. Yasuoka, Y. Katsube and T. Yagi: *J. Biochem.* **108**, 701 (1990).
- 4) K. Fukuyama, Y. Nagahara, T. Tsukihara, Y. Katsube, T. Hase and H. Matsubara: *J. Mol. Biol.* **199**, 183 (1988).
- 5) Y. Kitago, N. Watanabe and I. Tanaka: *Acta Cryst.* **D61**, 1013 (2005).

自動構造精密化ソフトウェア *LAFIRE*

姚 関

タンパク質結晶構造解析は、近年、著しく自動化が進み、サンプルの調製、結晶化、回折データ収集、構造解析のそれぞれのステップが、迅速に、自動的に行われるようになってきている。われわれは、科学技術振興調整費「蛋白質X線結晶構造解析の高度化に資する基盤整備」(2001~2003年度)、タンパク3000プロジェクト(2002~2006年度)、そして、特定領域研究「生体超分子構造」(一般公募, 2005~2009年度)において、結晶構造解析法の中でも最も自動化が遅れていたステップである構造精密化の自動化に着手して、自動精密化プログラム *LAFIRE* (Local-correlation-coefficient-based Automatic Fitting for REfinement) の開発を進めた。

タンパク質構造の精密化は、精密化すべきパラメータに対して回折データの数少なすぎるため、精密化の収斂範囲が狭い。そこで、一般にモデルの座標のずれが収斂範囲を超えた場合には、コンピュータグラフィックスを利用して、原子座標を電子密度に合うように手作業でのフィッティングが行われている。このマニュアルフィッティングの成否は人の熟練度にかかなり依存し、時間もかかる。自動精密化プログラム *LAFIRE* は、熟練した結晶学者が行う作業のシミュレーションプログラムであり、初期電子密度図の質に応じた千差万別の「初期モデル」からスタートし、結晶学者が行う精密化の過程を、Rfree 因子をモニターしながら自動的に完成するプログラムである。¹⁾

図1に示しているのは *LAFIRE* のシステム構成であり、配列の確認・置換、構造のフィッティング、部分構造構築、精密化プログラムと連動するためのジョブコントロール、さらに、構築および精密化のストラテジー、グラフィックスユーザインターフェースからなる。構造のフィッティングと部分構造構築の際には、電子密度図の質を反映する重みをつけた局所的な相関係数 $GLCC_i$ を使って、モデルと電子密度図の一致度を評価する。²⁾

LAFIRE には、タンパク質だけではなく、核酸構造のフィッティング (*NAFIT*) と部分構造構築 (*NABUILD*) 機能も加えた(ターゲットタンパク質プロジェクト, 2007~2011年度)。タンパク質の構造と異なって、核酸は主鎖に多くの回転可能な結合をもつが、実際にはこれらの取り得る範囲は制限されている場合が多い。このような核酸構造の特徴を考慮したアルゴリズムを設計して *NAFIT* と *NABUILD* を開発し、*LAFIRE* に組み込んで、2.1から4.2 Åのデータを用いてテストした結果、核酸のモデル修正・伸長を実験者の介入なしで行うことができた。³⁾

また、この *LAFIRE* のさらなる拡張として、薬剤リード化合物の探索に有効な方法として注目されているX線結晶構造解析によるFBDD (Fragment Based Drug Design) 法に適用する *LAFIRE_FBDD* の開発をも進めた(北海道大学未来創薬・医療イノベーション拠点形成, 2006~2012年度)。X線結晶構造解析によるFBDD法では、非常に多くのリガンドとの複合体結晶構造を迅速に解析し、リガンドが結合しているかどうかを確認する作業が必須である。それを実現するために、われわれは、リガンドの部品化・再構築法によるリガンドの位置検出・フィッティングアルゴリズム、および精密化後の評価法を開発した。また、Local Monte Carlo, Buchet Sort, Branch Pruningなどのアルゴリズムを利用し、回折データ処理後の大量の複合体構造解析を迅速にバッチ処理することができるようにした。

LAFIRE は精密化プログラム(主に使われている4種類のCNS, Refmac, Phenix, Busterのどれか)と連動することで、すでに人の介入を必要としない構造精密化が可能となり、これまで結晶学者が数週間から数ヶ月を必要としたタンパク質構造の精密化を、数時間から数日で完成することができた。このプログラムは平成17年1月1日よりバージョン1.0として公開してから、現在(平成25年)のバージョン4.0まで、改良を行ってきた。

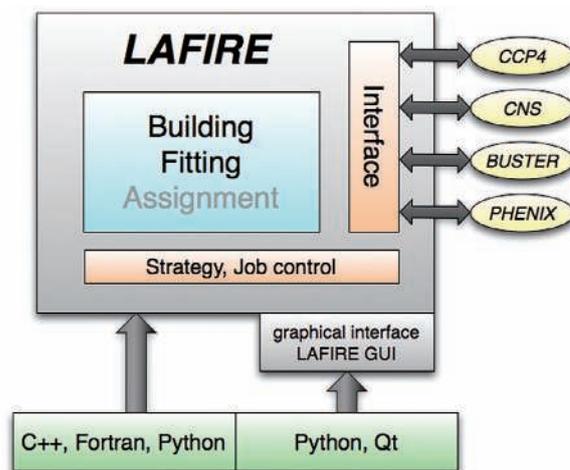


図1 *LAFIRE* のシステム構成

文献

- 1) M. Yao, Y. Zhou and I. Tanaka: *Acta Cryst.* **D62**, 189(2006).
- 2) Y. Zhou, M. Yao and I. Tanaka: *J. Appl. Cryst.* **39**, 57(2006).
- 3) K. Yamashita, Y. Zhou, I. Tanaka and M. Yao: *Acta Cryst.* **D69**, 1171 (2013).

タンパク質の超高分解能構造解析

三木邦夫

現在のタンパク質構造解析は、通常は1.5 Åから3 Å分解能程度で行われているものが多く、タンパク質データバンク(PDB)の統計によれば(2013年5月現在)、登録されている構造の85.2%がこの分解能範囲に入っている。このような分解能の電子密度では、ポリペプチド鎖の繋がりをそのアミノ酸側鎖の位置を含めて、ほぼ確実に当てはめることができ、その結果、タンパク質のフォールディングと活性部位を決定することができる。しかしながら、この分解能では個々の原子を分離することはできず、ポリペプチド鎖の一連の流れ、あるいはアミノ酸側鎖の官能基の原子群として、電子密度を解釈することになる。したがって、得られる構造情報には、タンパク質の生物学的あるいは化学的機能を直接的に議論できる定量性は備わっていない。

一方、近年の放射光技術の高度化によって、タンパク質結晶から得られる回折強度データの精度は飛躍的に向上した。そのような状況に呼応して、高分解能あるいは超高分解能で解析されたタンパク質の結晶構造が多く報告されるようになり、とりわけこの10年ほどの解析例の増加は顕著である。どのような分解能をもって高分解あるいは超高分解能と定義するかは定かではないが、1.5 Å分解能より高いものを高分解能、1 Å分解能を超えるものを超高分解能と称していることが多い。高分解能では、得られる分子モデルの原子座標の精度が向上し、結合距離、結合角などの構造パラメータの信頼性も高くなる。しかし、タンパク質の原子座標が得られたということは、電子密度がもつ情報の一部を取り出したにすぎない。電子密度の形状には、本来、原子間の相互作用様式や電気的・磁氣的性質など、分子の物理的・化学的性質に関する情報が含まれているが、通常の構造解析における回折強度データでは、その精度が十分でないために、そのような情報は取り出せていない。1 Å分解能($\sin\theta/\lambda = 0.5$)を超えると、分離した電子密度として個々の原子を識別できるようになる。さらに0.7 Åより高い分解能($\sin\theta/\lambda = 0.71$)では、タンパク質中の水素原子のほとんどが観測できるようになり、さらには、タンパク質を構成する原子の外殻電子(主鎖および側鎖の原子間の結合電子や酸素原子などの非共有電子対、タンパク質に含まれる金属原子のd電子分布など)も観察できるようになる。

PDBの統計によると、1 Å分解能を超える構造は522件あるが(全登録数の0.67%に相当)、0.7 Å分解能を超えるものは現在のところ15件のみである。超高分解能の構造解析では、内核電子と外殻電子の寄与を分離して精密化することが可能になる。そのような方法は、N. K. Hansen,

P. Coppensによって1978年に提唱され、C. JelschらがMoProというプログラムによって実践可能とした。この多極子近似による方法でタンパク質結晶構造を精密化した例としては、クランビン¹⁾とアルドース還元酵素²⁾があり、前者は0.54 Å分解能で(後に0.48 Å分解能)、後者は0.66 Å分解能でMoProによる精密化が行われている。

わが国での超高分解能解析の例としては、光合成細菌で光合成反応中心に電子を伝達してこれを還元する高電位鉄イオウタンパク質(HiPIP: High-Potential Iron-sulfur Protein)の0.7 Å分解能での構造がある。³⁾その回折強度データはSPRING-8の高エネルギーX線($\lambda = 0.71$ Å)で測定されたものであるが、このような超高分解能では、高分解能の回折データほど強力な放射光X線による損傷の影響を強く受けるので、正確な電子密度情報を得るためにはX線損傷の影響をできるだけ排除する必要がある。X線照射による結晶損傷への影響を検討したところ、わずかな吸収線量でも超高分解能の回折データに影響を与えることが明らかになった。一方、一照射当たりの吸収線量を抑えることで、X線損傷による影響がほとんどない回折データを収集できることも実証された。X線損傷の影響がきわめて少ないデータを用いることで、このタンパク質のほぼすべての水素原子を同定し、さらには鉄イオウクラスターにおける鉄原子のd電子分布も観察することができた。さらに、このタンパク質では、0.5 Å分解能を超える回折反射も観測できている。

水素原子の正確な位置情報もタンパク質の性質の理解に重要であるが、水素原子は分極しやすく、X線では水素の正しい位置を決めるのは難しい。今後の超高分解能解析では、水素の原子核位置を決定できる中性子線回折との併用が重要になる。結晶構造解析は、これまで潜在的であった水素原子や外殻電子に関する情報が高精度で得られる方法であるが、今後関係するほかの手法との連携が重要になる。

文 献

- 1) C. Jelsch, M. M. Teeter, V. Lamzin, V. Pichon-Pesme, R. H. Blessing and C. Lecomte: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **97**, 3171 (2000).
- 2) E. I. Howard, R. Sanishvili, R. E. Cachau, A. Mitschler, B. Chevrier, P. Barth, V. Lamour, M. Van Zandt, E. Sibley, C. Bon, D. Moras, T. R. Schneider, A. Joachimiak and A. Podjarny: *Proteins: Struct., Funct., Genet.* **55**, 792 (2004).
- 3) K. Takeda, K. Kusumoto, Y. Hirano and K. Miki: *J. Struct. Biol.* **169**, 135 (2010).

タンパク質の時間分解X線結晶構造解析

足立伸一

静止した結晶に白色X線を照射するラウエ回折法は、結晶によるX線回折現象の発見(1912年、マックス・フォン・ラウエ)に利用された記念すべき回折測定法であるが、1930年代以降、主要な回折測定法の座は単色X線を用いる回転結晶法に取って代わられた。しかし約半世紀を経て、ラウエ回折法はタンパク質の時間分解X線結晶構造解析のための測定手法として、再び研究者の注目を集めることになる。ラウエ回折法は、半径 $1/\lambda_{\min}$ と $1/\lambda_{\max}$ の2つのエバルド球に挟まれた領域にある逆格子点について、結晶を静止したままで回折強度を観測することができる測定法である。シンクロトロン放射光の強力な白色X線を光源として利用すれば、短い露光時間で結晶を回転させることなく多くの回折強度を一度に観測できることから、時間分解X線回折測定に適した手法となる。この特徴を活かし、結晶中で進行するタンパク質分子の動的な過程を時間分解ラウエ回折法で測定し、短寿命の分子構造を解析する試みが1980年代後半から世界各地の放射光施設を利用して活発に進められた。国内では、KEKの坂部知平を代表者とする科研費重点領域研究「放射光による蛋白質結晶構造のミリ秒オーダーのダイナミックスの研究」が1993年からスタートし、国内のタンパク質結晶構造解析研究者を組織して、時間分解ラウエ回折法を用いたタンパク質の動的構造解析研究が大規模に展開された。

この重点領域研究は、X線結晶構造解析は静的構造研究にしか利用できないという従来の概念を切り崩し、ミリ秒オーダーで時々刻々と変化するタンパク質の反応過程をX線結晶解析により原子レベルで捕え、その動的構造変化に基づいて反応機構を総合的に研究することを目標に掲げていた。KEKの渡邊信久らによってPhoton Factory(PF)のBL18Bに時間分解ラウエカメラが設置され(図1)、重点領域の班員が各自結晶を持ち込んでラウエ回折データ収集を行い、試料や測定装置、データ解析法など、さまざまな方面からの評価を行った。¹⁾これらの評価結果は装置開発やプログラム開発に活かされた。またこの研究では従来の静的構造解析と異なり、装置、解析法、利用法などの基盤的な開発研究を進めると同時に、良質なラウエ回折データを得るためにモザイク幅の小さい良質な結晶を作製することが特に重要であったことから、タンパク質の結晶成長研究から結晶性の向上へアプローチするといった新たな試みも模索された。²⁾その結果、京都大学の小田順一らのグループによって、グルタチオン合成酵素の反応中間体を結晶中で捕えるという成功例が報告されるに至った。

その後、タンパク質結晶構造解析に時間分解ラウエ法を適用する上での手法的な困難さや結晶性への要求の高さから、国内では比較的限られた反応系において時間分解ラウエ法の適用が検討されるようになった一方で、世界的には、放射光のパルス性を利用した100ピコ秒オーダーの時間分解ラウエ回折実験手法の開発が進んだ。1995年には、フランス・グルノーブルのESRFにおいて、シカゴ大学のKeith MoffatグループとESRFのMichael Wulffグループとの共同研究により、一酸化炭素(CO)が結合したミオグロビン結晶をナノ秒パルスレーザーで励起した後のナノ秒時間分解ラウエ回折実験が行われ、その解析結果が報告された。³⁾

一方、2010年代になって、X線自由電子レーザーの出現により国内ではSACLAを利用したフェムト秒オーダーの時間分解X線回折実験が始まっているが、その中でタンパク質の微小結晶を用いた超高速時間分解測定の利用実験についても検討が進んでいる。今後の研究の進展が期待される。

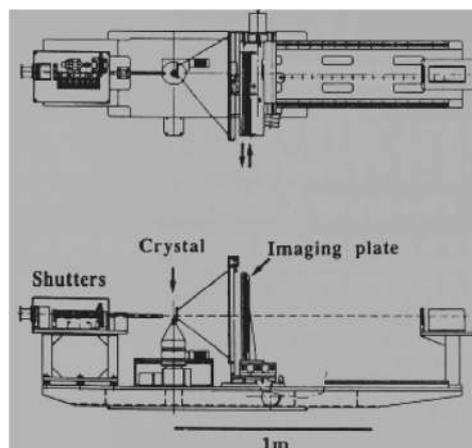


図1 KEK-PFに設置された、第1号機時間分解ラウエカメラ。このカメラは、最短125マイクロ秒幅のX線パルス列を形成する回転式シャッターと、それに同期して並進するイメージングプレートホルダーを備えている。

文献

- 1) N. Watanabe, A. Nakagawa, S. Adachi and N. Sakabe: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1824 (1995).
- 2) 渡邊信久: *生物物理* **33**, 334 (1993).
- 3) V. Srajer, T. -Y. Teng, T. Ursby, C. Pradervand, Z. Ren, S. Adachi, W. Schildkamp, D. Bourgeois, M. Wulff and K. Moffat: *Science* **274**, 1726 (1996).

極低温電子顕微鏡による膜タンパク質構造解析

光岡 薫

タンパク質の高分解能の立体構造を得るのに最も広く用いられているのは、タンパク質の三次元結晶を用いたX線結晶構造解析である。しかし、細胞などを取り囲む脂質二重層の中に膜貫通部分が存在する膜タンパク質については、その結晶化が困難であることが知られている。膜画分から膜タンパク質を可溶化する界面活性剤の選択など、水溶性タンパク質の結晶化より、多くのパラメータを検討する必要がある。また、多くの膜タンパク質のX線結晶構造解析が行われるようになった現在においても、膜タンパク質に構造を認識する抗体を結合したり、可溶性のドメインにループをつけたり、熱安定性を良くする変異を行うなど、その結晶化には多くの試行錯誤や工夫が必要とされる。一方、天然の脂質二重層中で、二次元結晶と言われる結晶状の格子を作っている膜タンパク質が存在している。また、界面活性剤で可溶化・精製した膜タンパク質に、同じく可溶化した脂質を加えて、そこから透析により界面活性剤を除去することで、人工的に二次元結晶を作製することもできる。しかし、二次元結晶は通常、直径数 μm 程度と小さく、その結晶から回折を得て構造解析を行うには、電子顕微鏡を用いた電子回折を利用する必要がある。

この電子線結晶構造解析を用いて最初に原子モデルが得られたのは1990年で、天然の古細菌膜で二次元結晶を作っているバクテリオロドプシンのものであった。これは細胞の内から外へ光のエネルギーを用いて水素イオンを輸送する光駆動プロトンポンプとして機能している。その構造解析のため、電子回折の解析プログラムに加えて、構造因子の位相決定のために、電子顕微鏡像の画像解析プログラムが開発された。電子顕微鏡像がもつコントラスト伝達関数や、結晶のゆがみの補正、そして、傾斜試料における異なる焦点位置の補正を行うことができる。このような画像解析技術開発と、コンピュータの性能の向上により、膜タンパク質の電子線結晶構造解析が進み、光アンテナタンパク質であるLHCII、水チャネルであるアクアポリン、グルタチオンを用いた酵素反応を行う膜タンパク質ファミリーMAPEGのメンバーなどの原子モデルが、この手法により決定された。¹⁾

電子線結晶構造解析の発展に必要であった、もう1つの技術開発が、低温電子顕微鏡法である。電子顕微鏡内は真空なので、その中に生体試料を挿入するには、何らかの固定が必要であり、天然に最も近い構造を維持できると考えられるのが急速凍結による物理的な固定である。ミリ秒程度で凍結することで、水は氷の結晶を作ることなく、非晶

質のままの状態を維持することができる。そして、低温ステージをもつ電子顕微鏡により、その凍結試料をそのまま観察する。また、低温に維持することで、電子線による損傷を軽減できる効果もある。特に、液体ヘリウムで試料を冷却する極低温電子顕微鏡を用いることで、室温と比較して10倍以上、液体窒素温度と比較しても2倍以上の電子を同じ損傷で照射することができるので、S/Nが良くなり、より高分解能の構造解析を行うことができる。

低温ステージ以外にも、いくつかの電子顕微鏡技術の発展が、電子線構造解析の進展に寄与している。その1つは電界放射型電子銃であり、これにより、従来より干渉性の良い電子線が得られ、特に傾斜像からの電子顕微鏡像解析の質が向上した。また、検出器としてスロースキャンCCDカメラを用いることで、より定量性の良いデータが得られるとともに、電子回折の結果を実時間で観察できるようになり、結晶の質の判断が効率的になった。このような技術開発に支えられて、膜タンパク質の構造解析が進んだ。最近、さらなる技術開発として電子線を直に検出する半導体(CMOS)素子のカメラが一般に利用できるようになりつつある。現在でも、電子線結晶構造解析での電子顕微鏡像の収集には、電子顕微鏡フィルムを用いているが、このダイレクト検出器がやっとフィルムを置き換えると考えられる。現在では、検出された電子をカウントし、超解像技術により、CMOSの画素数より細かい画像が得られるようになり、最後に言及する単粒子解析への応用が進んでおり、それ以外の電子顕微鏡を用いた手法にも、今後応用されていくと期待される。

このような技術開発により発展してきた電子線結晶構造解析に対し、膜タンパク質の三次元結晶を作る技術も急速に発展しており、現在、膜タンパク質の構造解析は、X線結晶構造解析が一般的である。しかし、二次元結晶を用いた電子線結晶構造解析を行うことで、三次元結晶からは得られない、いくつかの情報を得ることができると考えている。最も重要と私が思っているのは、天然で膜タンパク質が機能しているのと同じ、脂質二重層中での構造を確実に得ることができる点である。図1に脂質に囲まれたバクテリオロドプシンのリボンモデルを、脂質の原子モデルとともに示す。このように二次元結晶を用いれば、脂質とタンパク質との相互作用を検討することができ、その機能との関係も明らかにすることができると考えられる。

このような電子線結晶解析に用いられる二次元結晶以外に、脂質二重層がチューブ状に閉じて、膜タンパク質が、

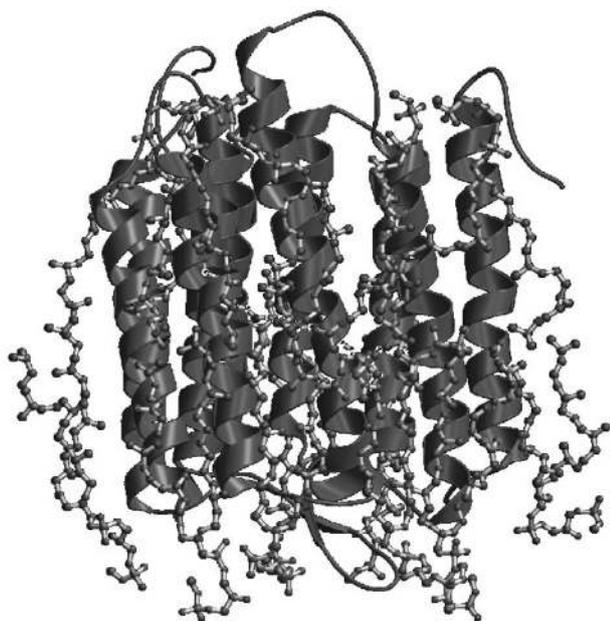


図1 脂質分子に囲まれた二次元結晶中のバクテリオロドプシンの立体構造。脂質分子をボール&スティックモデルで、タンパク質をリボンモデルで示した。

らせん対称性をもって配置したチューブ状結晶が得られる場合もある。つまり一次元の結晶が得られるわけだが、その場合には、電子顕微鏡像から、らせん再構成法を用いて膜タンパク質の立体構造を得ることができる。そのようなチューブ状結晶を用いて、ニコチン性アセチルコリン受容体の原子モデルが得られている。また、そのチューブ状結晶にアセチルコリンを吹き付けた後、急速凍結することで、リガンドが結合して開いた状態にあるチャネルの構造も解析できている。²⁾このように、二次元結晶やチューブ状結晶と急速凍結を組み合わせることで、結晶を作り直すことなく中間体の構造が得られるのも、電子顕微鏡を用いた構造解析の利点と考えている。

チューブ状結晶からの構造解析には、らせん対称性を用いた再構成法が用いられる。最近、らせん対称性をもつ試料に単粒子解析の手法を応用することで、天然でらせん対称性をもつ、アクチンなどのフィラメントやその複合体からの構造解析も進んでいる。二次元結晶を用いることで、天然と同じ脂質中の構造が得られるように、この方法を用いて、天然に近い状態での構造解析が行われ、二次構造が観察でき、原子モデルをフィッティングできる構造が得られている。また、今後、ダイレクト検出器の利用により、電子線トモグラフィーの分解能向上も期待され、このようなアクチンフィラメントと膜タンパク質が相互作用している構造が得られる可能性もある。このように、これからは単に結晶を用いて立体構造を得ればよいのではなく、天然の状態に近い構造が得られる解析法を選ぶ時代となるのかもしれない。

最後に、結晶学からは少し離れるが、低温電子顕微鏡を用いて生体高分子複合体の構造を得ることができる単粒子解析も、現在、急速に進歩している。水溶液中でさまざまな方向を向いている複合体を急速凍結し、それを電子顕微鏡で直接観察し、同じ方向と考えられる画像を平均してS/Nを向上した後、その向きを決定して立体構造を再構成することができる。この単粒子解析を用いれば、自由な溶液条件の下での構造を得ることができるので、さまざまな中間体の構造を容易に得ることができる。また、2つ以上の中間体が平衡状態にあるような場合でも、それらの電子顕微鏡像を画像解析により分け、それぞれの構造を得ることも可能である。分解能についても向上しており、ウイルスのような対称性の高い複合体では原子モデルが得られており、リボソームのような対称性がない複合体においても、その二次構造が明瞭に観察でき、そこに結晶構造解析により得られた原子モデルなどを当てはめ、分子動力学シミュレーションなどにより、複合体の相互作用の詳細などを明らかにできる。この単粒子解析や、電子線トモグラフィーなどの方法により、光学顕微鏡と結晶構造解析の間の分解能の構造情報が得られ、活用されていくことが期待される。

さらに最近、膜タンパク質であるTRPチャネルの原子モデルが、先に述べた超解像技術を用いたダイレクト検出器と、そのデータからの画像移動の補正技術を用いることで、単粒子解析により決定された。³⁾これにより、今後、膜タンパク質や複合体などについて、結晶を得ることなしに原子モデルを得ることができるようになると期待できる。一方、より高い分解能での精密な構造解析や、膜タンパク質の脂質二重層中での詳細な構造変化などを観察するには、今後も結晶が利用されると考えられる。このように、技術の発展に伴い、構造解析に利用できる手法がより広がる中で、それぞれの手法が専門化しながら、しかし専門家でもなくても利用できるように自動化され、誰でも利用できるようになっていくと考えられる。また、そのようになるよう技術開発を進めていく必要があり、それにより技術が有効に活用されていくように研究開発を進めることが、これからの研究者に求められるのだと思っている。そして、そのような構造解析法の中から適切なものを選択し、生物学的に意味のある知見を得るように、研究を進められる時代が来ると考えている。

文 献

- 1) G. Wisedchaisri, S. L. Reichow and T. Gonen: *Structure* **19**, 1381 (2011).
- 2) N. Unwin: *Q. Rev. Biophys.* **46**, 283 (2013).
- 3) M. Liao, E. Cao, D. Julius and Y. Cheng: *Nature* **504**, 107 (2013).

MEMによるタンパク質の精密結晶構造解析

坂田 誠

MEMを精密構造解析に適用する最初の研究は、1990年に発表された。¹⁾ その時に対象となった物質はSiでタンパク質と比べてきわめて単純な構造である。それにもかかわらず、大型計算機を必要とする大規模な計算が要求され、当時の状況ではMEMによるタンパク質の精密結晶構造解析は現実的には、ほぼ不可能と思われた。その後の目覚ましい計算機の発達により、有機結晶、無機結晶を問わず、MEMが広範な結晶物質の精密構造解析に適用されたが、タンパク質のMEM解析は15年以上も実現しなかった。

小さなタンパク質に対して、そのような研究成果が発表されたのは、最初の論文が公表されてから18年後の2008年である。²⁾ これは、名古屋大学と理化学研究所のグループによって成し遂げられた。その後は同種の研究は公表されていないので、本編では日本の結晶学におけるこの分野の今後の展望を探るため、MEMによる解析結果がどのような点でこれまでの解析と異なるのかという観点から、その結果を眺めてみる。

解析されたタンパク質は、PDBのIDが1ulrと呼ばれ、アミノ残基の数が88であり、かなり小型のタンパク質である。MEM解析では分解能1.3 Åのデータに対して、Bulk Solvent Correctionを排し、MEM電子密度に合わせた溶媒領域のモデルが構築されている。次に、MEM電子密度の現れたマルチコンフォーマーの検出を行い、さらに、差分MEM電子密度より水素原子を検出し、最後にMEM電子密度を基に適切に非等方性温度因子を導入している。このようなプロセスにより、MEM電子密度を頼りにできる限りモデルバイアスを除去するようにした解析である。

MEMを導入したこのような解析として、これまでの解析方法とは異なった、いくつか顕著な結果が得られた。第1に特筆すべきは、解析で見出された溶媒としての水分子の数が、151から203へと飛躍的に増えたことである。低分子の結晶構造解析とは異なり、タンパク質結晶構造解析では、結晶水がいくつかついているかはわからないとして解析される。その意味では、組成が完全には固定していない。ターミネーションエラーで、たまたま溶媒領域で電子密度が高い場合にも、水分子が仮定される可能性は非常に大きいものと考えられる。それにもかかわらず、MEMで多くの水分子が見出されたことは、MEMのほうが溶媒領域でVisibilityの高いことを意味しているものと思われる。水分子の占有する体積から類推して、MEMでは結晶中に存在するほとんどすべての水分子を発見しているとみなさ

れる。

第2に特筆すべきは、マルチコンフォーマーの発見にMEMが威力を発揮することである。通常の解析ではまったく見出されなかったが、MEM解析では、9つのマルチコンフォーマーが見ついている。その内の1つを、図1に示す。MEM電子密度により非常に見事にマルチコンフォーマーが見出された。以上の解析の結果、信頼度因子も17.9%から9.6%に下がった。

このような顕著な違いを考えると、やがてはMEMがタンパク質構造解析の精密化の方法として徐々に広がっていくことは十分期待できる。唯一の分岐点は、タンパク質の機能にかかわる情報、例えば機能部位の十分な構造情報が、MEM解析でないと得られないというようなことがあるのかどうかであろう。これは、実践しないとわからないので、若い研究者の挑戦に期待したい。

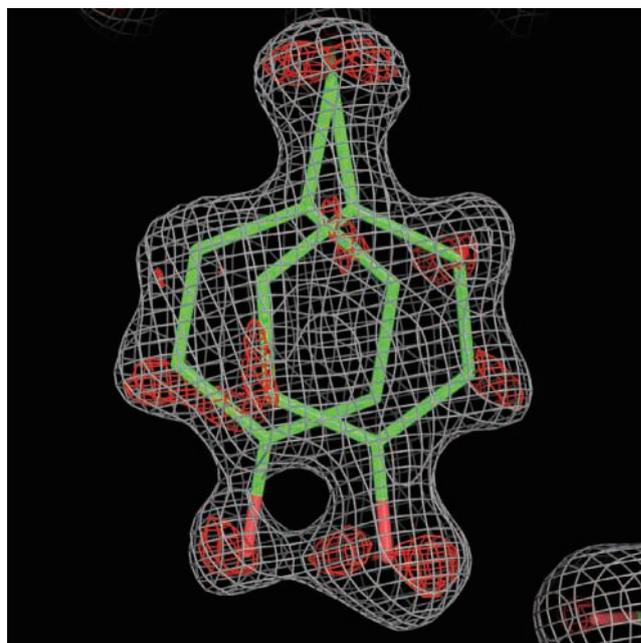


図1 MEM電子密度により見出されたマルチコンフォーマーの1例。Acta Cryst. D64 (part 3)の表紙に採用されている。

文献

- 1) M. Sakata and M. Sato: *Acta Cryst.* A46, 263 (1990).
- 2) E. Nishibori, T. Nakamura, M. Arimoto, S. Aoyagi, H. Ago, M. Miyano, T. Ebisuzaki and M. Sakata: *Acta Cryst.* D64, 237 (2008).

第5章

タンパク質結晶学

16. 創薬展開

産業界における創薬への展開

松崎尹雄

1980年代以降、タンパク質結晶学の創薬への展開は本格化し、現在では欠かすことのできない手法として、製薬産業で確たる地位を占めるまでになった。わが国における最初の応用は松崎尹雄ら(三菱化成)による抗血栓症薬アルガトロバンとトリプシンの複合体結晶の解析(構造活性相関シンポジウム, 1984)である。X線解析による構造は、研究室設置の比例計数管X線回折計またはイメージング・プレート(IP)回折計どちらにおいても医薬の各原子の役割を見事なまでに明らかにした。図1にIP回折計データによるアルガトロバンとトリプシンの複合体の電子密度図を示す。中心に存在するのがアルガトロバン。上部、右から左へ、トリプシンのトリプトファン、チロシン、イソロイシンの下の2本の矢印が示すように、(1)キノリンスルホニル部分の3位メチル基や、その画面下側の(2)ピペリジン部分の4位メチル基のピークが明確に認識できる。

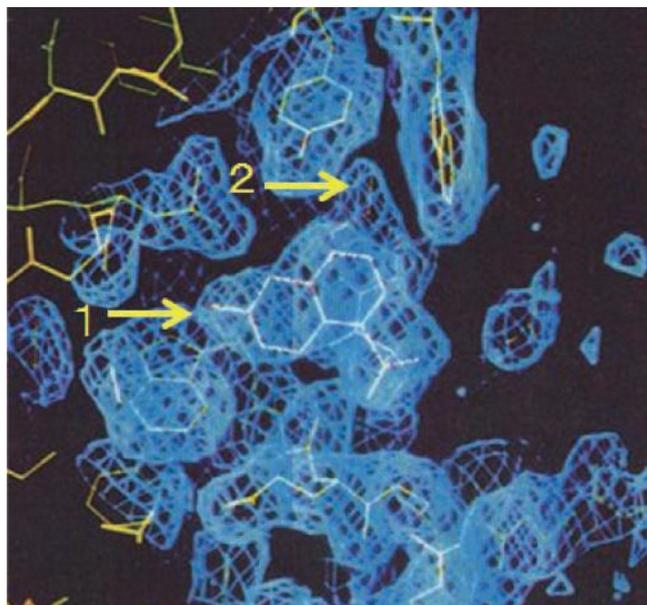


図1 IP回折計によるアルガトロバン-トリプシン複合体の電子密度図

結果は、基質アナログとして予想されていた結合構造とはまったく異なる結合様式を示し、実験により構造を明らかにするX線解析の重要性を示した。さらに、トリプシンの類縁タンパク質であるトリプシン、プラスミン、ファクターXaに対する化合物の阻害選択性を原子座表に基づき明確に説明することに成功し、医薬として有用な4酵素に対する選択的化合物設計指針を与えた。¹⁾

産業界におけるタンパク質X線解析の展開は、1986年に(株)蛋白質工学研究所が東レ、三菱化成、協和発酵、東燃、

武田薬品、日本ロッシュ、味の素、鐘淵化学、キリンビール、サントリー、昭和電工、東洋紡、富士通、日本DECの14社で設立された時から始まった。タンパク質X線解析は同研究所の主要な基盤技術となり、森川耿右、松島正明の指導の下、HIVの逆転写酵素の類縁タンパク質であるRNaseH(片柳克夫、森川耿右、*Nature*, 1990)、グルタミン酸リセプター細胞外ドメイン(国島直樹、森川耿右、*Nature*, 2000)のX線構造決定など多くの医薬関連タンパク質の構造を決定した。1995年の(株)生物分子工学研究所への改編を含め1986~2005年の期間に、製薬関連企業研究者を教育し、各企業へ帰任後にX線構造解析研究室を創設するという、産業界におけるタンパク質X線解析技術をもつ会社の増加に大きな役割を果たした。また、藤吉好則による極低温電子線回折法によるタンパク質構造決定技術も蛋白質工学研究所で確立された。

第二段階の大きな飛躍はシンクロトロン放射光の産業利用システムの構築によってもたらされた。高エネルギー加速器研・TARAプロジェクト(1996年)、SPring-8・兵庫県ビームライン(1997年)、SPring-8・製薬協ビームライン(2001年)の3団体である。TARAプロジェクトは坂部知平(高エネ研)と畠忠(三共)、川上善之(エーザイ)が中心となり、三共、エーザイ、キリンビール、蛋白質工学研、日本たばこ産業、万有製薬、山之内製薬、藤沢薬品、第一製薬、三菱化成、中外製薬、日本ロッシュの12社で設立され、1996~2006年にわたって高エネ研・PFの専用ビームライン利用を可能とした。X線検出器は大型イメージング・プレートを使用する坂部カメラが設置された。渡邊信久、鈴木守(高エネ研)の献身的測定サポートと大学院生を中心とするビームライン・アシスタントの制度が円滑な測定実験に大きく貢献した。ビームタイムの50%はアカデミア・メンバーに提供され、産-学の交流、情報交換の効果も大きかった。ここから日本学術振興会・結晶加工と評価技術第145委員会・タンパク質結晶D分科会が生まれ、2000年に回折構造生物第169委員会(坂部知平委員長)として独立した。対象を「X線回折、電子線回折、中性子線回折の3回折法による構造生物学研究とその応用」とし、製薬関連23社とアカデミア会員との活発な研究会・交流会が開催されている。第169委員会主催による、3年ごとの国際学会ISDSB(International Symposium on Diffraction Structural Biology)を2003年から開催し、約250名の参加者が密度の濃い議論を行い、国際的にも高く評価され、ISDSB 2010はフランス・パリで開催し、2016

年は北米での開催が予定されている。実行委員長として2003年・神谷信夫、2007、2013年・山根隆が貢献した。2005年には会員32名が分担執筆した「タンパク質の結晶化-回析構造生物学のために」を出版した。²⁾

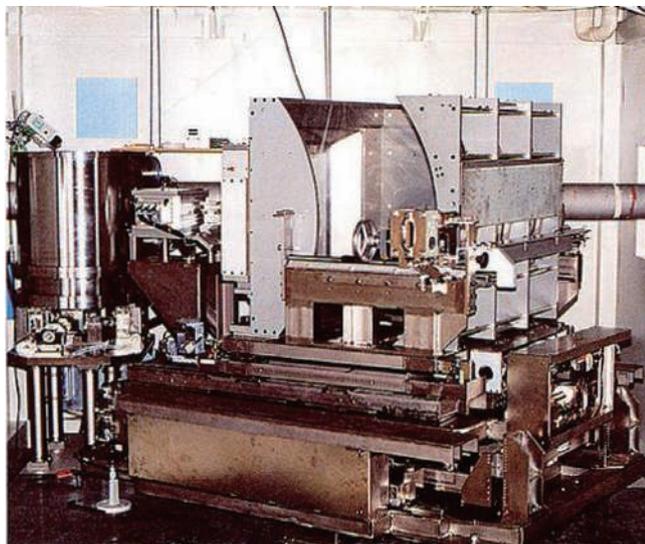


図2 高エネ研・TARAプロジェクトの坂部カメラ

兵庫県ビームラインは千川純一(兵庫先端科学技術センター)、落合正晴(兵庫県庁)、松崎尹雄、杉尾成俊、宮野雅司(日本たばこ産業)、藤島聡(武田薬品)が中心となり、三菱化学、日本たばこ産業、武田薬品、帝人ファーマ、田辺製薬、藤沢薬品、大日本製薬、塩野義製薬、持田製薬、住友化学、(株)生物分子工学研の11社により設立され、1998~2008年にわたりSPring-8に建設した専用ビームラインでの測定が行われた。測定のサポートは松井純爾、籠島靖、津坂佳幸(姫路工大)、勝矢良雄(兵庫県工試)が行った。製薬協ビームラインは西島和三(持田製薬)が中心となり日本製薬工業協会加盟85社中の22社が創業コンソーシアムを編成して設立された。武田薬品、三共、エーザイ、日本たばこ産業、万有製薬、山之内製薬、藤沢薬品、第一製薬、三菱ウェルファーマ、中外製薬、帝人ファーマ、田辺製薬、大日本住友製薬、塩野義製薬、持田製薬、明治製薬、大塚製薬、大正製薬、キッセイ薬品、日本新薬、大鵬薬品、協和発酵である。2001~2012年の期間にSPring-8に建設した専用ビームラインによる測定を行った。これら3団体のシンクロトロン・ビームタイムの利用により、各社は2、3日の待ち時間で測定できる環境に恵まれ、タンパク質X線解析法の産業利用は急速に広まった。現在では、製薬会社が共同で専用ビームラインを利用するシステムの時代は終了し、シンクロトロン各施設の共同利用システムを利用しての測定が一般的である。また、各施設に出張しなくても、結晶を送付し、測定結果を電子メールで受け取る方式も可能になり、X線測定は相当に容易なものとなった。また、SLS (Swiss Light

Source)など海外のシンクロトロン施設も広く利用されている。中外製薬の伊藤晋らは1週間に1個の酵素-阻害剤の複合体構造決定のペースで、トロンピンに対して約100個の複合体構造を得て、経口トロンピン阻害剤の開発を進めた(プロテアーゼとインヒビター研究会、1998)。特記すべきはアステラス製薬が阪下日登志を中心に高エネ研・若槻壮市の指導の下、自社ビームラインを建設し、FBDD (Fragment-based Drug Discovery)のためのX線測定に用いていることである。2009年の1年間に約8,000個のタンパク質-化合物の複合体結晶を測定し約900個の結晶構造を決定した(日本蛋白質科学会、2010)。2005年には武田薬品が米国・Syrrx社を買収、2011年には第一三共が米国・Plexxikon社を買収、2013年には大塚製薬が米・英国・Astex社を買収した。強力なタンパク質X線解析機能をもつことで有名なベンチャー企業を獲得し、海外にもX線解析拠点をもつようになった。AstexはT. L. Blundell (U. Cambridge)が創設者であり、X線解析実験によるFBDDの先駆者でもあるので、日本での活躍が期待される。

第三段階の飛躍はロボット導入による自動化と遺伝子組み換え技術の普及によりもたらされた。2000年から日・米・欧の公的研究機関による構造ゲノム・プロジェクトが開始され、産業界にも大きな刺激を与えた。ロボット導入によるタンパク質大量生産、結晶化実験、X線測定の高速度化、および、遺伝子組み換え技術の進歩によるタンパク質大量生産、高分解能結晶の取得である。特に、後者の本質的貢献は大きく、今まで試料取得が困難であったタンパク質が大腸菌、イースト菌、昆虫細胞、小麦胚芽抽出液による遺伝子組み換え宿主系の選択肢と、発現ベクター設計技術の進歩によってX線研究チーム内で、新規タンパク質試料を調整することが可能になり、高分解能結晶入手が、産業界の要求する短時間で実現できるようになった。三菱化学生命研の河野俊之、青木雅昭と三菱化学の杉尾成俊らは抗アルツハイマー症薬の開発のため、TPKIの約300種の発現ベクターを検討し、42リットルの大腸菌培養液から1 mgの精製タンパク質を得て、構造決定に成功した(*Acta Cryst. D*, 2004)。X線研究者がタンパク質の大量発現も担当するという研究チームが増えている。X線解析用のタンパク質試料を大量生産すること、高分解能結晶を作製すること、X線測定と構造決定を事業とするベンチャー企業も出現し、成果を上げている。伊中浩治の丸和栄養食品、安達宏昭の創品、(株)リガク傘下のファルマ・アクセスである。

宇宙空間を利用する結晶化も宇宙環境利用推進センターの支援の下活発に利用されている。杉尾成俊らは同センターの先導的応用化研究制度により2000~2004年の期間、米国のスペース・シャトルでの結晶化実験を行い、TPK IIの立体構造を決定した。現在の宇宙航空研究開発機構の利用支援をする事業を前述の丸和栄養食品、田仲広明のコ

ンフォーカルサイエンスが行っている。

タンパク質X線解析法の進歩、普及に比較すると、X線解析結果の三次元座標を利用する新薬開発、いわゆる“創薬”の進歩は緩やかで、本格的飛躍は2013年現在、起こりつつあり、これから急速に発展する分野である。

2013年現在でも新薬開発の80%はHTS(High Throughput Screening)と呼ばれる数万~数十万個の化合物をランダムに活性測定して活性化合物を発見する方法が占める。残りの20%がコンピューターを利用する方法であり、インシリコ法とも言われる。旧来の定量的構造活性相関(QSAR)法や、既存活性化合物情報のみに基づき新規活性分子構造を考案するLBDD(Ligand-based Drug Discovery)法から、化合物と標的タンパク質の相互作用を三次元構造に基づき新規活性化合物を考案するSBDD(Structure-based Drug Discovery)法の時代へと変化したのが三次元コンピューター・グラフィックスとドッキング法が登場した1980年代である。この時からタンパク質の三次元座標と、それを決定するX線解析が製薬産業にとって重要な意味をもつようになった。日本では神谷和秀(武田薬品)が最初に三次元コンピューター・グラフィックスを創薬研究に導入し、手操作によるドッキングに使用した。米国UCSFのI. W. Kuntzが提案したドッキング法は、化合物と標的タンパク質をコンピューター計算で結合させて、結合エネルギーを計算し、結合の強さを比較して有望な候補化合物を選択する方法である(*J. Med. Chem.*, 1988)。その発展版のAutoDock, Goldなど多数のプログラムが市販され、広く使用されている。板井昭らは1995年に医薬分子設計研究所を設立し、独自のドッキング・プログラムを開発し、IKK β 阻害剤、PAI-1阻害剤で臨床試験、非臨床試験段階の化合物を発見している。現在でもインシリコ創薬と言えばドッキング法を指すと言っても過言でないほど、ほとんどのSBDDがドッキング法で行われているが、GSK, Hoffmann-La Rocheなどのドッキング・プログラム試験研究が示すようにヒット化合物の発見率は0~15%程度で良くないのが現状である(M. Stahl: *J. Med. Chem.*, 2001; G. L. Warren: *J. Med. Chem.*, 2006)。

Astexとアステラス製薬が注力しているFBDD法はタンパク質溶液に化合物混合溶液を混ぜて結晶化を行い、X線解析で標的タンパク質に結合している化合物を見つける。見つかった化合物を基に合成展開をして高活性化合物を得るというX線解析実験により化合物を見つける方法であり、インシリコ法とは性格の異なるものである。現実の結合が確認されているという安心感がある一方、化合物は水溶性が高い必要があるなどPPI(タンパク質-タンパク質相互作用)標的には困難が予想される。このような状況で松崎尹雄が開発したCPADD(Closest Packing Approach for Drug Design)法³⁾は酵素では5~90%、困難と言われるPPI標的に対しても15~60%のヒット化合物発見率を与

えた(*ASDD2013*, 2013)。バイオベンチャーのインタープロテイン(株)と共同で別途開発したSBSG(Structure-based Scaffold Generation)法と合わせ、酵素8テーマ、PPIは11テーマと、実施したすべてのテーマで活性化合物発見に成功している。図3にCPADD法を示す。注目すべきは全19テーマのほとんどの場合にX線解析、NMR測定、SPR測定などの実験で化合物の標的タンパク質への結合が証明されている点である。成功例の中のIL6-IL6リセプター相互作用の阻害剤、VEGF-VEGFリセプター相互作用の阻害剤、IgE-IgEリセプター相互作用の阻害剤、転写因子Notch1の阻害剤はそれぞれ、リウマチ、がん、アレルギー、がんの治療薬の標的として注目されている。

CPADD 法の手順

ステップ1 仮想原子ネットワークの発生

立体構造既知のタンパク質の結合部位に仮想原子球(半径=共有結合距離の半分、0.7Å)を最密充填(タンパク質原子に接する時の半径=1.4Å)

ステップ2 仮想原子ネットワークから化学構造を抽出

環の抽出 ⇒ 環を結合 ⇒ 官能基の付加

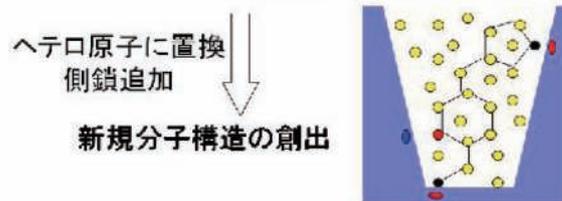


図3 CPADD法

ほかに、古谷利夫設立のファルマ・デザインが石田寿昌(サントリー生物研)とともにGPCRを対象とする創薬を中心に活動している。

1980~2013年の産業界における創薬への応用を概観した。リボソーム、GPCR-Gタンパク質複合体など医薬標的として重要なタンパク質複合体の構造が次々と決定された。新しい分子設計方法の成功はX線解析結果が有効利用され、人類を苦しめる病気の多くについての解決が近い将来に実現することを予感させる。

文献

- 1) T. Matsuzaki, C. Sasaki, C. Okumura and H. Umeyama: *J. Biochem.* **105**, 949 (1989).
- 2) 坂部知平監修, 相原茂夫編集: 「タンパク質の結晶化一回析構造生物学のために」, 京都大学学術出版会, (2005).
- 3) 松崎尹雄, 奥村千英子, 佐々木豊: 日本特許, 平10-356036 (平10.12.15), (1998).

第2部

日本結晶学会の発展

第 1 章

学 会 活 動

1. 学会運営

竹中章郎・尾関智二

日本結晶学会は、1950年の設立以来、日本学術会議の結晶学研究連絡会議（研連）と連携して日本の結晶学を発展させるために広範な活動を続けてきた。その初期の様子については1988年に発行された「日本の結晶学」（桜井敏雄編）に詳しく記されている。その後の約25年間で、結晶学は技術的にも、学問的にも、国際的にも飛躍的に発展した。この流れの中で学会の運営もさまざまな側面において大きく変わることになった。

会員制度：会員は、正会員、学生会員、名誉会員、終身会員、永年会員と賛助会員からなる。名誉会員の称号は結晶学またはこれに密接に関連する分野において功績顕著な正会員に対して評議員会および総会の承認を経て授与される（表1）。1980年代後半からは定年退職によって退会する正会員の数が増えたので、終身会員と永年会員の制度がそれぞれ1986年と1999年に制定された。終身会員は在籍年数が20年以上で70歳以上の正会員または永年会員に、永年会員は在籍年数が10年以上で65歳以上の正会員に資格が与えられ、それぞれには会費納入義務の免除と会費減額が認められている。ただし、会長および評議員への被選挙権が消滅する。正会員または学生会員として新たに入会する者は、原則として正会員または永年会員によって推薦された者とされているが、推薦者なき場合には庶務幹事が適宜対応することになっている。正会員、学生会員、名誉会員、終身会員と永年会員をまとめて個人会員と呼び、賛助会員と区別している。会員規模の変遷を図1に示す。

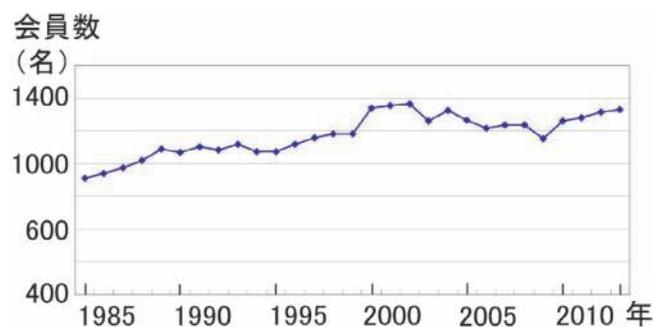


図1 個人会員数の変遷

運営体制：学会運営は定款と細則の規定に従って行われてきた。これらの会則が1995年に大幅に改定されたので、以後の学会運営の体制も変更になった。その後も改定を重ね、資料1として本書に添付した2013年現在の定款と細則ならびに各種委員会規則に至っている。

1995年までは、会長は1年任期で、評議員会において

合議制で決定され、会長は評議員の代表として位置づけられており、学会の運営は、会長と5名の幹事（庶務、会計、編集、行事、渉外）によって行われてきた（表2と3）。1996年からは、改定された新しい定款および細則に従って、会長は正会員の中から個人会員による選挙で選ばれることとなり、会長主導型に変更された。そのために会長の任期を2年とした。会長と会長が指名する幹事が執行部となり、評議員会を年4回開催して会務を報告し、事業の承認を得る。また年1回開催される会員総会において運営状況を報告することになっている。評議員会は諮問機関（理事会）という位置づけになった。

評議員（2年任期）の選出方法は、1995年以前の会則と変わっておらず、総数30名で、毎年半数（15名）が正会員の中から個人会員による選挙で選ばれる。ただし、1996年以降は、3期連続した評議員は1年間被選挙権を失うこととし、限られた数の評議員が長期にわたって連続する事態を避けている。

大きく変わった会長の選出方法について以下に要約しておく。執行部は初年度が終わる前に、次期会長を以下の手順で決めなくてはならない。まず正会員の中から2名の候補者を個人会員による推薦投票によって選ぶ。次に評議員会で候補者1名を推薦投票によって選ぶ。最後に合計3名の候補者の中から、個人会員による投票によって1名を次期会長として選出する。得票数が同じ場合には年長者を優先する。次期会長は、事業の継続性を維持するために、執行部が開催する就任前年度の幹事会に出席することになっている。表3はこの制度に基づいて選出された歴代会長も示している。

1985年には結晶構造データのデータベース化に対応するために情報担当の幹事が制定され、WEBサイトの作成と更新も担当することになった。またIUCrやAsCAなど国際対応を強化するために1999年からは渉外幹事の名称が広報幹事に変更され、学会の活動内容および結晶学研究所の現状を国内だけでなく、IUCrやAsCAのNews Lettersを通じて広く国外にも発信することになった。2005年には男女共同参画学協会連絡会に学会が参加することになり、2009年からは男女共同参画の推進に積極的に取り組むために、男女共同参画推進幹事が制定された。女性を取り巻くさまざまな困難に怯まず結晶学の研究に打ち込む若手女性研究者を励ます講演会が年会やIUCr大会等で執り行われてきた。庶務と会計以外の幹事の下には、それぞれをサポートするための専門委員会が常置されている。各幹

事は就任にあたり委員会メンバーを選んで初回の評議員会で承認を得ることになっている。現在の運営体制を図2に示す。

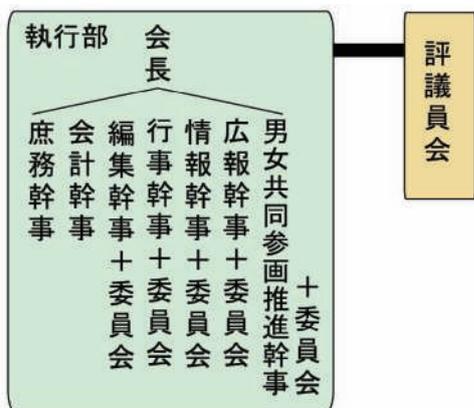


図2 現在の結晶学会の運営体制

2001年には結晶学会のロゴマークを制定することになり、そのデザインを個人会員から公募した結果、東京都町田市在住の彦根正氏のデザイン(図3)が個人会員によって採択され、このロゴマークが会誌をはじめ年会やその他の場面で多用されるようになった。



図3 結晶学会のロゴマーク

事務局: 日本結晶学会の発足当初に東大鉱物学教室に設置された事務局の業務は、1980年に日本学会事務センターに委託されたが、1987年からは業務委託先がリアライズ社に変更された。2008年にはリアライズ社が学会運営業務を停止することになったので、2009年1月からは事務業務を国際文献印刷社に委託することになった。一方、学会誌の出版業務はリアライズ社の下で2001年から請け負ってきた日本印刷社と2009年1月から直接の委託契約を交わすことになった。2008年度は、事務局の切り替えに伴う多くの作業を処理しなければならず、この非常事態に対処するために副庶務幹事が置かれた。

庶務幹事は、上記の庶務業務に加えて、会員の入退会や会員資格の変更、表彰、逝去など個人情報の管理、会長および評議員の選挙の実施と開票作業全般、評議員会の準備・実施・議事録の作成、他学会等との連絡なども担当するので、所属先の本務を全うしながら、多様な学会運営を円滑に進めることが求められる。また会長が交代する時は、継続性を保つために、運営のノウハウや引き継ぎ事項の詳細を新執行部に説明する必要がある。

会費制度と会計: 会計幹事は収入と支出を管理し、予算案を立て、執行状況を評議員会に報告しなければならない

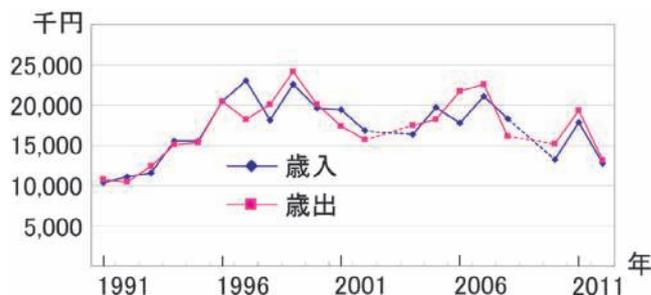


図4 歳入歳出総額の変遷(千円)

い。また年度末の決算では会計監査を受けた後に、評議員会で承認を得る必要がある。事務局経費の増大に加えて、学会誌を充実させるために、1986年に正会員の会費が6,000円(学生4,200円)に、1993年には正会員の会費が8,500円に引き上げられ、1,000万円前後だった予算の規模が1.5倍になった(図4)。しかし会員の年齢層で見ると、特に学生会員数が少なく、学会の将来が危ぶまれる状態になった。若年会員数を増やすための方策として、1996年から学生会費を4,200円から2,000円に引き下げ、さらに1999年からは正会員の会費を入会初年度だけ半額の4,250円に引き下げた。賛助会員の年会費は一口20,000円のままである。年間予算は年によってばらつきがあるが、図5に示すように、歳入の50%は会員からの会費で賄われ、行事収入が35%を占める。一方の歳出では会誌の発行が57%と最も大きく、次いで行事活動と学会業務委託費が合わせて37%を占めている。

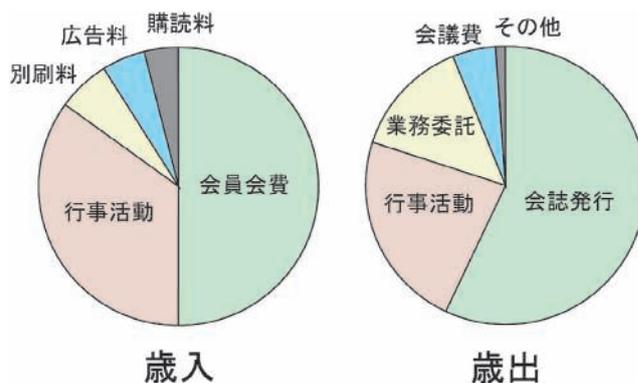


図5 2012年度の年間予算の歳入と歳出

会計年度は「4月から次年3月まで」として扱われてきたが、1987年からは「1月から同年12月まで」に変更された。しかし、大学・研究所や諸企業の年度が4月から次年3月までになっていて、さらに評議員の任期も同様であることから、1998年に元に戻された。各年度末決算の余剰金は次期繰越金として、2008年以前はIUCr大会(国際会議)を開催するために、その後はAsCAや国際シンポジウム開催のために、毎年一定額を一般会計から国際会議口に移し、評議員会で認められた上記の目的に支出されてき

た、これ以外にリガクファンド口と西川基金口があり、国際会議若手支援や顕彰費、特別事業などに具されてきた。

学会賞制度：学会賞の制度は1976年に始まり、35年間に合計44名の会員に学会賞が授与された(表4)。1993年からは若手研究者(35歳以下)を対象に進歩賞を制定した。2001年から学会賞が変更され、特に優れた業績を残した研究者に西川賞、中堅の研究者対象に学術賞、若手には進歩賞という新しい制度が発足した(表4)。受賞者の選考にあたっては、学会賞選考委員会を設置し、個人会員から推薦された候補者の中から委員会規則に従って対象者を選ぶことになっている。これとは別に年会において優れた発表をした若手研究者数名にポスター賞が毎年授与されてきた。

会誌の発行：結晶学的知見や新情報を会員に周知し、結晶学の発展を促すために、総合報告、研究報告、解説、学界の話題、研究余話、本会記事、会告などが掲載されてきた。時代の流れの中でその形態が少しずつ変化し、内容をさらに魅力的にするために、特定の研究課題や分野に焦点を当てた特集や結晶学の入門講座も掲載されるようになった。表紙も伝統あるスピネル構造模様から結晶学のトピックスを表現する未来志向型の図や写真(カラー)に変更され、サイズもA4に変わった。また結晶学がカバーする専門分野も広がり細分化されたので、編集委員会のメンバーも多方面にわたり総勢30名に拡大した。以上については別頁にその詳細が紹介されている。2009年には科学技術振興機構のJ-STAGEシステムを利用して、初期の「X線」を含め会誌創刊号から順に電子化が開始され、現在では会誌の内容をインターネットで閲覧することができるようになった。また同年には会誌に連載された結晶学入門講座をまとめた冊子としてCD版が作製された。

行事関係：学会が行う行事の中で、恒例の年会は規模が大きくなり、実行委員会とプログラム委員会の方々の絶大なる尽力によって開催されてきた。年会では、メインイベントである会員の研究発表(ポスター形式または口頭形式)に加えて、西川正治先生記念講演会(1999年まで)、特別シンポジウム、学会賞受賞講演、男女共同参画特別講演、会員同士の情報交換のための懇親会などが執り行われる。各種委員会も開催される。合わせて、次世代を担う若手会員による情報交換や勉強会として結晶学若手の会も開かれる。このように年会(表3)は学会として最大のイベントとなっている。創立40周年記念年会(1990年)、50周年記念年会(2000年)、60周年記念年会(2010年)、AsCA会議とのジョイント年会(2006年)等の開催についてはそれぞれ別頁に紹介されている。異例の年会は次の2件である。1992年にシンガポールで開催された第1回AsCA会議は、日本結晶学会とオーストラリア結晶学会の両方の年会を含む合同の形式となったので、日本結晶学会の総会も当地で開催した。2008年は大阪でIUCr大会(別頁の詳細記事を参照)を主催することになり、すべて

の研究発表をこれに当て、通常の年会は開かず総会のみがIUCr大会場で開催された。

ほかの行事としては、1995年にレントゲンによるX線発見100年記念シンポジウムを、2000年には50周年記念シンポジウムを研連と連携して開催した(表5)。また、結晶学における最新の解析技術やノウハウを共有する目的で会員および会員外の研究者や学生を対象として、粉末X線解析、有機分子結晶構造解析、タンパク質結晶構造解析、ソフトウェア、データベースなどの講習会を開催してきた(表5)。これらの行事活動による収益は、図5に示すように、年間予算を補填する重要な事業にもなっている。

出版事業：学会の出版物として、結晶解析ハンドブック(原田仁平編)が1999年に出版された。日本における結晶学の歴史を黎明期から記録した本「日本の結晶学」が1988年に出版されたが、2014年の世界結晶年(IYCr2014)を記念して、本書が出版されることになった。

支援活動：1992年に発足し、3年ごとに開催されるAsCA会議をより盛り上げるために、これに参加を希望する内外の若手研究者の旅費を支援するための募金活動を行い、会員各位からご厚情をいただいた。2004年頃には希望者数が減ったので活動を停止したが、この支援を2013年度からリガクファンド口を使って再開することになった。

ヒトゲノムの遺伝暗号が解読され、タンパク質構造研究の流れが大きく変わった。独走する米国と協調して、10,000個のうち日本は3,000個のタンパク質の立体構造を分担する国家プロジェクト(タンパク3000)を支援するために、月原富武評議員を長とするワーキンググループで意見書を作成して2001年に文科省に提言した。この大型プロジェクトは2002~2006年に実施され、多数の会員がこれに参加することになった。この詳細については、別項に記載されている。2008年から日本国政府は予算削減を目的に事業仕分を開始した。大学附置研究所、研究センター等の施設や国立研究所およびシンクロトロン放射光研究施設の予算縮小は日本が誇る最先端の研究に影響を与える可能性が出てきた。これらの重要性や必要性を政府に理解してもらうために、学会単独および他学会と連携して要望書を文科省に提出した。

法人化：大きな学会は資産も大きいので社団法人として運営されてきたが、規模の小さな日本結晶学会は任意団体として活動を続けてきた。2008年より日本政府は公益法人の制度を開始し、社団法人として運営されてきた学会は公益法人へ移行した。政府からこの公認を受ければ税制面の優遇処置が得られる。結晶学会も委員会を設けて公益法人化について検討したが、ほかの小さな学会と同様に、当面は様子を見ながら検討していくことになった。

表1 名誉会員

本多光太郎*	中村清二*	神津淑祐*
西川正治*	伊藤貞市*	藤原武夫*
仁田 勇*	茅 誠司*	渡辺得之助*
坪井誠太郎*	上田良二*	柿木二郎*
西山善次*	森野米三*	細谷資明*
三宅静雄*	小川四郎*	桐山良一*
角戸正夫*	齊藤喜彦	定永両一*
高木佐知夫*	長倉三郎	高良和武
竹内慶夫*	大崎健次	加藤範夫*
森本信男*	長倉繁麿	飯高洋一*
星埜禎男*	小村幸友	笠井暢民
千川純一	朽津耕三	飯島澄男
芦田玉一	笹田義夫	丸茂文幸
原田仁平	岩崎 準	岩崎 博
勝部幸輝	床次正安	坂部知平
田中通義	岩崎不二子	安岡則武
大橋裕二	大隅一政	山中高光
藤井保彦	月原富武	竹中章郎
甲斐 泰		

(*は物故者)

表2 歴代会長(1950～1988)

1	西川正治(1950-52)*	2	伊藤貞市(1953-54)*
3	仁田 勇(1955-57)*	4	藤原武夫(1958-60)*
5	渡辺得之助(1961-63)*	6	三宅静雄(1963-64)*
7	小川四郎(1965-66)*	8	柿木二郎(1967-68)*
9	桐山良一(1969-70)*	10	高木佐知夫(1971)*
11	高良和武(1972-73)	12	齊藤喜彦(1974-75)
13	定永両一(1976)*	14	角戸正夫(1977)*
15	本庄五郎(1978)*	16	細谷資明(1979)*
17	竹内慶夫(1980)*	18	大崎健次(1981)
19	加藤範夫(1982)*	20	森本信男(1983)*
21	長倉繁麿(1984)	22	飯高洋一(1985)*
23	星埜禎男(1986)*	24	桜井敏雄(1987)*
25	小村幸友(1988)		(*は物故者)

表3 歴代の学会運営組織†(1989～2013年)

年度	会 長	庶務幹事	会計幹事	編集幹事	行事幹事	情報幹事	渉外幹事 広報幹事§	男女共同参 画推進幹事	年会実行 委員長	開催場所
1989	笠井暢民	野田幸男	田中信夫	大隅一政	松浦良樹	大政正明	入戸野 修		丸茂文幸	横浜
1990	丸茂文幸	石沢伸夫	田中信夫	入戸野 修	松浦良樹	安岡則武	橋爪弘雄		田中通義	仙台
1991	岩崎 博	大隅一政	西川恵子	入戸野 修	堀内弘之	安岡則武	橋爪弘雄		岡崎 篤	福岡
1992	芦田玉一	坂田 誠	山根 隆	大橋裕二	堀内弘之	安岡則武	橋爪弘雄		AsCA'92	Singapore
1993	床次正安	堀内弘之	山根 隆	大橋裕二	坂田 誠	甲斐 泰	浦上澤之		床次正安	東京
1994	原田仁平	虎谷秀徳	大嶋建一	中井 泉	坂田 誠	甲斐 泰	浦上澤之		勝部幸輝	大阪
1995	岩崎 準	虎谷秀徳	小川桂一郎	中井 泉	竹中章郎	甲斐 泰	浦上澤之		芦田玉一	名古屋
1996									安岡則武	西播磨
1997	田中通義	野田幸男	小川桂一郎	三木邦夫	雨宮慶幸	楠木正巳	虎谷秀徳		大嶋建一	つくば
1998									田中信夫	横浜
1999	大橋裕二	小川桂一郎	島 忠	野田幸男	佐々木 聡	佐藤能雅	松井良夫		三木邦夫	京都
2000									野田幸男	仙台
2001	岩崎不二子	竹中章郎	大場 茂	佐々木 聡	野田幸男	佐藤能雅	高田昌樹		坂田 誠	名古屋
2002									雨宮慶幸	東京
2003	安岡則武	今野美智子	杉山和正	松井良夫	甲斐 泰	植草秀裕	高田昌樹		山縣ゆり子	熊本
2004									甲斐 泰	大阪
2005	大隅一政	高田昌樹	杉山和正	神谷信夫	中井 泉	植草秀裕	津田健治		鳥海幸四郎	姫路
2006									大隅一政	つくば
2007	月原富武	佐藤 衛	杉山和正	吉朝 朗	中井 泉	安井正憲	関根あき子		竹中章郎	東京
2008									IUCr2008	大阪
2009	竹中章郎	菅原洋子 栗栖源嗣*	尾関智二	神山 崇	石沢伸夫	田中雅彦	井上 豪	清谷多美子	寺内 暉	西宮
2010									福山恵一	大阪
2011	甲斐 泰	関根あき子	井上 豪	小川桂一郎	八島正知	田中雅彦	宮原郁子	清谷多美子	田中 勲	北海道
2012									杉山和正	仙台
2013	坂田 誠	藤原明比古	井上 豪	栗栖源嗣	足立伸一	久保田佳基	西堀英治	関根あき子	吉朝 朗	熊本

* 副庶務幹事

† AsCA 評議員は AsCA の項目を参照

§ 1999 年から変更

表4 日本結晶学会・学会賞受賞者

日本結晶学会賞 受賞者 (2000年まで)			
1959	高木義人 (ダニエルギニエ賞)	1976	岩崎 準
1977	菊田惺志	1978	井野正三 中沢弘基
1979	三井幸雄	1980	深町共栄
1981	古崎昭雄	1982	高柳邦夫 田中信夫
1983	大橋裕二 外村 彰	1984	田中通義 福田承生
1985	飯島澄男 橋爪弘雄	1986	山本昭二 高間俊彦
1987	平賀賢二 月原富武	1988	一宮彪彦 西川恵子
1989	下村 理 北野保行	1990	竹中章郎 山本直紀
1991	甲斐 泰 虎谷秀穂	1992	坂田 誠 松井正典
1993	泉 富士夫 田中清明	1994	福山恵一
1995	若林克三 寺内正巳	1996	小野田みつ子 神谷信夫
1997	小川桂一郎 山縣ゆり子	1998	小林昭子 高田昌樹
1999	樋口芳樹	2000	伊藤正久 佐々木 聡
日本結晶学会進歩賞 受賞者			
1993	中川敦史	1995	関根あき子
1996	熊沢紳太郎 鈴木 守	1997	千田俊哉
1998	五十嵐教之	1999	濡木 理
日本結晶学会特別賞 受賞者			
1992	宮原諄二 高橋健治	2005	Philip Coppens
日本結晶学会学会賞 (2001年より)			
西川賞 受賞者			
2001	坂部知平	2002	田中通義
2005	菊田惺志	2007	秋光 純
2009	大橋裕二	2010	月原富武
2011	藤井保彦		
学術賞 受賞者			
2001	雨宮慶幸 三木邦夫	2002	石川哲也 菅原洋子
2003	箱嶋敏雄	2005	黒岩芳弘 山本雅貴
2006	若槻壮市	2007	神山 崇
2008	八島正知	2009	杉山和正 中川敦史
2010	尾関智二 津田健治	2011	濡木 理
2012	坂田修身 植草秀裕		
進歩賞 受賞者			
2001	栗栖源嗣 高倉洋礼	2002	喜田昭子 高橋靖彦
2003	柴田直樹 橋爪大輔	2004	日下勝弘 茶竹俊行
2005	志波智生 西堀英治	2006	禾 晃和 杉島正一
2007	野末佳伸 松村浩由	2008	藤橋雅宏 近藤次郎
2009	鬼柳亮嗣 和田 啓	2010	沼本修孝
2011	梅名泰史 渡部 聡	2012	片岡邦光
2013	星野 学 中村照也		

表5 講習会とシンポジウムの開催

年度	実行責任者	講習会・シンポジウム
1988	坂田 誠 植木龍夫	粉末結晶回折法入門 蛋白質結晶構造解析入門
1989	山根 隆	回折法による結晶構造解析入門
1990	山根 隆	回折法による結晶構造解析入門
1991	虎谷秀穂	回折法による結晶構造解析の基礎
1992	坂田 誠	新しい粉末回折法
1993	松浦良樹 大橋裕二	蛋白質結晶構造解析入門 構造解析ソフト SHELX のやさしい使い方
1994	山根 隆	蛋白質結晶構造解析入門
1995	大橋裕二	やさしくできる最新の X 線構造解析
1996	岩崎 準	X 線発見 100 年記念シンポジウム< 21 世紀をめざす X 線結晶学>
1997	田中信夫 虎谷秀穂 片岡幹雄・雨宮慶幸・ 和泉義信	蛋白質結晶構造解析入門 粉末回折法を用いた結晶構造解析の全て 高分子の小角 X 線散乱
1998	植草秀裕	最新の X 線構造解析 - 測定から論文投稿まで -
1999	佐藤 衛	タンパク質構造生物学と溶液散乱
2000	甲斐 泰 佐藤 衛 岩崎不二子・藤井保彦	これだけは知っておきたい X 線結晶解析 最新のタンパク質高次構造解析 - X 線結晶解析と NMR 解析の特徴と限界, 相補性 結晶学会創立 50 周年記念シンポジウム< 21 世紀における結晶学 - 化学と結晶学>
2001	植草秀裕 中川敦史 中井 泉	放射光を使った低分子単結晶構造解析の新しい世界 蛋白質結晶構造解析を始めるために - 結晶化からデータ収集まで - 粉末 X 線解析の実際
2002	甲斐 泰	いま研究室で出来る最新の X 線構造解析
2003	山根 隆 中川敦史	バイオインフォマティクスをどのように応用するか 初めてのタンパク質結晶構造解析
2005	中井 泉 濡木 理	粉末 X 線解析の実際 最新のタンパク質 X 線結晶構造解析
2006	中井 泉 伊田 隆	粉末 X 線回折法による構造解析 - 医薬品, タンパク結晶への応用 微粒子の大きさと構造を正しく評価するには
2007	中井 泉 植草秀裕・宮原郁子・ 神山 崇・中井 泉	粉末 X 線解析の実際 粉末結晶解析・蛋白質結晶解析への直接法の新展開
2009	中井 泉 中川敦史	粉末 X 線解析の実際 タンパク質結晶学の基礎と実際「ひとりでできるタンパク質の構造決定」
2010	澤 博	粉末 X 線回折を用いた有機結晶構造解析の実際
2011	中井 泉 清水敏之	粉末 X 線解析の実際 タンパク質結晶学の基礎と実際「ひとりでできるタンパク質の構造決定」
2012	坂田修身	薄膜結晶の評価: 基礎と応用
2013	中井 泉	粉末 X 線解析の実際

2. 日本結晶学会誌の変遷

野田幸男

日本結晶学会誌は、結晶学会創立10周年を記念して作られた1959年の創刊号以来一貫してそのスタイルを保ってきた。古い方にはおなじみのB5版で表紙は西川正治により空間群を用いて解かれたスピネル構造のイメージ図である。毎年その色だけが変わってきたが、基本的な変更は1993年までなかった。1990年代に何が起こったのか、それをここでは記録しておくこととする。

まず、図1を見てもらいたい。左から2番目が昔からなじみ深かったB5版のスピネル表紙の結晶学会誌である。これは、1993年3号である。その左が1993年2号の表紙である。この号は特集号であり、その編集後記には特集号担当の井上直久によりさりと「委員長はじめ編集委員の方々のご提案をいただき、カラー写真が表紙に採用され…」と書かれている。あまりにもさりと述べられているので、当時の裏事情を知るものにとっては逆に面白い文章である。この年の3号ではすぐに元の表紙に戻っている。この3号の編集後記に大橋裕二編集委員長みずから、「昨年編集委員会内に本誌改革のためのワーキンググループ(中井、野田、三木の3委員)を発足させ、種々の改革案が提案されました。表紙の図柄の変化はその一環です。第2号の特集号でまず実行し、読者の皆様のご意見をお聞きし…」と事情を説明している。ちなみに、編集委員長は、大橋から中井泉、三木邦夫、野田幸男(その時の会長は大橋)へと引き継がれていく。

ここで、何が議論されたかを少し思い出してみる。この頃は、多くの学会で学会誌をB5版からA4版にする動きがあった。いわゆる国際化である。結晶学会誌ではそれ以外にも、あまりにも古いスタイルがそのまま踏襲されていた

ので、学会誌のスタイルと中身を何とか変えたいという意見が編集委員会の中で起こった。しかしながら、評議員会に提案すると、声の大きな人ほど反対意見を述べて、通りそうにもなかった。反対意見は、今までの学会誌と並べたらその年から高さが違う、伝統の図柄を変える意味はない、予算がかさむ、等々である。そこで出された案が図1の1993年2号である。特集号だけ特別にその内容から写真を取りだして表紙に使わせて欲しい、3号以降は元に戻すというものであった。この号の表紙の印象を評議員の皆さんに聞いたところ、それ程悪くはないというものであって、スピネル図柄からカラー表紙への変更に関するバリエーションが一段下がったことになる。

次の作戦は、通年のカラー写真表紙化である。図1の左から3枚目は、翌年の1994年2号の中性子散乱の特集号である。表紙は小角散乱の強度パターンである。評議員会での反対意見は、通年になると学会誌の費用が大幅に上がるというものであった。編集後記に特集号担当の野田により、「結晶学会誌の見直しの一環として、このようなカラー写真がこれからどんどん取り入れられる方針になっており、この写真も日本結晶学会誌の顔としてこの1年間表紙を飾ります。…」と事情を説明している。ここで、1年間となっているのは、リガクが裏表紙の広告をカラーで1年間契約し、表紙と裏表紙をB4で1年分を一気に作成することにより可能となったからである。これで、予算を理由とした反対意見はなくなった。また、会告も色紙に変えて大変判別しやすくなった。この年の4月に編集委員長は大橋から中井に引き継がれる。

最後がA4化である。A4化に関しては、評議員からは



図1 日本結晶学会誌の体裁が切り替わるときの変遷

もうそれ程の反対も出なくなった。図1の一番右は、翌年の1995年1号である。ここからカラー表紙のA4になった。このような変更のために、特集号を2号で行うのではなく、1号で行うようにして、特集号関係の写真を一年間使うことにした。A4で誌面が広がったので、編集後記のあたりもスタイルは一新された。例えば、この号から、編集委員のリストも表示されるようになった。これで、皆が現在目にしての学会誌のスタイルにやっとたどり着いたのであり、当然皆様は何の違和感もないと思っている。

また、編集委員会のしかけの見直しも行われた。筆者は大阪大学の時代から編集委員であったが、委員会には旅費も出ず、当然出席したことはなかった。千葉大に移った後は委員会に出席し編集作業を行ったが、出席者は編集委員の中でも東京近辺の者だけであった。そこで、大橋編集委員長に評議員会に対して実務の委員会には旅費を出すように申し入れて欲しいとお願いした。幸いにもこれが認められ、各地の編集委員も出席して広く議論が進んだ。ちなみに、編集委員会以外の実務を行う場合にもこれ以降徐々に旅費が支給されるようになる。最後の砦は評議員会で、評議員会に旅費が出るようになるにはそれから5年以上を要した。編集委員会組織も、編集委員長の下に副編集委員長を3人もうけて、物理・鉱物・化学・生物の全分野に責任をもてることと、次期委員長候補とするという仕掛けを作った。また、地方委員をもうけて、記事の提案のみを行っていただく委員とした。1996年にはシニア査読制度を導入したり、国際化の一環としてFigure captionの英文化の議論も行われた。

ここまでは、スタイルの変更である。もう1つ奮闘した変更は学会誌の中身である。中井編集委員長の下、入門講座企画委員会(大場茂、神谷信夫、今野美智子、小川桂一郎、佐々木聡、中井泉、野田幸男)が組織化されて1996年2号より入門講座が始まった。1995年の企画委員会では、それぞれが違ったイメージをもってなかなか収束しなかった。そこで筆者がまず第1回の執筆を担当して見本を作り、それを基に依頼することになった。その最初の入門講座が「逆格子と回折いろは」である。¹⁾この入門講座は大変好評であった。韓国の会員から韓国語に訳して教育に使いたいので許可願いたいとの連絡もあった。次の三木委員長の下で勧められた若手会員のための企画が入門講座「結晶学の論文を読む」である。企画WG委員は三木邦夫、西川恵子、野田幸男、山本直樹、渡辺信久である。これは結晶学に関連する歴史的に重要な論文の解説を行ったものであり、編集委員長が三木より野田に替わった年の1998年4号より連載が始まる。このように、企画から実現までは長い期間が必要で有り、委員会の継続性は非常に重要である。入門講座はそれ以降も10年以上続くこととなる。

1999年より、野田編集委員長の下、日本結晶学会50周年特別号の企画検討が始まる。最初は、No.1の特集号で「日

本結晶学会創立50年を記念して「過去から未来へ」と企画したが、内容の絞り込みの議論と原稿を集める時間を考えると非常に難しそうなので、日本結晶学会発足の5月13日にあわせることにした。また、編集委員会ではなく、評議員会の下、日本結晶学会50周年記念WG(岩崎不二子、大隅一政、佐々木聡、野田幸男)を作り、2000年の日本結晶学会設立50周年に向けてどのように学会誌を作るかを議論した。かなりの難作業の後、2000年No.3に「創立50周年記念号」を発行した。この月に、編集委員長は野田から佐々木に交代する。記念号は3部構成で、「第1部：日本結晶学会設立の歴史を読む、第2部：日本結晶学会の発展とともに、第3部：結晶学の未来を拓く」である。この時の苦労話はWGにより、「50周年記念号にあたって」として記されている。この記念号はかなりの力作で、今回の「日本の結晶学(続編)」を補完するものであり、是非一読を勧める。

最後に、何度も問題になった学会誌の費用に関して少し記しておく。筆者が庶務幹事をしていいたとき学会の経済状況に関して議論があった。矢面に立った1つとして、学会誌の出版費用がある。支出を単純に会員数で割ると、会費のほとんどを学会誌に支出しているというものである。筆者はその時には副編集長という立場も有り、資料を示して反論した。まず、広告のページを無くしましょう。印刷費が削減できますと。もちろん、広告費の収入はなくなる。実は、批判する評議員の方々は学会誌が収入源になっている部分は学会の収入であるという主張で批判をしていた。次に、会務報告の部分は学会誌に載せずに経費削減しましょうと。その代わりに、郵便で会員にお知らせを配る必要があり、その経費は膨大になると金額を示した。また、その当時、教授になっているのにまだ学生会員、10年近くも会費を払っていないのに学会誌を送っている幽霊会員等々が多数いたので会員の見直しを行い、一年間会費を滞納した者には会誌を送らないようにした。さらに、多くの大学図書館へ会誌を寄贈していたがその経緯も不明瞭で、図書館には購読会員になってもらうように変更した。そのように数えていくと、必ずしも、学会誌出版費用が会費のほとんどを占めているという批判はなくなった。この問題は今日的なところがある。インターネットが当たり前になった今日、本当に会務報告を学会誌に載せる必要があるのか、毎週メールで会員に送るほうが理にかなっているように見えるし、広告のやり方もいろいろあるはずである。それ以上に、紙媒体の学会誌が本当に必要なのかはこれから議論されていくだろう。30年後「日本の結晶学(続々篇)」に、誰かが「紙の学会誌から…」という文章を書いているような気がするのとは妄想であろうか。

文 献

- 1) 野田幸男：日本結晶学会誌 38, 128 (1996).

3. 記念事業

X線発見100年記念シンポジウム

大橋裕二

1895年のレントゲンのX線発見から100年目にあたる1995年は、世界各地で100年を記念する行事が行われていた。日本でも、とくに医学・医療分野では盛大に取り上げられていて、テレビや新聞でX線発見の意義について大々的に報じられていた。結晶学会では記念行事の一環として、1995年10月6日に名古屋大学で開かれた日本結晶学会年会において2時間30分の記念シンポジウムが開かれ、床次正安、加藤範夫、加藤延夫名大総長の3つの講演が行われた。

日本学術会議結晶学研究連絡委員会(結晶研連)でも、X線発見が結晶学の進歩に大きな影響を与えただけでなく原子・分子を基礎とする現代科学の発展に大きな貢献があったことを一般の方に広く知らせるために、日本結晶学会と同様にシンポジウムの開催を計画した。学術会議では各研連が独自にシンポジウムを企画するのを奨励していて、シンポジウム開催のための費用は学術会議を通して日本学術協力財団に申請して援助を受けることになっていた。結晶研連は当初から結晶学会に共催を申し入れていたので、このシンポジウムの主催団体は、結晶研連、結晶学会、日本学術協力財団の3者になった。会場は新橋駅前にあった東京工業大学同窓会が運営する蔵前工業会館で開かれた。シンポジウムは、1995年12月9日(土)の10時から始まり、岩崎準結晶学会会長の開会挨拶の後、以下のような講演が17時まで行われ、その後に懇親会がもたれた。

- 1) わが国における結晶構造研究の歴史(齊藤喜彦)
- 2) 放射光X線源とその利用研究の発展(菊田惺志)
- 3) X線回折装置の変遷(柴田 淳)
- 4) X線解析とコンピュータ(片山忠二)
- 5) 分子の化学とX線(大橋裕二)
- 6) 半導体材料とX線(水木純一郎)
- 7) X線と分子生物学(芦田玉一)
- 8) 超高压実験とX線: 惑星深部を探る鍵(八木健彦)

最後に、結晶研連委員長大橋裕二に代わって、前委員長の入戸野修が閉会の挨拶を行った。

参加者は、北は仙台から西は岡山まで全国各地から集まり、130名を上回ってしまい、狭い会場は超満員の状態となった。何人かのマスコミ関係者も取材のために参加していた。このような本格的な一般向けのシンポジウム開催は、結晶研連ではもちろん初めてであるが、結晶学会でも

あまり経験がなかったこともあり、予想外に多い参加者となった。日本学術協力財団の援助の決定が遅かったこともあって準備の時間が限られていたが、もし十分な準備期間があれば、さらに多くの参加者が見込まれたと思われる。学会がこのような一般向けに研究内容を宣伝する機会がさらに多くなる必要があることを痛感した。

この時の援助団体であった日本学術協力財団は、現在では日本財団となり、科学技術に限らず幅広い団体の資金援助をしているが、当時は学会関係には学術会議が窓口となって資金援助をしている団体であった。しかし評議員会で一部の評議員から、「競艇の笹川財団から資金の提供を受けている団体なのでギャンブルからのお金を学会の行事に使用するのは好ましくない」という批判が出された。資金集めの交渉当事者であり、主催団体責任者であった筆者としては看過できない問題であったので、この点に関して評議員会でも結晶研連でも議論していただいた。その結果、「とくに問題としない」という結論を得て予定通りシンポジウムは実施された。「学会運営と援助資金」という問題は多分これからも難しい問題であろう。この時に評議員会でも結晶研連でも議論して上記の結論を得たことは事実であるが、議論の内容自体は議事録には掲載しなかった。

なお、シンポジウムの詳しい報告は実行委員であった結晶学会の竹中章郎行事幹事の記事がある。¹⁾



図1 齊藤喜彦会員の講演の様子

文献

- 1) 竹中章郎: 日本結晶学会誌 38, 181 (1996).

シンポジウム「21世紀における結晶学」 — 創立50周年を記念して —

竹中章郎

18世紀中頃から始まった結晶学(形態学)は、天然に存在する鉱物の美しい形(対称性)に魅せられてその特徴を記述し分類して、一定の法則を見つけることであったが、20世紀はじめのX線の発見とその回折理論の確立によって、結晶内部の原子・分子の世界を視ることができるとわかると、興味の対象は原子や分子が造る物質の内部構造を明らかにする学問として急速に発展した。さらに自由自在に制御できる強力な良質のX線をシンクロトロン方式で発生できるようになると、研究対象が、地学・鉱物学・宇宙科学、金属学、無機化学、物性物理学、有機化学、材料科学、構造生物学、超分子科学、医学・薬学、筋肉などの生体組織学、ウイルスなどの微生物学、文化財など考古学にまで広がり、人類に知的満足を与えた。そして今21世紀を迎えるに至ったのである。今世紀の初年度である西暦2000年は日本結晶学会にとっては学会創立50周年を記念する年であるので、過去を顧み、未来の展望を開く絶好の機会であった。結晶学会は日本学術会議結晶学研究会連絡委員会(研連)と共催でシンポジウムを開催することになり、関連する31学協会の協賛を得て、2000年7月1日に東京都千代田区の千代田放送会館で実施された。

シンポジウム実行委員会

岩崎不二子(副委員長), 大隅一政, 太田俊明, 大橋裕二, 大鉢忠, 甲斐泰, 竹中章郎(実務担当), 虎谷秀穂, 野田幸男, 藤井保彦(委員長), 山本直志(事務担当)

シンポジウムでは、表1に示すプログラムに従って講演が行われた。研連委員長の藤井による挨拶で始まり、AsCAの会長である大橋は世界3大地域の1つとしてアジア結晶学会の現状と将来について、IUCr副会長の立場から田中はアジアにおける日本結晶学会の役割の重要性について講演した。高エネ機構物構研の大隅は地球鉱物学に留まらず、太陽系を構成する惑星、彗星、惑星間塵などの惑星探索による宇宙鉱物学の重要性を説いた。富士通研究所の古宮は結晶学の応用分野として半導体レーザー、結晶成長、混晶、結晶欠陥などを例示し、21世紀ではゲート絶縁膜、配線・電極、Si基盤などにおける新材料の開発の重要性を訴えた。東大物性研の福山は、立体構造に基づく特異な電子の挙動が物性に反映される例を紹介し、生体物質の電子状態研究への発展について議論した。日本結晶学会長の岩崎は研究対象としてきた有機結晶化学の立体構造(三次元)に温度と時間の次元を加えた多次元解析の例を紹介し、有機結晶の設計と構造予測の重要性を強調した。

表1 シンポジウムのプログラム

藤井保彦	結晶学研究連絡委員会の50年
大橋裕二	日本結晶学会の50年とアジアの結晶学
田中通義	国際結晶学連合IUCrと日本の役割
大隅一政	21世紀の地球・惑星・宇宙と結晶学 — 惑星探査計画と鉱物結晶学 —
古宮 聡	21世紀のエレクトロニクス材料と結晶学 — 電子デバイス開発の現場から —
福山秀敏	21世紀の物性物理学と結晶学 — 構造と電子物性 —
岩崎不二子	21世紀の科学と結晶学 — 多次元構造化学と有機結晶設計への展開 —
横山茂之	21世紀の生物学と結晶学 — ゲノム構造生物学のインパクト —
松崎尹雄	21世紀の創薬と結晶学—スタート:cDNA, ゴール:医薬リード化合物—
西本 頌	21世紀の結晶成長と結晶学 — 分子線エピタキシーを中心に —
菊田惺志	21世紀への結晶学の夢
加藤範夫	おわりに

東大院理の横山は進行するゲノム解析が21世紀の構造生物学を根本的に変える影響について講演し、ハイスループット化のための技術開発がきわめて重要であることを説明した。三菱化学横浜総合研の松崎は製薬の立場から、薬剤化合物が標的とするタンパク質の立体構造をいかに早く解析するかが大きな問題であることを示し、タンパク質結晶学の産業利用に向けた将来について講演した。名城大理工の西永は、分子線エピタキシーを例にとり結晶成長機構の最近の理解と21世紀における結晶成長の展望について講演した。SPring-8の菊田は、20世紀の後半は第3世代の高輝度X線源の開発であったが、21世紀の第4世代の高輝度X線源は、自由電子レーザーであり、さらに高出力化すればX線レーザーを発生させることができ、超高速現象の追跡が可能になるという、また中性子についても陽子加速器計画など新しいサイエンスの展開に期待をそそる講演を行った。最後に、IUCr元会長の加藤は回折結晶学および結晶成長の発展について講演した。参加者は約150名であり、結晶学の今後の発展に非常に有意義な会となった。

日本結晶学会40周年記念年会

田中通義

日本結晶学会40周年記念年会は平成2年11月20～22日、仙台戦災復興会館で開催された。実行委員会委員はすべて東北大学所属で、科学計測研究所の田中通義（委員長）、平賀賢二（金属材料研究所（以下金研）、プログラム幹事）、山口貞衛（金研、会場幹事）、小松 啓（金研、募金幹事）、福田承生（金研、懇親会幹事）、寺内正己（科学計測研究所、若手懇談会幹事）、寺崎 治（理学部、庶務幹事）、杉山和正（金研）、宮下 哲（金研）の各氏であった。

学会創立40周年記念行事として、京都大学の三木邦夫会員のお世話で、1988年度のノーベル化学賞受賞者であるテキサス大学Johann Deisenhofer教授に「The Photosynthetic Reaction Center from the purple bacterium Rhodospseudomonas Viridis」というタイトルで特別講演をしていただいた。西川記念講演として、沢田康次会員（東北大学電気通信研究所）に「結晶とパターン形成」という演題でお願いした。

2件のミニシンポジウムを開催した。

A. “X線溶液散乱法の可能性”では、植木龍夫（理研）による「X線溶液散乱法の現状と展望」、和泉義信（山形大工）による「カルモジュリンの溶液散乱」の2件の講演が行われた。

B. “準結晶”では、渡辺泰成（理研）による「準格子の構築」、山本昭二（無機材研）による「準結晶の原子構造」の2件の講演が行われた。

オーラルセッションは“生体高分子など”、“無機・鉱物など”、“解析法など”の3会場に分かれて行い、トータル37件の講演があった。ポスターセッションは20日の午



図1 懇親会での鏡割り、左から森本、竹内、小川、大崎の各会員

	20日 (火)	21日 (水)	23日 (木)
午前		オーラルセッション A：生体高分子など (会議室・5F) 9：15～12：15 B：無機鉱物など (研修室・4F) 9：15～12：30 C：解析法など (第2会議室・4F)	ミニシンポジウム 9：15～10：45 A：X線溶液 散乱法の可能性 (記念ホール・2F) B：準結晶 (会議室・5F) 特別講演 (記念ホール・2F)
	受付開始 12：00	9：15～12：15	11：00～12：00 Prof. J. Deisenhofer
午後	ポスターセッション (展示ホール地下)	総会 (記念ホール・2F) 13：30～14：20 学会賞講演 (記念ホール・2F)	若手懇談会 各種委員会
	前半 13：00～15：00 後半 15：30～17：00	14：30～16：00 西川記念講演 (記念ホール・2F) 16：20～17：20 懇親会	

図2 日程表

後行われ、トータル100件の発表があった。参加登録費は会員3,000円、非会員3,500円であった。懇親会は中日の夕刻、仙台東京ホテル（参加費5,000円）で行った。図1は懇親会での鏡割りである。

さらに新しい企画として年会終了後、若手研究者の交流を図るべく“若手懇談会”を青根温泉に1泊して行った。詳細は寺内の報告に見られるが36名の参加者（大学関係者13名、企業6名、学生17名）を得て、研究交流と意見交換が行われた。¹⁾ 年会の日程表を図2に示す。

文 献

- 1) 寺内正己：日本結晶学会誌 33, 228 (1991).

日本結晶学会50周年記念年会

野田幸男

日本結晶学会は1950年に創設された。そのいきさつは雑誌「X線」の第6巻第1号や日本結晶学会誌創刊号に書かれている。また、創設50周年を記念した学会誌の特集号にも詳しく解説として書かれている(50周年記念号にあたって、野田幸男, 岩崎不二子, 大隅一政, 佐々木聡, 安岡則武: 日本結晶学会誌, 2000)。日本結晶学会は2000年5月13日で創立50周年という節目の年を迎えた。そのような理由で、2000年には日本結晶学会創設50周年として多くの記念事業が行われた。同時に、結晶学研究連絡委員会の50周年が1999年、レントゲンのX線発見に関するノーベル賞受賞100周年が2001年ということもあり、結晶学関連でこの前後で多くの行事が行われている。その1つは、上にも述べた日本結晶学会誌の特集号で、この中にある「日本結晶学会設立の歴史を読む」で初期の歴史がよくわかる。¹⁾この年には、通常どおりの特集号以外にもこの50周年関係の特集号が作られた。この特集号に絡んで、結晶学会の最初の10年間学会誌の役目をしてきた雑誌「X線」の復刻版作成の計画も起こった。この復刻版作成は評議員会によりなかなか賛同を得られなかったため、仙台で開催された50周年記念の年会の一環として、年会組織委員会の手により作られることになり、理学電気より制作費の寄附をいただいた。計画では年会会場でCD版を実費販売する予定だったが実際に完成して販売になるには1年近くかかり、最終的には評議員会の承認を得て復刻版(5冊作成)とCD版(図1)を作成した。もう1つの重要な出来事は、国際結晶学会の誘致である。それまで、連続して二度も誘致合戦に敗れており、ロビー活動としてIUCr役員

を日本に招待して、日本の年会を見てもらう活動を数年続けていた。1999年にグラスゴーで行われたIUCr大会で思わぬ敗北を期していたので、仙台で行った50周年記念大会もそのロビー活動の集大成と位置づけられていた。この記事では、結晶学会50周年記念年会を中心に当時の記録を残しておく。

2000年頃に行われたいくつかの記念碑的出来事は次のようなものである。2000年4月8日の評議員会で西川賞が制定される。同年7月1日に日本学術会議結晶学研究連絡会・日本結晶学会共催で「21世紀における結晶学」シンポジウムが開催された。同年11月21日から23日に仙台で日本結晶学会2000年年会が開催される。2001年7月7日の評議員会で結晶学会のロゴが制定される。

20世紀最後の年会でもある日本結晶学会50周年記念年会は仙台の宮城県民会館で開催された(ちなみに、2011年の大震災によりこの会館も大きな被害を受け、2014年現在も改修工事が行われている)。年会における50周年特別企画の中身が何も決まらない段階ですべてが見切り発車となり、会期の1年前に会場の仮押さえを行った。年会の運営方式も、この数年間でいろいろと現在行われている方式に変化している。この頃には「日本結晶学会年会開催のガイドライン」が作られており、「日数は、当分の間、会員からの希望の多い(1998年11月実施アンケート)2日間とする。ただし、特別な事情がある場合には、実行委員会(あるいは委員長候補者)、行事委員会および幹事会の協議により会期を変更できる。」となっていた。50周年記念大会でもあるので、中日の特別企画を含めて3日間の日程が評議員会で承認された。年会は11月21日(火)から23日(木)の3日間開催された。実行委員会は2000年3月末に結成された。委員はすべて東北大学所属であり、科学計測研究所の野田幸男(委員長)、寺内正己、津田健治、渡邊真史、木村宏之、理学研究科の寺崎治、廣田和馬、工藤康弘、金属材料研究所の恒川 信、渡辺洋右の各会員であった。「X線」の復刻版を作るために、学生の鬼柳亮嗣、望月桂介にスキャンから色調調整、CD焼き付け、ラベル印刷をお願いした。雑誌「X線」の原本は大崎健次会員から提供いただいたものである。これに関する詳しい顛末は、日本結晶学会誌の談話室で記している。²⁾

プログラム委員会もほぼ同時期に発足した。プログラム委員会の方式は、国際会議やほかの大きな学会では当たり前になっていたが、結晶学会年会でも数年前から実施され出して、大変うまく機能した。プログラム編成の基本方式は前回

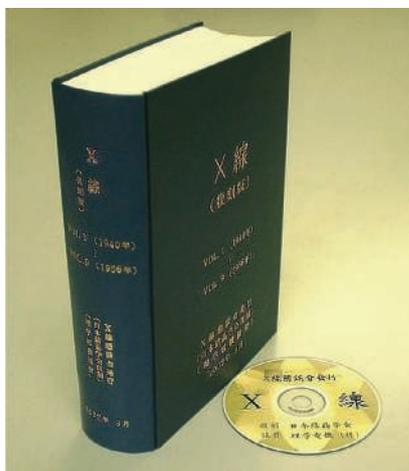


図1 雑誌「X線」の復刻版。CDは実費で配布された。2014年現在では、日本結晶学会のホームページ経由で、オンライン版がダウンロードできる。



図2 懇親会で行われた50周年記念の鏡割り。写真は左から、Harris, Schenk, 岩崎, Larsen, 在仙OBを代表して平林会員。司会の寺内正己より英語で鏡割りの意味の紹介があった。

の京都の年会の方式を踏襲した。この方向は、前々期の田中会長の時に方針が決められ、大橋前会長の下に確立してきたものである。プログラム委員会委員長は実行委員長との相談もあるので科学計測研究所の寺内、さまざまな分野を網羅するために、地域を限定せずに、三木邦夫、野中孝昌、小川桂一郎、佐々木聡、工藤康弘の各会員にお願いした。

2年前の東工大と1年前の京都の年会から試験的に実施された事前申込は、この年から本格的に取り入れられた。また、事前申込では会員3,000円、学生会員2,000円、非会員4,000円とし、当日申込は会員4,000円、学生会員2,500円、非会員5,000円とし、はじめて差を付けた。懇親会の事前申込は一般7,000円、学生3,500円とし、当日は、一般9,000円、学生4,500円と差を付けた。事前登録を行っていた数は151名、懇親会の事前申込は78名であった。懇親会費が高いとの批判もあったが、50周年記念ということで、仙台藩御用酒屋の迎賓館「勝山館」で少し気張って行ったせいでもある。実際に参加された方は、会場に着いてからこの価格で納得いただけたようである。最終的な年会登録者は、会員199名、学生会員95名、非会員39名、御招待11名で、合計344名。ここで、学生が95名もいるのは、この年会の直前と会期中に非常に多くの学生会員増があり、結晶学会の未来の明るさを予感させるものであった。

2000年年会には、Schenk IUCr会長、Larsen IUCr庶務・会計幹事、および東工大に短期招聘教授として在籍していた英国バーミンガム大学のK. D. Harris教授が招待者として参加した。初日の22日にはSchenkのスピーチがあり、また、LarsenとHarrisによる特別講演が行われた。日本結晶学会創設50周年記念企画「若手研究者が語る結晶学の夢」として、「日本の結晶学が歩んだ道、これからの夢」が午前には生体高分子、物理・鉱物学、化学のセッションに分かれて行われた。午後には、シニアの方々4名が同名の企画で

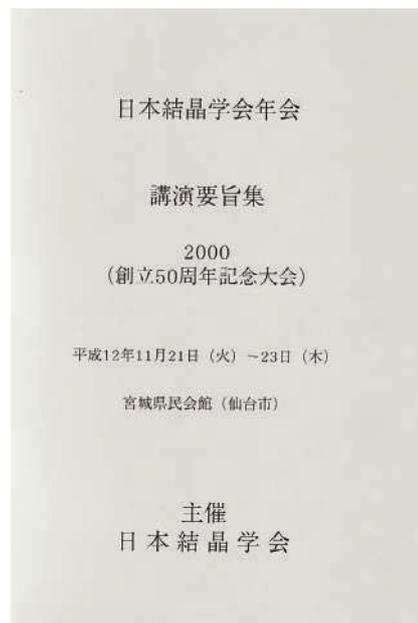


図3 2000年記念大会の講演要旨集の表紙

「日本の結晶学が歩んだ道、これからの夢」として、A会場で講演が行われた。すべての会場は盛況で、大変に好評な企画であった。特に、シニアの部で坂部知平会員が熱く語られるのには皆が感銘を受けたようである。また、若手懇談会も前日の11月21日(月)18:30より行われた。ポスター100件、オーラル105件(内招待講演24件)、学会賞講演2件で、合計207件と、前年とほぼ同数の発表があった。

バンケットは、田中通義会員に言わせると、結晶学会としては背伸びしすぎなほど立派な会場で行われた。Schenkの挨拶の後、鏡割り(岩崎不二子会長、Schenk, Larsen, Harris, 笠井暢民会員、平林 眞会員)が行われた。図2は、鏡割りのセレモニーである。大崎会員の乾杯の音頭で、年会のマークの入った升で乾杯を行った。これらのロビー活動・誘致努力がどれだけ功を奏したかはわからないが、日本での年会の水準をIUCr役員に理解してもらえたこともあり、2008年のIUCr大阪大会につながっていったものと信じている。

最後に、講演要旨集に触れておく。実行委員会では、「講演要旨集は50周年だから派手な表紙にしよう」と決まった。金や銀の表紙も考えたが、委員長の独断で採用したプラチナ色でラミネートコートの表紙は、黒色の印刷と相まって、華やかさの中にも上品さがあり、してやったりと満足している。図3がその講演要旨集の表紙である。なお、2000年の年会報告書は結晶学会誌の談話室に記されている。³⁾

文 献

- 1) 野田幸男, 安岡則武, 大崎健次: 日本結晶学会誌 42, 197 (2000).
- 2) 野田幸男: 日本結晶学会誌 44, 135 (2002).
- 3) 野田幸男: 日本結晶学会誌 42, 522 (2000).

60周年記念年会

福山恵一

学会創立60周年記念年会は、2010年12月3～5日の3日間、吹田市にある大阪大学コンベンションセンターで開催された。この記念大会では、「見えないものを見る科学：これまでの10年、これからの10年」と題する特別講演会・記念シンポジウムを企画し、例年より1日長い日程で予定を組んだ。その際、若手会員や学生を主な対象とすることにし、基本的な考えは以下の2つとした。

- 1) 結晶学がカバーする研究領域は、自然科学の基礎から応用まで幅広い領域にわたることを踏まえ、記念行事では結晶学全体を俯瞰しながら講演を聴ける機会を提供する。
- 2) 近接研究領域の非会員、特に学生や若手研究者が参加しやすいよう公開行事とし、結晶学の啓蒙と学会員の裾野を広げる契機とする。

実行委員は主に吹田キャンパスにいる大阪大学の教員が務めたが、中でも福山(理学研究科)のほか、中川敦史(蛋白質研)、井上 豪(工学研究科)、栗栖源嗣(蛋白質研)、和田啓(理学研究科)がコアメンバーとして準備・運営を担当した。

プログラムについて

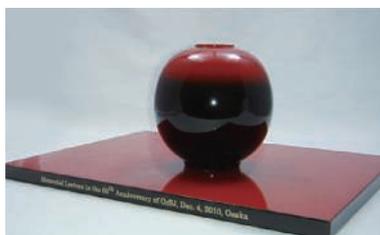
60周年記念事業のイベントを2日目の午後に置き、これ以外は基本的に例年どおりとした。記念イベントとして、特別講演者として2009年ノーベル化学賞を受賞したAda E. Yonath教授と2010年日本結晶学会西川賞を受賞した月原富武教授を選んだ。なお、Yonath教授の招聘に関しては、小林祐次教授(大阪薬科大学)に便宜を図っていただいた。講演のタイトルは月原教授が「生体超分子の構造と機能の解明」、Yonath教授が「The amazing ribosome, its tiny enemies and hints about its origin」で行うことになった(図1と2)。一方、記念シンポジウムでは結晶学のカバーする幅広い研究領域について、中堅・若手研究者にこれまでの10年を振り返りつつ、今後10年の結晶学の展望を話していただくことにした。具体的には、以下の4氏をお願いした。発表者とタイトルは、河野正規(韓国POSTECH)「その場観察X線解析による構造変化・化学反応の追跡」、神山 崇(物構研 PF)「パルス中性子回折の発展とリチウムイオン電池研究」、津田健治(東北大多元研)「電子線による局所構造解析」、村上 聡(東工大院生命理工)「原子構造から見たバクテリアの薬剤排出機構」で



図1 特別講演後の集合写真。前列左から、甲斐 泰結晶学会会長、福山恵一実行委員長、Ada E. Yonath教授、月原富武教授、中川敦史教授(役割は当時)



図2 甲斐会長からYonath教授に記念品としてネーム入り花器(漆器)を贈る



ある。特別講演はそれぞれ1時間で、記念シンポジウムはそれぞれ30分とした。なお、この日の午前中に、総会と学術賞・進歩賞の受賞講演を行った。

この記念シンポジウムを補完する意味を含めて、3日目の午前中にプログラム委員の企画による2時間枠のシンポジウムを開くことにした。ここでは「スピン、軌道、電子密度に迫る結晶学」、「若手研究者が語る化学結晶学の夢」、「複合体結晶構造解析から得られる分子認識と機能における新たな知見」という注目されている3つのテーマに絞り、若手研究者が最新の研究成果と今後の展望を講演・議論するよう企画した。

当日の年会運営・さまざまなイベント

記念行事を含めて、年会はトラブルなく進行し、予想以上の盛り上がりであった。参加登録者数は373名であり、2日目の60周年記念行事は一般公開として開催されたため、参加登録なしの入場者を加えると総参加者数は500名程になったと思われる。運営上テクニカルなことを述べる



図3 若手の会の集合写真



図4 左から甲斐会長、藤井名誉会員、西川賞の月原会員、学術賞の尾関&津田会員、進歩賞の沼本会員

と、たくさんの参加者を適切に会場へ誘導することができたのは、インカムと呼ばれる無線機の利用が挙げられる。この無線機を使って、各会場担当者間でスムーズに連絡がとれた。

懇親会は2日目の夜、ホテル阪急エキスポパークで行った。研究発表会場から懇親会の会場への移動に手間取り、開始が少し遅れた。ここでは例年どおり名誉会員の紹介、日本結晶学会の各賞受賞者やポスター受賞者の表彰・紹介があった。また、この年は餅つきをし、皆で楽しんだ。

また、この年の若手の会は12月3日の夕方から行われ、宮田研究室、森研究室、栗栖研究室を見学した。ここではいつもと違った話ができ、幅広いメンバーと交流を深めることができた(図3)。

4. 各種事業 (学会事業・支援事業)

「結晶解析ハンドブック」ができるまで

大嶋建一

「回折結晶学ハンドブック(仮称)」(以下、ハンドブックと呼ぶ)の発刊提案は1992年10月16日に開催された第15期第4回結晶学研究連絡委員会(結晶研連)において、原田仁平氏(名古屋大学名誉教授)によってなされている(結晶学会誌35巻1号)。この狙いは翌年度より、科学研究費分科細目から「結晶学」が廃止されたことを結晶研連は反省し、5年後の細目等の見直しに向け結晶学の研究推進、および活性化のために、これからの若手の「結晶学」研究者に役立つ情報を提供しようということであった。そして、原田氏から次のような内容の概略が示された。1) 初心者から専門研究者を対象とし、基礎から応用までの知識を含み、応用、技術(X線、電子線、中性子線、電子顕微鏡、表面関係等)、材料(生体から磁性体、半導体まで)を網羅したもので、2) 執筆者は大学、研究所、会社などのなるべく若手の人とし、さらに、3) 結晶成長学会創立20周年(1994年)記念事業として共立出版から発刊される予定の「結晶成長ハンドブック」の姉妹書籍として共立出版からの出版の依頼も受けていることが説明された。その委員会では企画に際して、結晶学会の協力を取りつけて欲しいとの意見が述べられている。そのために、翌月の11月13日の平成4年度第3回結晶学会評議員会ではハンドブック発刊の企画が結晶研連で計画されていると、報告がなされている。12月14日の第15期第5回結晶研連では原田氏を委員長とするハンドブック編集委員会が承認され、発足した。翌年の1993年4月2日の平成4年度第4回結晶学会評議員会では、「結晶研連ではハンドブックの発刊は日本における「結晶学」研究推進のための活動の一環として考えている事業であり、結晶学会はぜひ協力して欲しい」との正式の依頼がなされた。その委員会で賛同が得られ、正式に本事業が開始に至った。

第1回目の編集委員会は茗荷谷の共立出版の本社ビルで開催され、編集委員会の構成として、委員長は原田氏に、委員には芦田玉一、一宮彪彦、大政正明、高橋敏男、田中通義、西川恵子、入戸野修、野田幸男、藤井保彦、堀内弘之各氏と筆者であった。当時の結晶研連の委員長の入戸野氏は連絡幹事として、筆者は庶務を担当することになった。

また、共立出版編集部から当時「結晶成長ハンドブック」を手掛けている古川昭政氏が加わるようになった。上記メンバーはX線、電子線、中性子線の散乱、回折を利用して無機化合物および有機化合物のミクロ構造解析の研究を実施している専門家と構成されていることがわか

る。編集委員会では本ハンドブックの構想、執筆項目などの検討を行った結果、無機化合物と有機化合物の解析手法が異なることを配慮し、以下の追記の目次の記述にあるように、第I-VI編までは前者を、第VII-VIII編までは後者を念頭に置いた記述とした。後者では特に、芦田氏が中心となって編集することが決まった。さらに、編集方針に基づいて、100余名の執筆者が決定し、原稿の作成依頼がなされた。また、のちの編集委員会にて、当初の書名の中の「回折結晶学」という言葉は狭義に取られてしまうということで、「結晶解析」という言葉に置き換えられた。そして、その書名が最初にみられたのは1994年7月4日の第15期第10回結晶研連の議事録である。その後の結晶研連委員会および結晶学会評議員会では原田氏および入戸野氏がハンドブック編集の進行状況を報告している。

当初の予定では3年後の完成を目標に、編集作業が進められたが、原稿が一向に集まらなかった。一方、「結晶成長ハンドブック」作成の編集作業は順調に進み、発案から完成まで5年の年月を要し、口絵71枚、目次32ページ、および付録、索引を含めた本文1,152ページの本として、共立出版から1995年9月に発刊となった(ISBN4-320-03331-0、定価39,140円)。編集委員会ではあせりを感じ、1996年2月8日には第16期第5回結晶研連にて、入戸野氏より編集の進行状況の説明とともに、異例の原稿入稿の協力をお願いがなされている。その後の状況を把握するために、筆者は2000年までの結晶学会誌の会報欄の結晶学会評議員会および結晶研連の議事録を調べてみたが、ハンドブックに関する記事は見当たらなかった。

このように、編集委員会の会合における正式な議事録は見あたらず、簡単なメモ書きも残っていない。しかも当時から大分時間が経過しているため、以下に筆者の記憶をもとに経過を述べる。原田氏と筆者は共立出版に赴き、原稿の入稿が遅れている執筆者に対して電話で催促したり、どうしても入稿されない記事では委員長の原田氏が自ら原稿を作成する事態になった。さらに、多忙な執筆者には筆者のオフィスを提供して、原稿を書いていたこともあった。このような状況の中で、古川氏の貢献は大であった。彼はすでに、「結晶成長ハンドブック」の発刊に深く関与していたので、その体裁に準じて、入稿された原稿のチェックから始まり、図および表の作成、文献の記載方法などの作業を迅速に進めてくれた。しかし、ある時から体調を崩されたようであったが、そのことはまったく口に出

さずに、たびたび編集局を訪問した原田氏と筆者に対して編集作業の状況の報告および編集委員会に対する要望を的確に指示してくれた。会合終了後には、近くの居酒屋で、出版物の発行の大変さ、学会の出版に対する取り組み方の違いなどを聞くことができたのは有意義であった。

1999年8月下旬に、多くの方々の協力で、「結晶解析ハンドブック」は口絵4枚、目次20ページ、および付録、索引を含めた本文673ページの本として、1200部が印刷された。その目次を追記しておく。そして、編集は日本結晶学会「結晶解析ハンドブック」編集委員会、発行は共立出版として、9月10日に店頭に並べられた (ISBN4-320-03322-1, 定価28,350円)。1992年10月の原田氏の発刊提案から7年後となり、当初の予定発刊日の2倍以上を経過したにもかかわらず、「結晶成長ハンドブック」の約2/3のページ数であったことは編集の難しさを痛感した。原田氏は編集委員会を代表して、今回のハンドブックの発行の目的を序文で述べているので、以下要約して示す。

“結晶学は物質科学を支える基礎学問であり、かつ裾野の広い学際的な領域の学問として発展してきた。なぜかと言えば、科学技術の著しい進歩のためには、新機能材料の開発が重要であり、その評価決定には原子・分子レベルでの構造の解明が必要であった。1980年代までの構造決定には個人の研究室を主体として実施されてきた。しかし、原子炉およびパルス源を用いた中性子散乱施設、放射光実験施設、さらには超高圧電子顕微鏡施設が日本国内で稼働するとともに、測定技術、データ処理能力の著しい進歩、解析ソフトウェアの充実により、いわゆるプロの研究者でなくても、材料に関する研究者・技術者がそれらの施設を利用した回折・散乱実験が可能になってきた。そのために、結晶学の啓蒙のための宣伝媒体として書籍の発刊の必要性が結晶学会内でも望まれていた。本ハンドブックは100余名のX線、電子、中性子の散乱、回折を利用した専門家による執筆であるので、研究室、実験室の片隅に置かれ、結晶の解析・評価のために、各種装置の一部のごとく活用して欲しい。”

最後に、非常に悲しい出来事があった。本ハンドブックの編集を終始一貫して世話をした古川氏が発刊後しばらくして、病気のために他界したことである。原田氏と著者は千葉県市川市の自宅を訪問して焼香し、“結晶解析ハンドブックは関係する研究者・技術者のためにおおいに役に立っています”と報告した。

(追記) 以下でハンドブックの目次の内容を列挙する。

第I編 これから結晶解析・結晶評価を試みる人へ

第1章 このハンドブックの読み方

第2章 X線、粒子線散乱、回折に共通した基礎

第II編 結晶に関する基本的な知識

第1章 結晶構造と結晶格子

第2章 結晶構造と対称性

第3章 International Tables 活用の手引き

第4章 磁気構造

第5章 特殊な結晶構造と対称性

第III編 散乱と回折の基礎的知識

第1章 X線、電子線、中性子線の線源と性質

第2章 散乱・回折の基礎

第3章 構造解析の基礎

第4章 気体、液体、非晶質による回折

第IV編 X線回折実験と関連手法

第1章 X線回折実験手法 (I) モザイク結晶からのブラッグ反射

第2章 X線回折実験手法 (II) 完全に近い結晶からのブラッグ反射

第3章 その他の散乱を用いた手法

第4章 放射光を用いた実験手法

第5章 データ解析法

第V編 電子回折法と電子顕微鏡法

第1章 透過電子回折・電子顕微鏡法

第2章 表面電子回折・電子顕微鏡法

第3章 電子回折図形の例と解析法

第4章 電子顕微鏡の例と解析法

第5章 解析プログラムの概要と入手法

第VI編 中性子散乱法と関連手法

第1章 中性子散乱実験

第2章 中性子散乱の解析法

第VII編 X線結晶構造解析のための実験法

第1章 有機化合物、有機金属化合物の結晶構造解析のあらすじ

第1章 試料結晶の作製

第2章 X線回折強度測定

第3章 構造決定法

第4章 構造解析の諸問題

第5章 代表的ソフトウェア

第VIII編 生体高分子結晶構造解析の理論と実験

第1章 解析法のあらすじ

第2章 結晶の作製、予備実験

第3章 回折測定強度法

第4章 位相問題

第5章 精密化法

第6章 非結晶高分子の解析

第7章 解析結果の検討とグラフィックスによる表示

西川基金

大橋裕二

西川基金は「西川正治先生 人と業績」¹⁾が出版された際に、その剰余金が結晶学会に寄付されたのを機会に結晶学会の一般会計の枠外に特別会計口座として作られたものである。

この本は、西川先生が亡くなられた1952年1月5日の没後30年を記念して、西川先生の教えを受けた方を中心にして、「西川先生記念会実行委員会」(委員長：篠原健一)を作り、出版されたものであり、第I部：論文と遺稿、第II部：生涯と足跡、第III部：追憶、からなる全268ページの単行書であり、1982年7月1日に発行された。筆者の学生時代の先生などが多数原稿を書かれているが、もう生存する方はほとんど見当たらない。

西川先生は1884年の生まれで、日本で最初にアスベスト繊維のX線回折写真を撮り(1913年)、最初にスピネルの結晶構造を解析した(1915年)。またこの解析で、世界で初めて空間群の理論を結晶学に導入した。その後、電子回折の研究を始め、多くの研究者を輩出した。そればかりではなく、敗戦後の荒廃の中で、日本学術会議の創設に努力され、学術会議の中に結晶学研究連絡委員会(結晶研連)を作られて、初代委員長に就任された(1949年)。結晶研連の活動を研究者の間から盛り上げるために、日本結晶学会を創設して初代会長に就任された(1950年)。結晶学の世界では、イギリスのローレンス・ブラッグと同世代である。

この本の出版には多額の寄付が集められたようで、刊行後に相当額の収益が残ったようである。その収益金が結晶学会に寄付されたので(正確な記録が見当たらないが、1985年頃と記憶している)、結晶学会では西川基金口という特別会計を作り、将来の出版の援助などに使うことになった。

結晶学会では、当初は床次正安会員が管理していて、当時年会で行われていた西川記念講演の講演者にこの本を寄贈して、その本の代金を結晶学会の一般会計から補填していたようである。

結晶学会の毎年度最後の評議員会で当該年度の収支決算が報告されていた。年度ごとの推移は不明であるが、1988年の評議員会報告に、残高：1,254,172円と記載されている。床次会員の要望で、その直後に西川基金の管理は会計幹事に委託されることになった。

その後、桜井敏雄会員を中心にして、「日本の結晶学」が刊行された(1988年)。この本の出版に当たっては、結

晶学会は特別会計を作って財政的なバックアップを行った。しかし桜井会員らは多額の寄付を集めることによって、最終的には結晶学会の資金に頼らずに収益金が残ったようである。1991年の評議員会で、桜井会員から「日本の結晶学」の特別会計を西川基金口に組み入れたいと提案があり、了承された。したがって、これ以後の西川基金口にはその後の「日本の結晶学」の販売代金も組み入れられているはずであるが、明確な記録は残っていない。

その後は、西川基金の収支の変動はない。1992年の第1回アジア結晶学会や2006年のつくばでのアジア結晶学会や2008年の大阪での国際結晶学会などで使用することが検討されたが、いずれも当時の実行委員会の努力で利用しなくて済んだようである。筆者も会長の時に、利用法を検討したが、良い案が浮かばないうちに任期が終了してしまっ。結晶学会が出版物の刊行を決めた時の準備金など、ぜひ有効に使う案を検討すべきである。

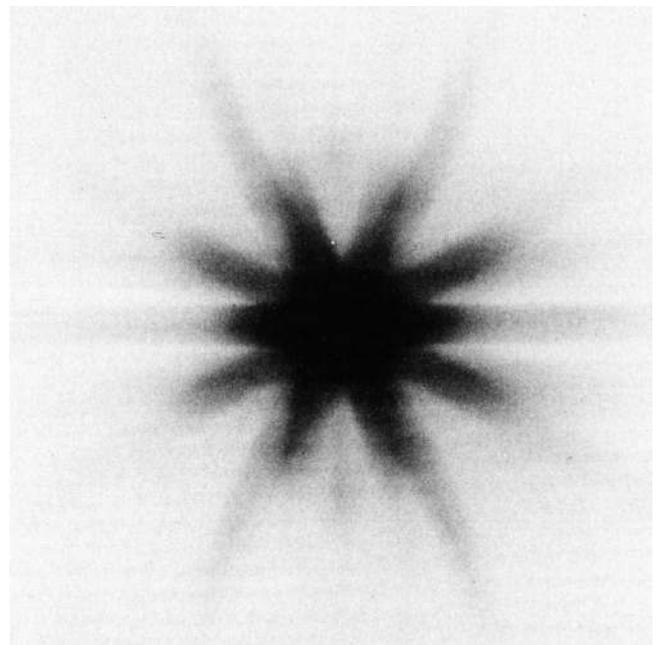


図1 入射X線が繊維軸に垂直方向から撮影したアスベスト繊維によるラウエ写真(1913年撮影)。文献1)の本の見開きの写真より引用。

文 献

- 1) 西川先生記念会編纂：「西川正治先生 人と業績」, 講談社出版サービスセンター, (1987)。

Yuji Ohashi, 東京工業大学(名誉教授)

無機結晶構造データベース

植草秀裕

日本結晶学会ホームページで公開されている「無機結晶構造データベース」は長年の学会および関係者の尽力の成果である。大崎健次によるメモを元にその歴史を紹介する。

JICST 結晶構造データファイル

1985年 JICST ((特)日本科学技術情報センター)においては前年度に科学技術庁の委託で窯業協会が行った調査「材料データの整備に関する調査研究(無機結晶構造データベース化事業)」として国産の結晶構造データベース構築に着手し、日本結晶学会に協力を求めてきた。1986年 JICST は「結晶構造データベース委員会」を設置し、結晶学会から約10名の会員と図書館情報大学の山本毅雄教授が委員として参加した。会議は初年度に年2回、後には年1回開かれ、構築すべきデータベースの内容その他技術的な問題について審議した。

データ入力には結晶学関係の研究室から大学院生の有志40~50名を毎年募集し、これに学会員の有志数名を加えた陣容で、JICSTで用意した「入力の手引き」を参考に、与えられた文献コピーから必要なデータを抽出し、一定形式のデータシートに記入して提出した。このデータ入力に対してJICSTから作業代金が結晶学会に支払われ、財政に寄与した。入力データの最終チェックはプログラムを用いて行った。

データはJICSTのJOIS-Fで提供されたが、1993年度末に、事業は打ち切られた。その原因は明らかではないが、利用者が少なく、収益性が低いことが一因と推定される。1986年から打ち切りまでに登録されたデータ件数は15,358件であった。

JOIS-Fのサービスは1997年に廃止され、これら結晶構造データは「分散型デジタルコンテンツ総合システム」の熱物性データや質量スペクトルデータと並んで科学技術振興事業団(JST)より2002年度末まで提供された(JST FACTrio データベース)。

Pauling File へのデータ提供

一方、JSTはスイスの会社MPDSと結晶構造データベースを含むPauling File (PF)の共同開発を1995年から開始し、データ入力とソフト開発が行われた。二元データのみデータベースをまず完成することを提案し、旧JICST時代に作製した結晶構造データファイルをPF形式に変換

して入力することとした。しかし、2001年10月、文部科学省の指示により、JSTにおける結晶データ事業を中止し、物質・材料研究機構(物材機構)に移管された。この時までに二元系のデータ1,380件が完成し、三元以上のデータは3,196件が完成、未了のものが5,500件ほど残った。完成した二元データベース部分を含むPFはJSTがオンラインで提供した。¹⁾

無機結晶構造データベース

さて、2002年度でJSTはFACTrioデータベースの提供を停止することとなったが、含まれる結晶構造データは日本結晶学会の尽力で構築されたものであるという認識から、交渉の結果、学会がデータを引き取る合意がなされ、データの今後の活用を目指して、結晶学会データベースWGが発足した。旧JICSTデータベース構築を推進したメンバーを中心とし、植草秀裕(情報幹事)、大崎健次(旧JICSTデータベース)、丸茂文幸(同)、竹内慶夫(同)、笹田義夫(同)、多賀徹(同)、石沢伸夫(情報委員会)、根本隆(情報委員会)が当初のメンバーであった。2003年3月には無機・有機結晶の約8,700件のデータと付随する文献一式が譲渡された。このデータには、基礎物質の情報が欠けていたため、データの無機結晶部分に桐山良一・秀子共著「構造無機化学 I, II」で採り上げられた物質を追加し、教育利用にも適した無機基礎物質データベースの構築が開始された。作業は大崎健次を中心とし大阪大学理学部の(旧)仁田・渡辺研究室出身の笹田義夫、小泉日出雄、中井裕、上条長生、鳥居晃が参加した。²⁾ データやプログラムの更新は2012年3月まで継続し、その間には、株式会社リガクの協力も得られた。現在、約6,500の結晶構造が含まれている。

このような基礎的で重要な化合物の結晶構造データベースが、出典が明記され、データのチェックを行った完全な状態で学会から無償公開されていることは意義深く、広く教育、研究、産業界で利用されている。長きにわたりこの事業を主導した大崎健次の功績は誠に大きなものである。

文 献

- 1) 吉田健司, 多田羅尚子, 黒田 潔, 陳 迎: 日本結晶学会誌 **44**, 132 (2002).
- 2) 大崎健次: 日本結晶学会誌 **45**, Suppl. PA-001 (2003).

構造ゲノム科学プロジェクト

横山茂之

「構造ゲノム科学」または「構造ゲノミクス」(Structural Genomics)は、ゲノムの時代に合わせた構造生物学研究を、国際的に大規模なプロジェクトとして行うもので、「構造プロテオミクス」(Structural Proteomics)とも呼ばれる。日本では、2002年度から2006年度まで行われた文部科学省「タンパク3000プロジェクト」など、アメリカでは、2000年～2014年に行われたNIHのNational Institute of General Medical Sciences (NIGMS)によるProtein Structure Initiative (PSI) などがある。本項では、日本結晶学会の果たした役割に焦点を当て、構造ゲノム科学プロジェクトの背景、経緯、成果などを紹介する。

フォトンファクトリーのシンクロトロン放射光、組み換えDNAによるタンパク質試料調製など、タンパク質結晶学技術の大きな進歩によって、1990年代に入り、構造生物学 (Structural Biology) が発展してきた。1997年にSPRING-8が稼働を始め、立体構造解析を迅速に行えるようになり、対象とする生命現象に関与するタンパク質群の全体に取り組もうとする研究が可能になると期待された。他方、1990年代後半には、単細胞生物の酵母 (1996年)、大腸菌 (1997年) から、多細胞生物の線虫 (1998年)、ショウジョウバエ (2000年) まで、多くの生物種のゲノムの全塩基配列を決定するゲノムプロジェクトが推進された。ヒトゲノム解読も数年後の完了が視野に入った段階であった。塩基配列の解析から、タンパク質の種類は、単細胞生物で4千～6千、多細胞生物で2万～3万と推定され、ヒトでも10万程度ではないかと考えられた。

そのような時代背景の下で、ゲノム塩基配列が解明されれば、次には構造生物学の推進が必要であるという考えから、1990年代後半に、構造ゲノム科学プロジェクトの提案が行われていった。1つの生物がもつ数千～数万のタンパク質の構造解析は、技術的に直ぐには可能でない状況で、どのようなプロジェクトを計画するか、多くの議論がなされた。国際的な議論は、OECDのGlobal Science Forumの議題として取り上げられ、2000～2001年に複数の国際会議が開かれた。他方、NIHは積極的に海外の研究者との連携を図り、Wellcome Trustと協力し、2000年、2001年に国際会議International Structural Genomics Meetingを開催した。2001年の会議 (バージニア州 Airlie House) には、日本を含む各国の研究助成機関が参加し、政策的な議論も進められた。その結果、国際構造ゲノム科学機構 (the International Structural Genomics Organization, ISGO, <http://www.isgo.org>) が設立され、学会 (International Conference on

Structural Genomics) の隔年開催や、公式学術誌 (Journal of Structural and Functional Genomics) の刊行などを行っている。このように、構造ゲノム科学プロジェクトは、国際的な協力の下で進められたが、実際のプロジェクトは、日本、アメリカ、EUを中心に、それぞれのファンディングで行われた。

日本では、1995年の蛋白工学会年会において、大阪大学の倉光成紀が、高度好熱菌 *Thermus thermophilus* を対象として、その全タンパク質の立体構造と機能を解析する大規模プロジェクトを提案した (「高度好熱菌丸ごと一匹プロジェクト」)。*T. thermophilus* ゲノムの塩基配列解析も進められ、1999年、理化学研究所・播磨研究所において、SPRING-8を活用する網羅的な構造解析プロジェクトとして、ストラクチュローム研究が開始された (～2005年度)。倉光の提案は、高度好熱菌の遺伝子の数は約2千で、大腸菌の半分しかなく、生育に必須な遺伝子が特に濃縮されていると考えられること、そのタンパク質は高温の生息環境 (～85℃) に適応して、熱安定性が高く、結晶化に適していること等に基づいており、膜タンパク質を除く全タンパク質の構造解析を目指した^{1),2)}

理化学研究所では、1995年に、柴田武彦と横山により、「ゲノム・デコーディング」プロジェクトが提案され、検討が進められた。1992年にC. Chothiaによって行われた「タンパク質の立体構造ファミリーの数は約1千」という推定 [*Nature* **357**, 543 (1992)] に基づいて、NMRと結晶構造解析による解析を目指す計画であった。立体構造ファミリー (フォールド) の観点で、プロジェクトは「タンパク質基本構造解明計画」として1998年から立ち上げられた。1998年に理化学研究所横浜研究所ゲノム科学総合研究センターが開始し、2000年には大型NMR施設が整備された。他方、SPRING-8に2本の構造ゲノム科学専用ビームライン (BL26) を備えたハイスループットファクトリーが建設された。このようにして、2001年度に、構造ゲノム科学プロジェクトが開始された^{1),2)}

アメリカでは、1996年頃から、DOEやNIHによる議論が重ねられた。Sung-Hou Kimは、遺伝子数の小さい細菌・古細菌に取り組むことを提案し、また、機能が未知のタンパク質について、まず立体構造を解析し、それに基づいて機能を推定することを提唱した。DOEプロジェクトとして実施して、いろいろな成果を報告している。

これに対して、NIHでの検討は、ゲノム解析から得られるタンパク質アミノ酸配列の情報に基づいて、すべてのタ

ンパク質の立体構造を推定することを目指す提案が優勢となった。配列類似性(ホモロジー)に基づく立体構造のモデリングを前提とした。C. Sander, J. Moultらによって、Protein Data Bankに登録された当時の立体構造データから推定して、既知構造のタンパク質と30%以下のホモロジーのタンパク質について新たに1万構造を決定すると、全タンパク質の約9割のホモロジーモデリングが可能になる、という提案がなされた。それに基づいて、半数の5千構造を10年間で解析することを目指して、前述のPSIが2000年に開始された。第一期の5年間で、9つの研究センターを開始し、大規模構造解析に必要な技術開発(新規高輝度ビームラインの建設、実験施設のハイスループット化など)を進め、第二期のプロダクションフェーズで、構造解析を本格的に行う計画であった。NIH自身でも、第三世代放射光施設APS(シカゴ)にビームラインを建設した。このPSIのリーダーシップにより、2001年のISGO合意でも、10年間で1万構造の解析を国際協力で行うと宣言された。

この間、ヨーロッパでは、EUのファンディングを中心に、酵母、結核菌、ウイルスなどに焦点を当てた比較的小規模な複数のプロジェクト(SPINEなど)が開始された。後年、Wellcome TrustによるStructural Genomics Consortium(SGC)が、OxfordとTorontoを拠点として進められている。

このような経緯で立ち上がってきた日本の構造ゲノム科学プロジェクトは、理化研究所の構造ゲノム科学プロジェクトのみでなく、全国の大学などの研究者を結集して、2002年度に文部科学省「タンパク3000」プロジェクトが開始され、本格的に推進されることになった。ここで、日本結晶学会は、きわめて重要な役割を果たした。日本結晶学会・構造ゲノム科学ワーキンググループを設置し、1年以上にわたって、大学を中心とした構造ゲノム科学プロジェクトの基本構想を検討し、「全国の大学等の構造生物学、生化学、分子生物学、細胞生物学等の研究者が協力し合い、構造ゲノム科学関連の技術開発を行うとともに、生物学的・医学的に重要なタンパク質の構造・機能解析を5ヵ年計画として推進する」という提言を行った。³⁾

この提言を踏まえて、文部科学省は2002年度から「タンパク3000」プロジェクトを開始した。全国の大学などの研究者の力を結集してオールジャパンの体制で、5年間で約3000、全世界の構造生物学のアウトプットの3分の1に貢献することが計画された。「大学を中心とした目的指向型構造ゲノム科学プロジェクト」は、「個別的解析プログラム」として実現し、5年間で約500の生物学的に重要なタンパク質の構造解析および機能解析を行うことをめざし、「代謝系」、「脳・神経系」、「細胞内シグナル伝達」、「タンパク質高次構造形成と機能発現」、「翻訳後修飾と輸送」、「転写・翻訳(I, II)」、「発生・分化とDNA複製・修復」の課題を、8つの中核機関と傘下の個別機関が担当した。

前述の理化学研究所のプロジェクトは、「網羅的解析プログラム」に再編され、ハイスループット化などの技術開発(無細胞タンパク質合成法など)を行い、SPring-8を用いて細菌・古細菌タンパク質の結晶構造解析、横浜NMR施設を用いてヒト・マウスの機能ドメインファミリーの溶液構造解析を実施して、合計約2,500の「基本構造」の決定を目指した。5年間のプロジェクトの結果、網羅的および個別的解析プログラムは、それぞれの当初目標を超える立体構造の解析を達成し、合計で約4千の構造をPDBに登録した。また、技術開発、人材育成の面でも大きい成果を挙げた。「タンパク3000」プロジェクトは、技術開発、構造解析、生物学的な機能解析がそろっており、全国の構造生物学研究者の多くに加えて、機能の研究者も参画した。これにより、日本の構造生物学研究の重要な基盤が構築された。なお、国際機関ISGOの掲げた目標である「基本構造」からのホモロジーモデリングでも「タンパク3000」プロジェクトの貢献は大きいと高く評価されている。⁴⁾

「タンパク3000」の成果を基礎として、2007年に「ターゲットタンパク研究プログラム」が開始され、高難度ターゲット(膜タンパク質や高分子複合体)の立体構造解析のための多様な技術開発(マイクロフォーカスビームライン建設、膜タンパク質結晶化技術など)を進めるとともに、医学・薬学分野、食品・環境分野、基本的生命科学分野で、非常に重要な高難度タンパク質の構造と機能の研究で大きな成果を挙げた。さらに、このような高度な構造生物学研究を発展させるため、2011年度からは、創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業が開始され、ライフサイエンスの広い分野で、構造生物学を活かした研究が行われている。

以上のように、日本の構造ゲノム科学プロジェクトは、世界に誇れる大きな成果を挙げ、さらに、その後続く構造生物学の研究基盤を確立したと言えよう。

文 献

- 1) S. Yokoyama, Y. Matsuo, H. Hirota, T. Kigawa, M. Shirouzu, Y. Kuroda, H. Kurumizaka, S. Kawaguchi, Y. Ito, T. Shibata, M. Kainosho, Y. Nishimura, Y. Inoue and S. Kuramitsu: *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **73**, 363 (2000).
- 2) S. Yokoyama, H. Hirota, T. Kigawa, T. Yabuki, M. Shirouzu, T. Terada, Y. Ito, Y. Matsuo, Y. Kuroda, Y. Nishimura, Y. Kyogoku, K. Miki, R. Masui and S. Kuramitsu: *Nat. Struct. Biol. Suppl.* **7**, 943 (2000).
- 3) 月原富武, 三木邦夫, 田之倉優, 若槻壮市, 田中 勲: 日本結晶学会誌 **43**, 280 (2001).
- 4) 横山茂之, 木川隆則, 白水美香子, 宮野雅司, 倉光成紀: 蛋白質 核酸 酵素 **53**, 632 (2008); S. Yokoyama, T. C. Terwilliger, S. Kuramitsu, D. Moras and J. L. Sussman: *Nature* **445**, 21 (2007); 若槻壮市: 日本結晶学会誌 **47**, 380 (2005); 海老原章郎, 新海暁男, 中川紀子, 増井良治, 三木邦夫, 横山茂之, 倉光成紀: 日本結晶学会誌 **48**, 403 (2006).

<章末参考資料>

Ver:120407

日本結晶学会

定款・細則・規定

[平成24年(2012年)4月7日現在]

目次

定款	3
細則	6
編集委員会規定	9
行事委員会規定	10
広報委員会規定	11
情報委員会規定	12
WWWホームページ規定	13
男女共同参画委員会規定	14
学会賞規定	15
学会賞選考委員会規定	17

日本結晶学会定款

1959年4月3日 制定	1977年4月1日 一部変更	1997年11月12日 一部変更
1962年3月31日 一部変更	1979年11月16日 一部変更	1998年11月21日 一部変更
1963年4月3日 一部変更	1981年11月13日 一部変更	1999年11月24日 一部変更
1965年4月6日 一部変更	1985年11月9日 一部変更	2000年11月22日 一部変更
1967年4月1日 一部変更	1986年11月26日 一部変更	2003年12月1日 一部変更
1968年4月1日 一部変更	1987年11月10日 一部変更	2007年12月1日 一部変更
1969年4月1日 一部変更	1993年11月19日 一部変更	2008年8月27日 一部変更
1971年4月1日 一部変更	1994年11月25日 一部変更	2009年12月5日 一部変更
1973年3月30日 一部変更	1996年4月8日 一部変更	
1975年4月1日 一部変更	1996年11月21日 一部変更	

第1章 総 則

第1条 本会は、日本結晶学会という。

第2条 本会は、結晶学およびこれに密接に関連する学問の進歩を図ることを目的とする。

第3条 本会は、前条の目的を達成するために次の事業を行なう。

1. 年会、分科会、講演などの学術的会合を開く。
2. 機関誌その他の出版物を刊行する。
3. 国際結晶学連合、アジア結晶学連合、日本学術会議結晶学研究連絡委員会などの事業について、本会評議員会が必要と認めた事項に関する情報を会員に通知する。
4. その他評議員会によって適当と認められたことがら。

第4条 この会則の実行に必要な細則は、評議員会の決議を経て、総会において報告されねばならない。

第2章 会 員

第5条 会員は、正会員、学生会員、永年会員、終身会員、名誉会員および賛助会員からなる。

第6条 正会員は結晶学またはこれに密接に関連する学問の分野に関して学識を有し、評議員会によってその入会が適当と認められた者とする。賛助会員は本会の目的を賛助し、その事業を援助する者または団体とする。名誉会員は、結晶学またはこれに密接に関連する学問の分野において功績顕著な者で、評議員会によって推薦され総会によって決定された者とする。終身会員、永年会員および学生会員は、細則に定める条件を満たし、評議員会によって認められた者とする。正会員、学生会員、永年会員、終身会員および名誉会員を一括して以下個人会員と呼ぶ。

第7条 入会手続きは細則に定める。入会の可否は評議員会が決定する。

第8条 正会員は、正会員会費として年額 8,500 円を、学生会員は学生会員会費年額 2,000 円を、永年会員は永年会員会費として年額 3,000 円を、毎年前納しなければならない。初めて入会した正会員の初年度会費は半額とする。賛助会員は、賛助会員会費として 1 口 20,000 円の会費を 1 口以上を毎年納めなければならない。名誉会員および終身会員は、会費を納めることを必要としない。

第9条 会員は、本会の催す各種の学術的会合に参加することができる。

第10条 会員は、機関誌に寄稿することができる。ただし、やむを得ないと認めた場合には、細則に定める編

集委員長はその掲載を拒み、また改訂を要求することができる。

第11条 会員は、機関誌の配布を受ける。ただし、会費を前納しない正会員、学生会員、永年会員および賛助会員に対しては、その配布を停止する。

第12条 会員は評議員会に対し、本会に対する希望を申し出て、その審議を求めることができる。

第13条 正会員、学生会員、永年会員および賛助会員は、評議員会に届け出て退会することができる。

第14条 正当な理由なくして、会費を一ヶ年以上滞納した正会員、学生会員および永年会員は評議員会によって退会させられる。

第3章 会長、評議員および幹事

第15条 本会に会長を置く。会長は細則に定める方法により、正会員の中から個人会員によって選出される。選出後、就任までの期間を次期会長とする。

第16条 本会に評議員会を置く。評議員30名は細則に定める方法により、正会員の中から個人会員によって選出される。会長および次期会長は前記の規定に拘らず評議員とする。

第17条 本会に会長および幹事数名からなる幹事会を置く。各幹事は、会長により正会員の中から指名され、評議員会によって承認される。

第18条 会長は、本会を代表し、会務を統括し、総会および評議員会を招集してその議長となる。ただし、会長に事故があるときは、次期会長が既に選出されている場合は次期会長が、それ以外の場合は会長の指名する評議員の一人がその任務を代行する。

第19条 評議員会は、委任状を含めて評議員の2/3の出席をもって成立し、定款と細則に定められた審議事項および総会の決定した基本方針に従い、運営事項を審議決定する。

第20条 幹事会は、評議員会の承認を得た運営事項に基づいて業務を行う。各幹事は、庶務、会計、編集、行事、広報、情報、男女共同参画推進その他の各会務を担当し、会長を補佐する。

第21条 会長の任期は、2年とし、重任することはできない。評議員の任期は2年とし、毎年その半数が改選される。ただし、再選を妨げない。幹事の任期は2年とし、重任を妨げない。会長、幹事、評議員の任期は、それぞれ4月1日に始まり、翌々年の3月31日に終わる。

第22条 会長、評議員および各幹事は、任期が終了しても、新しい会長、評議員および各幹事が就任するまでの間、職務を行なう。

第4章 総 会

第23条 総会は、個人会員および賛助会員を以て組織し、毎年1回開いて、本会運営の基本方針を決定する。

第24条 会長は、総会開催の時、所および議案を少なくとも開催の2週間前に会員に通知しなければならない。

第25条 総会の議案は会長が提出する。

第26条 総会は、個人会員の1/10の参加を以て成立する。ただし、書面によって意志を表示した個人会員と他の出席個人会員に表決を委任した個人会員は、出席個人会員とみなす。総会の議事は、出席個人会員の過半数で決め、可否同数の時は議長が決める。

第5章 会 計

第27条 本会の会計年度は、毎年4月1日に始まり、3月31日を以て終る。

第28条 本会の収支決算は、評議員会の承認を得たる後、総会において公表されねばならない。

第6章 定款の変更, その他

第29条 この定款の変更は総会において決定する。

第30条 この定款に疑義を生じたときは、評議員会が判定するが、その判定は次期の総会において承認されなければならない。

付 則

第1条 本会の本部は、日本結晶学会細則に定めるところに置く。

第2条 本会は必要に応じて支部を置くことができる。

日本結晶学会細則

第1章 正会員および賛助会員

- 第1条 本会に正会員または学生会員として入会を希望する者は、入会申込書に所定のことがらを記入し、本会正会員または永年会員1名の紹介（署名捺印）を得て、本会に提出する。学生会員は、学生の身分を証する書類を添付しなければならない。学生としての身分を失ったときはただちに本会に届け出ねばならない。
- 第2条 本会に賛助会員として入会を希望する者または団体は、入会申込書に所定のことがらを記入して、本会に提出する。
- 第3条 本会の在籍年数が10年以上で65歳以上の正会員は、本会に申告すれば永年会員の資格を得ることができる。本会の在籍年数が20年以上で70歳以上の正会員または永年会員は、本会に申告すれば終身会員になることができる。
- 第4条 会員は、細則第4章に定める刊行物の配布を受ける。ただし、終身会員は刊行物の配布を受けるにあたって、前年のうちに配布希望の申請を行うものとする。

第2章 会長および評議員

- 第5条 定款第15条および第16条に定める会長および評議員の選出は、次の方法による。
1. 会長は、会長の任期が終わる1年以上前に個人会員に次期会長候補者の推薦を求める。推薦投票は、無記名で最大2名連記とする。同一候補者名が連記された場合は1票と数える。10票以上の得票者のうち、本人の同意の得られた上位2名を会員推薦候補者とする。ただし、票数が同数の場合は年長者を候補者とする。
 2. 評議員会は、研究分野、結晶学会への寄与などを十分考慮して、別に1名の評議員会推薦候補者を選出する。ただし、前号の会員推薦候補者が2名に達しない場合には、その不足数を評議員会がさらに選出するものとする。
 3. 会長は、会員推薦候補者および評議員推薦候補者を合わせた計3名を次期会長候補者とし、それら候補者の氏名・所属を個人会員に通知して選挙を行う。投票は単記無記名とし、第1位の得票者を次期会長とする。ただし、票数が同数の場合は年長者を次期会長とする。
 4. 会長は、評議員の任期が終わる以前に個人会員に次期評議員候補者の推薦を求める。推薦投票は、無記名で最大5名連記とする。同一候補者名が連記された場合は一票と数える。3票以上の得票者のうち、上位15名までを会員推薦候補者とする。票数が同数の場合は、年少者を候補者とする。ただし、改選評議員の内、3期連続して就任した者は候補者としなない。また、当該評議員任期期間に会長であることが決まっている者は、定款により評議員になることにより、候補者としなない。
 5. 会長は、前記4号の会員推薦の結果を評議員に知らせ、各評議員に次期評議員の推薦を5名連記で求める。推薦投票は無記名とする。同一候補者名が連記された場合は一票と数える。3票以上の得票者のうち、上位10名までを評議員推薦候補者とする。票数が同数の場合は、年少者を候補者とする。ただし、前記4号と

同様、改選評議員のうち、3期連続して就任した者は候補者としない。

6. 会長は、研究分野、地域、年齢構成等を十分考慮して、会員推薦および評議員推薦候補者と合わせて30名程度の候補者を選出する。以上によって選出された次期評議員候補者を評議員会に諮り、候補者を決定する。
7. 会長は、前記6号による候補者全員の氏名・所属を個人会員に通知して選挙を行う。投票は無記名で、最大10名連記とする。11名以上連記された票は無効とする。得票順に上位15名を次期評議員とする。ただし、票数が同数の場合は、年少者を次期評議員とする。
8. 会長および次期会長は、評議員となるので、評議員の総数は、選出された15名の中に会長あるいは次期会長が含まれるかどうかにより、30名、31名あるいは32名となる。
9. 選挙の開票は、幹事および評議員各1名以上の立ち会いの下で行う。
10. 会長に事故あるときに会長の指名する評議員とは、幹事を兼ねる評議員の最年長者とする。

第3章 学術的会合

第6条 年会では、会員の研究報告、およびそれらに関する討論を行なう。

分科会では、特定の分野での会員の研究報告、およびそれらに関する討論を行なう。

年会、分科会その他の講演会では、本会で依頼した講演を行なうことがある。

第7条 年会は、年1回開き、分科会その他の講演会は、随時開く。それらの期日、開催地などは評議員会において決定され、あらかじめ全会員に通知される。

第4章 刊行物

第8条 本会は、機関誌として、日本結晶学会誌（以下「会誌」という）を、年3回以上発行する。

第9条 会誌には、総合報告、研究報告、解説、学界の話題、研究余話、論文目録、本会記事、会告、会員名簿などを掲載する。

第10条 会誌にこれらの著作物を掲載しようと思う会員は、その原稿を細則第12条に定める編集委員長に提出する。

第11条 会誌に掲載された著作物の著作権と、その著作物の複写の行使に関わる権利（複写権）は本会に帰属する。

第5章 委員会

第12条 本会に、編集委員会、行事委員会、学会賞選考委員会、広報委員会、情報委員会および男女共同参画推進委員会の6つの常置委員会を置く。各々の常置委員会は、それぞれに別に設ける規定に従って運営される。学会賞選考委員会以外の各常置委員会の委員長は会長により指名される。学会賞選考委員会の委員は会長により委嘱される。

第12条 本会は、評議員会が必要と認めた事項を審議するために、期間を定めて特別委員会を置くことができる。

第6章 学会賞

第13条 本会は、結晶学の進歩発展に寄与し、その業績が特に顕著な者に賞を贈りこれを表彰する。賞の種類と内容および授与方法については、別に定める日本結晶学会学会賞規定および日本結晶学会学会賞選考委員会規定に従うものとする。

付 則 本会の本部は、(〒162-0801) 東京都新宿区山吹町 358-5 アカデミーセンターに置く。

付 則 (2008年8月27日改訂)

付 則 (2009年7月4日改訂)

この規定は2009年7月4日より実施する。

日本結晶学会編集委員会 規定

1. 日本結晶学会は、学会誌の編集および出版のために、編集委員会をおく。
2. 編集委員会は、編集委員約 20 名よりなる。
3. 編集委員長には、編集幹事が当たる。
4. 編集委員長の任期は 2 年とする。ただし、その任期が 4 年を越えない範囲において重任することができる。
5. 編集委員は、編集委員長によって、会員の中から指名される。その任期は 2 年とする。
6. 編集委員の指名に際しては、結晶学に関連する各分野の委員によって編集委員会が構成されるよう配慮されねばならない。
7. 編集委員長は、編集委員の中から副編集委員長を 3 名指名する。
8. 副編集委員長は、編集委員会の運営に関して編集委員長を補佐する。
9. 編集委員長は、編集委員会の運営を行うため編集委員会幹事会をおく。
10. 編集委員会幹事会は、編集委員長、副編集委員長および編集委員会幹事約 10 名からなる。
11. 編集委員長は、編集委員の中から編集委員会幹事を指名する。編集委員会幹事の指名に際しては、結晶学に関連する各分野の編集委員によって編集委員会幹事会が構成されるように配慮されねばならない。
12. 編集委員会は、評議員会の承認を得た運営事項に基づいて会誌の編集を行ない、庶務および会計担当幹事と協議の上、印刷出版の業務を行なう。
13. 編集委員長は、会誌の編集等について必要と認めるときは、随時編集委員会議を開く。編集会議には必要に応じて一般会員も出席することができる。
14. 編集会議では次の審議を行なう。
 - a. 執筆を依頼すべき原稿の題目、執筆者、原稿提出期限などを決める。
 - b. 依頼原稿および自発的に投稿された原稿の閲読担当者を決める。編集委員以外の会員に閲読を依頼することができる。
 - c. 自発的に投稿された原稿について、その採否を決める。
 - d. 以上のほか、会誌の編集方針、投稿規定、体裁などに関する検討を行なう。

付 則（1962 年 10 月 10 日制定）

付 則（1994 年 11 月 25 日改訂）

付 則（2010 年 12 月 5 日改訂）

この規定は、2010 年 12 月 5 日より実施する。

日本結晶学会行事委員会 規定

1. 日本結晶学会は学術的会合開催のために行事委員会を置く。
2. 行事委員会は、行事委員約 10 名よりなる。
3. 行事委員長には、行事幹事が当たる。行事委員長の任期は 2 年とする。ただし、その任期が 4 年を越えない範囲において重任することができる。
4. 行事委員は、行事委員長によって、会員の中から指名される。その任期は 2 年とする。
5. 行事委員の指名に際しては、結晶学に関連する各分野の委員によって行事委員会が構成されるよう配慮されなければならない。
6. 行事委員会は、評議貴会の承認を得た運営事項に基づいて下記の事項を行なう
 - a. 年会開催候補地の選定
 - b. 日本結晶学会の主催する行事の担当委員の委嘱
 - c. その他、学術的会合に関して必要な事項の審議

付 則 (1975 年 4 月 1 日制定)

付 則 (1994 年 11 月 25 日改訂)

この規定は、1994 年 11 月 25 日より実施する。

日本結晶学会広報委員会 規定

1. 日本結晶学会は、結晶学に関連する情報を国内外に広報し、情報交流を深める目的で、広報委員会を置く。
2. 広報委員会は広報委員若干名よりなる。
3. 広報委員長には、広報幹事が当たる。広報委員長の任期は2年とする。ただしその任期が4年を越えない範囲に
おいて重任することができる。
4. 広報委員は、広報委員長によって、会員の中から指名される。その任期は2年とする。
5. 広報委員会は、評議員会の承認を得た運営事項に基づいて下記の事項を行なう。
 - a. 日本結晶学会の活動内容および日本における結晶学研究の現状を、国際結晶学連合(IUCr)やアジア結晶学連合(AsCA)の News Letter などにより、広く国外に発信する。
 - b. 上記の内容や結晶学の啓蒙に必要な情報を、日本結晶学会のホームページを利用して、国内に向けて広報する。
 - c. 国内外の結晶学関連の情報を収集し、広報内容に関する必要事項を審議し、必要な場合は評議員会に報告する。
 - d. その他広報関連事項の実務を行なう。

付 則 (2000年11月22日制定)

この規定は、2000年11月22日より実施する。

なお、この規定の執行により従来の日本結晶学会渉外委員会規定は廃止する。

日本結晶学会情報委員会 規定

1. 日本結晶学会は、結晶学情報に関する諸問題に対処するために情報委員会を置く。
2. 情報委員会は、情報委員 10 名よりなる。
3. 情報委員長には、情報幹事が当たる。情報委員長の任期は 2 年とする。ただし、その任期が 4 年を越えない範囲において重任することができる。
4. 情報委員は、情報委員長によって、会員の中から指名される。その任期は 2 年とする。
5. 情報委員会は、評議員会の承認を得た運営事項に基づいて下記の事項を行なう。
 - a. 結晶構造データの国内における、蓄積、利用に関する問題点の検討、助言、勧告、および会員に対する広報活動など。
 - b. 本会の WWW ホームページの検討、作成と運用、およびこれに関連する WWW ホームページに関する検討と助言など。
 - c. 国際結晶学連合の情報関連の委員会などに対する本会の窓口としての対応。
 - d. その他、学術情報、コンピュータプログラムなどに関して必要な事項の検討。

付 則（1984 年 4 月 1 日制定）

付 則（1994 年 11 月 25 日改訂）

付 則（2000 年 4 月 8 日改訂）

この規定は、2000 年 4 月 8 日より実施する。

日本結晶学会WWWホームページ 規定

1. 日本結晶学会WWWホームページの運用

- a. 日本結晶学会(以下、本会という)のWWWホームページ(以下では、先頭のページとこれに付属するページをいう)の著作権は本会に帰属し、本会会長がこれを管掌するものとする。
- b. WWWホームページは、本会の活動に関わる情報を本会会員ならびに非会員などへ広く提供するためのものとし、その作成と運用には本会情報委員会があたる。
- c. WWWホームページの内容については正確性と迅速性を期するが、その瑕疵やページへアクセスして利用した者への損害には本会は責を負わないものとする。
- d. WWWホームページの内容を、印刷や放送などWWW以外のメディアで利用する場合には、事前に本会の了承を得るものとする。

2. 本会WWWホームページへの

- a. 本会WWWホームページへの他者によるリンク設定は、次の2項のルールのもとに自由に行ってよいものとする。
- b. リンク設定にあたっては、本会WWWホームページの内容についての著作権は本会に帰属し、その瑕疵や他者への損害には本会は責を負わないものとする。
- c. リンク設定にあたっては、先頭のページに対して行うこととする。

3. 本会WWWホームページから関連サイトへのリンク

- a. 本会の活動に関わる情報を広く提供するための関連サイトへのリンクは、学協会、機関、催しの主催者などから依頼があったものについて、および本会の活動に関わるその他公開のものについて、設定する。
- b. リンク設定の可否は本会幹事の合議に基づくものとし、リンクの設定、運用と更新は本会情報委員会が行う。
- c. リンク先のページの内容についての著作権はリンク先に帰属するものとし、その瑕疵や他者への損害には本会は責を負わないものとする。
- d. 関連サイトからのリンク設定の依頼、その他本会WWWホームページへの照会の窓口は、本会事務局とする。

付 則(1998年7月4日制定)

この規定は、1998年7月4日より実施する。

日本結晶学会男女共同参画推進委員会 規定

1. 日本結晶学会は、世代や国境を越えて女性と男性が協力し、その個性と能力を発揮できる環境作りを行なうために、男女共同参画推進委員会を置く。
2. 男女共同参画推進委員会は、男女混合の男女共同参画推進委員約5名よりなる。
3. 男女共同参画推進委員長には、男女共同参画推進幹事が当たる。男女共同参画推進委員長の任期は2年とする。ただし、その任期が4年を越えない範囲において重任することができる。
4. 男女共同参画推進委員は、男女共同参画推進委員長によって、会員の中から指名される。その任期は2年とする。
5. 男女共同参画推進委員会は、評議員会の承認を得た運営事項に基づいて下記の事項を行なう。
 - a. 男女共同参画を推進するため、セミナーやワークショップなどを開催し、啓蒙に努める。
 - b. 男女共同参画学協会連絡会運営委員会と連携し、日本結晶学会としての積極的な取組案を策定し実行する。
 - c. 上記取組案や関連情報について、評議員会に報告すると同時に日本結晶学会のホームページや学会誌等にも掲載し、広く会員が享受できるように努める。
 - d. 機会均等の精神に基づき、すべての会員が生き生きと活動できるよう支援する。

付 則(2008年8月27日制定)

この規定は、2008年8月27日より実施する。

日本結晶学会学会賞 規定

(総則)

1. 日本結晶学会学会賞（以下学会賞という）は、結晶学の進歩発展に寄与し、その業績が特に顕著な者に贈りこれを表彰する。学会賞はこの規定の定めるところによる。

(表彰の種類)

2. 学会賞は次の3種類とし、毎年総会の席上これを授与する。
 - a. 西川賞 賞状および副賞
 - b. 学術賞 賞状および副賞
 - c. 進歩賞 賞状および副賞

(西川賞)

3. 西川賞は、長年に亘って結晶学に対する貢献が特に優れた者に授与する。

(学術賞)

4. 学術賞は、本会会員歴5年以上の正会員であって、結晶学に関する独創的な研究をなし、50歳に達しない者に授与する。

(進歩賞)

5. 進歩賞は、本会会員歴3年以上の正会員または学生会員であって、結晶学に関して優秀な研究を発表し、その年齢が35歳に達しない者に授与する。

(会員歴、年齢の算定基準)

6. 第4条と第5条に規定されている会員歴および年齢の算定期日は、いずれも受賞の年の5月31日現在とする。

(表彰の件数)

7. 学会賞の件数に関しては、西川賞は1件以内、学術賞と進歩賞は各賞2件以内とし、該当者がいない場合は該当者無しとする。

(受賞候補者の推薦)

8. 受賞候補者の推薦は、個人会員が行うものとする。

(推薦の方法)

9. 受賞候補者の推薦方法および日程は、次の通りとする。
 - a. 会告において、会員に推薦要領を知らせる。
 - b. 推薦者は、5月末日までに所定の推薦書を会長宛、学会事務局に提出する。

(受賞候補者の選定)

10. 授与候補者の選定は別に定める学会賞選考委員会で行う。

(選考結果の答申)

11. 当該選考委員長は、選定理由書を添えて選考結果を会長に答申しなければならない。

(決定)

12. 会長は、選考委員会からの答申に基づき評議員会の承認を経て受賞者を決定する。

(規定の変更)

13. 必要に応じ、評議員会の決定により本規定を改定することができる。

付 則 (2000年11月22日制定)

付 則 (2002年4月6日改訂)

付 則 (2012年4月7日改訂)

この規定は、2012年4月7日より実施する。

日本結晶学会学会賞選考委員会 規定

1. 日本結晶学会は、日本結晶学会の授与する各賞の受賞候補者の選定のため、学会賞選考委員会を置く。この選考委員会は各賞毎に置くが、2つあるいは3つの賞をまとめた選考委員会としてもよい。
2. 学会賞選考委員会の委員は会長によって年度始めに委嘱される。その任期は1年とする。
3. 学会賞選考委員会の構成は、委員長1名、委員4名程度とし、複数の選考委員会をまとめる場合にはそれ相応の人数とする。委員長は委員の互選によって決める。欠員が生じた場合は、直ちに補充するものとし、補充された者の任期は前任者の任期を引き継ぐものとする。
4. 学会賞選考委員会は、日本結晶学会の授与する各賞の受賞候補者を選定し、評議員会に推薦する。
5. 選考の方法は当該選考委員会において決める。
6. 学会賞選考委員会は、必要に応じて関連専門分野から各賞の審査委員を委嘱することができる。
7. 学会賞選考委員会ならびに審査委員の氏名は、当該賞の選考終了後まで外部に公表してはならない。
8. 受賞候補者、受賞候補者の指導者、共同研究者および推薦者は選考委員または審査委員になることはできない。また、委員委嘱後に上述の事情が生じた当該委員は、委員を辞退するものとする。
9. 外部団体より授与される各種賞への推薦についても本委員会が行う。

付 則 (2000年11月22日制定)

付 則この規定は、2000年11月22日より実施する。

この規定の執行により従来の日本結晶学会学術賞委員会規定を廃止する。

第2章

国内活動

日本学術会議結晶学研究連絡委員会

佐々木 聡

結晶学研究連絡委員会(結晶研連)は、結晶学研究について内外、特に国際結晶学連合(IUCr)との連携を図るため、1949年に日本学術会議第4部理学の中に設立された。1948年創立の学術会議の中でも早期に設立され、直後の1950年にIUCrに参加するまでの経緯は、「日本の結晶学」で紹介されている。本には第13期(星整委員長)までの記載があるが、第13期にまとめられ、その後の結晶学研究に重要な「結晶学研究長期計画」は結晶学会誌で公表されている。¹⁾ここでは第14期以降(1988～)の話題に絞る。

学術会議は、総理府に属する独立機関であり、科学行政への方策に対し、政府から独立して諮問・勧告することを使命としていた。180程度の研連と60の専門委員会が存在し、結晶研連と密接な専門委員会に結晶成長専門委員会があった。過去形で書いたのは、後述する2005年の学術会議改革で旧組織が消滅したためである。大型施設への提言や科学研究費の審査員を推薦していたが、その役割として記憶に強く残るのは、2004年に文部科学省からSPring-8に対し、通常課題の利用者からも利用料負担を求めるよう指示があった時の対応である。学会とは別に結晶研連では、SPring-8課金問題検討WG(主査:野田幸男)を立ち上げ、「SPring-8のビーム利用課金制度導入に対する意見書」をまとめ、第4部会に提出した。物研連でもSPring-8課金問題検討小委員会から物研連宛てに意見報告書が提出された。これらの提出を受け、両研連委員長を中心に第4部会提言が「SPring-8の利用負担のあり方について」としてまとめられた。当時の学術会議では運営審議会を通すのが大仕事で、郷第4部部長、北原物研連委員長、上坪学術会議会員と協力して、運営審議会のヒアリングを経て、「先端的大型研究施設での全国共同利用のあり方について」を提言することができた。最終提言では結晶研連委員の名前は消えてしまったが、SPring-8施設をはじめとする多方面からの働きかけもあり、当初の利用料負担とは違った消耗品代を払う内容で軟着陸できたことはよかったと思っている。

学術会議のもう1つの役割は、国際学術連合(ICSU)の下部組織であるIUCrのような47の国際学術団体に加盟し、国際的な活動に参加することである。学術会議がIUCrに払う加盟費は年額10,000スイスフラン(115万円程度)である。これらの国際学術団体の活動を行うには無理があるので、IUCrの場合には結晶研連が窓口になっていた。²⁾

第14期(1988.10.21～1991.10.20)の活動:

床次正安(委員長)、井口洋夫(会員)、委員:入戸野 修

(国内幹事)、原田仁平(国外幹事)、芦田玉一、岩崎 準、岩崎 博、大橋裕二、笠井暢民、勝部幸輝、菊田惺志、小村幸友、砂川一郎、田中通義、西永 頌、丸茂文幸、八木克道。結晶研連は以上の17名が定員で、それに結晶成長学専門委員8名を加えた25名で構成されていた。

第14期には、大型放射光施設計画(現、SPring-8)での共同利用体制確立への問題提起やHi-SOR計画への支持があり、それらが前述の結晶学研究長期計画¹⁾の大きな柱として捉えられ、1989年に省庁を超えた取り組みをめざし検討WGがスタートしている。1989年に起こった中国天安門事件に関連して、IUCr執行部から1993年北京開催予定の第16回大会(国際会議+総会)を延期する緊急提案が出された。これに対し、日本が国外幹事を中心に開催を希望していた中国支持に尽力し、緊急総会での投票を乗り越えて予定どおりの開催に落ち着かせた話は有名である。また、AsCAの設立が検討され、1992年シンガポール開催の第1回AsCA国際会議へと結実した。一方で残念なこととして、応募者数減少のため、科研費(複合領域)結晶学の1993年度よりの廃止がこの時期に決定されている。第4部会や学術会議の全面的な支持にもかかわらず、文部省の支持が得られずに復活の時期を失した。

第15期(1991.10.21～1994.10.20)の活動:

入戸野 修(委員長)、井口洋夫(会員)、委員:大橋裕二(国内幹事)、田中通義(国外幹事)、岩崎不二子、芦田玉一、岩崎 博、大鉢 忠、大政正明、勝部幸輝、小松 啓、坂部知平、床次正安、西永 頌、原田仁平、藤井保彦、山中高光。

この時期には結晶学に近い分野で新しい学会が次々と新設され、そのような中で、結晶学を活性させる方策がいろいろと考えられた。その具体策の1つとして「結晶解析ハンドブック」発刊が原田委員より提案され、結晶学会の協力のもと実現している。また、結晶学将来計画の一環として、SPring-8完成前後での研究支援体制や利用制度について検討され、「放射光による結晶学研究:その推移と研究発展のための提言」としてまとめられている。

第16期(1994.10.21～1997.10.20)の活動:

大橋裕二(委員長)、井口洋夫(会員)、委員:岩崎不二子(国内幹事)、三井幸雄(国外幹事)、藤井保彦、岩崎 準、大鉢 忠、大政正明、甲斐 泰、菊田惺志、坂部知平、千川純一、虎谷秀穂、入戸野 修、原田仁平、八木克道。

第19回(2002年)IUCr国際会議の日本招致が検討され、1995年に会場をパシフィコ横浜として立候補した。日本のほかにイスラエル(エルサレム)、南アフリカ(ダーバン)、スペイン(バルセロナ)が立候補し、翌年の第17回シアトル大会で投票が行われ、イスラエル開催が決定した。この時期に国内では、研連改組が学術会議で盛んに議論され、結晶研連の専門委員会化が取りざたされるなど、予断を許さない状況であった。そのような中で、「X線100年記念シンポジウム」が主催された。

第17期(1997.10.21～2000.10.20)の活動：

藤井保彦(委員長)、郷 信広(会員)、委員：野田幸男(庶務)、虎谷秀穂(渉外)、阿竹 徹、岩崎不二子、大隅一政、太田俊明、大鉢 忠、坂田 誠、下村 理、武居文彦、田中通義、月原富武、松下 正、三井幸雄、安岡則武。

第20回(2005年)IUCr国際会議の日本開催に向けて引き続き積極的な招致活動が行われ、1998年に日本は会場を名古屋国際会議場に移して立候補した。ほかの立候補国はイタリア(フィレンツェ)のみであったが、1999年8月の第18回グラスゴー大会で投票が行われ、イタリア開催が決定した。投票結果は36:40の僅差という。しかし、4回続けての欧米開催、3回続けての欧州開催ということになり、各国代議員の国際性への見識が疑われた。藤井研連委員長が、同じ決定法ならば日本は再び立候補しないと強く宣言している。同委員長と結晶学会会長からは、地域的バランスを欠く旨の書簡がIUCr執行部に送られ、それを受けて、開催国決定に執行部が責任をもつことが検討されたと聞く。

国内では、2000年7月に結晶学会・結晶研連創立50周年記念行事「21世紀における結晶学」が開催された。大型施設の予算削減に対し、物研連呼びかけで結晶研連も加わり要望書が作られ、最終的には学術会議会長談話の形で提言が出された。この時期の学術会議は、行政改革の中での学術会議改革や自己改革、国立大学の法人化など騒然とした状況にあった。³⁾第4部では研連見直しがあった。また、結晶研連は物研連など窓口研連へ科研費審査委員を推薦する委員推薦団体になれた。この時期には、大型中性子源計画(J-PARC)が認められ、高エ機構と原研が共同で推進することになった。第3世代VUV-SX高輝度放射光光源建設については、結晶研連内の検討会で東大計画と東北大計画とにコミュニティとしての優先順位付けが行われた。

第18期(2000.10.21～2003.10.20)の活動：

坂田 誠(委員長)、郷 信広(会員)、委員：甲斐 泰(庶務)、佐々木 聡(渉外)、阿竹 徹、安藤正海、大隅一政、太田俊明、小林昭子、佐藤勝昭、佐藤清隆、下村 理、田中通義、月原富武、新村信雄、野田幸男、松井良夫。

第21回(2008年)IUCr大会の開催国に関し、IUCr会長

より日本立候補への希望が伝えられていた。第18期に入り招致の環境が整ってきたとの判断から、2001年に会場を大阪国際会議場を選び直して再々度立候補した。同年に入って世界情勢が急変し、第19回IUCr大会の開催地が急遽イスラエル(エルサレム)からスイス(ジュネーブ)に変更された。理事会でヨーロッパ諸国の立候補は認めないと決め、チェコスロバキアの立候補を受理せず、それ以外の候補がなかったため、満場一致で大阪開催が承認された。⁴⁾過去に2度の提案を行おうやく3度目に採択されたことは、この間の関係者の悲壮なまでの努力と、当時の田中通義IUCr副会長の努力の結果であり、その事実にあえて触れたい。2002年12月には、結晶学会や結晶研連などから推薦された18名の委員による準備委員会(大橋裕二委員長)が設置された。

第17期には学術会議全体の改革が中心に議論されてきたが、第18期になって研連の組織改革の話が再び動き出し、研連をまとめる大研連化、委員枠の捻出。さらには次元付研連の導入などの検討が打ち出された。第4部でも研連枠の見直しが行われ、結晶研連は2名減ではあるものの定員16名(23名)として存在が認められた。科研費関連では、文科省に提案していた結晶関連細目の新設がすべて受け入れられたほか、審査委員が順調に推薦された。

第19期(2003.10.21～2005.9.30)の活動：

佐々木 聡(委員長)、山中高光(会員)、委員：神山 崇(庶務)、若槻壮市(渉外)、雨宮慶幸、大橋裕二、甲斐 泰、小林昭子、坂田 誠、佐藤勝昭、下村 理、壽榮松宏仁、月原富武、野田幸男、古川義純、三木邦夫。

第4部研連の見直しで、結晶成長学専門委員7名を含む23名となった。この期から、放射光学会と高圧力科学会から各々1名が推薦され、結晶研連委員に任命されている。

第19期は組織改革のため1年間短縮された。第19期の結晶研連としての主要課題は、IUCr大会の日本開催を目前にしながらも、学術会議改革により、その下部組織である研連存亡への対応であった。新たに内閣府におかれる学術会議の体制は、会員210名連携会員2,000名で構成され、当時の会員や研連委員数と一見変更ないように見えたが、存亡にかかわる委員選出方法が大幅に変更された。すなわち、推薦母体に関係のないco-optationを前提に、現会員が会員や連携会員を選出する手法がとられた。その上、173研連が30の大きな新分野別委員会に再編されることになった。小規模な研連から自分野の委員を選出できる可能性はきわめて小さくなり、大分野に吸収されることが懸念された。また、結晶研連の関連分野では、従来の7部制が3部制に変わることで、「生命科学」と「理学および工学」が部を跨いでしまった。

第19回IUCr大会の日本開催は内定していたが、日本でのIUCrに対する窓口は学術会議であり、学術会議改革の

行方と開催助成の申請タイミングが問題であった。この開催助成が得られると、ほぼ自動的に閣議承認まで進む。第19期が組織改革で1年間短縮されたため、IUCr2008の日本学術会議共同主催に対する申請は第20期での対応になった。3年前のフィレンツェ大会から国際的に係るため、早い時期に藤井保彦国際プログラム委員長が結晶研連から承認されていた。また国内組織に関連しては、準備委員会の投票で、2004年に大橋裕二氏がIUCr2008組織委員長に選出され、結晶研連での承認後、関連学協会を交えてIUCr大阪大会組織委員会が設立された。後に大橋氏がIUCr会長に選出されたため、組織委員長は月原富武氏に引き継がれた。組織委員会の詳細については、別に執筆される。

2005年8月12日開催の結晶研連委員会と9月14日開催の結晶学結晶成長学合同委員会において、(1)新分科会設置、(2)理学系新分野別委員会設置、(3)結晶成長IOCG対応組織設置、(4)IUCr2008の学術会議共同主催、(5)大型施設関連問題の5項目を申し送り事項とし、9月16日開催の第4部会に提出した。

結晶研連から新分科会設置へ：

強力な後ろ盾をもたない結晶研連にとって、いかに次に繋いでいくかは死活問題であった。第19期の結晶研連は新体制下では化学委員会(分野別委員会)の中に分類されていた。したがって、新しく組織される化学委員会に今後の対応をお願いし、その化学委員会を中心に、物理、工学、生命科学、医学等の分野別委員会を跨ぐ分野横断型の新結晶分科会を立ち上げてもらう必要があった。新しい組織を作るには最初が肝心であり、最初の会員である栗原和枝氏や前委員長の坂田 誠氏に大変な尽力をお願いした。ここで改めて深謝したい。

学術会議事務局の勧めもあり、まだ新しい学術会議組織は立ち上がっていなかったが、IUCr2008の日本学術会議共同主催をお願いする申請書を2005年秋のうちに提出した。

第20期(2006.3.1～2006.10.3)への継続(1)：

化学委員会IUCr分科会：栗原和枝(委員長)、委員：岩澤康裕(化学委員会委員長)、高原 淳(以上会員)、大橋裕二、甲斐 泰、佐々木 聡(以上暫定連携会員)。国際対応窓口となるIUCr国内委員会には、第19期結晶研連委員が継続して対応した。

会則27条に基づき、第3部化学委員会の中にIUPAC分科会とIUCr分科会を設立することが承認された。それを受けて、2006年3月4日に第1回IUCr分科会が開催された。IUCrおよびIOCGを活動対象にし、英文名称は従来を引き継ぎ、大橋IUCr会長を支援していくことが確認された。化学委員会本来のIUPACと同時にIUCrが認められたこ

と、また国際委員会ではなく化学委員会の中に設置されたことは特記に値する。このとき、IUCr2008日本開催が決定していたこと、当時のIUCr会長が日本から選出されたことで、結晶学に追い風が吹いていたと思う。学術会議の中に結晶学関連の委員会が発足したことで、懸案に対応できる地盤ができた。

IUCr2008の学術会議共同主催に対するヒアリングが2006年3月1日に行われ、上記3名の暫定連携会員が対応し、6月には共同主催が内定した。

第20期(2006.10.4～2008.9.30)への継続(2)：

化学委員会IUCr分科会：大橋裕二(委員長)、委員：秋光 純、飯島澄男、入江正浩、岩澤康裕、甲斐 泰(IUCr国内委 幹事)、栗原和枝、小林昭子、佐々木 聡(IUCr国内委 委員長)、壽榮松宏仁、菅原 正、高原 淳、高柳邦夫、田中 勲、中西八郎、西川恵子、日比谷孟俊、山縣ゆり子、早稲田嘉夫。化学委員会・物理学委員会合同結晶学分科会：大橋裕二(委員長)、委員：高柳邦夫(副委員長)、菅原 正(幹事)、秋光 純、黒田玲子、小林昭子、壽榮松宏仁、高原 淳、田中 勲、中西八郎。

大橋裕二委員長に交代となり、委員長の尽力でIUCr分科会の19名体制へと増員が承認された。さらに化学委員会と物理学委員会との合同の形で結晶学分科会が新設され、従来の結晶研連の仕事を引き継ぐことになった。結晶学分科会は2007年1月に化学委員会の下4名の委員で発足したが、直後の2月には今の合同委員会の形になり、委員数も拡充された。また、短期間の措置ではあるが、国際常置委員会の下にIUCr2008国際会議小委員会が発足した。

その後、IUCr2008大阪大会も成功裏に終わり⁵⁾最近では国連で国際結晶年(IYCr2014)が認められた。第22期の現在、上記2つの結晶関連分科会が活躍中である。

新分科会設置では、前述のco-optationの影響を受け、結晶学会から会員や連携会員に選ばれる機会が非常に少なくなってしまった。IUCr分科会活動に特化した特任連携会員制度も例外的に存在するが、結晶学研究の発展を目指す結晶学分科会では、委員は物理学・化学・基礎生物学・地球惑星科学などの基礎科学分野と薬学・農学・材料工学・総合工学などの応用分野で構成され、必ずしも結晶学会関係者ではない。今後は、結晶学が今以上に関連分野の支持を得ることに期待する。

文 献

- 1) 星埜禎男：日本結晶学会誌 30, 299 (1988).
- 2) 大橋裕二：日本結晶学会誌 38, 116 (1996).
- 3) 郷信広：日本結晶学会誌 41, 318 (1999).
- 4) 佐々木聡：学術の動向 2003.11, 90 (2003).
- 5) 特集IUCr2008：日本結晶学会誌 51, 2-139 (2009).

第3章

国際活動

1. 国際結晶学連合 (IUCr) との関係

大橋裕二

日本結晶学会は、国際結晶学連合 (IUCr) の理事会 (Executive Committee) 理事 (member) を長年輩出しており、その運営に積極的貢献してきた。まず IUCr 創立の初期には、仁田勇会員が1957年～1963年まで理事として2期、1963年～1969年まで副会長として2期、加藤範夫会員が1969年～1975年まで理事として2期、朽津耕三会員が1975年～1978年まで理事として1期を務められた後、加藤範夫会員が1978～1981年に会長として1期、さらに1984年まで前会長 (Immediate Past President) として1期務められた。結局、1957年から9期27年間理事会に代表を送ってきた。その後2期6年間の空白の後、1990年～1996年まで原田仁平会員が理事として2期、田中通義会員が1996年～1999年まで理事として1期、1999年～2002年まで副会長として1期、その後、大橋裕二会員が2002年～2005年理事として1期、2005～2008年まで会長として1期、さらに2008年～2011年まで前会長として1期務め、この間7期21年間、理事会の理事の一員として日本の代表が IUCr を支えてきた。1957年～1984年の前半27年はすでに前巻で報告されているので、後半の7期21年間の主な活動について述べたい。

1990年：北京大会変更のための緊急総会¹⁾

日本結晶学会は中国が開催を希望する IUCr 大会の北京開催を積極的に援助してきた。その効果もあって1987年にオーストラリアのパース市で開かれた IUCr 大会の総会で、1993年に北京で開かれることが決定した。ところが、1989年6月、中国では学生たちを中心とした天安門事件が起きて、多数の死者が出たと報道された。この報道によって、1993年に予定されている IUCr 北京大会は開催できないと判断した IUCr 理事会は、1996年開催が有力なアメリカ・ワシントン州での大会を1993年に開催し、北京大会は1996年に開催を延期するという開催地変更の提案を IUCr 加盟国に通知し、臨時総会の開催を通知した。

この提案を聞いて、結晶研連の原田仁平渉外幹事が中国の組織委員長の Tang 教授に直接問い合わせたところ、1993年までには国内も安定し、充分開催可能であり、開催を希望している、との回答があった。そこで、1989年12月19日にロンドン大学で開かれた臨時総会に原田幹事を派遣して、開催国の事情も考慮せずに、開催地を勝手に変更するのは問題であることを主張することにした。総会前の各国からの意見ではほぼすべての国が理事会提案に賛成か保留という厳しい状況であった。日本から原田幹事が

理事会に対して質問3項目を提出した。主要な点は、中国が延期に賛成しているか、中国政府は参加者を区別なく入国させ、終了後には無条件で出国させるのか、という点にあった。中国政府からこの条件は遵守するという回答が中国代表から提出された。討議の後、理事会提案は15対22で否決され、1993北京大会は予定どおり実施されることになった。この提案は米国代表からの強硬な意見に理事会が左右されたものであるが、日本からの冷静な判断はヨーロッパ諸国から高く評価された。この後、1990年8月にフランスのボルドー市で開かれた IUCr 総会で、原田会員は IUCr 理事に選出された。また従来の欧米主導の運営方式に反省も生まれた転換点となった。

1993年：Newsletter 発行²⁾

IUCr Newsletter は1993年から刊行されることになった。その目的は Newsletter の第1号に書かれているが、(1) 結晶成長、回折技術、結晶構造データベース、コンピュータ・グラフィックスやソフトウェアの新しい進歩、(2) 国内、国際的結晶学シンポジウムの紹介、(3) IUCr の分科会の報告、(4) IUCr の加盟国代表の報告、(5) IUCr 理事会の活動、(6) 各種結晶学シンポジウムの案内、(7) IUCr 刊行の本や雑誌の紹介、(8) 編集者への手紙、(9) 求人案内、が挙げられている。特徴的なことは、編集はアメリカ結晶学会 (ACA) の事務局が置かれているバッファローの Medical Foundation で行われていて、編集長は創刊号から現在に至るまで、W. Duax である。彼が IUCr 会長に選出された2002年～2005年の間だけ交代しただけである。なぜ IUCr 事務局ではなく、ACA 事務局なのかという疑問は当初からあったが、当時の理事で、次期に会長になった Coppens が ACA で編集・出版すれば安く作ることができ、広告料収入で、World Directory (次項参照) の全読者に無料で配布できると強調したからである。

日本の結晶研連でもこの提案を聞いたとき、(1) 本当に無料を続けられるのか？ (2) 編集内容に誰が責任をとるのか？ (3) IUCr の各分科会や AsCA などの地域学会からの Newsletter との関係はどうするのか？ という疑問が出された。これらを含めて今後の対応を検討することになり、大橋裕二委員が責任者として対応することになった。

しかし対応策を考える暇もなく、第1号が発行され、約600名の日本の結晶研究者に送られてきた。確かに World Directory の名簿に従って送られたようであった。大橋委員が Duax に会って、日本からの上記の疑問を直接聞いた

だしたところ、まず1,000人以上の会員がいる日本の研究者個々にNewsletterを送る送料が出ない、ということであった。この点は、結晶学会にまとめて船便で送り、日本国内は結晶学会誌の送付に便乗させてもらうことにした。さらに当初はIUCrには資金的な援助は求めない、という約束であったが、発足数年後に資金的に行き詰まり、毎年50,000ドル程度の援助も出すようになった。Duaxの言い分はIUCrの加盟国が自国でNewsletterに広告を出す企業を探すなどの積極的な協力が得られないからだと弁解した。創刊のいきさつとIUCrの財政支援については疑問も残るが、これまで20年間、IUCr Newsletterが世界の結晶研究者に情報を提供し続けてきた功績は大きかった。ただし国際的な学会の連合組織の広報担当者が、定年制を廃止したアメリカ社会の影響とはいえ、20年間も編集長を続けること(途中で会長まで経験しながら)の是非は今後問われるだろう。

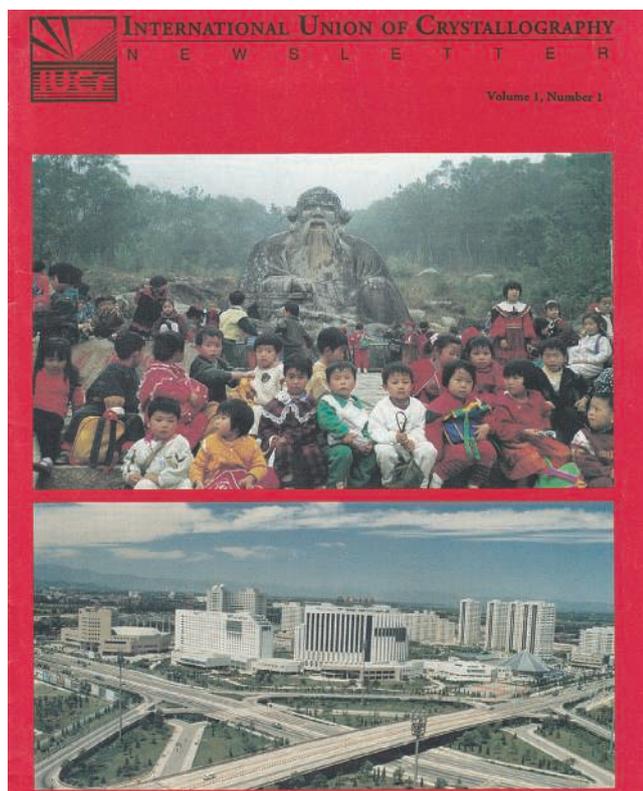


図1 IUCr Newsletterの創刊号。1993年IUCr北京大会の記念号で、北京近郊と北京市内。

1994年：World Directoryの自己編集³⁾

IUCrは1957年以来、世界の結晶研究者間の相互の連絡を良くするため、リスト(World Directory)を作り、3～4年ごとに、その内容を改定してきた。初版から第8版までは印刷本としてきたが、第9版からはデータベース化して、随時データの訂正ができるようにすることにし、1994年に発行することになった。データベースに登録したい研究者はフォーマットを揃えたデータをそれぞれの加盟国のサ

ブエディターに送ることになった。それまで各サブエディターが自国の研究者のデータを集めてエディターに送っていたのは労力も大きく異なり、IUCr事務局のコンピュータに最新のデータが蓄えられ、いつでも更新でき、最新のデータを参照できるようになった。

しかし当初の目論見とは異なり、自分ではコンピュータを使えない長老の研究者からのデータの更新は望めなくなった。また外国の研究者と連絡をとることが少ない若手研究者もデータを送ることに興味を示さなかった。

その後、徐々に登録者も増えてきたが、近年データベースの流失という問題が各所で頻発することから、World Directoryのように詳しい個人情報を登録したくないという研究者が増えてきた。パスワードがあるといっても、数万人を相手のデータベースでは秘密保持がどの程度守られるかは疑問であり、生年月日や出身大学等のデータはほかの研究者に知られたくない人も多い。

結晶研究者相互の情報交換という目的と、個人情報の保護という基本的人権の尊重とをどのように調和させるかが今後の重要な課題となっている。残念ながら、IUCrでこの問題の重大さを認識している理事は少ない。

1990年～2011年：IUCr理事の活動⁴⁾

先に述べたように、1990～1996年の2期は原田仁平理事、1996～1999年の1期は田中通義理事、1999～2002年の1期は田中副会長、2002～2005年の1期は大橋裕二理事、2005～2008年の1期は大橋会長、2008～2011年の1期は大橋前会長と、都合7期21年間にわたって、IUCrに日本から理事会に理事を送ってきた。前回の9期27年に次ぐ長期間であった。

各理事会では、いろいろなIUCrの活動に携わってきたが、本稿では結晶研連や結晶学会の活動との関係に絞って述べる。まず原田理事の最初の3年間はまず理事会の現状を知り、今後の結晶研連・日本結晶学会の方針を検討することと、日本からできるだけ多くの委員をIUCrの各分科会とIUCr発行の雑誌のCo-Editorとして派遣することにした。結晶研連からの推薦で、半数以上の分科会委員が誕生し、すべての雑誌に日本からのCo-Editorが誕生した。2期目は結晶研連がIUCr大会の横浜誘致を決めたことで、1996年のシアトルの総会で2002年の大会誘致に努力した。

2002年のIUCr大会の誘致には、横浜、エルサレム、ヨハネスブルグ、マドリードが立候補していた。パレスチナと歴史的な和平が成立したイスラエルと人種差別を撤廃して黒人の大統領が誕生した南アフリカが世界的な同情を得た。総会ではエルサレム、ヨハネスブルグ、横浜、マドリードの順になり、エルサレムに決定した。

田中理事になって、IUCr大会の日本誘致を慎重に検討し、前回の横浜誘致で、各国の代表から登録費や滞在費が高いという批判を避けるために、開催地を横浜から名古屋

に変更し、登録費も節約して2005年開催地に立候補した。対立候補はイタリアのフィレンツェであった。今回は大丈夫だろうという甘い見通しで1999年のグラスゴー総会の投票に臨んだところ、4票差でフィレンツェに敗北した。各国代表団のメンバーの中にイタリア旅行ファンが意外と多かったことが原因のようであった。

これ以上立候補はしないという意見が結晶研連の中でも多かったが、ここで止めては中途半端になるので、次回も立候補することになった。2002年のエルサレム大会はパレスチナ和平がご破算になったことで、急遽スイスのジュネーブに変更になった。その結果、グラスゴー、ジュネーブ、フィレンツェと3回連続で、ヨーロッパ都市で開かれることになった。これは研究者の国際組織としては非常に不公平で、開催地はヨーロッパ、アジア、アメリカの3地域を順番に回すべきだという提案を日本から強硬に主張した。

この提案はIUCr理事会も納得し、田中理事が副会長に選ばれたこともあり、会長、副会長、庶務・財務理事の3役が日本開催に協力することを明言した。結晶研連ではさらに欧米から参加しやすいように、大阪開催を提案した。円安になったこともあり、これまでの大会の登録費に比べると格段に安い登録費を提案した。当時のIUCr会長は、次回はヨーロッパ以外の地で開催すべきだ、という強力な意見で、大阪の単独立候補となった。その結果、2002年のジュネーブ総会で、2008年の大阪開催が拍手で認められた。1993年に結晶研連で大会誘致を決めてから15年後に開催されることになった。

2002年のIUCr総会で大橋理事が誕生した。また、これまでの方針を受け継いで、結晶研連からIUCr分科会委員やCo-Editorに推薦されて、総会で選出された。次項にこれらの委員会や分科会の詳しい説明がある。

2005年8月にフィレンツェで開かれたIUCr総会で、大橋理事は会長に選出された。任期中のIUCrの仕事は、(1)電子ジャーナルであるActa Crystallographica Eを、著者が投稿料負担して読者は無料で購読できるというOpen access制度で導入した。投稿数をほとんど減少せず、出版費用を大幅に削減できた。(2)ほかの雑誌やデータ集であるInternational TablesをOn-line化し、アクセスするごとに購読料を得ることができるようになった。On-line化には初期投資が必要であったが、以後は大きな収入となった。(3)これらの改革で財政基盤が確立したので、途上国で開かれるセミナーやシンポジウムの開催費援助、若手研究者の旅費や登録料援助を大幅に増額した。(4)途上国のIUCrに加盟を促進するために、ヨーロッパとアジアの結晶学会に呼びかけて、ヨーロッパ地区で加盟を希望する6ヶ国、アジアで加盟を希望する5ヶ国がグループとして加盟するようにして、加盟費はそれぞれの地域結晶学会が負担することにした。この結果、新たに11ヶ国も加盟国が増加した。さらにこれらの新加盟国の研究機関が希望す

れば、IUCr発行の雑誌やInternational Tablesを無料で購読できるようにした。これらの方針は、途上国に結晶学を広げることにおおいに役立った。

2008年のIUCr大阪大会は約2,700名の参加者があり、前回のフィレンツェ開催とほぼ同数の参加者で、これまでの最高レベルの参加者となった。とくにヨーロッパ諸国から1,000名以上の参加者があったことが大きかった。この件については、IUCr2008の項を参照して欲しい。

2008年～2011年に前会長となった大橋理事は、IUCr代表として、国際科学会議(ICSU)に出席することになった。ICSUはIUCrなどの国際的な科学者団体と、学術会議のような各国の政府組織からなる団体で、世界の科学政策に対して勧告する団体である。また国際連合の教育・科学・文化機構(ユネスコ)と密接な関係にある団体である。この会議に出席して、IUCrは2014年を世界結晶年(IYCr)にしたいと提案し、まずICSUとユネスコに申請した。この提案は2011年のユネスコ総会で認められ、2013年7月の国連総会で承認されて、2014年世界結晶年が宣言された。

世界各国で、世界結晶年の活動の一環として、結晶学が人間社会の発展にいかにか寄与してきたかが示されることになっていて、日本でも世界結晶年日本委員会が作られて、いろいろな活動が予定されている。本書の出版もその活動の一環である。



図2 日本結晶学会・結晶研連共催の創立50周年記念式典(2000年7月)にて。左から加藤範夫IUCr元会長、田中通義IUCr副会長、大橋裕二AsCA会長、後にIUCr会長。

Commission 委員の活躍⁵⁾

IUCrの全般的な活動は、理事会(Executive Commission)が統括しているが、それぞれの活動は各Commissionが行っている。分科会(Commission)の活動は3年ごとに理事会のヒアリングを経て、総会で継続が承認される。またその委員は理事会から推薦されて、総会で承認される。科学的な分科会と出版の分科会がある。科学的な分科会で以下20の分科会がある。

- 1) Aperiodic Crystals; 2) Biological Macromolecules;
- 3) Charge, Spin and Momentum Densities; 4)

Crystal Growth and Characterization of Materials; 5) Crystallographic Computing; 6) Crystallographic Nomenclature; 7) Crystallographic Teaching; 8) Crystallography in Art and Cultural Heritage; 9) Crystallography of Materials; 10) Electron Crystallography; 11) High Pressure; 12) Inorganic Mineral Structure; 13) Magnetic Structures; 14) Mathematical and Theoretical Crystallography; 15) Neutron Scattering; 16) Powder Diffraction; 17) Small-Angle Scattering; 18) Structural Chemistry; 19) Synchrotron Radiation; 20) XAFS.

これら20の分科会のうち、18の分科会(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20)に日本から委員が選ばれており、積極的に活動している。

Journal Co-Editorの活躍⁵⁾

出版分科会はJournal分科会とInternational Tables分科会がある。Journal分科会には、

Acta Crystallography A (Acta A)

Acta Crystallography B (Acta B)

Acta Crystallography C (Acta C)

Acta Crystallography D (Acta D)

Acta Crystallography E (Acta E)

Acta Crystallography F (Acta F)

Journal of Applied Crystallography (JAC)

Journal of Synchrotron Radiation (JSR)

の8誌それぞれに編集委員会がある。各編集委員には日本から多くの編集委員が選ばれている。現在日本から、Acta Aに1人、Acta Bに1人、Acta Cに1人、Acta Dに1人、Acta Eに1人、Acta Fに1人、JACに1人、JSRに2人が編集委員として活躍している。

地域結晶学会との関係

IUCrとは組織的には独立であるが、3地域に以下の結晶学会があり、密接に協力して、結晶学の発展に協力している。

南北アメリカ地域：アメリカ結晶学会 (ACA)

この結晶学会は創立以来、個人加盟が原則であるので、会員は南北地域に限らず、全世界に広がっている。毎年年会を開いている。参加者は500～800人程度である。

アジア・オセアニア地域：アジア結晶学会 (AsCA)

この結晶学会はこの地域の各国結晶学会が加盟している。加盟国は現在オーストラリア、バングラディシュ、中国、中国台北、インド、日本、韓国、マレーシア、モンゴル、ニュージーランド、パキスタン、フィリピン、シンガポール、スリランカ、タイ、ベトナムの16ヶ国である。年会は3年に2度、IUCr大会が開かれない年に開かれる。2種類の年会があり、1種類は原則として、途上国で3年に1度開かれる通常年会と、もう1種類は、日本、オーストラリア、中国、インドでその国の年会と合同で開かれる合同年会がある。参加者は通常年会で、400～500名程度である。

ヨーロッパ・アフリカ地域・ヨーロッパ結晶学会 (ECA)

この結晶学会は原則として国別であるが、グループや個人も加盟している。加盟国は、アルジェリア、オーストリア、ベルギー、ブルガリア、クロアチア、チェコとスロバキア、デンマーク、エジプト、フィンランド、フランス、ドイツ、ギリシャ、ハンガリー、イスラエル、イタリア、ラトビア、マケドニア、モロッコ、オランダ、ノルウェー、ポーランド、ポルトガル、ロシア、セルビア、南アフリカ、スペイン、スウェーデン、スイス、トルコ、イギリス、ウクライナの31ヶ国である。年会は3年に2度、IUCr大会が開かれない年に開かれる。参加者は500～700程度である。

文 献

- 1) 原田仁平：日本結晶学会誌 32, 20 (1990).
- 2) W. Duax: *IUCr Newsletter* 1, 2 (1993).
- 3) 結晶研連第15期第4回議事録付録, 日本結晶学会誌 35, 57 (1993).
- 4) 大橋裕二：日本結晶学会誌 53, 359 (2011).
- 5) <http://www.iucr.org/>

Yuji Ohashi, 東京工業大学 (名誉教授)

2. IUCr2008

甲斐 泰

IUCr2008は、日本の結晶学関連研究者が総力を挙げたものとなったが、IUCrにとっても創立60年目に当たることから、IUCr主催の60周年記念式典が開会式直前に開かれた。以下に、IUCr2008誘致の経緯と組織委員会の設置・構成から組織委員の献身的な努力に基づく会議の運営について簡単に述べる。

日本誘致までの経緯

第16期結晶学研究連絡委員会(16期結晶研連、委員長：大橋裕二会員)は平成7年(1995年)第19回国際結晶学連合会議と総会(IUCr2002)の日本(横浜パシフィコ)への誘致を決議して、同年8月に開かれたExecutive Committee(理事会)に誘致立候補を通知した。誘致が決定されるためには、6年前のIUCr総会において予備決定される必要があったためである。平成8年(1996年)アメリカのシアトルで開かれたIUCr1996において、日本を含む4カ国が立候補演説を行い、投票となった。このときはパレスチナ和平が目前に迫るといふ政治的状況を反映して、エルサレムが2002年の会場に決定した。17期結晶研連(委員長：藤井保彦会員)も引き続きIUCr2005の日本誘致を目指して準備した。前回の誘致で登録料の高さが指摘されたので、経費節減を目指し、会場を名古屋国際会議場に変更して立候補した。平成11年(1999年)、英国のグラスゴーで開かれたIUCr1999において再び選挙となり、イタリアのフィレンツェと競ったが、わずかの差で及ばなかった。第18期結晶研連(委員長：坂田誠会員)は種々の状況を検討した結果、再度IUCr2008の日本誘致を決議して準備を始めた。会場の再検討により大阪国際会議場を選定して、再度、IUCr2002の総会に向けて誘致活動をした。今回は、IUCrの会長をはじめとする理事会が日本開催に全面的に賛同した結果、候補国の立候補を一本化することに成功した。IUCr2002は本来エルサレムで開催されるはずであったが、パレスチナ問題が再度悪化したためエルサレム開催が困難となり、会場がスイスのジュネーブに急遽変更された。このIUCr2002の総会において、満場一致で大阪開催が予備的に承認された。そして、平成17年8月25日開催の第20回IUCr会議(フィレンツェ大会)総会において、第21回国際結晶学連合会議と総会(IUCr2008)を平成20年に大阪で開催することが決定された。日本結晶学会は、以上の誘致活動に結晶学研究連絡委員会と共同してあたり、ついに日本招致に至っている。なお、日本開催はこれで2回目である。1972年に第9回国際結晶学連合会議と総会が京都国際

会議場で開催されており、36年後の再度開催となった。

組織委員会

IUCr2008の大阪開催正式決定を受けて、日本結晶学会(会長：大隅一政会員)と第19期結晶研連(委員長：佐々木聡会員)は、すでに大阪開催のために組織されていた準備組織委員会(委員長：大橋裕二会員)を改組して、第21回国際結晶学連合会議の組織委員会を正式に発足させた。組織委員会は図1のように構成された。会議の実務内容によって、事務局、外務委員会、学術プログラム委員会の3委員会を置き、それを幹事会で統括し、幹事会のアドバイザーボードとして、企業、他学協会代表などにより編成された諮問委員会が置かれている。委員長は志村晶(株)リガク代表取締役社長、副委員長は加藤益弘(アストラゼネカ)株式会社代表取締役社長にお願いした。事務局、外務委員会、学術プログラム委員会にはそれぞれの実務を担当する小委員会を置き、数名から十数名の委員を置いている。各委員会の委員は幹事会委員の推薦に基づき組織委員長が就任要請する形でひろげていき、全体で100名近い構成になっている。図1の枠外には各委員会委員長を示している。幹事会委員は以下のとおりである。

井上 豪、小川桂一郎、甲斐 泰、神谷信夫、神山 崇、坂田 誠、佐々木 聡、佐藤 衛、菅原洋子、高田昌樹、竹中章郎、月原富武、中川敦史、野田幸男、藤井保彦、三木邦夫、宮原郁子、吉朝 朗、若槻壮市

会議の概要

会議参加者数は、一般参加者2,477人、同伴者140人、合計2,617人で、64カ国と2地域(香港と台湾)からの参加であった。そのうち日本からの参加者は969名(内同伴者16名)で、日本国内で開催される国際会議としてはきわめて国際色の強いものとなった。

参加者が予想どおり獲得できたことから、参加登録費が1億2,600万円を超えたことは会議運営上大きなゆとりをもたらした。また、企業展示が2,000万円を超え非常に活発であったこと、ランチョンセミナーには6社から1,800食分の協力をいただいたこと、公的助成金も予定どおり獲得できたこと、日薬連から800万円の寄付をいただいたのはじめ、関西地区企業を中心に募金活動も成果が上がったこと、などから順調な資金調達に至った。

さらに、日本学術会議の共同主催を得て、1,500万円近い資金を得ることができたほか、IUCrからは12万5千ド

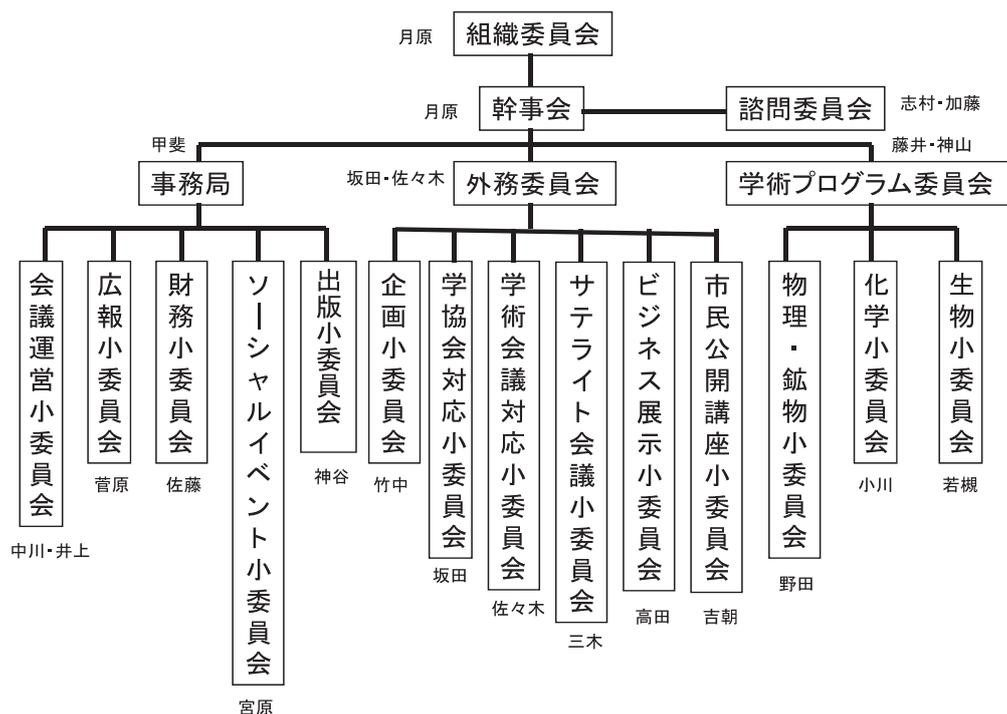


図1 IUCr2008組織委員会構成図

ルの支援をいただいた。円にしてほぼ1,500万円である。また、日本結晶学会より2005年4月に500万円拠出いただき、また2007年7月に500万円借り入れたため、予算総額は2億円近くに達した。

支出では、要旨集・プログラムブックなどの印刷経費、会場費および付帯設備費、ウエルカムレセプションやソーシャルバンケットなどの経費が大きい。会議運営要員やアルバイト要員の賃金、若手研究者支援経費などがそれに次ぐ金額になっている。日本結晶学会からの拠出金、借入金合計1,000万円は全額返済している。

学術プログラム

IUCr会議の学術プログラムは、伝統的に主催国／地域から委員長が選ばれて国際プログラム委員会 International Program Committee (IPC, 20～30名)を組織して編成される。IUCr2008会議の国際プログラム委員長には藤井保彦会員が選出され、学術プログラム編成という膨大な作業を取りまとめた。その結果、2件の全体講演(PL)、36件の基調講演(KN)、490件の口頭発表(MS)および約1,500件のポスター発表を含む学術セッションが7日間にわたって繰り広げられた。初日の登録、60周年記念式典、開会式を含め、丸8日間という大規模な国際会議が実現したのである。

イブニングセッション

IUCr創立60周年を記念した4人のIUCr会長の連続講演会を含むイブニングセッションが開催され、結晶学の基礎的理解を深める中で結晶学者の絆を強めることができた。

ソーシャルイベント

遠来の会議参加者に、会期中快適な環境を提供することができるかは、会議成功の決め手の1つでもある。そのため、ウエルカムレセプションとバンケットの企画については関係委員の間で十分な検討を行った。その結果、バンケットメニューに特に追加された握り寿司は海外の参加者に非常に好評であったし、開会式のファンファーレ、ウエルカムレセプションのBGMを演奏した大阪市立大学のコンサートバンド、バンケットでの邦楽バンドも好評であった。IUCr会議期間中にはコンサートなどのプログラムが毎回用意されているため、類似の企画を検討した結果、阿波人形浄瑠璃の実演を行ったところ非常に好評であった。同伴者プログラムについても、日本らしい試みを多く実施した。折り紙、茶道、一筆書きなどは多くの参加者を集め、水陸両用車ツアーではアルバイト学生が英語ガイドとして活躍した。また、会議参加者によるミュージックセッションが3夜にわたって開催され、器楽演奏と合唱を通して国際交流を深めた。

<参考資料>

IUCr創立60周年記念式典およびソーシャルイベント等プログラム、収支決算書、国別参加者一覧、IPC委員一覧表、分野別トピックス一覧表とポスター数内訳、全セッションの参加者数実績データについては、巻末に掲載している。

3. アジア結晶学会 (AsCA) の創立

大隅一政

はじめに

アジア結晶学会 (Asian Crystallographic Association : AsCA) は第14回IUCr大会がオーストラリアのパスで開催されるなか、1987年8月14日に設立された。1978年にポーランドのワルシャワで開催されたIUCr大会において中国がIUCrに加盟したことに刺激を受けて、その中国を含めたアジア地域の結晶学の学術交流を盛んにしようという機運がオーストラリア、インド、日本で高まった。また、この年にはヨーロッパ結晶学連合 (ECA) が結成され、IUCrに関連する組織として認められた。同じ頃、ACA (American Crystallographic Association) でも地域の学会連合を模索する動きがあったようである。

アジア結晶学会設立に到る抄録

結晶学会が協賛したハワイでのACA会議 (1979) の機会に、日本からは加藤範夫および細谷資明会員が、米国からはACA会長のGlusker、前会長のCoppens、次期会長のWyckoffが、中国からはTangが、オーストラリアからはSabineが会合をもち、環太平洋地域的性格の連合案に対する意見交換が行われた。ここでの結論は参加各国の代表によるワーキング・グループを設けて情報交換・意見交換を行い、前向きに取り組むこととなったようである。ただその後の意見交換の席では環太平洋では大きすぎないかといった意見が出たようである。その後オーストラリアのSabine、インドのKrisinaから、アジア結晶学会参加の呼びかけがあった。日本では結晶学研究連絡委員会および結晶学会評議員会で議論され、評議員会の下に渉外委員会 (委員長：原田仁平) を設けて議論を深めた。その結果、日本もアジア結晶学会の設立を推進することとし、オーストラリアとともに地域の学会を設立するための努力が続けられた。ハンブルグでのIUCr大会 (1984年) の折にこの問題を検討する会合を開きたいとの連絡がオーストラリア結晶学会長T. M. Sabineからあり、星埜禎男研連委員長、長倉繁磨結晶学会長、原田仁平渉外委員長の3名が参加した。この会合は8月13日に行われ、会議参加国はオーストラリア、インド、中国、日本、香港、台湾であり、シンガポール、インド、韓国、マレーシア、ニュージーランド、パキスタン、タイの7ヶ国からは賛意が得られているとのことであった。

この会合では以下の4項目が確認された。

- (1) アジア結晶学会の結成について賛否が問われ、反対国はなく、原則的に賛成が確認された。

- (2) 英語圏であるオーストラリアがアジア結晶学会の定款 (案) を準備する。
- (3) 定款 (案) を関係国に配布する。各国は1年の検討期間を置き、意見をオーストラリアに戻す。
- (4) 1987年8月、オーストラリア・パスで開かれる予定のIUCr大会の折りに会合をもち、意見交換を行った後、賛意が得られれば学会を結成する。

1985年6月になってR. Hillよりアジア結晶学会の定款 (案) が送られてきた。この頃には渉外委員長は浦上澤之会員となっており、彼が中心となって渉外委員会で検討した結果、以下の4つの項目に問題があることがわかり、それらの改訂案をオーストラリアに戻した。

- (1) アジア結晶学会の名称
- (2) 評議員選出法
- (3) 実行委員会の開催
- (4) 財政について

この改訂案に対しオーストラリア側の理解を得るため、学術振興会の海外派遣研究員としてオーストラリアに派遣されていた原田仁平教授がオーストラリア側の要人とこの改定案について議論を重ね、理解が得られた。これらのうち、(2)と(4)は深く関連しており、学会に参加する場合にカテゴリーI, II, IIIのいずれとするかを選択することとした。

カテゴリーごとの評議員数、投票数、経費負担口数を以下に示す。

カテゴリー	I	II	III
評議員数	1	1	2
投票権数	1	2	4
経費負担口数	0	1	2

以上はAsCAの設立に到る抄録であるが、詳細な経緯は日本結晶学会誌に原田仁平先生が詳しく述べられている。^{1), 2)}

規約に述べられた学会の目的

まず、アジア結晶学連合の地区範囲は、日本、韓国、中国、パキスタン、インド、オーストラリア、ニュージーランドで囲まれる範囲であることの確認。

次に学会の目的は以下のとおりである。

- (a) アジア地区における結晶学ならびに関連する諸分野に貢献し、推進すること。
- (b) この目的を達成するために、例外的な場合を除き、会議 (AsCA Conference) を3年ごとに開くこと。
また、newsletter (AsCA Newsletter) を発行すること。

学会はこの地域における結晶学ならびに関連する諸分野を推進するほかの活動を支援すること。

学会執行部と参加国

AsCAの初代会長にはS. R. Hall(オーストラリア), 副会長にはM. A. Viswamitra(インド), 秘書・会計として原田仁平(日本)が選出され, IUCrに関連する地域連合体として承認された。

アジア結晶学会発足時の参加国・地域は以下の16ヶ国であった。括弧内には上述のカテゴリーが示されている。

オーストラリア(III), 中国(II), 香港(I), インド(III), 日本(III), 韓国(I), マレーシア(I), パキスタン(I), フィリピン(I), スリランカ(I), タイ(I), ニュージーランド(II), 台湾(II)。その後バングラデッシュ(I), モンゴリア(I), ヴェトナム(I)が加盟した。

設立以来の学会執行部を示す。

年度	会長	副会長	秘書/会計
1987-1990	S. R. Hall	M. Viswamitra	原田仁平
1990-1993	笠井暢民	F. -M. Miao	Y. Wang
1993-1996	W. Robinson	Y. Wang	Z. Zhang
1996-1999	Z. Zhang	C. Howardhang	S. -L. Chang
1999-2002	大橋裕二	J. Simpson	S. -L. Chang
2002-2004	Y. Wang	M. Vijayan	B. Skelton
2004-2007	M. Vijayan	M. Guss	I. Williams
2007-2010	M. Guss	S. W. Suh	K. Haller
2010-2013	S. W. Suh	P. Chakrabarti	A. Vrieling
2013-2016	P. Chakrabarti	J. Martin	J. J. Vittel

学会の事業とその後の変遷

AsCA Newsletterは1988年より, 年2回として発行された。創立総会は1992年にシンガポールで開催され, 日本結晶学会(CrSJ)およびオーストラリアとニュージーランドの結晶学会(SCANZ)の総会をこの期間にシンガポールで開くこととして, 参加者の増加とAsCAの認知度を高めた。この最初の会議には14ヶ国から350名が参加した(日本からは180名)。

当初はAsCAの総会は3年ごととしていたが, IUCrの総会も3年ごとに開催されるため, AsCAとIUCrの総会がともに開催されない年が生じる。大橋裕二AsCA会長の時に, オーストラリアのS. R. HallからAsCAとSCANZやCrSJと共同会議(Joint Meeting)を開催できないかとの提案が寄せられた。この提案は大橋裕二AsCA会長から日本側に伝えられ, 日本側は岩崎不二子会長はじめ評議員の方々も賛成した。2002年のAsCA総会で各国の賛成が得られたため, 2003年はAsCAとSCANZの共同会議として, 次の2006年にはAsCAとCrSJの共同会議として開催することが決まった。³⁾

この新しいAsCA会議の意義は, 通常のAsCAが結晶学

を広めるという目的をもつことに対して, 新たなAsCAは結晶学をさらに発展させるという目的をもつことにある。その後の共同会議は, SCANZ, CrSJのみならず, 中国結晶学会との間で2009年に北京で開かれ, 2012年にオーストラリアのアデレードで, 2014世界結晶年を記念して開かれている。また2015年にはインドのカルカッタで開かれる予定である。

これまでの総会開催地・組織委員長・プログラム委員長

年度	開催地	組織委員長	プログラム委員長
1992	シンガポール	笠井暢民	E. N. Maslen
1995	バンコック	W. T. Robinson	大橋裕二
1998	バンギ	S. -L. Chang	山中高光
2001	バンガロール	Z. Rao	C. J. Howard
2003	ブルーム	S. R. Hall	J. M. Guss
2004	香港	I. D. Williams	坂田 誠
2006	つくば	大隅一政	若槻壮市
2007	タイペイ	S. -L. Chang	S. W. Suh
2009	北京	Z. Rao	P. M. Colman
2010	プサン	S. W. Suh	J. Martin
2012	アデレード	J. Carver	J. Varghese
2013	香港	I. Williamd	神山 崇
2015	カルカッタ	P. Chakrabarti	A. Vrieling
2016	ハノイ	D. Huyen	未定

なお, 2013年の香港は当初バングラディッシュのダッカで開催される予定であったが, 国内の政情不安で香港に変更となった。その後, 加盟国のカテゴリーと分担金の変更があり, 2013年のAsCA評議員会で以下のように決められた。カテゴリーはAからEまでの5段階になり, 評議員数は, 1, 1, 2, 3, 4, 投票数は0, 1, 2, 3, 4となった。この時点での16の加盟国とそのカテゴリーは以下のようなものである。分担金は評議員会で3年ごとに決められる。なお, 香港は中国返還に伴い, 中国に組み込まれた。オーストラリア(E), バングラデッシュ(B), 中国(E), インド(E), 日本(E), 韓国(C), マレーシア(B), モンゴル(B), ニュージーランド(C), パキスタン(B), フィリピン(B), シンガポール(B), スリランカ(B), タイ(B), 台湾(C), ベトナム(B)

わが国におけるAsCA会議の開催

第7回アジア結晶学会総会と日本結晶学会年会との合同会議(AsCA'06/CRSJ)の開催は2002年のAsCA総会で決定されていた。その後の結晶学会評議員会においてつくばで行われることが決まり, 2006年11月20~23日の日程でつくば国際会議場「エポカルつくば」において開催された。AsCAの第1回総会が1992年にシンガポールで開催されて以来, 日本で開催されるのは初めてである。

1) プログラム委員会

会議のプログラムは国際プログラム委員会を組織し、若槻壯市委員長、高田昌樹副委員長の下、以下の20名からなる委員会が企画・決定した(敬称略)。

B. J. Kennedy, J. L. Martin, J. E. Etheridge, A. Nangia, M. Vijayan, D. Feng, Z. Rao, M. Ree, Y. Wang, Y. -C. Liou, 村上洋一, 寺内正己, 小川桂一郎, 神山 崇, 栗栖源嗣, 濡木 理, 難波啓一, 雨宮慶幸, 佐藤 衛, 中井 泉

プログラム委員会は、まずKeynote Lectureとして以下の4人の方々がそれぞれのタイトルで講演することを決めた。

- S. Kitagawa “Crystal and Functional Engineering for Unique Microporous Materials”
 Z. Rao “Structural Insights into SARS Coronavirus Proteins”
 S. Iwata “Towards Structure Determination of Human Membrane Proteins”
 C. J. Howard “Structures and Phase Transition in Perovskites Sorting out the Subtleties”

次にMicro-symposiumとしては21課題を設定して幅広い分野を含めることとした。

2) 組織委員会

会議の運営は組織委員会が担当し、主に開催地のつくばにある研究機関の方々が委員会を構成した。委員長は筆者が担当し、委員は以下の方々である(敬称略)。

足立伸一, 五十嵐教之, 神山 崇, 澤 薄, 藤本 瑞, 松井良夫, 道上勇一, 茂筑高士, 沼子千弥, 大嶋建一, 若槻壯市, 鬼頭 聖, 濁川和幸

その他、学会事務局およびPF秘書室の高橋良美さん、理研播磨研の松本泰子さんなどの秘書グループの方々が協力して下さった。

3) 会議の運営

会議の運営はこれまでの開催様式を踏襲することとし、初日の午後から登録を始め、夕刻から開会式およびWelcome Partyを催した。この会議においては若手・学生の参加を促すことを目的として、初回から継続して昼食および夕食を登録費から提供してきた。

アジア地区からの参加を促すには登録料を低く抑えることが必須であり、その中から食事を提供するには、結晶学関係企業からの援助が強く望まれた。また、安価な宿舎の提供も欠かせない条件であった。これらの案件は(株)リガク、ブルカー AXS (株)、Mar USAおよび高エネ機構の協力によって解決された。また、要旨集への広告掲載(5社)、ノベルティグッズの提供(1社)、および19の企業の企業展示への参加が得られた。



図1 Welcome Partyで歓談する参加者

21のmicro symposium を設けて、幅広い分野からの参加を募るなどの努力があつて参加者の増加に繋がったものと思われる。参加者数は日本を含めて20ヶ国から508人(国内372人、海外136人)であり、日本結晶学会の評議員会などで希望的数字であつた500人を超えることができた。口頭発表は112件(Keynote Lecture 4, および日本結晶学会賞受賞講演3件を含む)であり、ポスター発表は317件であつた。



図2 広く明るいポスター会場

文 献

- 1) 原田仁平：日本結晶学会誌 42, 214 (2000).
- 2) 原田仁平：日本結晶学会誌 30, 63 (1987).
- 3) 大橋裕二：日本結晶学会誌 43, 381 (2001).
- 4) 大隅一政：PF NEWS 24(4), 25, FEB (2007).

Kazumasa Ohsumi, 高エネ研(名誉教授)/高輝度光科学研究センター客員
 主席研究員

4. 日台セミナー

大橋裕二・甲斐 泰

1972年9月に日本と中華人民共和国との日中共同声明の調印により、日本はそれまで国交のあった台湾の中華民国とは断交して、中華人民共和国との国交を結んだ。この結果、日本と台湾の正式な外交関係がなくなってしまったが、外交・経済・文化の協力関係は非公式には当然続けることになり、日本側に交流協会、台湾側には亜東関係協会が作られて、ビザ交付などの外交関係と経済・文化交流が続けられることになった。両協会の行う重要な事業の1つとして、日本と台湾の研究者の間で科学技術協力セミナー事業が発足した。

1989年夏に台湾大学のYu Wangから、当時慶応大学の斉藤喜彦会員に、上記の協力事業によって「結晶学」分野で日台セミナーを開催したいので、日本側で「結晶学」のセミナー参加者を集めて東京でセミナーを開催して欲しい、という依頼があった。斉藤会員は東大定年後に慶大も退職されたばかりだということで、筆者(大橋)にセミナーの開催を協力するように依頼された。そこでまず、同年10月に開催された結晶研連の会議で了解を得て東京で開催することにした。東工大の事務局に相談したところ、国立大学の教官が国交のない国との交流を企画するのは勧められないし、国立大学はそのような事業にはいっさい協力できない、という厳しい話であった。

それでは自力でやるしかないということで、斉藤会員と共同世話人ということで、年度末の1990年3月5、6日の2日間、会場は東京大手町の竹橋会館を確保した。会計はすべて交流協会が行うことで何とかスタートすることができた。台湾側の参加希望者数を聞くと、Wangをはじめ約10名ということなので、日本側の講演者は最低でも10名は必要であった。Wangは私と同世代の40歳代で、参加者の大半はそれ以下の世代の方が多かったので、日本側の講演者も同世代の方を中心にした。セミナーの後は、せっかく来日されたことでもあるので、エクスカージョンという日程を決めた。Wangと相談して、エクスカージョンの行く先は、つくばの高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリーと岡崎の分子科学研究所と大阪の阪大蛋白質研究所と東から西に見学訪問し、翌々日は大阪空港から帰国するという、かなりタイトな日程になった。

セミナーでは活発な質疑応答がなされた。台湾側の参加者9名の方はアメリカの大学や研究機関で5年以上研究した後に帰国されて台湾各地の大学・研究機関に赴任されたという事情があり、日本側の参加者以上に流暢な英語で質疑応答され、議論はかなり盛り上がった。帰りに台湾側の

研究者から今後もぜひ継続したいという熱心なお誘いを受けて苦労が一度に吹き飛んだことを記憶している。なお、セミナー開催費用はすべて交流協会の負担であった。台湾側の参加者には、最長老のLeeのように日本統治時代の小学校を卒業されている方や、Pengのように親戚が東京在住で長期間日本滞在を経験した方もいて、英語で通じないときは日本語でも相談できたことも親密さを増す上で大変良かった。なお、そのセミナーの日本側参加者は以下のとおりである。(*印は座長、無印は講演者)

斉藤喜彦(慶大)、大橋裕二(東工大)、田中清明(名古屋工大)、伊藤徹三(理研)、宮前 博(城西大)、伊藤正時(慶大)、田中信夫(東工大)、岩崎 準(理研)、黒田玲子(東大)、岩崎不二子(電通大)、今野美智子(お茶大)、小林速男(東邦大)・小林昭子(東大)、芦田玉一*(名大)、笠井暢民*(阪大)、勝部幸輝*(阪大)、丸茂文幸*(東工大)、坂部知平*(高エネ研)、鳥海幸四郎*(分子研)

なお、斉藤会員が書かれた会議報告が結晶学会誌の談話室に掲載されている。¹⁾



台湾側が希望されたとおり、2年後に台湾大学Wangと中国科学院のLiiが世話人となって、台湾台北市の中国科学院で開きたいという連絡があり、参加者を派遣して欲しいという依頼があった。日本側では名古屋大学の芦田教授が代表となって参加者を決め、1992年11月9、10日の第2回セミナーに出席した。日本側の出席者は以下のとおり。

芦田玉一(名大)、坂田 誠(名大)、原田仁平(名大)、床次正安(東大)、岩崎不二子(電通大)、大場 茂(慶大)、笠井暢民(阪大)、勝部幸輝(阪大)、田中信夫(東工大)、安岡則武(姫路工大)、丸茂文幸(東工大)、岩崎 準(理研)、山中高光(阪大)、橋爪弘雄(東工大)。

1994年の第3回から2006年の第8回まで日台セミナーは

順調に続けられた。それぞれのセミナーを開催した日本側の世話人と台湾に出かけたときの日本側の代表を下記に示す。個々の会議の参加者リストとその集合写真とプログラムは資料編にまとめている。

- 第3回：1994年，東京，世話人：岩崎不二子（電通大）
- 第4回：1996年，新竹（台湾）：橋爪弘雄代表（東工大）
- 第5回：1998年，大阪，世話人：甲斐 泰（阪大）
- 第6回：2000年，台北（台湾）：山根 隆代表（名大）
- 第7回：2004年，東京，世話人：岩崎不二子（電通大）
- 第8回：2006年，宜蘭（台湾），大隅一政代表（KEK）。



台湾側の開催都市は上図の中で赤枠で示した，台北市，新竹市，宜蘭市の3市である。

第7回セミナーについては，手続き上の都合で開催が1回分遅れて4年後開催となっている。

さて，各回のセミナーは世話人によってそれぞれ特徴があるが，おおよそのスタイルは共通しているのので，本稿執筆者の1人（甲斐）が世話人を務めた第5回セミナーについて，少し詳しく述べてみたい。

第5回日台セミナー

会場

第3回は東京で開催されたので，次は大阪ということになった。大阪でわかりやすいポイントは何よりも大阪城であろう。そこで，大阪城公園南側に位置するKKRホテル大阪を会場と定めた。イルミネーションに映える大阪城が部屋から見える「キャッスルビュー」をすべておさえ，台湾からのお客様の部屋に割り振ったところ大変喜ばれた。残念ながら日本からの参加者にキャッスルビューを楽しんでもらうことはできなかったが。

台湾からの参加者の世話人はHanna S. Yuanさん（Institute of Molecular Biology, Academia Sinica）で，メールでやり取りしながら準備を進めた。いよいよ来日となって，関西国際空港に出迎えに行くことなども提案したが，代表団の中に日本の事情に詳しいものがあるのでまったくご心配には及ぼしません，という返事であった。明日からセミナーという日，ホテルで準備の打ち合わせをしていると，最寄りのJR森ノ宮駅から，一行がスーツケースを押しながら到

着した。

セミナー

セミナーは丸2日間開催され，9:00～17:00にセッション，そのあと1日目は交流協会，2日目は台北駐日経済文化代表處主催のレセプションが開かれた。

学術セッションはセッションIがPHYSICS，8講演，セッションIIがCHEMISTRY，8講演，セッションIIIがBIOLOGY，8講演，合計24講演で，1講演は25分で行われた。各セッションの台湾側の講演では，以下の講演などが行われた。

Direct phase determination for macromolecular crystals by stereoscopic multi-beam imaging, Shih-Lin Chang [PHYSICS]

From metal string complexes to molecular metalwires, Shie-Ming Peng [CHEMISTRY]

The crystal structure of phosphoglucose isomerase: a protein function exhibit tumor cell autocrine motility factor and neuroleukin activity, Chwan-Deng Hsiao [BIOLOGY]



エクスカージョン

2日間の学術セッションの後，2日間のエクスカージョンが設けられた。1日目はSPring-8 & 姫路城見学で，安岡則武会員，神谷信夫会員，佐々木聡会員などが同行して，案内役を務めた。2日目は万博公園に隣接する国立民族学博物館（大モンゴル展開催中）を見学し，井上豪会員をはじめ栗栖源嗣会員，松村浩由会員，橋本博会員など若手結晶学者がエスコートした。国立民族学博物館見学のあとはフリータイムとし，近くの千里中央や，大阪梅田でのショッピングなどを楽しんでいた。

なお，日台セミナーは2006年で終了し，科学技術協力事業全体も2010年ですべて終了した。

文 献

- 1) 齊藤喜彦：日本結晶学会誌 32, 187 (1990)。

Yuji Ohashi, 東京工業大学 (名誉教授)
Yasushi Kai, 大阪大学 (名誉教授)

<章末参考資料>

IUCr2008 甲斐 泰

資料1 IUCr創立60周年記念行事について

(大橋裕二：日本結晶学会誌 51, 3-5 (2009))

今回の大会はIUCrの創立された1948年から数えて60年という記念すべき年であるので、60周年記念の行事を大会に合わせて行うことが理事会で決められた。10年前の50周年記念も行われたのであるが、大会開催年ではないので、チェスターの本部で会長以下少数の結晶学者が集まって50周年を祝ったようである。そのときの記念に、当時の結晶学のトピックスを集めて作られたのがActa Crystallographica A54 Part6 No.1でその内容は単行書「Crystallography Across the Sciences」として発行された。今回は大会と重なる年であることで、50周年と同様に結晶学のトピックスを集めたSpecial Issueを作るだけでなく、本格的な記念式典を行うことになった。さらに結晶学の世界もIUCrの創立前に誕生した世代が引退して交代する時期に来ているので、これまでの結晶学の歩みを記録の形で残すことも企画された。

註：すでに、P. P. Ewaldによって、“Fifty years of X-ray diffraction”がLaueの発見50周年を記念してIUCrから発行されたが、創立60周年の企画として出発した結晶学初期の歩みの記録は、A. Authierが、“Early Days of X-ray Crystallography”をIUCr/Oxfordから2013年に出版され、これは2014世界結晶年を記念する出版となった。

資料2 IUCr創立60周年記念式典プログラム

(http://www.congre.co.jp/iucr2008/time_table.html)

60th Anniversary Ceremony of IUCr

60th Anniversary Ceremony of IUCr will be held just before the Opening Ceremony. The past Presidents, Theo Hahn (1984-1987), André Authier (1990-1993), Philip Coppens (1993-1996), Edward N. Baker (1996-1999), Hendrik Schenk (1999-2002) and William L. Duax (2002-2005) will attend the Ceremony. Since the Ceremony will be opened to the Japanese public, the simultaneous interpretation will be made at the second floor of the Main Hall. André Authier, Theo Hahn, Hendrik Schenk and Philip Coppens will give lectures (Aug 24, 25, 26 and 27, respectively) in the serial evening lectures for Japanese young students and general public. The lectures are aimed to introduce the history and scientific contribution of crystallography and furthermore to explain a close relation of crystallography with art and music. William L. Duax will give an explanatory talk on the Photo Exhibition at the luncheon seminar (Aug 30).

(Photo Exhibition on 60th Anniversary of IUCr takes place in R-1004, 1005 from Sunday 24 to Saturday 30)

Date: August 23, 2008

Time: 16 : 00 – 17 : 30

Place: Main Hall (A-05MH) of Grand Cube Osaka / Osaka International Convention Center

Program:

- (1) Introductory Speech: Yuji Ohashi (The President of IUCr)
- (2) Speech on Commemorative Publication: Hendrik Schenk (Chair of Commemorative Publication Committee of IUCr)
- (3) Speech on Commemorative Photo Exhibition: William L. Duax (Chair of Commemorative Photo Exhibition of IUCr)
- (4) Congratulations: Satoshi Sasaki (Chair of National Committee for Crystallography, Science Council of Japan)
- (5) Congratulations and Commemorative Gifts to the past Presidents and IUCr Officers: Akio Takenaka (The President of Crystallographic Society of Japan)
- (6) Commemorative Lecture: Edward N. Baker “Crystallography and the World around Us” (Chair: Iris L. Torriani)

資料3 IUCr2008 開会式・閉会式プログラム

(http://www.congre.co.jp/iucr2008/time_table.html)

Opening Ceremony

Date: August 23

Time: 17 : 40 to 19 : 30

Place: Main Hall (A-05MH) of Grand Cube Osaka / Osaka International Convention Center

Chair: R. Kuroda

Program:

17 : 40 – 18 : 10

Opening Music

- (1) Opening Address by the Chair of Local Organizing Committee:
Tomitake Tsukihara
- (2) Address of Thanks by the President of IUCr:
Yuji Ohashi
- (3) Congratulatory Address by the Vice-President of the Science Council of Japan:
Norihsa Doi
- (4) Congratulatory Address by the Prime Minister of Japan:
Yasuo Fukuda (read by Reiko Kuroda)
- (5) Welcome Message by the Governor of Osaka Prefecture:
Toru Hashimoto

15 min. Break

18 : 25 – 19 : 30

Music on stage

- (6) Presentation of Ewald Prize and introduction of awardee:
Yuji Ohashi, Iris L. Torriani and Jenny P. Glusker
- (7) Ewald Award Lecture:
David Sayre

Closing Ceremony

Date: August 30

Time: 17 : 30 to 18 : 30

Place: Main Hall (A-05MH) of Grand Cube Osaka / Osaka International Convention Center

Chair: Tomitake Tsukihara

Program:

- (1) Review of IUCr2008 by the Local Organizing Committee:
Yasushi Kai
- (2) Presentation of Poster Prize by the Chair of IPC:
Yasuhiko Fujii
- (3) Speech by the Present President of IUCr:

Yuji Ohashi

(4) Speech by the New President of IUCr:

資料4 IUCr2008 ソーシャルイベントプログラム

(http://www.congre.co.jp/iucr2008/time_table.html)

Reception Party

Date: August 23

Time: 20 : 00 to 22 : 00

Place: Korin Room on the 3rd floor of Rihga Royal Hotel next to the Convention Center

Chair: Atsushi Nakagawa

Program:

Introduction Music

- (1) Greeting by the Chair of the Social Event Committee (LOC) :
Ikuko Miyahara
- (2) Speech by the past IUCr President:
Theo Hahn
- (3) Welcome Message from Japanese Crystallographers:
Nobutami Kasai
- (4) Welcome Message and KANPAI by the Mayor of Osaka City:
Kunio Hiramatsu
Music by Osaka City University Concert Band (BGM)

Social Banquet

Date: August 29

Time: 19 : 00 to 21 : 00

Place: Korin Room on the 3rd floor of Rihga Royal Hotel next to the Convention Center

Chair: Yasushi Kai

Program:

Introduction Music

- (1) Speech by IPC Chair:
Yasuhiko Fujii
- (2) Speech by past IUCr President:
André Authier
- (3) Speech and KANPAI:
Philip Coppens

Traditional Japanese Music Ensemble (BGM)

- (4) Adhoc Speeches & Attractions

資料5. IUCr2008 イブニングセッションプログラム

(http://www.congre.co.jp/iucr2008/time_table.html)

Evening Session: Open Forum

The lectures of past IUCr Presidents and the valuable experiments of specialist are open to the public for the citizens and young students.

Date: August 24-27, 2008

Time: 17 : 30 - 19 : 30

Room:

C-1001.2 on Aug. 24, 26, 27

B-05SH on Aug. 25

Grand Cube Osaka / Osaka International Convention Center, Japan

Organizers: Akira Yoshiasa

Aug. 24:

Haruo Hosoya "Origami: Crystal model production with paper folding"

André Authier "History of X-ray diffraction -looking deeper and deeper into the structure of matter-"

Aug. 25:

Haruo Hosoya "Origami: crystal model production with paper folding"

Theo Hahn "2500 years symmetry in science, art and music"

Tomoko Tsukuda (piano)

Aug. 26:

Akira Yoshiasa "Artificial crystals and amazing characteristic of minerals"

Henk Schenk "X-raying a crystal to see atoms and molecules, solutions and results"

資料6 IUCr2008 収支決算書

(甲斐 泰：日本結晶学会誌 51, 6-13 (2009))

表1 第21回国際結晶学連合会議収支決算書

(1) 収入の内訳

科 目	予算額	収入済額	日本学術会議負担分	合計収入額	備考
参加費	118,000,000	126,482,565			一般；事前1,496, 当日289, 学生；事前503, 当日55, 同伴133, バンケ；1,155など
展示会出展料	3,300,000	20,640,360			タイプA@18万円×54, タイプB@4万円×270, 書籍@3万円×4など
共催セミナー	2,100,000	2,250,000			ランチョンセミナー9回×25万円(6社1,800食分)
要旨集広告掲載料	1,600,000	2,850,000			9社
助成金	2,000,000	5,500,000			大阪観光コンベンション協会(300万円), 万博協会(200万円), 内藤記念財団(50万円)
寄付金	34,000,000	30,467,315			寄附口座 13,368,000；日薬連800万円など
日本学術会議 雑収入(利息ほか)		797,167	14,569,233		その他 17,099,315；IUCrからの支援金1,489万円など
日本結晶学会より借入金		10,000,000			Tシャツ販売
合 計	161,000,000	198,987,407	14,569,233	213,556,640	2005年4月500万円日本結晶学会拠出, 2007年7月500万円日本結晶学会より借入

(2) 支出の部

科 目	予算額	支出済額	日本学術会議負担分	合計支出額	備考
I. 会議準備費	58,030,000	60,381,631			
1. 人件費	10,800,000	10,238,040			コングレ人件費, 近ツリビザ手続き人件費など
2. 旅 費	2,850,000	7,865,072			国際プログラム委員会(IPC)参加者旅費など
3. 庁 費	40,380,000	35,022,862			
(1) 消耗品費	400,000	1,090,433			事務用品など
(2) 印刷製本費	25,650,000	23,030,323			2ndサーキュラー, 要旨集, プログラムブックなど
(3) 通信運搬費	3,190,000	2,008,951			郵送料, 運搬費, 電話代など
(4) 借料及び損料	220,000	346,500			サーバーレンタル料など
(5) 会議費	1,100,000	3,485,885			組織委員会委員旅費会議費など
(6) 雑損費	9,820,000	5,060,770			各種手数料
4. 事務委託費	4,000,000	6,121,500			演題処理・事前登録処理費, コングレ事務委託費
5. サテライト支援金		1,134,157			4件支援(内1件全額返金)
II. 本会議関係費	96,300,000	126,305,536			
1. 人件費	14,880,000	14,902,389			
(1) 賃 金	12,880,000	14,902,389			会議運営要員, アルバイト要員賃金など
(2) 謝金	2,000,000	0			
2. 旅 費	4,950,000	15,302,099			
(1) 国内旅費	750,000	246,225			全体講演講師国内旅費など
(2) 外国旅費	4,200,000	3,777,874	672,525	4,450,399	招聘外国人旅費・滞在費
(3) 若手支援(旅費滞在費)		6,373,000			若手研究者支援(旅費, 滞在費)
(4) 若手支援(登録費補助)		4,905,000			若手研究者支援(登録費補助)
3. 庁 費	76,070,000	95,434,382			
(1) 消耗品費	200,000	583,692			コピー代など
(2) 通信運搬費	170,000	28,464			通信運送費など
(3) 借料及び損料	57,000,000	51,995,782	13,497,708	65,493,490	大阪国際会議場会場費(付帯設備借料込み)
(4) 会議費	18,700,000	42,826,444	399,000	43,225,444	ウエルカムレセプション, ソーシャルバンケット, 同伴者プログラム関連, 臨時バス運行など
4. 記録費	400,000	666,666			カメラマン(2名)謝金
III. 事後処理経費	456,000	1,562,645			
1. 人件費	300,000	1,263,780			事務局秘書賃金, コングレ人件費など
2. 旅 費	60,000	70,000			会議後打ち合わせ委員旅費
3. 庁 費	96,000	228,865			
(1) 印刷製本費	80,000	0			
(2) 通信運搬費	16,000	221,040			コングレスバッグ運送費, 募金趣意書送料など
(3) 会議費		7,825			会議後打ち合わせ会議費
IV. 募金経費	1,068,000	696,602			
1. 旅 費	160,000	429,052			アルバイト要員旅費清算など
2. 庁 費	108,000	57,550			
(1) 印刷製本費	30,000	57,550			募金趣意書印刷費など
(2) 借料及び損料	60,000	0			
(3) 会議費	18,000	0			
3. 監査料	800,000	210,000			公認会計士謝金
V. 予備費	5,146,000	0			
VI. 日本結晶学会借入金返済 繰越金(日本結晶学会)		10,000,000			
		40,993			主催学術団体(日本結晶学会)に振込み
合 計	161,000,000	198,987,407	14,569,233	213,556,640	

資料7 IUCr2008 国別参加者一覧

(甲斐 泰：日本結晶学会誌 51, 6-13 (2009))

表2 Participants Data of IUCr2008

Country / Territory	Scientific Participants	Accompanying Person	Total	Country / Territory	Scientific Participants	Accompanying Person	Total	Country / Territory	Scientific Participants	Accompanying Person	Total
Algeria	1	0	1	Indonesia	2	0	2	Romania	6	1	7
Argentina	3	0	3	Iran	3	0	3	Russia	42	5	47
Armenia	6	0	6	Ireland	2	1	3	Singapore	9	1	10
Australia	72	11	83	Israel	13	3	16	Slovak Republic	3	0	3
Austria	11	0	11	Italy	38	6	44	Slovenia	2	0	2
Belgium	8	0	8	Japan	953	16	969	South Africa	20	3	23
Brazil	6	0	6	Jordan	1	0	1	Spain	44	4	48
Cameroon	1	0	1	Korea	59	2	61	Sweden	19	1	20
Canada	40	7	47	Latvia	2	0	2	Switzerland	46	1	47
China	31	2	33	Lithuania	1	0	1	Taiwan, R.O.C.	59	0	59
Colombia	1	0	1	Macedonia	3	0	3	Thailand	10	0	10
Croatia	7	1	8	Malaysia	3	0	3	Tunisia	2	1	3
Cuba	1	0	1	Mexico	10	1	11	Turkey	20	2	22
Czech Republic	23	0	23	Mongolia	1	0	1	Uganda	1	0	1
Denmark	31	3	34	Morocco	2	0	2	UK	171	16	187
Egypt	2	0	2	The Netherlands	22	0	22	Ukraine	1	0	1
Finland	13	0	13	New Zealand	11	0	11	USA	294	18	312
France	101	12	113	Nigeria	3	0	3	Uzbekistan	2	0	2
Germany	144	13	157	Norway	9	1	10	Venezuela	2	1	3
Ghana	1	1	2	Oman	1	0	1	Vietnam	2	0	2
Hong Kong, China	4	0	4	Peru	1	0	1	Total	2,477	140	2,617
Hungary	4	0	4	Poland	33	3	36	66 countries & territories			
India	33	0	33	Portugal	5	3	8				

資料8 IUCr2008 IPC委員一覧表

(藤井保彦：日本結晶学会誌 51, 14-21 (2009))

表3 IUCr2008のIPC委員一覧表。(List of IPC members) 推薦母体のCommission名略称CXXは次のとおり。CXX= Commission on XX (AP= Aperiodic Crystal, BM= Biological Macromolecules, CC= Crystallographic Computing, CGCM= Crystal Growth and Characterization of Materials, CSMD= Charge, Spin and Momentum Densities, CT= Crystallographic Teaching, ED= Electron Diffraction, HP= High Pressure, IMS= Inorganic and Mineral Structures, MTC= Mathematical and Theoretical Crystallography, NS= Neutron Scattering, PD= Powder Diffraction, SAS= Small Angle Scattering, SC= Structural Chemistry, SYNCR= Synchrotron Radiation, XAFS= XAFS). Chairは当該CommissionのChairであることを示す。

Name	Institution	Country	Commission etc.
A. Molenbroek	Haldor Topsoe A/S	Denmark	CXAFS, Chair
A. Podjarny	CNRS, UPR de Biologie Structurale IGBMC	France	CBM
H. Graafsma	DESY-Hamburg	Germany	CSYNR, Chair
G. Heger	Institut fuer Kristallographie, RWTH Aachen		EC
R. Dinnebier	Max Planck Institute for Solid State Research		CPD
C. Mealli	Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM), CNR	Italy	Ex-officio (XX)
A. Bacchi	University of Parma		CSC, Chair
E. Boldyreva	Russian Academy of Science	Russia	CCT
M. T. Fernandez-Diaz	Institut Laue Langevin	Spain	CNS
E. Gutierrez-Puebla	Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid		Ex-officio (XXII)
E. Vlieg	University of Nijmegen	The Netherlands	CCGCM
P. Thomas	University of Warwick	UK	CIMS
I. Torriani	Univ. Estadual de Campinas and Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	Brazil	EC
L. Cranswick	Canadian Neutron Beam Centre, NRC, Canada	Canada	CCC
E. Arnold	CABM and Rutgers University	USA	CBM, Chair
L. Marks	Northwestern University		CED, Chair
M. O'Keeffe	Arizona State University		CMTC
R. Withers	Research School of Chemistry, Australian National University	Australia	CAC, Chair
A. Nangia	School of Chemistry University of Hyderabad	India	CSC
Y. Fujii	Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency	Japan	Ex-officio (XXI)
T. Tsukihara	Osaka University		CBM
K. Ogawa	University of Tokyo		CCT
N. Hamaya	Graduate School of Humanity and Sciences, Ochanomizu University		CHP
T. Kamiyama	Institute of Materials Structure Science, KEK		CNS
N. Yagi	Japan Synchrotron Radiation Research Institute		CSAS
Yu Wang	National Taiwan Univ.		Taiwan

<章末参考資料>

日台セミナー 甲斐 泰

第3回セミナー以降の開催地、出席者氏名等

第3回

開催地：東京, Tokyo Green Hotel

日本側世話人：岩崎不二子(電気通信大学)

台湾側世話人：Shie-Ming Peng (National Taiwan Univ.)

開催期間：1994.12.5～6

日本側出席者：岩崎 準, 岩崎不二子, 岩本振武, 大橋裕二, 大場 茂, 甲斐 泰, 神谷信夫, 坂田 誠, 菅原洋子, 千田俊哉, 田中清明, 入戸野 修, 原田仁平, 三井幸雄, 宮前博, 安井正憲, 安岡則武, 山崎典昌, T. H. Tahirov

台湾側出席者：S. -L. Chang, C. -D. Hsiao, C. -H. Lee, T. -J. Lee, L. -K. Liu, S. -M. Peng, K. -B. Shiu, C. -H. Ueng, J. -C. Wang, J. -L. Wang, S. -L. Wang, Y. Wang

第4回

開催地：新竹 (Hsinchu), 台湾

台湾側世話人：Shih-Lin Chang(National Tsing Hua Univ.)

日本側世話人：橋爪弘雄(東京工業大学)

開催期間：1996.11.11～12

日本側出席者：石澤伸夫, 大橋裕二, 坂部知平, 白木靖寛, 高間俊彦, 寺嶋孝仁, 橋爪弘雄, 藤井保彦, 松下 正, 山中高光

台湾側出席者：C. -T. Chen, M. Y. Chiang, H. -H. Hung, J. -F. Lee, W. -H. Li, L. -G. Liu, Y. -C. Liu, S. -M. Peng, M. -T. Shih, S. -C. Yu, H. S. Yuan, Y. Wang



第5回

開催地：大阪, KKR Hotel Osaka

日本側世話人：甲斐 泰(大阪大学)

台湾側世話人：Hanna S. Yuan (Academia Sinica)

開催期間：1998.11.4～5

日本側出席者：石田寿昌, 岩崎不二子, 大橋裕二, 小川桂一郎, 甲斐 泰, 神谷信夫, 小林昭子, 坂田 誠, 佐々木

聡, 塩野正明, 田代孝二, 田中清明, 月原富武, 原田仁平, 福山恵一, 安岡則武, 山縣ゆり子, 山中高光

台湾側出席者：S. -L. Chang, C. -D. Hsiao, E. Huang, Y. -C. Liaw, T. -L. Lin, L. -K. Liu, T. -H. Lu, H. -S. Sheu, A. -M. Peng, S. -M. Peng, H. S. Yuan, Y. Wang

第6回

開催地：台北, 台湾

台湾側世話人：Hwei-Jiung Wang (Academia Sinica)

日本側世話人：山根 隆(名古屋大学)

開催期間：2000.12.8～9

日本側出席者：伊藤正久, 小川桂一郎, 甲斐 泰, 坂田誠, 佐々木 聡, 佐藤 衛, 佐藤能雅, 田中清明, 安井正憲, 山根 隆

台湾側出席者：C. -J. Chen, C. -H. Du, M. -C. Huang, L. -W. Hung, C. -H. Lee, T. K. Lee, K. S. Liang, L. -K. Liu, S. -H. Liaw, S. -M. Peng, Y. -J. Sun, Andrew H. -J. Wang, S. -L. Wang, Y. Wang

第7回

開催地：東京, Tokyo Garden Palace

日本側世話人：岩崎不二子(Rigaku International Corp.)

台湾側世話人：Hwei-Jiung Wang (Academia Sinica)

開催期間：2004.11.8～9

日本側出席者：秋光 純, 阿久津誠人, 伊原健太郎, 岩崎不二子, 大隅一政, 大橋裕二, 栗栖源嗣, 小林速男, 坂田修身, 坂田 誠, 田中 勲, 月原富武, 永田直美, 濡木 理, 古坂道弘, 三木邦夫, 水木純一郎, 若槻壮市, Leonard Chavas

台湾側出席者：N. -L. Chan, S. -L. Chang, C. -J. Chen, C. -D. Hsiao, C. -H. Hsu, U. -S. Jeng, C. -H. Lee, S. -H. Liaw, H. -S. Sheu, Y. -J. Sun, S. -M. Peng, H. -J. Wang, Y. Wang,

第8回

開催地：宜蘭(I-Lan), 台湾

台湾側世話人：Shih-Lin Chang(National Tsing Hua Univ.)

日本側世話人：大隅一政(KEK)

開催期間：2006.11.26～27

日本側出席者：植草秀裕, 大隅一政, 大橋裕二, 神谷信夫, 佐藤 衛, 杉山和正, 関根あき子, 高田昌樹, 津田健治, 三木邦夫

台湾側出席者：S. -L. Chang, C. -J. Chen, F. -R. Chen, C. -H. Du, C. -D. Hsiao, B. -J. Hwang, U. -S. Jeng, S. -M. Peng, H. -S. Sheu, S. -C. Yu, H. S. Yuan, W. -C. Wang, S. -L. Wang, Y. Wang

第3部

日本結晶学会と関連学会との連携

第 1 章

関連学会の創設

1. 日本放射光学会

大隅一政

1. はじめに

1982年にフォトン・ファクトリーにおいて初ビームを観測し、翌1983年には一般公開による共同利用研究が開始された。わが国では放射光X線が得られたのはこれが初であり、放射光X線の数々の特徴の中でも、特に高強度、高平行性、円滑なる白色性、高偏光性等が結晶を対象とする研究者にとっては常に「夢の光」であった。それまでは大学・研究所でX線発生装置から得られるX線で結晶の研究を行っていた研究者の多くが放射光X線を利用するようになり、放射光X線利用の回折・散乱のみならずVUV・軟X線を利用する分光学的研究課題を含めて初年度に採択された課題数は99に上った。その後も順調に採択課題数は増加の一途を辿り、1987年には採択課題数は191に上り、初年度の2倍近くまで増加した。この年にフォトン・ファクトリーが旅費を支給した利用者数は前年度1,650名であったものが2,000名に届くまでになった。

この頃までに放射光利用を目的とする加速器・光源技術はもとよりそれらを含む自然科学および工学、医学といった幅広い学問領域を対象とするような学会の必要性はPF懇談会などで議論されていたが、全国の放射光およびこれを利用している研究者が既存の放射光施設に囚われず、放射光に関する情報交換を迅速かつ円滑にし、放射光源を含む学際領域の開拓等学問的成果の向上に向けた場が必要であるとのことから新たな学会が1988年に「日本放射光学会」として設立された。ちょうど、この頃に当時の科学技術庁の予算で大型放射光施設を関西に建設したいとする動きがあり、全国の放射光関係者の総意によって建設を後押ししたいとする方々は、その総意を形成する場が学会であるとしていた。

当時の結晶学会で指導的であった多くの方々から、これらの活動は結晶学会の場で行うべきだとする意見があったが、結晶学の領域には含まれない学問領域が含まれる以上は新たな学会が必要だとの認識で結晶学会々員である方々がむしろ中心的な立場に立って新たな学会の設立に向けて活動した。新たな学会の設立は何よりも結晶学に恩恵をもたらすことになるとの考えからであった。

2. 設立までの経緯¹⁾

学会設立に向けた模索は1986年の秋も深まった頃から関係者の間で始められた。1987年に入った頃から発起人の輪を広げるとともに、同年2月4～5日に高エネルギー物理学研究所(当時)で開催された当時の科学研究費補助

金総合研究(B)(代表者：千川純一)による研究会「シンクロトロン放射光科学の将来計画の調査」における懇談会の席上で高良和武から学会設立を目指して準備を始めたので皆さん方の積極的な参加・協力をお願いしたいとの話があり、これを契機として具体的な学会設立への歩みが始まった。

1年余りにわたる学会設立までの準備期間において必要に応じて議論する場として、設立準備会、ワーキンググループ合宿、発起人総会、拡大幹事会および評議員候補者会議がもたれた。

2.1 設立準備会

第1回の設立準備会は発起人21名を集めて1987年3月9日に東京大学山上会館で開催された。参加者は以下のとおりであった。

安藤正海、石井武比古、伊藤文武、岩崎 博、大隅一政、菊田惺志、黒田晴雄、小村幸友、高良和武、佐々木泰三、下村 理、田中治郎、千川純一、床次正安、波岡 武、早川和延、富家 和男、藤井保彦、松井純爾、三井利夫、宮原恒昱

参加者の中でも結晶学会々員が半数近くである。

この会議において、学会の組織・定款・事業内容に関する議論がなされ、学会設立のための具体的な手順が検討された。そして、この議論をふまえて、以下のワーキング・グループ(WG)で次回開催の5月までに具体策を取りまとめることになった。WGのメンバーは以下のとおりである。(◎：委員長，○：副委員長)

*学会設立趣意書：

◎安藤正海，○宮原恒昱

*学会の組織・定款：

○安藤正海，植木龍夫，◎大隅一政，下村 理，松下 正，宮原恒昱

*事業内容：

○安藤正海，太田俊明，近藤泰洋，菅 滋正

◎藤井保彦，渡辺 誠

WGは佐々木泰三の紹介で、某社の富士山麓の山荘に合宿してそれぞれの案を作成した。

第2回の設立準備会は東京大学工学部において25名の参加を得て5月23日に行われ、WGの試案がおおむね了承された。また、学会の発足を1988年4月1日とし、この時期に設立総会を行うことが決まった。そしてこの時までの準備

備等に関する具体案を再びWGで検討することとなった。

この準備会では学会名に英訳をつけることとし、Japanese Society of Synchrotron Radiation Researchとすることが決定された。また、学術会議に学会として登録すること、会長の任期は1年とすることとし、また会員、学生、購読会員、賛助会員の年会費が検討された。その他、学会誌の発行は年4回以上とすることなどが決定された。

第3回の設立準備会は24名の参加により1987年10月3日に東京大学山上会館で開催された。ここでは細則(案)、各委員会規程(案)が示され、一部修正のうえ承認された。また、4月の学会発足までの具体的手順が示され種々議論の後承認された。また、発起人総会を10月に開催することが決定された。今後の設立準備から学会の正式発足までの活動を円滑に行う体制を確立することが必要で、そのための各分担事項の担当者を以下のように定めた。また事務を委託する業者も決定された。

設立準備体制

事務局：

高良和武、岩崎博、大隅一政、アイオニクス(株)
幹事(学会発足後も継続)：

庶務：田中健一郎、会計：菅 滋正

編集：宮原恒昱、行事：下村 理、渉外：藤井保彦
選挙管理委員会(◎：委員長)：

◎岩崎博、大隅一政、菅 滋正、下村 理、藤井保彦、
渡辺 誠

2.2 設立発起人総会

設立発起人総会は1987年10月31日に東京大学山上会館で代理出席を含め45名の参加を得て開催された。総会では事前に配布された、設立趣意書、組織・定款、事業内容、および設立までの手順について議論され、おおむね了承された。

発起人総会参加者：

浅見 明、蟻川達雄、安藤正海、飯高洋一、石黒武彦、
岩崎 博、植木龍夫、上村悦男、宇野良清、大隅一政、
大政正明、尾嶋正治、小寺正俊(上坪宏道代理)、川村隆明、
菊田惺志、高良和武、小早川久、近藤泰洋、坂井信彦、
佐藤 繁、塩谷亘弘、下村 理、菅 滋正、鈴木茂雄、
高橋敏男、高宮 誠、田中健一郎、田中治郎、千川純一、
床次正安、中島邦男(青木貞雄代理)、長田哲夫、波岡 武、
橋爪弘雄、簗野嘉彦、早川和延、原 雅弘、檜枝光太郎、
久継徳重、福谷博仁、富家と男、藤井保彦、堀越源一、
渡辺 力、渡辺 誠

発起人総会での学会設立の手順および設立準備体制の承認を受けて、発足時における学会組織を準備段階で決めておく必要があることから、学会発足後に有効となるべき定款・細則に沿った方法によって会長候補者および評議員候

補者の選挙を行うこととし、発起人総会で承認された選挙管理委員会が発起人全員(245名)による互選によって各々を決定した。この選挙結果は、学会発足後の総会において定款の承認を受けて正式な会長および評議員となった。

1987年12月26日には1988年1月23日に開催される評議員候補者会議に向けての、事務局、各幹事、WG有志による拡大幹事会が無機材質研究所(当時)で開催され、各幹事の分担事項についての報告を受けて審議が行われ、設立間近の学会としての入会案内、賛助会員の募集、学会誌の編集方針、年会開催などの具体的な事業計画が検討された。

2.3 評議員候補者会議

評議員候補者会議は1988年1月23日に東京大学山上会館において開催された。

評議員候補者会議の参加者：

高良和武(会長候補)、安藤正海、飯高洋一、石井武比古、
岩崎 博、植木龍夫、大隅一政、太田俊明、菊田惺志、
小村幸友、佐々木泰三、佐藤 繁、下村 理(行事幹事)、
菅 滋正(会計幹事)、千川純一、床次正安、浪岡 武、
富家と男、藤井保彦(渉外幹事)、宮原恒昱(編集幹事)、
渡辺 力、渡辺 誠 各評議員候補者
田中健一郎(庶務幹事)、柿沼孝俊(事務局)、
西野美和子(事務局)

この会議において、拡大幹事会での検討結果がおおむね承認された。これによって、4月1日の学会発足ならびに4月23日の第1回総会開催が最終的に決定した。

3. 創立総会

第1回日本放射光学学会総会は145名の参加者を得て、講演会形式として4月23日に東京信濃町の野口英世記念会館で行われた。

4. その後

学会設立後、6年目に入った1993年には、過去5年間の活動を顧みて、今後の更なる発展を期することを目的として、1993年度第1回評議員会において菊田惺志前会長から学会活動を総合的に見直すための委員会設置の提案があり承認された。その後の学会運営は基本的にはこの委員会での検討結果に沿って行われている。

委員会(◎：委員長)：

磯山悟朗、◎大隅一政、柿崎明人、田中健一郎、
谷口雅樹、原見太幹、平井康晴

文 献

- 1) 大隅一政、田中健一郎：放射光 1, 14 (1988).

2. 日本蛋白質科学会

月原富武

日本蛋白質科学会は、2001年4月1日に日本蛋白工学会、蛋白質構造討論会、蛋白質立体構造構築原理研究会が母体となって発足した。当初よりタンパク質結晶学をはじめとする結晶学にかかわる研究者が多く参画し、日本結晶学会と協力しあって来ている。

母体の1つである蛋白質構造討論会は毎年1回開催されて、1999年には第50回を迎えるに至っていた。また、タンパク質研究者の集まりとして、日本蛋白工学会は毎年年会を開催していた。1998年には、故三井幸雄(長岡技科大)が日本蛋白工学会と蛋白質構造討論会が初めて合同で開催する蛋白合同年会を主催した。会期中に蛋白工学会と蛋白質構造討論会の将来について話し合われた。そこで、日本のタンパク質科学に関連する諸学会を融合へと方向付けられて、蛋白質構造討論会と日本蛋白工学会が合同年会をもつようになった。また、文部省の科学研究費重点領域研究から出発した「タンパク質の立体構造構築原理」のワークショップも毎年開催されていたが、2000年にはこの3つの集会在融合した形で合同年会をもつことになった。3つのグループに重複して参加している人も多いので3つのグループは年会だけでなく組織として一本化し、これらの会の資産を引き継いで、2001年4月に日本蛋白質科学会が発足した。こうして、新たにタンパク質科学に関係のある研究者の集合体として、第1回の年会が大阪でタンパク質科学の高揚の中で開催された。詳しい発足の経緯は当学会のホームページに記述されているので参照していただきたい。

折しもこの発足の時期は、タンパク質構造研究者を中心に2002年にスタートした“タンパク3000プログラム”の発足に向けて、準備に奔走していた時であり、わが国のタンパク質結晶学が生化学など関連分野に広がり始めていた。結晶学会からも支援をいただいて発足した本プログラムは、発足間もない蛋白質科学会にとって追い風になった。しかし、2004年に経理を委任していた学会事務センターが倒産して、学会の全資産を失うという深刻な事態に立たされた。この危機を会員のカンパによって乗り切り、その後、順調に発展して、学会員数は1,000名強で日本結晶学会と同じ規模になっている。年会参加者は600～700

名で学会員数と比較して高い比率で、学生をはじめ多くの若い研究者にとって励みになる学会である。正確に統計をとった訳ではないが、年会でのポスター発表などを見てみると年々タンパク質の立体構造を載せているものが増えていく。構造決定を行う研究でなくても立体構造をそばにおいてタンパク質研究を進めるのが、当たり前になって来たと言える。

本学会には日本結晶学会の会員も多く参画しており、一般会員のみならず2013年度の役員でも、30名のうち1/3強の11名は結晶学会の会員である。また、学会の中心的な活動である年会の開催に関しても結晶学会の会員が重要な役割を果たして来た。過去13回の年会が開催された中で、5回の年会長は日本結晶学会会員が務めた。それらは、月原富武(阪大、第1回)、稲垣冬彦(北大、第3回)、三木邦夫(京大、第6回)、山縣ゆり子(熊本大、第9回)、田中勳(北大、第10回)である。2014年の年会長も日本結晶学会会員である佐藤衛(横浜市大)がその任に当たっている。

両学会に参画する会員は、それぞれの年会での発表をその内容によって蛋白質科学会と結晶学会に振り分けることもある。例えば、より結晶学的手法を話題にする時は結晶学会、より生物学的な機能を話題にする時は蛋白質科学会を選択の基準にする。しかし、タンパク質結晶学に限ってみれば、蛋白質科学会でも構造研究の手法が中心的なテーマとして取りあげられることが多くなっており、両者で大きな違いはない。そのために両学会を区別することなく、発表内容を準備することは稀でない。幸いなことに、日本蛋白質科学会の年会は毎年春に開催され、日本結晶学会の年会とは、ほぼ半年ずれて開催されるので、進み具合の違う内容が発表できるので両者の良い関係ができていく。ただ、両学会ではタンパク質結晶学を取り巻くサイエンスは大きく異なっている。学生や若手のみならずタンパク質結晶学に携わる研究者は、両学会で異質の刺激を享受しており、それぞれの学会の良さが活かされている。

今後とも両学会が手を携えて発展することを期待したい。

3. 「日本中性子科学会」創設の経緯

藤井保彦

1. 歴史的背景

戦後日本が国内で中性子散乱実験をできるようになったのは、欧米に遅れること10～15年、日本原子力研究所(原研, 茨城県東海村)の研究用原子炉JRR-2が完成した1960年であった。これは第二次大戦の影響により、日本の原子力研究を再スタートするには時を要したためである。しかし、本編第1部「原子炉中性子の利用」で示したように、¹⁾ 1960年代前半にはJRR-2に続いて国産技術で建設したJRR-3(1962, 東海村)、大学では今でも熱出力最大の京大原子炉KUR(1965, 熊取)の合計3研究炉ができあがった。JRR-2、-3は当時科学技術庁所轄の原研がそのミッションを遂行するために建設したものであるが、文部省所轄の大学にも大学開放研制度を通して利用の道を開いた。これは文部省が東大を通じて利用料金を一括して原研に支払い、科学技術庁が大学の教育・研究内容に干渉しないという仕組みと聞いているが、文科省となった今でも引き継がれている。この制度を利用して、全国共同利用機関として設置された東大物性研が、両JRR研究炉に相当数の中性子散乱装置を設置しこれまで共同利用に供している。特にその立ち上げ時期には、日本の結晶学を代表する三宅静雄・星埜禎男(東大物性研)らが尽力した。KURは当初から全国大学共同利用施設として、こちらも約50年間運用されている。これら3基の研究炉は主として弾性散乱としての中性子回折実験やラジオグラフィに利用されたが、わが国の物性研究を牽引する永宮健夫(阪大理)、久保亮五(東大理)らの物性理論家によりダイナミクス(磁性体、誘電体など)を観測する非弾性散乱実験や偏極中性子利用の重要性が早くから指摘された。1970年代に入って、モノクロメーターやアナライザーとして高反射率のパイロリティックグラフィイトに代表される各種の中性子光学素子の開発により、JRR-2では非弾性散乱や偏極中性子実験が可能になった。しかし、1960年代後半から建設ラッシュが続いた欧米の高中性子束炉とは40～50倍の強度の差があった(筆者の実感)。これらの施設を利用した経験者から、欧米の先端的施設に肩を並べるわが国の次期研究炉の建設要望の声が上がった。そして1970年代後半にKURの次期炉KUR IIの建設計画が具体化した。結局地元の詳細が得られぬまま断念された苦い経緯がある。

一方、1960年代後半には東北大核理研で加速器(ライナック)を用いて核反応により中性子を発生させ、中性子散乱実験を行うという先駆的で挑戦的なプロジェクトが始まった。東北大グループを中心とする精力的なパルス

中性子源・測定方法の開発研究と優れた研究テーマとも相まって、その成果は1980年の高エネルギー物理学研究所(KEK:つくば)の陽子加速器(シンクロトロン)による核破砕反応を利用した世界最初のパルス中性子専用施設(KENS)の建設へと実を結んだ。KEKはもともと全国大学共同利用機関として設立されたため、KENSは大学共同利用を前提としたが、施設とユーザーがともにハッピーであるように導入した各種の利用制度も画期的であった。²⁾

以上のような経緯から、1980年代前半にはわが国では3基の研究炉(定常中性子)と2基の加速器中性子源(パルス中性子; 東北大核理研の設備は1993年に停止)が稼働しており、一見順風満帆に見えたが、前述のように欧米の最先端施設との性能の差は歴然としていた。一方、このような施設や設備に対するユーザーや中性子コミュニティの声はどこから発せられたかという点、ユーザーの大半は伝統的に固体物理研究者であったため、年2回開かれる日本物理学会であった。特に夕方開催される中性子インフォーマルミーティング、およびその後の懇親会がその場であった。¹⁾ 教授～助手、院生が一緒になっての口角泡を飛ばしての熱い議論は刺激的であった。このようなコミュニティの意見が1つの束となって力を発揮し始めたのは、KUR II計画で挫折を味わった後の1980年代に入って、原研によるJRR-3改造計画が持ち上がったからである。

2. 「波紋」発行と「中性子研究連絡会」発足

JRR-3を改造して出力倍増、冷中性子源設置、それに伴うガイドホール建設、熱冷両中性子を使う装置台数の大幅な増加の計画は、ユーザーにとって長年の夢を叶える画期的なプロジェクトとして歓迎された。建設主体の原研と物性研を中心とする大学側との協力体制も整い、科学技術庁と文部省の理解も得て5年掛けて1990年に改造JRR-3が完成した。この改造JRR-3を用いての成果創出は、中性子コミュニティに課せられた責務であり、施設側とユーザーの情報交換の場の必要性が強く認識された。そのために1991年1月に有志によりコミュニティの情報誌としての「波紋」(Neutron Network News)が創刊された(年3回発行)。また1992年12月には学術発表・討論の場として「中性子シンポジウム」の第1回が原研(東海村)で開催された。

このような有志による活動をもっと組織的に行うための作業部会を結成し、約1年間の規定類整備と活動計画の検討の後、1993年12月に「中性子研究連絡会」が設立され、初代会長に山田安定(東大物性研→早大理工)が選ばれた。

それまでの機関誌「波紋」と「中性子シンポジウム」を引き継ぐとともに、人材育成の一環として新たに「中性子若手夏の学校」を開始した。このスクールは、JRR-3の定常、KENSのパルス両中性子を利用する特徴あるものであった。この「中性子研究連絡会」は2001年3月までの約8年間にわたって活動し、次の「日本中性子科学会」にバトンタッチした。

3. 「日本中性子科学会」設立

中性子研究連絡会時代の1990年代後半に、長年にわたって激しい議論を重ねてきたKEKの大型ハドロン計画JHF（素粒子・原子核・中性子・ミュオン）と原研の中性子科学研究計画（中性子・核変換）を統合して推進すべしという意見が強くなり、両計画に共通の中性子コミュニティの動向が注目された。この統合計画について、1999年に文部省と科学技術庁が合同で事前評価部会を開催し（筆者も委員を務めた）、約10ヶ月かけて検討した結果、現在のJ-PARCプロジェクトの推進が決まり、2000年に正式に国の認可が下りた。³⁾

このような中性子コミュニティを取り巻く環境の変化とともに、産業界ユーザーから研究発表の場として「中性子シンポジウム」では学会活動として会社から認められないという切実な声も寄せられていた。そのためもっと正式な学会を立ち上げるべく「中性子研究連絡会」に作業グループを結成し、定款や業務などの検討を行い、2001年4月に「日本中性子科学会(The Japanese Society for Neutron Science, <http://www.jsns.net/jp/>)」が設立され、初代会長に藤井保彦(東大物性研→原研, 2001.4~2005.3)が選ばれた。15名の評議員、6名の幹事(庶務・会計・編集・行事・学术交流・広報)のもとに5つの常置委員会を置いて、会員数約350名でスタートした(2013年現在では約600名)。会誌「波紋」は表紙を一新したが、1991年からの通巻として年4回(季刊)発行し、年1回の「年会」と「中性子若手の学校」も継承した。一方、2004年からわが国の中性子科学・技術に貢献した研究者あるいはグループを表彰する制度を導入し、功績賞・学会賞・技術賞・奨励賞の種類を設けて、毎年公募によって厳正な審査を行い表彰している。さらに中性子コミュニティが対応すべき重要な課題については、適宜「特別委員会」を設けて集中的な議論を行い外部への発信を行っている。これまでに、大型施設共用問題(2004)、中性子プラットフォーム構築へのロードマップ(2006)、J-PARCグランドデザイン策定に向けて(2008)、共用促進法に適合する装置選定に向けて(2010)、次世代研究用原子炉検討(2012)の特別委員会が設置された。これらは歴代会長である遠藤康夫(東



図1 日本中性子科学会がつくば国際会議場で主催した第1回アジア・オセアニア中性子国際会議(AOCNS 2011)のグループ写真

北大金研→国際高等研, 2005.4~2007.3), 山田和芳(東北大金研, 2007.4~2011.3), 金谷利治(京大化研, 2011.4~2015.3)の下で活発な活動が行われてきた。特に最近では日本学術会議や文科省等への要望書などの提出も頻繁に行っており、まさしくわが国の中性子コミュニティを代表する学会として機能している。国際的にも認知されており、2011年11月に主催したThe 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (AOCNS, 金谷組織委員長)には、アジア・オセアニア地区のみならず世界中から600名の参加者と500件の発表があり大成功を収めた(図1)。

かつて中性子研究分野は、線源として原子炉を必要としたことから、唯一のSmall Science at Large Facilityであった。しかし今では、大型加速器を必要とする放射光研究分野もその仲間入りをして、数倍の大きさのコミュニティを形成している。建設と運営に多額の経費のかかる大型施設を必要とすることから、両研究分野は運命共同体であると言えるが⁴⁾ 純粋に研究手段としての相補の利用は必然であり、日本中性子科学会と日本放射光学会、さらには日本中間子科学会(ミュオン)との連携協力が今後ますます深化すると思われる。これらの学会活動はすべて広義の結晶学を基礎としていることは言うまでもない。

文 献

- 1) 藤井保彦：日本の結晶学-続編(日本結晶学会, 2014)。
- 2) 遠藤康夫：中性子散乱(朝倉書店, 2012)中のコラム。
- 3) 有馬朗人：日本物理学会誌 66, 39 (2011)。
- 4) 藤井保彦：放射光 26, 1 (May 2013)。

4. 錯体化学会

鳥海幸四郎

錯体化学会は、錯体化学に関心をもつ研究者の組織である。錯体化学会が主催する討論会が毎年秋に開催され、金属錯体に関連する合成化学、構造化学、反応化学、溶液化学、有機金属化学、生物無機化学、材料化学などの広範な研究成果が発表されている。最近では、金属有機複合体(MOF)を用いた多孔性配位高分子の利用、太陽エネルギー変換、単分子磁石などの機能性材料、小分子の活性化や貯蔵、表面界面の利用などが注目されている。

錯体化学会の歴史を振り返ると、1942年に錯塩化学の研究者が集まり、錯塩化学討論会(研究会)を開催したことに始まるとされる。第2次世界大戦による中断を挟んで、1950年から錯塩化学研究会主催の錯塩化学討論会が復活し、1952年から毎年開催され、2013年には錯体化学会第63回討論会が琉球大学で開催された。この間、1989年に錯塩化学討論会を錯体化学討論会に名称を変更し、2002年には錯体化学研究会を学術団体、錯体化学会に改組した。これに伴い、2011年から討論会の名称を錯体化学会討論会へと変更している。会員数は千名を少し超えるほどで日本結晶学会とほぼ同規模であるが、討論会には千名以上が参加して発表件数も800件以上である。

錯体化学と結晶学の1945年以降の関係は、1988年刊行の「日本の結晶学」の第3章に、齊藤喜彦(東大物性研)により詳しく書かれている。当時盛んに研究されていたウェルナー型コバルト錯体の絶対配置と円偏光二色性について、齊藤らによってCu K α 線の異常散乱を利用して決定した経緯が書かれている。日本における金属錯体の構造化学研究は、大阪市立大学理学部化学科において、樋田龍太郎(阪大)研出身の黒谷寿雄(大阪市大、岡山理大)が仁田勇(阪大)研から齊藤を助教授に迎え、X線結晶解析法を用いてコバルト(III)錯体の構造研究を始めたことに端を発すると思われる(「日本の結晶学」, 第II部第1章, 13 関西・中国地区)。この研究室には、中津和三(関西学院大)、大井俊一郎(大阪市大)、久司佳彦(広島大、阪大)らも加わり、金属錯体の構造化学の発展に貢献した。

錯体化学の発展の歴史を見ると、X線結晶解析の果たした役割は大きく、多様な分野にわたっていることがわかる。それらは本書の構造化学(無機・錯体)と物性化学の章において、多くの著者によって執筆されている。大阪市大の黒谷研を引き継いだ大井俊一郎らによる研究は卒業生の馬越啓介(長崎大)によって解説されている。九州大学の木田茂夫、大川尚士、西田雄三らの磁性錯体の研究は同研究室出身の御厨正博(関西学院大)により解説されている。

東大物性研の齊藤研出身者の中には、大橋裕二(東工大)、小林昭子(東大、日本大)、黒田玲子(東大、東京理科大)、鳥海幸四郎(兵庫県立大)、宮前博(城西大)、大場茂(慶応大)などがいる。大橋は、コバロキシム錯体の結晶相反応を見出し、単結晶X線解析法を用いた結晶相反応の構造化学を確立した。また、多くの化学結晶学分野の若手研究者を輩出した。小林昭子は、東大理学部の佐々木行美の助手として着任し、ポリ酸の構造化学や有機伝導体の分野において優れた成果を挙げた。同じ頃、佐々木研から東大教養学部へ移った岩本振武は、金属錯体の包接化合物の化学を発展させた。齊藤は、多くの錯体化学者へのX線結晶解析法の指導を通じて貢献した。伊藤翼(分子研、東北大)もその一人であり、大環状配位子を用いた金属錯体など多数の金属錯体のX線結晶解析を行い、錯体化学の発展に大きく貢献し、錯体化学会の会長も務めた。

この10年ほどの錯体化学の大きな発展に結晶学は重要な役割を果たしてきた。錯体化学会会長の北川進(京大院工)らの金属有機構造体を用いた多孔性配位高分子の研究においては、放射光を用いた粉末回折法とMEM法を用いた結晶構造解析法が威力を発揮し、多孔性配位高分子中の酸素分子の吸着構造の決定などにより、この分野の発展に大きく貢献した。この詳細については久保田佳基(大阪府立大)が本書で解説しており、また歴史的な視点から森和亮(神奈川大)が執筆している。また、藤田誠(東大院工)らの多座配位子と金属イオンを用いた自己組織化型超分子錯体の研究では、その巨大な多面体構造と内部に生成する孤立空間の構造決定に単結晶X線解析が明確な結論を与えた。藤田らは、この金属有機構造体の包接空間に通常では結晶化が困難な極微量の分子性化合物を取り込み、その周期配列を利用して結晶構造解析に成功している。¹⁾

金属錯体のもつ本質的な特徴、構造の多様性と柔軟性は、X線構造解析による構造決定を必要とする。また、構造と電子状態や反応性との間の強い相関は構造化学の興味深い対象である。今後、錯体化学における結晶学の果たす役割はますます大きなものになることが予想される。

文献

- 1) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen and M. Fujita: *Nature* **495**, 461 (2013).

5. 日本化学会有機結晶部会

大橋裕二

有機結晶の研究がわが国で注目されたのは、1988年から1990年にかけて3年間続けられた科学研究費補助金の重点領域研究「分子性結晶の反応の解析と制御」(代表：大橋裕二)が採択されて、成果が発表されるようになった時からだと思われる。それまで科研費の総合研究というグループ単位の研究では年間数百万円程度であったが、重点領域研究では、年間数億円規模になったことによって、それまでに比べると、飛躍的な成果が得られるようになった。

この有機結晶の研究は、その後1994年から1996年までの3年間、「有機結晶環境下での反応設計」(代表：戸田美三夫)として継続され、さらに多くの研究者が参加するようになった。また1990年代には有機結晶の非線形光学特性の研究が世界的に盛んになったことから、わが国でも産業科学技術開発制度のプロジェクト「非線形光電子材料」(代表：中西八郎；1989～1999)が始まり、結晶構造と物性の相関の議論が必然視されるようになった。さらに1996年度から、科学技術振興事業団(現、科学技術振興機構)が戦略的基礎研究(CREST)を創設し、少数のグループに5年間という長期で毎年1億円以上の研究費を配分する制度が始まった。この事業に「X線解析による励起分子の解析」(代表：大橋裕二)が採択され、1996年から2001年度まで続けられた。また「有機ナノ結晶の作製と構造・物性制御の研究」(代表：中西八郎)も採択されて、1999年から2004年まで、新分野展開として続けられた。

これらの研究を通じて、有機化学、高分子科学、分光化学、結晶化学、理論化学、物性化学などの研究者が共同して「有機結晶を利用する化学」の研究が広範に進められることになった。

一方、日本化学会では1995年度の井口洋夫会長の指示で、学術活性化委員会がスタートして、学会の活性化が検討された。その一環として、これまで20年近く新設されていなかった部会を新たに発足させて会員の自主的な研究をサポートすることが提案された。この委員会の委員であった中西と大橋が「有機結晶部会」を提案し、ほかに、「バイオテクノロジー部会」の提案もあった。この2つの部会は、これまでの化学の研究領域を融合したものであり、活性化をもたらすものと認められて、新たな部会として発足することになった。

そして、有機結晶部会の基本方針として、「基礎から応用」まで含むこと、結晶にこだわらず「広い意味の固体」を対象とすることにした。

この最初の立ち上げとなった講演会が、翌年の1996年3月に日本化学会春季年会の会場の隣にある青学会館で開かれた。この講演会には100名以上の参加者があり、以下のような講演が行われた。

- 1) 有機結晶研究会発足にあたって(大橋裕二)
- 2) 有機結晶の作製と光物性(中西八郎)
- 3) カルバゾール誘導体結晶の非線形光学応用(雀部博之)
- 4) 分子性磁性結晶工学の課題(工位武治)
- 5) 有機結晶の超光速反射分光(増原宏・朝日剛)
- 6) 分子性超伝導体の構造と物性(斎藤軍治)
- 7) 分子膜の自己組織性を利用した有機分子の規則的配置(国武豊喜)
- 8) 結晶場を利用した新規反応と反応性制御(西郷和彦)
- 9) 有機結晶多形と相転移(小林隆史)
- 10) NMRおよびX線回折を主とした有機結晶錯体の構造解析(阿部敏)
- 11) 結晶相反応における分子の動き(大橋裕二)
- 12) 結晶格子中で異分子間光反応をいかに起こすか(小島秀子)
- 13) 結晶間分子移動と結晶相有機化学反応(戸田美三夫)

この講演会の参加者が中心となって、翌年の1997年3月に設立総会を年会会場の立教大学で開催し、日本化学会の中に正式に「有機結晶部会」として誕生した。組織は、部会長、副部会長、幹事5名から執行部を形成した。初代会長は戸田、副部会長は大橋・中西でスタートした。

そして、春の年会には「有機結晶」の口頭発表の分科が設けられ、秋の年会では独自に総会が行われた。その後秋の年会が廃止になった後は、「有機結晶シンポジウム」を毎年開催している。また、広報委員会が作られ、年2回の広報誌を発行し、ホームページを管理している。

(<http://occ.chemistry.or.jp>)

なお、数年前から、サブグループ制度を発足させ、小規模で活動できる体勢を整えた。現在、「有機粉末結晶構造解析」「有機エレクトロニクス」「液晶」の3つのサブグループがある。現在、春の年会での「有機結晶」の分科の参加者は120名を超えており、秋の「有機結晶シンポジウム」の参加者は160名に達しており、年々参加者数は増加している。

第2章

関連学会からのメッセージ

金属錯体の多様な立体構造は 結晶学によりベールがとかれた

錯体化学会会長 北川 進

金属錯体は金属イオンと有機分子、無機イオンからなる複雑な構造体(日本語では錯体、英語でComplexと呼ばれる)である。炭素を基本構成原子として組み上がる有機分子では、隣に何が存在するかがわかれば(一次構造)その立体構造をも明らかにすることが可能である。これは炭素原子の価数が4価であるためにこれに基づいて構造を推論することが可能なことによる。一方、金属イオンは金属元素の種類(周期表における前周期、後周期かなど)、酸化数(一価、二価、三価など)によりこの金属原子、イオンに結合する(配位する)原子の数が異なり、したがってこの金属原子、イオンの周りの立体構造(平面四角、四面体、八面体など)は異なる。これは有機分子のように一次構造の情報だけでは立体構造を推論できないことを示している。すなわちX線構造解析法によらなければならない。金属原子が直接相互に結合した金属クラスター錯体も数多く存在する。この場合、金属-金属間結合については、単、二重、三重、四重結合があり、直接金属-金属間結合距離を測定する必要がある。この化学を築いたF. A. Cottonはいち早くX線構造解析の手法を導入し、世界で初めて金属-金属間に四重結合が存在することを実証した(1964年)。一方、分子性の金属錯体に加えて、金属-有機配位子-金属…と無限に結合したネットワーク型金属錯体が存在する。これに加え、無機イオン(オキソイオン、ハロゲン化物イオン、シアン化物イオンなど)が結合したネットワーク構造などが存在して多彩である。金属-有機配位子によるネットワーク錯体は、配位高分子(Coordination Polymer: CP)または金属-有機骨格体(Metal-Organic Framework: MOF)と呼ばれ、ネットワークから作り出されるナノ空間が物質の貯蔵、分離、変換など多様な機能を産み出すことから錯体化学のみならず、ほかの化学分野、物理、生物学まで巻き込んで、世界的に活発な研究が展開されている。このCP、MOFの化学が発展するためにはX線構造解析法なくして現在はあり得ないと言える。銅一価とアジポニトリルによるCPの結晶のネットワーク構造が齋藤喜彦らにより世界に先駆けて報告された(1959年)。日本が先導していることを如実に表しており、大変感慨深いものがある。この錯体は残念ながらナノ空間をもたず多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer: PCP)ではない。

さて、現在の錯体化学は、物質の貯蔵、運搬、触媒による変換、磁性、伝導性、誘電性、光機能性などを有する錯体材料を創出している。この新しい化学を拓くためには、単に錯体の静的な構造だけではなく動的な構造、過渡的な構造、準安定構造を調べる必要がある。特に、物質と結合

したり解離する状態を知って反応機構を解明し、電場、磁場、光に応答して変わる構造を追跡するなど、ますます、その場分析、ほかの測定法との結合による同時測定、きわめて速い過程の追跡などX線解析法のハード、ソフトの発展に期待するところが大きい。そのためには、物質を扱う人(錯体化学者)のみならず、X線解析装置の作製、維持管理、研究者支援を行う人々、これを発展させる組織、支援する政治家など総合的に見渡していく必要があるであろう。錯体化学会は個々の研究者だけでなく、組織としてもこのX線結晶学、施設、体制の発展に、若手を育成しつつ貢献する必要があると考えている。この記念すべき機会に数多くの分野の研究者が集い、交流してさらなる新しい次元を目指した取り組みが活発化することを望んでいる。

Susumu Kitagawa

X線結晶構造解析技術の進歩と日本化学会、 そしてわが研究

日本化学会会長 玉尾皓平

世界結晶年2014 (IYCr2014)を日本化学会会員とともに祝うとともに、化学の発展へのX線結晶学からの多大なる恩恵を振り返り、今後の更なる進歩につなげる機会としたいと思います。

日本化学会会員は1997年に発足した有機結晶部門を中心に有機結晶ディビジョンとも連携して活動されており、本年3月末の第94春季年会では特別企画「化学における結晶学(現在・過去・未来)－世界結晶年2014－」が開催されます。また、「X線結晶解析の検証」植草秀裕、化工誌、65, 773 (2013)や昨年(2012)の第93春季年会での特別企画「単結晶X線構造解析の注意点－論文投稿前のチェックCIFの活用」などで注意を喚起するとともに、ジャーナル編集部にてチェック体制を導入し、誤りのないX線結晶構造解析データの発表に万全の態勢を整えてきました。

わが国のX線結晶構造解析の歴史を日本化学会賞受賞者(敬称略)でたどると、1967年度、斉藤喜彦「金属錯体の絶対配置に関する研究」に遡り、続いて1977年度、角戸正夫「X線結晶解析による蛋白質の分子構造の決定に関する研究」から、2001年度、大橋裕二「結晶相反応の時分割X線解析による分子性固体反応の機構の解明」へと飛躍的に発展します。また、1999年度学術賞、松野信也・久芳将之・表和彦「高性能斜入射X線解析装置の開発と応用」や、2004年度化学技術有功賞、城始勇「卓越したX線結晶構造解析技術に基づく基礎化学研究への多大なる貢献」にもつながります。

私自身にとっては、1990年頃、当時まだ塩野義製薬におられた城始勇博士との幸運な出会いが有機合成反応開

発研究から有機構造化学への方向転換のきっかけとなりました。城博士は上記の齊藤喜彦らのウエルナー型錯体の絶対構造決定に関する世界初の論文, *Acta Cryst.* **8**, 729 (1955), に名を連ねておられるX線結晶構造解析のプロ中のプロですが、当時は構造決定に4年間もの歳月が費やされたと聞いております。1990年当時は京都大学にはX線結晶構造解析装置は普及しておらず、城さんからファックスで送られてきた5配位ケイ素化合物の構造の美しさにたちまち魅せられてしまい、どんどん構造化学の研究にのめり込みました。京大のわが研究室にX線結晶構造解析装置が導入できたのは1998年のことでした。すでに自分たちで測定ができ、しかも2~3日もあれば構造が決定できるまでに発展していました。理研に移ってからは、SPRING-8での構造解析を含めて、橋爪大輔さん(大橋門下)との出会いで構造化学研究はさらに深化しました。

X線結晶学と技術の急速な進歩をもたらしてくれた専門家の方々への感謝と敬意を表するとともに、XFELを含む新たな構造解析技術の更なる進歩に夢を膨らませています。

Kohei Tamao

結晶学と金属学

日本金属学会会長 掛下知行

結晶学の始まりは17世紀に遡る。その当時は、さまざまな場所から採取した鉱物の面と面のなす角に共通性(面角一定の法則)があることを見出すなど、多面体の構成でできる形態を研究する学問として位置づけられていた。19世紀の終わりにレントゲンによりX線が発見され、それにより三次元的に規則正しく繰り返して配列した点による結晶格子のモデルが提唱された。20世紀になりラウエが結晶を用いたX線の実験を行い、ブラッグ父子が原子列からの干渉理論を発表したことにより、原子の配列とそれまでの結晶格子のモデルの関係が整理された。また、エヴァルトの理論が提唱されたこともあり、それ以来、結晶学の研究は逆格子での観察により実格子の原子の配列を調査することになり(回折結晶学)、19世紀中頃までの結晶学の研究とは違った発展をたどることになる。この発展は、電子の振る舞いを記述する固体電子論の発展にも大きく貢献することになった。

結晶学が金属学へ果たした役割は、材料研究の発展のみならず観察装置の開発やコンピュータ技術などの発展に寄与している。材料研究としての金属へのかかわりは日本の科学者の貢献が大きい。本多光太郎先生の研究室で金属の状態図の研究、固溶体の研究、相転移の研究が行われた。これらの中で本多光太郎先生と西山善次先生のFe-Cの侵入型固溶体の研究は、マルテンサイト変態の研究へとつな

がり、その後の鉄鋼材料の開発に寄与することになる。また、規則合金、長周期構造、金属間化合物とその長周期構造の研究がなされ、これらは構造安定性の問題として位置づけられ、散漫散乱の実験により、フェルミ面と相安定性の理論が構築された。最近では生体材料の配向性ならびにそれを導くタンパク質の構造解析の研究も行われている。さらに、準結晶の研究により、従来の三次元の規則性、周期性の概念を変える、結晶の再定義へと進展している。

観察装置の開発としての結晶学の果たした役割は、初期の頃のX線回折をはじめ、電子顕微鏡、中性子回折装置ならびに放射光の開発に寄与している。特に、放射光の利用により短時間の相転移などの*in situ*の観察ができ、これまで困難だった課題に挑戦できる可能性がある。また、コンピュータの能力とその技術の発展にも回折学は寄与している。その結果、自動化された観察手段が多く研究者により容易に使われるようになり、材料研究が著しく進展している。さらには解析にもコンピュータの利用が盛んに行われている。具体的には、フーリエ変換ならびに直接法と呼ばれる単結晶X線回折データを利用して原子配列を決定する方法に使われている。また、Rietveld法が発達し、原子位置を求めることがより身近になってきた。

このように、現在では、精度の良い実験とコンピュータ解析により、豊富な結晶学に関する科学的知識を得ることができる。しかしながら、コンピュータの利用により何らかの解が得られるようになるが、その解が正しいかの判断を常に行う姿勢が必要と感じている。

Tomoyuki Kakeshita, 大阪大学大学院工学研究科(教授)

日本結晶成長学会とIYCr2014

日本結晶成長学会会長 古川義純

“結晶”に対する一般的なイメージは、その外形に現れるマクロな対称性と美しさ、および原子あるいは分子の空間配列のミクロな規則性にあるかと思います。結晶学も結晶成長学もこれらの特性を探求することを目的としています。特に前者は結晶成長学がそして後者は結晶学が得意とする分野であります。もともとは、両者は一体のものであったはずですが、学問の進歩とともに少しずつ離反が起き、現在の結晶学と結晶成長学という分野が確立されました。

結晶学会の設立は1950年とのことですが、日本結晶成長学会はこれより遅れて、1974年に設立されました。この年、東京において開催された第4回結晶成長国際会議が直接の契機となったと聞いていますが、これに先駆けて文部省(当時)科学研究費補助金特定研究で「結晶成長の研究」の課題が採択されるなど、学際的な結晶成長研究の機運が高まっていたことも重要な背景でありました。

日本結晶成長学会は、現在においても多くの学協会との密接な関連の下に成立していますが、中でも日本結晶学会との結びつきは、上に述べた歴史的経緯もあり特に近い関係にあります。結晶学分野では、結晶構造の決定とそれをもとにした機能や物性との関連、さらにはそれらが自然界や生体内で果たす役割など、きわめて幅広い研究がなされています。このような結晶の研究を行うためには、結晶の生成の履歴などを明らかにすることも重要な鍵を握ると考えられ、特に結晶成長学ともきわめて関連の深い点であります。

しかしながら、両学会の関連を思い返してみると、個々の研究者間での交流は盛んでありますが、組織レベルでの交流は十分に密接であったとは言い切れない側面もあります。結晶学と結晶成長学で取り扱う研究内容は、表裏一体の関係であり、どちらかの視点が欠けた研究は進展が望めないとも言えるでしょう。このようなことから、今年1年間の世界結晶年の活動は、両学会の関係をより密接なものにする最良のチャンスが巡ってきたと言えます。結晶成長学会は、ちょうど創立40周年を迎えることもありますので、この世界結晶年の活動には積極的に貢献していきたいと考えています。これを機会に両学会の関係がより建設的な方向に発展することを大いに期待したいと思います。両分野の研究者がこのようなことを少しでも意識するように、両者の活動がリンクし更なる発展を遂げることができると確信します。世界結晶年が、両学会をいっそう強固な協力関係で結びつける契機となることを、心から期待いたします。

Yoshinori Furukawa

日本結晶学会と日本顕微鏡学会との連携： 構造解析への回折と像観察の融合

日本顕微鏡学会会長 大野伸一

日本顕微鏡学会は、1949年に日本電子顕微鏡学会(旧名称)として設立され、1970～1980年代には、材料・生物学分野において、電子顕微鏡学が隆盛を極めておりました。その後、プローブ顕微鏡や共焦点レーザー顕微鏡を取り込み、学会名称が2002年には「電子」をとって、現在の日本顕微鏡学会となりました。しかし、材料系および生物系の超微形態学的解析の主要な手段として、電子顕微鏡の役割が変わるものではありませんでした。

さて、先端材料の構造解析においては、X線や中性子のように「回折」現象(あるいは逆空間)の解析に重点を置く手法と、光学顕微鏡や電子顕微鏡のように「像」(実空間)解析に重点を置く2つの大きな流れがあると言えます。日本結晶学会には主に前者の「回折」、一方日本顕微鏡学会には後者の「像観察」を専門とする研究者が活動してい

ると言えましょう。特に透過型電子顕微鏡(TEM)は、多段電子レンズ系や絞り(aperture)を駆使することにより、ミクロンからナノサイズ領域の回折図形と像観察を同時に行えるという特徴を有するため、多くの研究者が日本顕微鏡学会と日本結晶学会の双方に所属して情報交換を行い、多大な成果を挙げてきたと言えます。とりわけ1980～1990年代のいくつかのトピック、(1)表面超構造の解析、(2)酸化物高温超伝導体の発見とその解析、(3)カーボンナノチューブなどのナノ物質の解析等では、顕微鏡学会メンバーは高分解能電子顕微鏡法(HRTEM)やプローブ顕微鏡(STM, AFM)で、一方、結晶学会メンバーは粉末回折法や表面回折法、放射光解析などを活発に展開して、ともに先端材料科学に大きく寄与したと考えます。このような背景から、1997年の日本結晶学会誌(39巻)では顕微鏡学会メンバーを執筆者とする、「入門講座-これから電子顕微鏡を始める人へ」が、また2002年の44巻にはその続編「入門講座 電子顕微鏡入門講座(中級編)」が掲載されました。

また、生体高分子などの生物試料の構造解析においては、その高分解能解析のため結晶試料が利用されています。そのうち、膜タンパク質の二次元結晶からの結晶構造解析では、電子回折と電子顕微鏡像観察の両方の技術を統合することで、1990年以降、いくつかの生体高分子の原子モデルが得られています。その構造解析の多くに日本の研究者がかかわっているのは、日本顕微鏡学会と日本結晶学会の協力の成果と考えます。

このように回折に軸足を置く日本結晶学会と像観察に軸足を置く日本顕微鏡学会は車の両輪のような深い繋がりをもって、今後も先進的な材料科学や生体構造解析の発展に寄与するものと確信しております。

Shinichi Ohno

高圧実験における結晶学

日本高圧力学会会長 高橋博樹

日本高圧力学会は圧力技術を共通のテーマとし、圧力技術開発をはじめ、物理学、地球科学、化学、生物学などの基礎科学から、応用科学まで広範囲な分野の研究者または企業の方々が会員となっています。圧力は物質の状態決定には必須の物理量ですが、これを実験上の極限まで高めていくと未知のフロンティア領域となります。高圧力のフロンティア領域では1940年代にP. Bridgmanが物質の圧縮率や高圧力下で誘起される相変態などを次々と明らかにし、物理の基本的な法則の確立に貢献すると同時に、高圧物質合成による新物質創成などの魅力ある研究分野の基礎を築いています。その後の進展で、高圧力技術は物理学、

化学をはじめ地球科学や生命科学などより広い分野とも交流が開け、物質科学のなかでも重要な実験手段の1つとなっています。このような異分野間の活発な交流により多くの研究者を引きつけ、高圧科学は発展を続けてきました。特に静的な超高圧を数百万気圧まで発生できるダイヤモンドアンビルセルが開発され、X線回折実験と親和性がよいこともあり、高圧下における構造解析が活発に行われるようになりました。また、高圧下ではさまざまな測定が行われておりますが、電子物性、磁性、光物性などの圧力効果の理解には結晶構造解析が必須となっており、地球科学では高温高圧下の結晶構造解析や構造計算が地球深部の理解に重要な位置を占めています。また、最近活発に行われている高圧合成による新物質開発や、溶液反応や生命科学の高圧分野におきましても、高圧下の構造解析が大きな役割を果たしています。放射光施設やJ-PARCの建設により、高圧下の結晶構造解析実験の機会が増え、結晶学とのかかわりもますます大きくなっています。2012年9月には水戸でIUCrの高圧コミッション会議「高圧下の結晶学の進歩」が日本高圧力学会との共催事業で開催され、多くの高圧研究者が参加し日本の活発な高圧研究を世界にアピールすることができました。日本結晶学会に関しましては、長い歴史とすばらしい業績の上に、結晶学を基軸としてさまざまな専門家が活発に活動されており、対外的に講習会や講演会を開催するなど、大きな存在感をアピールされていると感じています。結晶学の発展はそのまま高圧科学の進歩にも直接つながっております。世界結晶年を契機として今後の日本結晶学会のさらなるご発展をお祈りいたします。

Hiroki Takahashi

日本結晶学会と日本鉱物科学会： 世界結晶年を祝して

日本鉱物科学会会長 村上 隆

日本結晶学会と日本鉱物科学会(旧日本鉱物学会)の関係はそのまま日本における結晶学と鉱物学の関係で、歴史的に深い関係を保ってきました。日本結晶学会の創立は1950年、日本鉱物学会の創立は1952年で、これが日本の結晶学と鉱物学の進展の原点となりました。その後の2, 30年間、鉱物学はX線結晶学を基本とする鉱物の結晶構造解析の全盛期となりました。理論面、実験面両面とも結晶学の発展なくしては、鉱物学の発展はなかっただろうと思われまふ。日本結晶学会と日本鉱物科学会の歴史的に深い関係は、伊藤貞市*、定永両一*、竹内慶夫*、森本信男*、丸茂文幸、床次正安の諸先生方(*は故人)が両学会の会長を務められたことからわかります。また両学会の共通会員は列挙できないほど多数にのぼります。

その後、電子線を使った結晶学(主に透過電子顕微鏡法)により、両学会はさらなる発展を遂げました。近年になりまして、両学会ともその研究分野を広げているように見えます。日本結晶学会は、特に放射光の利用に伴い、鉱物学、物性・材料分野、化学、タンパク質をはじめとする生物学という幅広い専門分野からなる学際的研究を進めているようです。一方、日本鉱物科学会は、コア、マントル、地殻、表層、惑星とあらゆる空間を対象とするようになり、さらには生物科学、環境科学、大気科学に進出しようとしています。このように両学会は一見異なる展開をしているように見えますが、それぞれ「結晶」と「鉱物」を基本にしているのでこのような展開になっただけで、この姿勢は、黎明期の両学会の姿勢をそのまま受け継いでいるように私には思えます。

ラウエ、ブラッグに始まる近代結晶学から100年経ち、「世界結晶年2014」を迎えるにあたり、先駆者達の足跡の偉大さに打たれながら、その後の結晶学が学問的にまた社会的に果たしてきた役割にも感嘆の念を禁じ得ません。結晶学と鉱物学の将来の発展のために、日本鉱物科学会は今後も日本結晶学会との緊密な関係を保っていきたいと考えております。最後になりましたが、日本結晶学会のますますのご発展と世界結晶年2014のご成功をお祈りします。

Takashi Murakami

日本材料学会と結晶学

日本材料学会会長 坂根政男

この度、日本結晶学会では世界結晶年を記念して「日本の結晶学Ⅱ-その輝かしい発展-」を出版されるとの由、心から敬意とお祝いを申し上げます。日本材料学会では、金属材料、高分子材料、木材、岩石、コンクリート等の広範囲な材料の物性、強度、創成等についての研究活動を行っています。これらの材料の多くは結晶構造を有しており、その意味では、貴学会と日本材料学会とは研究の手法はやや異なっているものの、研究対象とする材料は似通っているものが多いかと思ひます。また、日本材料学会には、現在27の部門委員会という名称の各専門分野の研究グループが活発に活動しており、貴学会と関連のある部門委員会としては、例えば、「X線材料強度部門委員会」や「塑性工学部門委員会」等が挙げられると思ひます。前者では結晶からのX線や放射光回折を利用した残留応力測定や転位組織等の解析等が研究されており、後者では結晶塑性理論に基づく単結晶や多結晶材料の弾性や塑性変形挙動が研究されています。とくに、近年、学会での研究成果を社会還元すべく、各部門委員会からの、試験法の学会標準、各種データベースおよび研究成果報告書等の発行事業に取

り組んでいます。その意味では、2002年に発行された「X線応力測定法標準－鉄鋼編－」も貴学会との関連のある研究活動の1つであると思います。

日本材料学会も他学会と同様、近年、会員数の減少が続いており、対応策として、会員に魅力のある学会にするべく改革を進めております。改革の柱は、前記した部門委員会の活性化と論文誌である「材料」の改革です。わが国の人口構成や企業や大学での研究のあり方もかかわっており、なかなか有効な手立ては見つけにくい状況ですが、理事会を先頭に知恵を出し合って、改革を進めております。その意味では、学会間の連携も重要な改革の糸口の1つではないかと思っており、将来、貴学会との連携事業などとおして、両学会の活性化に相乗的な効果のある取り組みにもご協力いただければ幸甚に存じます。

末筆になりましたが、ますます貴学会が発展されることを祈念しておりますとともに、日本材料学会にこのような文章を寄せさせていただく機会をいただいたことを深く感謝しております。

Masao Sakane

結晶、「沈殿したタンパク質のかたまり？」

日本生化学会会長 中西義信

James Watson氏とFrancis Crick氏によるDNA構造の推定がRosalind Franklin氏の撮影したDNA結晶のX線写真に基づくことはあまりにも有名な話です。これは、生化学における遺伝子関連の研究は結晶学がなければ成り立たなかったかもしれないことを示します。生化学的手法でタンパク質の働きを調べる場合も、結晶の解析でもたらされる立体構造の知見は研究の立案と実施の基礎となります。このように、結晶学は生化学分野の研究の基盤を形成すると言っても過言ではありません。

しかし私は、以前にはそのように理解していませんでした。と言うより、結晶構造の解析を過小評価していました。かれこれ20年以上も前のことになりますが、私は友人とともにある小さな研究集会をお世話していました。その会は、'学問領域を限定せずに集まった若い研究者がくったくのない議論を交わす'ことを目的として、年に一度、関東や関西の施設を利用して開催されていました。そこにはタンパク質の立体構造をX線結晶構造解析法で決定している人も参加してきます。彼らが'構造の模式図'を発表するたびに、私は、“えっ、結晶って沈殿したタンパク質のかたまりでしょう。あなたはタンパク質が水に溶けて動くことを知らないのですか？”と、くっつかかります。彼らは、“中西さんこそ何も知らないようですね。結晶には水も含まれていて、結晶となったタンパク質は水に溶けて

いる時の構造を保っているのですよ”と反駁してきます。受けて立つ私は、“あなたはタンパク質の立体構造を決めるだけで、ゴールであるはずの機能解析は他者に委ねていますよね。そんなやり方が研究と言えるでしょうか”と応酬します。構造生物学を専門とする参加者の発表では、このような議論が延々と続いたものでした。

月日は流れ、個々のタンパク質のみならず、リボソームやRNA合成酵素といったタンパク質複合体全体の立体構造がX線結晶構造解析法で解き明かされる時代になりました。タンパク質立体構造の情報が有効な医薬品の開発につながる例もたくさん知られています。今では私は結晶学の重要性を認識して以前の無知を恥じ入りつつも、その頃の'けんか腰の議論'が結晶学者を刺激して、彼らの研究の発展に少しでも寄与して欲しいと願うばかりです。

Yoshinobu Nakanishi

結晶学と生物物理学の未来

日本生物物理学会会長 難波啓一

欧米の生物物理学の創始期からさほど遅れることなく設立された日本生物物理学会は2010年に創立50周年を迎えましたが、その黎明期である1960年代はタンパク質や核酸など生体高分子の結晶構造解析の黎明期と重なり、その学問的な発展も生体高分子の結晶化技術や構造解析技術の発展の歴史と深く関係しています。

物理学を基盤として生命のしくみを探ろうとする生物物理学は生命科学の基盤をなすもので、あらゆる学問分野を融合し、実験計測、計算科学、理論的取扱等における新たな手法を開拓し開発することで、生命のメカニズムに対する深い洞察を得てその基本的理解を深めることを目標としています。個々の生体分子や細胞システムの動的な挙動や相互作用を観察・操作するのみならず、生体分子やその複合体である超分子の立体構造とその動的変化を原子レベルで解明することも重要な研究領域であり、結晶学を基盤とした分野の大きな貢献があってこそその発展の歴史があります。

1970年代から1980年代にかけては、まだ水溶性で比較的低分子量の生体高分子に限られていた結晶構造解析が、1990年代以降は膜貫通型タンパク質や巨大な超分子、そして正二十面体対称性をもつウイルスのように生体に近いものに至るまで、その立体構造が原子レベルで明らかにされ、酵素活性部位における化学反応のしくみだけでなく、タンパク質と核酸の相互作用による遺伝子発現制御やリボソームによるペプチド合成、そしてイオンチャネルやイオンポンプのしくみまで、基本的な生命機能が原子レベルで解明されるようになりました。それはもちろん、生体分子の大量発現・精製・結晶化の技術、放射光施設で得られる

波長可変の高輝度X線、電子線照射損傷を低減する低温電子顕微鏡、高輝度の中性子源、高速高感度の二次元X線検出器、高速計算機、そして高精度で使いやすい解析プログラムなどさまざまな技術進歩がもたらしたものであり、すでに生命科学にとって欠くべからざる重要な計測技術としての立場を確立しています。

生命の謎を解き明かすことをめざす生物物理学の輝かしい未来は結晶学の一層の発展にかかっていると一言ではありません。今後もその成果を医療や産業へ応用し人類社会の健全な発展に貢献することをめざした、結晶学会のますますの発展と結晶学分野における若手人材の育成に、大きな期待を寄せるものです。

Keiichi Namba

結晶学を支える中性子、 中性子を支える結晶学

日本中性子科学会会長 金谷利治

今年(2014年)は国連総会で制定された世界結晶年(IYCr2014)であり、数々の記念行事や催し物が世界各国で繰り広げられている。結晶学が、固体物理、化学、材料科学、生物学、医学をはじめとするサイエンスはもとより、産業界や一般社会へも大きく寄与してことは疑いがなく、とりわけ日本結晶学会の貢献の大きさに心から敬意を表し、世界結晶年をお慶び申し上げます。

さて、X線と中性子が結晶学、特に広い分野での結晶構造解析に貢献してきたのは疑いがない。私の専門分野(高分子・ソフトマター)の研究においても結晶構造解析は古くから力を発揮している。高分子の最初の結晶構造解析は1913年に西川正治によりなされた[S. Nishikawa and S. Ono: *Proc. Math. Phys.*, Tokyo, 7, 131 (1913)]. 驚いたことに、ブラッグ親子によるブラッグ則の発見、寺田寅彦のX線回折論文がNatureに掲載された年と同じである。西川が最初に手がけた物質は、繊維状物質、ラメラ状物質および粒状物質であったが、高分子にとり重要なのは繊維物質であり、無機の石綿(アスベスト)や有機の絹、木材、竹、麻が含まれていた。後にセルロースのX線繊維図形の発見者について論争があった時、Herzorgは1924の論文で「繊維のX線的研究のプライオリティは日本人の手に譲らなければならない」と述べている。

中性子を振り返ると、X線が電子により散乱されるのに対して中性子は原子核により散乱されるため、磁気構造の解析や、X線ではほとんど見えない水素原子の位置決定などに大きく貢献してきた。また、フォノン分散曲線の決定などダイナミクスへとその研究領域を広げ、最近では、小角散乱による巨大分子の構造解析やスローダイナミクスの

研究など、その研究分野は新たな世界最高強度のパルス中性子源J-PARC/MLFの稼働と相まって、ますます拡大している。狭義の意味では扱う物質は必ずしも結晶ばかりではないが、これらの研究が結晶学にその根っ子をもってすることは疑いなく、相補的な関係にある日本結晶学会と日本中性子科学会の関係が今後とも弱まることはないであろう。

最後になったが、世界結晶年がこれまで結晶学がなしてきた人類の幸福への大きな貢献を後世に伝えると同時に、この後の結晶学の一層の発展、学術と産業の連携の強化、未来を担う人材の育成に大きく寄与する契機となることを祈念している。

Toshiji Kanaya, 京都大学

結晶学への期待

日本放射光学会会長 村上洋一

このたび世界結晶年を迎え、結晶学および結晶学会のますますのご発展をお慶び申し上げます。多くの方が結晶学の輝かしい歴史と今後の重要性を、あらためて認識する機会を得たのではないかと思います。われわれは、雪の結晶の精緻な構造や、植物・生物が自ら創り出す多彩な形を目にするとき、この世界の計り知れない不思議さを感じることがあります。これら構造の基本には結晶があります。また物質がもつ機能の多くが、単位格子の繰り返しである結晶を舞台にして発現します。この結晶の周期性こそが、われわれの世界の多様性を生み出していると言っても過言ではないと思います。そのため結晶学はすべての学術分野の基礎を支える基盤分野となり、その発展は学術のみならず産業にまで大きな影響を及ぼしてきました。結晶学それ自身の中にも、基礎的から応用的まで幅広い研究分野が存在されています。したがって、結晶学は多くの学術・産業分野を繋ぐ横糸のような役割を果たしていると言ってもよいでしょう。

放射光科学もその基礎を結晶学に置いており、さまざまな分野の中でも特に結晶学との繋がりは深いものとなっています。放射光科学の研究対象は多岐に及びますが、放射光を利用して結晶構造あるいは電子構造を調べようとする時、どのような研究対象でも結晶学の知識なしに済ませることはできません。結晶学分野のある発展が、放射光科学の中に新しい研究分野を生み出したという例は数多くあります。今後、このような発展をさらに伸ばしていくためには、各学術分野が結晶学と緊密な連携をもつことが必要です。例えば、連携が重要であると考えられる新分野が萌芽期を迎えるときには、関連する学会群で合同のシンポジウムを企画するなどの活動を積極的に行ってはどうでしょう

か、そのためには、各学会の幹事会レベルの間で定期的な情報交換が重要な役割を果たすと考えます。

結晶学の対象はますます広がっており、周期性をもつ結晶に限らず、非周期系にまで及んでいます。そこでは平衡状態だけでなく準平衡状態または非平衡状態における系の研究が重要になってきます。光などの外場によって誘起される新しい状態の研究や生命現象の基本となる非線形現象も、今後の結晶学の本格的な研究対象となっていくのではないかと期待しています。放射光学会としては、今後とも結晶学会と緊密な連携を取りながら、新しいサイエンスの開拓に取り組んでいきたいと考えています。

Youichi Murakami

国際結晶年によせて

分子科学会会長 阿波賀邦夫

結晶学100年の節目を記念した国際結晶年を、分子科学会を代表いたしまして心よりお慶び申し上げます。

分子科学の研究におきまして、分子構造や分子間配置は、その物性や化学反応を理解する上で欠かせない基本情報です。実際、多くの分子科学会会員が、結晶学そのものや、結晶構造解析の恩恵を受けてきました。そのなかでX線結晶構造解析は、分子科学の研究手法の中で、この数十年の間に最も著しい進歩を遂げたものの1つと言っても過言ではありません。初期の単結晶構造解析では、銀塩フィルムを用いた振動写真に現れる反射スポットの面積を手作業で測定して回折強度を求め、手計算で構造を解析するという方法により、1つの結晶構造解析に数ヶ月以上を要し

たと聞いております。1980年代には4軸ゴニオメーターのコンピューター制御により、各反射スポット強度の自動計測が実現し、飛躍的な労力低減と精度向上が実現され、解析に要する時間は2日～1週間程度になりました。さらに1990年代以降、ローター線源や集光光学系の導入によるX線強度の大幅な強化、イメージングプレートやCCDのような二次元検出器の導入、計算速度の数桁にもものぼる高速化などにより、近頃では3～4時間程度で測定・解析が完了します。このような新技術による時間短縮だけでなく、グラフィカルユーザーインターフェースをもったコンピューターを利用した直観的な解析プログラムの普及により、結晶構造解析はきわめて日常的な研究ツールとなっています。このようなX線構造解析の進歩と普及は、適用範囲の広がりにも繋がり、極低温から高温までの温度可変計測、光や電流・電圧、圧力などの外場印加下での構造追跡、さらに近年では放射光施設の利用機会も大幅に増え、目に見えないような極微小結晶や微結晶粉末の構造解析も可能となってきました。近い将来、生体分子のような巨大分子をはじめとする、数百オングストロームを超えるような格子定数をもつ結晶の構造解析や、ポリマー等の結晶性の低い分子性固体の構造解析、あるいは有機エレクトロニクス素子薄膜や医薬品粉末における機能状態でのその場観測などが実現されれば、分子科学の新たな潮流を生み出すことは間違いありません。

分子科学は、結晶学からの恩恵を期待するばかりでなく、新しい結晶学やさまざまな構造解析手法の発展に寄与したいと考えております。互いに欠かせないパートナーとして、ともに発展できることを切に願います。

Kunio Awaga

日本の結晶学 (Ⅱ) —その輝かしい発展—

編集後記

前巻は、日本の結晶学の主要な研究拠点や研究グループを代表する研究者が各分野の研究の流れを記述することで構成されていました。一方、この25年間で結晶学は大きく展開し、結晶学会員だけでは結晶学のかかわる分野をカバーしきれないまでの発展を遂げました。そこで、今回はこの25年間の結晶学の発展に貢献した世代の結晶学会員に、ご自身の研究について自分史として執筆をお願いすることといたしました。お忙しい中をどの程度のご協力がいただけるか大変心配でしたが、多くの会員の皆さんに執筆を快諾していただき、編集にご協力いただきました。第2部については、学会の運営や各種の学会行事にかかわった会員方々に原稿をお願いしました。また第3部では、前半ではこの間に関連学協会の設立にかかわった会員に設立の経緯を執筆していただき、後半では世界結晶年2014年に協賛いただいている多くの関連学協会からの原稿をいただきました。お陰をもちまして日本結晶学会の貴重な歴史資料として「日本の結晶学(Ⅱ) —その輝かしい発展—」をIYCr2014の年に出版することができました。ご協力いただきました多くの方々に改めて厚く御礼申し上げます。

編集委員一同

©日本結晶学会 2014年 Printed in Japan ISBN 978-4-9903861-1-5

平成26年7月31日

初版発行

編集 日本結晶学会「日本の結晶学(Ⅱ)」出版編集委員会

発行 日本結晶学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町358-5

アカデミーセンター

電話 03-5389-6372(代)

編集室・印刷所 日本印刷株式会社
